

УДК 541.64 : 543.51

Дослідження методом мас-спектрометрії зв'язування блокованого поліізоціанату з полісахаридом ксантаном у поліглюкануретанах на їх основі

Н.В. Козак, А.В. Губіна, Т.В. Дмитрієва, В.І. Бортницький, О.Н. Комлякова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Методом піролітичної мас-спектрометрії досліджено кількісний та якісний склад іонного струму для мікробного екзополісахариду ксантану, блокованого поліізоціанату та поліглюкануретанів різного складу на їх основі. Виявлено різке скорочення кількості та типів іонних фрагментів, характерних для піролітичного розкладу ПІЦ після його взаємодії з ксантаном. Показана суттєва відмінність адитивних залежностей іонного струму від експериментальних для ПГУ та зростання інтенсивності іонного струму в температурній області, яка не характерна для вихідних реагентів і корелює з розрахунковим ступенем заміщення гідроксильних груп полісахариду.

Ключові слова: поліглюкануретан, полісахарид, блокований поліізоціанат, мас-спектрометрія.

Модифікування біополімерів поліфункційними латентними сполуками дає змогу створювати нові полімерні матеріали, які поєднують бажані властивості вихідних сполук, і розробляти екологічно безпечні технології їх виробництва. Модифікування полісахаридів блокованими ізоціанатами [1, 2], здатними за підвищених температур розкладатись з вивільненням реакційноздатної NCO-групи, викликає інтерес оскільки дає можливість вирішувати ряд актуальних проблем. А саме: створення нових функціональних матеріалів – поліглюкануретанів (ПГУ) з регульованими характеристиками, використання відновлюваної сировини та екологічно безпечної форми реагентів, спрощена технологія отримання продукту та його здатність до біодеградації.

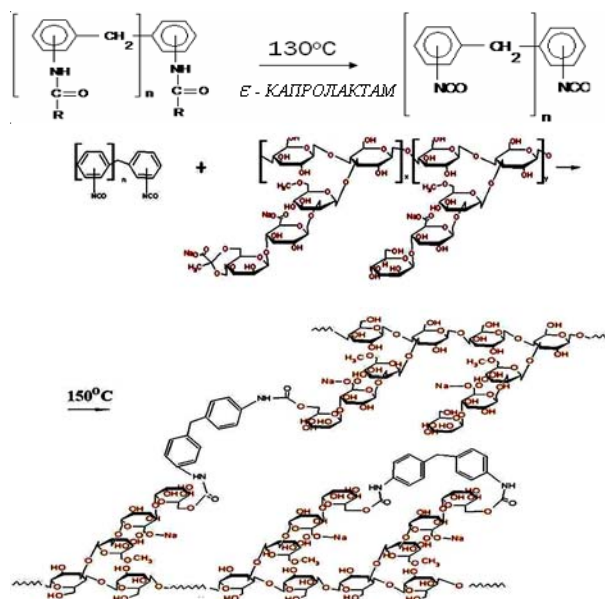
В роботах [3–6] описано схему отримання та досліджено ряд властивостей ПГУ на основі мікробного екзополісахариду ксантану [7] і блокованого поліізоціанату (ПІЦ) [8]. Утворення уретанових груп внаслідок взаємодії гідроксильних груп ксантану з ізоціанатними групами, вивільненими при дисоціації ПІЦ, витрачання OH-груп і перерозподіл водневих зв'язків у кінцевих продуктах контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії. Як відзначалось у [5, 6], для ПГУ з різним ступенем заміщення гідроксильних груп полісахариду особливістю ІЧ-спектрів є складна будова та часткове перекривання характеристичних смуг функційних груп, що утворились, та характеристичних смуг функційних груп, які не брали участі у реакції.

У цій роботі для отримання додаткової інформації

щодо хімічної будови ПГУ було використано метод мас-спектрометрії [9, 10], за допомогою якого в області температур від 20 до 400 °С були проаналізовані питома інтенсивність та якісний склад летких продуктів деструкції ксантану, ПІЦ і отриманих на їх основі ПГУ з різним ступенем заміщення OH-груп полісахариду.

Експериментальна частина.

Зшиті поліглюкануретани отримували взаємодією NCO-груп, вивільнених при термічній дисоціації ПІЦ, з первинними та вторинними OH-групами глюкапіранозних кілець ксантану:



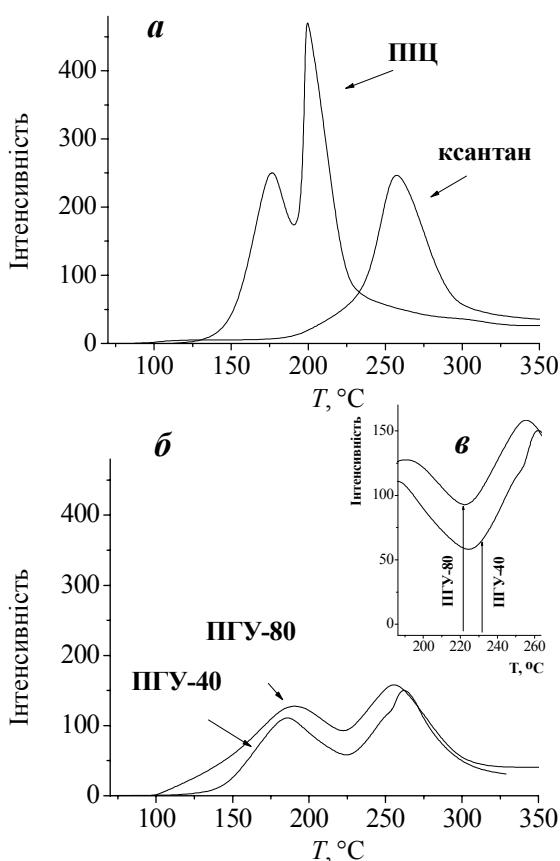


Рис. 1. Температурна залежність інтенсивності іонного струму для ксантану та ПЩ (а); ПГУ-40 та ПГУ-80 (б, в)

Поліглюкануретани з різним ступенем заміщення гідроксильних груп полісахариду отримували реакцією ксантану та ПЩ, взятих за співвідношення, що відповідає стехіометрично розрахованому ступеню заміщення гідроксильних груп полісахариду 40 і 80 % (ПГУ-40 і ПГУ-80 відповідно). Попередньо гомогенізовану суміш реагентів витримували протягом 10 хв. за температури, що на 20–30 °С перевищує темпера-

туру деблокування ПЩ. Подальшу реакцію проводили протягом 30 хв., підвищивши температуру на 20 °С та додатково механічно перемішуючи систему.

Для дослідження вихідних реагентів і зразків ПГУ методом піролітичної мас-спектрометрії використовували установку, в яку входили мас-спектрометр МХ–1321, що дало змогу визначати компоненти газових сумішей в діапазоні масових чисел 1–4000, і комірка для лінійно запрограмованого піролізу в області температур 25–400 °С. Зразок масою 0,5 мг для ксантану, ПГУ-40 і ПГУ-80 та 0,35 мг для ПЩ вносили у комірку, яку вакуумували за тиску $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па протягом 30 хв. за температури 25 °С. Швидкість нагрівання дорівнювала 6 ± 1 °С/хв. Енергія іонізації в камері мас-спектрометра становила 70 еВ. Питомий вміст кожного леткого компонента суміші розраховували як площу інтегральної кривої під відповідними піками мас-спектрів.

Результати та їх обговорення.

На рис. 1 наведені експериментальні криві температурної залежності інтенсивності іонного струму для ксантану, ПЩ, ПГУ-40 і ПГУ-80.

У таблиці наведені якісний склад і питомий вміст переважаючих легких компонентів іонного струму, визначені за температур, що відповідають максимумам на температурних залежностях іонного струму для ксантану, ПЩ, ПГУ-40 і ПГУ-80.

Як видно з наведених рисунків, залежність іонного струму від температури для ксантану має один максимум за температури 250 °С (рис. 1а). Максимальний питомий вміст мають фрагменти з масовими числами 18 і 44 (таблиця), що відповідає воді та вуглекислому газу.

Температурна залежність іонного струму для ПЩ характеризується наявністю двох добре розділених максимумів (рис. 1а). На першій стадії за температури 180 °С переважають фрагменти з масовими числами 30, 55 і 113, яким найбільш імовірно відповідають фрагменти NO або CH_2NH_2 (30), CH_2CHCO (55)

Таблиця.

Система	Ксантан		ПЩ		ПГУ-40		ПГУ-80	
	Компоненти іонного струму							
T, °C	Вміст	m/z	Вміст	m/z	Вміст	m/z	Вміст	m/z
180	-	-	26876	30	7600	30	7858	30
			20633	55	5630	55	5974	55
			16207	113	4133	113	4425	113
200	-	-	89814	55	4386	30	7082	44
			84195	30	4004	44	5709	30
			68241	113	3543	55	4314	55
					3250	113	3378	113
250	25183	18	-	-	18416	18	15982	18
	15248	44	-	-	14737	44	15366	44
260	-	-	-	-	18646	18	19209	18
					12963	44	16885	44

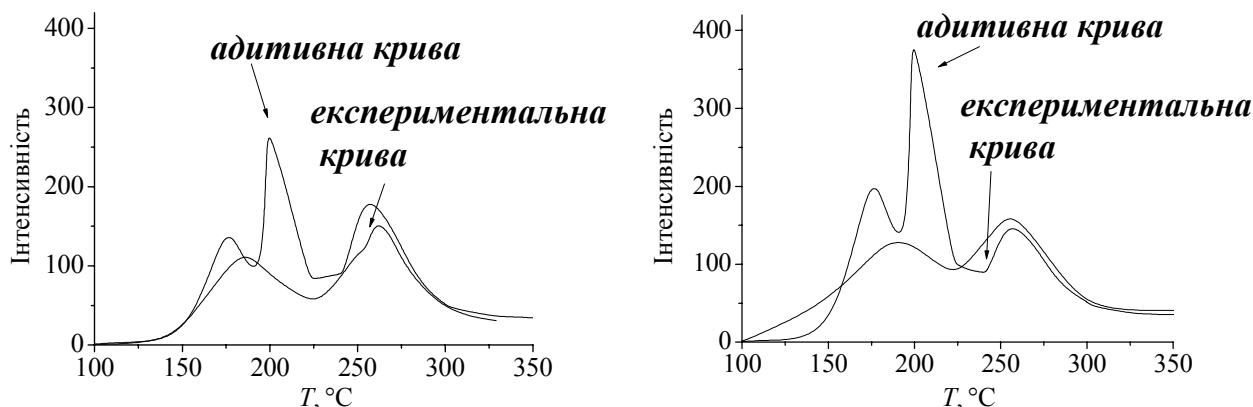


Рис. 2. Температурні залежності виділення летких продуктів для ПГУ-40 (а) та ПГУ-80 (б)

і молекулярний іон капролактаму (113) [10]. На другій стадії, за температури 200 °С, також переважають фрагменти з масовими числами 30, 55 і 113 (таблиця). Слід відмітити, що інтенсивність іонного струму для зразка ПІЦ набагато перевищує відповідну інтенсивність для ксантану та ПГУ.

Температурна залежність іонного струму для ПГУ також має двостадійний характер (рис. 1б). Максимум

іонного струму за температури 260 °С для ПГУ за інтенсивністю та якісним і кількісним складом фрагментів характерний для розкладу ксантану (рис. 1б). Максимальний внесок у інтенсивність іонного струму ПГУ за цієї температури мають фрагменти з масовими числами 18 і 44, що відповідають воді та вуглекислому газу (таблиця).

Появу максимуму іонного струму за температури

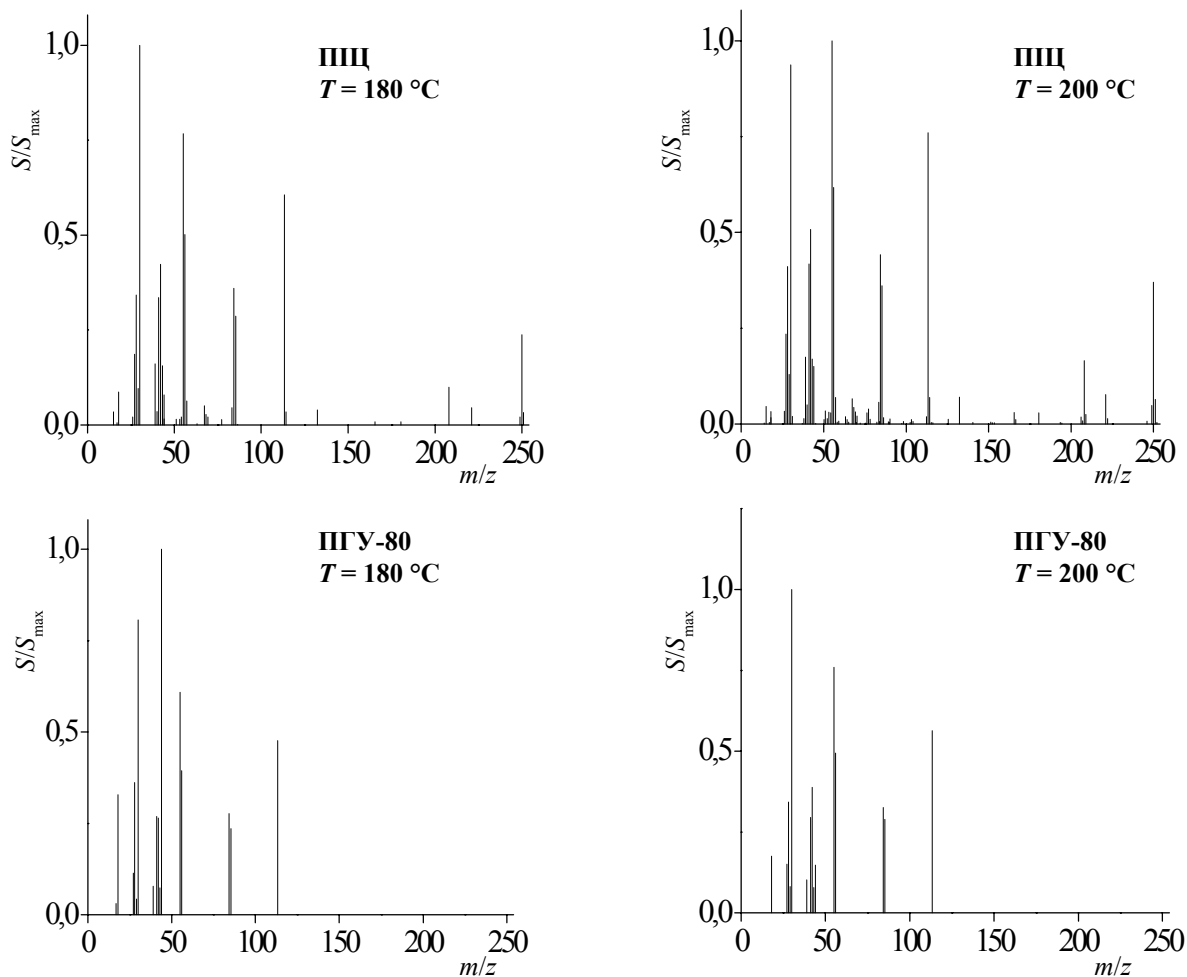


Рис. 3. Мас-спектри ПІЦ та ПГУ-80 при температурах 180 та 200 °С

180 °С для ПГУ можна пов'язати з наявністю ПЩ у системі, однак за інтенсивністю та питомим складом іонний струм на цій стадії істотно відрізняється як від першої стадії розкладу ПЩ, так і від другої.

На рис. 2 наведені адитивні криві температурної залежності інтенсивності іонного струму, розраховані для систем, що моделюють механічну суміш ксантану та ПЩ, взятих за співвідношення, аналогічного складу ПГУ-40 і ПГУ-80, у порівнянні з експериментальними кривими для ПГУ-40 і ПГУ-80 відповідно.

Як видно з наведених на рис. 2 залежностей, адитивні криві для ПГУ-40 і ПГУ-80 відрізняються від відповідних експериментальних кривих як кількістю максимумів, так і інтенсивністю на стадіях. На адитивній кривій можна відмітити додатковий максимум в області температур 190–225 °С, який відсутній на експериментальній кривій. Така істотна різниця може свідчити про структурно-хімічні зміни у системі ПЩ + ксантан, зокрема це може свідчити про зв'язування ПЩ з ксантаном у ПГУ.

На підтвердження зробленого припущення, згідно з наведеними на рис. 3 мас-спектрами ПЩ і ПГУ, спостерігається різке скорочення кількості та типів іонних фрагментів піролітичного розкладу практично на всіх стадіях в області температур 180–400 °С у порівнянні з аналогічними стадіями для піролітичного

розкладу вихідного ПЩ (наприклад, з 75 до 16 за температури 180 °С).

З рис. 1в видно, що в області температур 220–230 °С, яка не характерна для розкладу вихідних реагентів, спостерігається збільшення інтенсивності іонного струму (\approx вдвічі) зі збільшенням ступеня заміщення гідроксильних груп полісахариду від 40 до 80 %. Ця область може відповідати розкладу уретанової компоненти ПГУ, що утворилась внаслідок взаємодії ПЩ і ксантану, причому інтенсивність іонного струму в цій області корелює з розрахунковим ступенем заміщення гідроксильних груп полісахариду.

Отже, різке скорочення кількості та типів іонних фрагментів піролітичного розкладу ПГУ-40 і ПГУ-80 практично на всіх стадіях в області температур 180–400 °С, а також істотна відмінність адитивних залежностей від експериментальних у порівнянні з аналогічними стадіями для піролітичного розкладу вихідного ПЩ і зростання інтенсивності іонного струму за температури 220–230 °С, не характерні для вихідних реагентів, корелює з розрахунковим ступенем заміщення гідроксильних груп полісахариду, свідчить про зв'язування ПЩ з полісахаридною матрицею. Зроблені висновки корелюють з даними ІЧ-спектроскопії та рентгенографії для ПГУ різного складу [6].

Література

1. Sheng Lin-Gibson, Howard J. Walls, Scott B. Kennedy, Eric R. Welsh // Carbohydrate Polymers. - 2003. - **54**, № 2. - Р. 193–199.
2. Girones J., Pmenta M.T.B., Vilaseca F. at al. // Carbohydrate Polymers. - 2008. - **74**, №1. - Р. 106–113.
3. Губіна А.В., Козак Н.В., Нізельський Ю.М. // Полімер. журн. - 2009. - **31**, № 1. - С. 58–61.
4. Губіна А.В., Козак Н.В., Гомза Ю.П., Лобко Е.В. // Укр. хим. журн. - 2012. - **77**, №1. - С. 55-60.
5. Губіна А.В., Козак Н.В. // Вопросы химии и хим. технологии. - 2011. - № 6. - С. 74-77.
6. Діденко К.С., Губіна А.В., Козак Н.В., Солодка Л.М. // XXI Укр. науковий семінар «Мембранні і сорбційні

процеси та технології». – Київ, 2011. С. 20.

7. Гвоздяк Р.И., Матыевская М.С., Григорьева Е.Ф., Литвинчук О.А. Микробный полисахарид ксантан. – Киев: Наук. думка, 1989. – 212 с.
8. Пат. № 59873 Україна, МПК C0G 18/06 Блоквані полізоціанати для тепло- та термостійких матеріалів / Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Нізельський Ю.М., Нестеренко Г.Н., Несвіт Я.О. – Опубл. 15.09.2003.
9. Хмельницький Р.А., Бродский Е.С. Хромато масс-спектрометрия. – Москва: Химия, 1984. – С. 210.
10. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. – 280 с.

Надійшла до редакції 4 квітня 2012 р.

Исследование методом масс-спектрометрии связывания полиизоцианата с полисахаридом ксантаном в полиглюкануретанах на их основе

Н.В. Козак, А.В. Губина, Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий, Е.Н. Комлякова

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Методом пиролитической масс-спектрометрии исследовано количественное и качественное содержание ионного тока для микробного полисахарида ксантана, блокированного полиизоцианата и полиглюкануретанов на их основе. Установлено резкое сокращение количества и типов ионных фрагментов, характерных для пиролитического разложения ПИЦ после его взаимодействия с ксантаном. Показаны существенные отличия аддитивных зависимостей ионного тока от экспериментальных для ПГУ и рост интенсивности ионного тока в температурной области, которая не является характерной для исходных реагентов и коррелирует с рассчитанной степенью замещения гидроксильных групп полисахарида.

Ключевые слова: полиглюкануретан, полисахарид, блокированный полиизоцианат, масс-спектрометрия.

Analysis of blocked polyisocyanate binding with polysaccharide xanthan in polyglucanurethanes based on them with the method of mass-spectrometry

N.V. Kozak, A.V. Hubina, T.V. Dmitrieva, V.I. Bortnitsky, O.N. Komlyakova

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Using method of pyrolysis mass-spectrometry both qualitative and quantitative content of ionic current was explored for microbial polysaccharide xanthan, blocked polyisocyanate and polyglucanurethanes. Wide difference of ionic fragments types and decreasing of their amount were discovered for pyrolytic destruction of PIC after its interaction with xanthan. Distinction between additive and experimental curves for pyrolytic destruction of PGU and increasing of ionic current intensity were found in temperature interval which is not specific for initial reagents and correlates with calculated degree of polysaccharide hydroxyl groups substitution.

Keywords: polyglucanurethane, polysaccharide, blocked polyisocyanate, mass-spectrometry.