

The structure of bi-three-dimensional polymers contains two spatial inter-combined networks — the cross-linked polymethacrylate macrochains and the macrochains with the system of conjugated bonds, which are formed as a result of the proceeding polymerization of different functional groups, contained in one monomeric molecule. This fact causes the growth of the elasticity module and the decrease of the deformation ability for bi-three-dimensional polymers in comparison with three-dimensional polymers of oligoester methacrylates, which are the analogs of bi-three-dimensional polymers.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А с. № 1408793. -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
2. А с. № 1419098. -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
3. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов. -М.: Химия, 2000.
4. Сивергин Ю.М., Ярыгина Н.Ю. // Журн. орган. хи-

мии. -1997. -33, № 4. -С. 522—524.

5. Sivergin Yu., Os'kina O.Yu., Artemov D.Yu. et al. // Plaste u. Kautschuk. -1991. -38, № 7. -S. 231—235.
6. Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М. Поликарбонат(мет)акрилаты. -Рига: Зинатне, 1988.
7. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Моделирование методом Монте-Карло трехмерной свободно-радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров. -М.: Алтайр, 2009. -Ч. 2, раздел 1, 2.
8. Сивергин Ю.М., Усманов С.М., Гайсин Ф.Р. Моделирование методом Монте-Карло трехмерной свободно-радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров. -М.: Алтайр, 2010. -Ч. 5.
9. Кевдина И.Б., Сивергин Ю.М., Шантарович В.П. // Химия высоких энергий. -1996. -30, № 2. -С. 145—150.
10. Сивергин Ю.М., Ярыгина Н.Ю., Оськина О.Ю. // Высокомолекуляр. соединения. -1995. -37Б, № 3. -С. 515—517.

Институт химической физики РАН, Москва

Поступила 02.08.2011

УДК 541.64 : 678.664 : 544.022.82

**А.В.Губина, Н.В.Козак, Ю.П.Гомза, Е.В.Лобко**

### **ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ЭКЗОПОЛИСАХАРИДА НА ХАРАКТЕР БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ПОЛИГЛЮКАНУРЕТАНОВ**

Синтезированы шитые полиглюкануретаны на основе микробного экзополисахарида ксантана и заблокированного полиизоцианата. Рентгенографическим методом и методом ЭПР с использованием нитроксильного парамагнитного зонда исследовано влияние соотношения гидрофильных и гидрофобных групп на структурные характеристики полиглюкануретанов — гидроксилсодержащих полиуретановых сеток на основе микробного экзополисахарида ксантана и заблокированного полиизоцианата.

**ВВЕДЕНИЕ.** Микробные полисахариды являются перспективными биополимерами, модификация которых позволяет получать новые сорбенты для очистки загрязненных вод. Для шитых полимерных систем на основе микробного полисахарида ксантана и заблокированного полиизоцианата (ПИЦ) — полиглюкануретанов (ПГУ) [1—4] было показано, что извлечение ионов металлов из водных растворов зависит от степени замещения ОН-групп полисахарида. Одной из причин такой зависимости могут быть структурные изменения в материале, поскольку изменение баланса гидрофильных ОН-групп и гид-

рофобных уретановых групп влияет на характер формирования первичных, вторичных и высших уровней структур, свойственных экзополисахариду ксантану [5, 6], а также на молекулярную подвижность макроцепей ПГУ [7, 8].

Однако влияние баланса гидрофильных и гидрофобных групп на структурные особенности ПГУ и на динамику макроцепей практически не изучалось. В данной работе структурные особенности полиглюкануретанов с разным содержанием уретановых групп исследовали рентгенографическим методом и методом ЭПР с помощью нитроксильного парамагнитного зонда.

© А.В.Губина, Н.В.Козак, Ю.П.Гомза, Е.В.Лобко, 2012

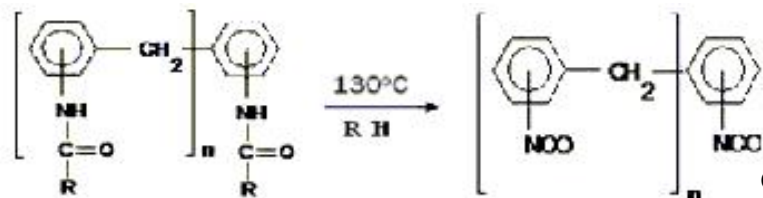


Схема 1.

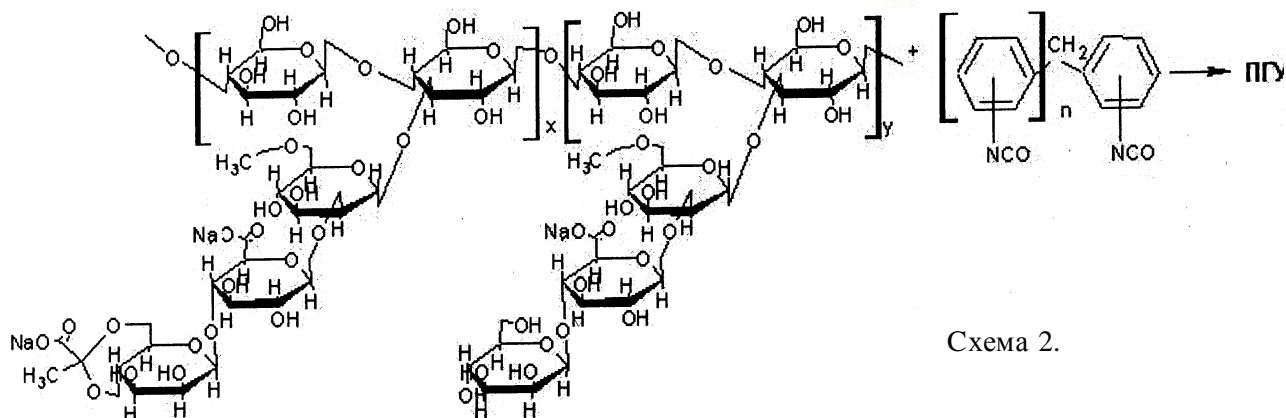


Схема 2.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Для получения ПГУ, полиуретановых сеток с варьируемым соотношением гидроксильных и уретановых групп (20, 40, 60, 80, 100 %), использовали в качестве исходных реагентов микробный экзополисахарид ксантан, молекула которого представляет собой основную целлюлозную цепь с боковыми трисахаридными группами, и латентный реагент — ПИЦ (см. схемы 1 и 2) [5].

Характер ближнего упорядочения ПГУ исследовали рентгенографическим методом. Кривые широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей получали в диапазоне углов рассеяния от 2 до 40° в режиме пошагового сканирования сцинтилляционного детектора с использованием дифрактометра ДРОН 2,0 и излучением медного анода, отфильтрованного никелем. Полученные значения рассеяния после удаления вклада фонового рассеяния камеры нормировали с учетом толщины образца и поглощения в нем рентгеновских лучей и интенсивности первичного пучка рентгеновского излучения. Подробности рентгенографических экспериментов и первичной обработки полученных данных детально описаны в работе [9]. Для проведения рентгенографических экспериментов исследуемые материалы размещали в кюветы толщиной 2.0 мм с окнами из лавсана толщиной 17 мкм.

Нитроксильный парамагнитный зонд (ПМЗ) в исследуемые системы вводили диффузией из на-

сыщенных паров ТЕМПО при 40 °С в течение 2 ч. После этого образцы 24 ч выдерживали при 20 °С. Спектры ЭПР записывали в термостатируемом резонаторе трехсантиметрового радиоспектрометра РЭ-1306 в интервале температур от 20 до 125 °С. Калибровочными образцами были дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) с  $g=2.0036$  и ионы двухвалентного марганца в матрице MgO с  $g=2.0015$ . Нагревание исследуемых образцов проводили постадийно, образцы выдерживали при заданной температуре (25, 50, 75, 100 и 125 °С) 15 мин, после чего записывали спектр. Спектры регистрировали с использованием системы перевода потока данных в цифровую форму фирмы Insoftus, частота выборки составляла 5 значений в секунду.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** На рис. 1 и 2 приведены широкоугольные дифрактограммы исходных компонентов композиции — ксанта и ПИЦ, а также ПГУ с различным соотношением уретановых и гидроксильных групп.

Как видно из приведенных на рис. 1, а данных, на профиле широкоугольного рассеяния ксанта наблюдается широкий максимум интенсивности с вершиной вблизи 20° (брегговская периодичность 0.44 нм) на левом склоне которого находится слабо выраженный максимум при 8.5° (периодичность 1.04 нм). Профиль рассеяния такого вида свидетельствует об аморфном характере ближней упорядоченности данного материала

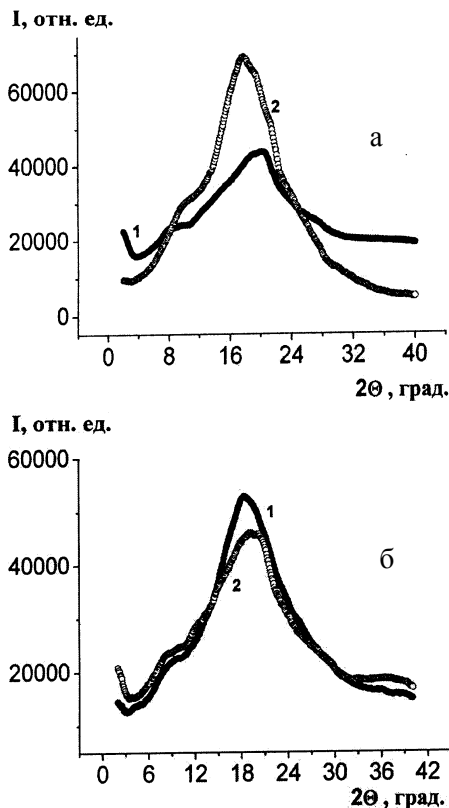


Рис. 1. Кривые широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей исходными компонентами (а) и композитом с максимальным содержанием ПИЦ (ПГУ-100) (б): 1 — экспериментальные данные, 2 — аддитивная кривая.

ла, причем максимум при  $20^\circ$  отвечает средним расстояниям между атомами и атомными группами материала, а максимум при  $8.5^\circ$  — средним расстояниям между молекулярными цепями в направлениях, параллельных плоскостям их пересечения. Дифрактограмма ПИЦ (кривая 2) имеет аналогичный характер, что свидетельствует о подобии общих черт ближней упорядоченности ксантана и ПИЦ. Однако положения соответствующих максимумов несколько отличаются —  $18^\circ$  (периодичность 0.49 нм) и  $10.5^\circ$  (периодичность 0.77 нм).

На рис. 1, б приведена широкоугольная дифрактограмма образца с максимальным содержанием ПИЦ (ПГУ-100), а также соответствующий аддитивный профиль рассеяния, рассчитанный из кривых рассеяния исходных компонентов в соответствии с их объемными частями в ПГУ-100. Следует отметить, что такие аддитивные кри-

вые отвечают гипотетическому случаю полного разделения компонентов в системе на макрофазы, сохраняющие все структурные особенности индивидуальных компонентов [9]. Сопоставление экспериментальной кривой 1 с аддитивной кривой 2 (рис. 1, б) свидетельствует о заметных изменениях в характере ближней упорядоченности ПГУ в результате взаимодействия исходных компонентов. А именно, интенсивность широкого аморфного максимума с вершиной при  $20^\circ$  возросла, а интенсивность максимума, который отвечает за упорядоченность полимерных цепей в поперечном направлении, несколько снизилась.

На рис. 2, а приведены экспериментальная и аддитивная кривые широкоугольного рассеяния ПГУ-60 с близким к эквивалентному содержанием компонентов. Из рис. 2, а видно, что при таком соотношении компонентов по сравнению с предыдущим составом ПГУ-100 (рис. 2, б) аддитивная кривая превышает экспериментальный профиль рассеяния в области углов от  $8^\circ$  до  $22^\circ$ .

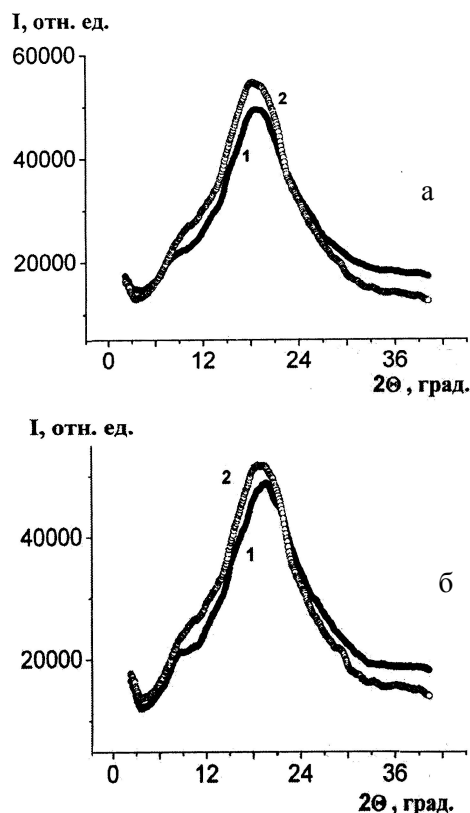


Рис. 2. Кривые широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей ПГУ-60 (а) и ПГУ-40 (б): 1 — экспериментальные данные, 2 — аддитивная кривая.

Положение главного максимума рассеяния при этом практически полностью совпадает с аддитивным, а интенсивность максимума, отвечающего за поперечные расстояния между молекулярными цепями, заметно снижается. Его положение сдвигается в сравнении с аддитивным профилем от  $9.5^\circ$  (периодичность 0.93 нм) до  $9^\circ$  (периодичность 0.98 нм). На рис. 2, б приведены результаты исследования ПГУ-40 с наименьшим рассмотренным содержанием ПИЦ. Сравнение экспериментальной и аддитивной кривых для такого состава ПГУ демонстрирует заметный сдвиг положения главного максимума экспериментальной кривой в сравнении с аддитивной от  $18.6^\circ$  (периодичность 0.48 нм) до  $19.2^\circ$  (периодичность 0.46 нм). При этом максимум, отвечающий за расстояния между молекулярными цепями, четко выделяется при  $8.5^\circ$  (периодичность 1.04 нм), тогда как на аддитивном профиле он практически не проявляется.

Таким образом, согласно рентгенографическим данным, образование ковалентных связей между реакционно-способными группами ПИЦ и ксантана приводит к систематическим изменениям характера ближней упорядоченности матричного полисахарида и зависит от степени замещения ОН-групп биополимера.

Дополнительную информацию об особенностях структурирования ПГУ с различным соотношением гидроксильных и гидрофобных групп позволяет получить анализ вращательной подвижности нитроксильного ПМЗ в полимере. Использование парамагнитного зонда для исследования структуры полимеров основано на зависимости спектров ЭПР зондов от их подвижности, особенностей молекулярной динамики и распределения в полимере, которые обусловлены структурой и подвижностью полимерной матрицы, в которой находится зонд. Характеристику заторможенности диффузии ТЕМПО в матрице ПГУ, время корреляции  $\tau$ , рассчитывали по формуле [10]:

$$\tau = 6.65 \Delta H_{+1} \left( \sqrt{I_{+1}/I_{-1}} - 1 \right) 10^{-10} \text{ с},$$

где  $H_{+1}$  — ширина компоненты в слабом поле, Гс;  $I_{+1}, I_{-1}$  — интенсивности компонент в слабом и сильном поле соответственно (рис. 3).

На рис. 4. спектры ЭПР ПМЗ в ПГУ-60 записаны при разных температурах, а рис. 5 иллюстрирует температурную зависимость времени кор-

реляции ПМЗ для ПГУ, с различным соотношением гидроксильных и уретановых групп.

Для всех рассмотренных составов ПГУ полученные спектры имеют сложную асимметричную форму (рис. 4), в некоторых случаях наблюдается расщепление компоненты в слабом поле. Такой вид спектра нитроксильного ПМЗ характерен для гетерогенной среды и отвечает суперпозиции сигналов ПМЗ, которые находятся в областях полимера с разной подвижностью.

Эти данные свидетельствуют о гетерогенности ПГУ и соответствуют его разделению на микрофазы при данной температуре. В случае, когда сложный сигнал не может быть разделен на сигналы зондов с разной подвижностью, кривые температурной зависимости  $\tau$  могут использоваться для оценки влияния температуры на однородность среды. Улучшение изотропности спектра ТЕМПО и сужение как компонент сверхтонкой

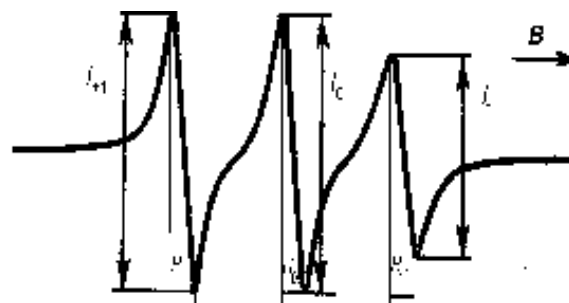


Рис. 3. Отнесение компонент спектра ЭПР ТЕМПО согласно формуле, приведенной в тексте.

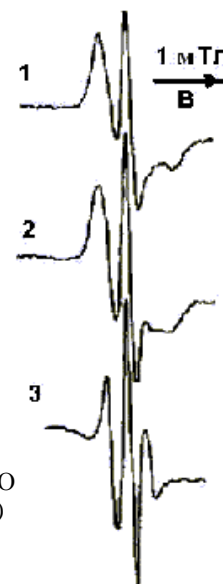


Рис. 4. Спектры ЭПР ТЕМПО в ПГУ-60 при 23 (1), 50 (2) и 125 °С (3).

**Значение времени корреляции  $\tau \cdot 10^{-9}$  с в зависимости от состава ПГУ и температуры**

Содержание уретановых групп, %	Температура, °C				
	25	50	75	100	125
40	37	26	16	10	5
60	25	23	7	9	7
80	51	17	5	4	5
100	33	10	6	6	5

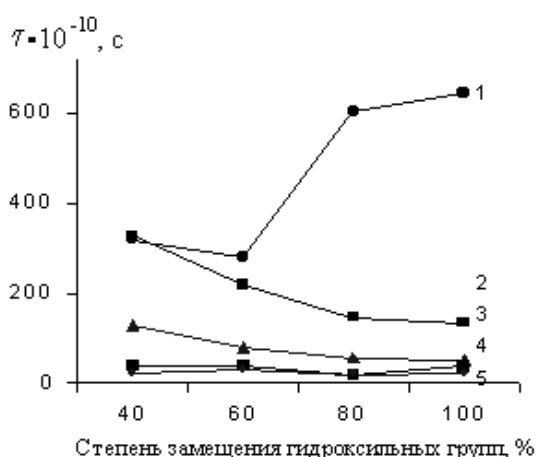


Рис. 5. Зависимость времени корреляции парамагнитного зонда от состава ПГУ при разных температурах: 25 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4), 125 °C (5).

структуры, так и всего спектра при повышении температуры для ПГУ всех составов указывает на выравнивание подвижности сегментов макромолекул при нагревании.

Следует отметить, что для ПГУ с разным соотношением гидрофильных и гидрофобных групп в полимере при температуре 25 °C значения времен корреляции существенно отличаются (таблица, рис. 5). Так, при повышении степени замещения время корреляции увеличивается. Для ПГУ-80 и ПГУ-100 оно возрастает более чем в 2 раза по сравнению с ПГУ-60 и ПГУ-40. Это указывает на значительное снижение подвижности макроцепей ПГУ с высокими степенями замещения гидроксильных групп полисахарида при температуре 25 °C.

Как и следовало ожидать, при увеличении температуры значение времен корреляции для всех ПГУ уменьшается. Однако следует отметить, что температурная зависимость в общем случае

носит немонокотный характер. Моновотность зависимости  $\tau(T)$  возрастает с увеличением содержания уретановых групп в системе.

Из рис. 5 видно, что при температурах 100 и 125 °C наблюдается выравнивание подвижности макроцепей ПГУ разного состава. Это можно связать с размораживанием подвижности блоков, содержащих ПИЦ, по аналогии с сегментированными полиуретанами. Согласно данным ДСК [11] для сегментированных полиуретанов, такая область температур является характерной областью размягчения/ стеклования жестких (уретансодержащих) блоков.

Рентгенографическое изучение характера ближнего упорядочения ПГУ с различным соотношением уретановых и гидроксильных групп показывает систематические изменения характера ближней упорядоченности матричного полисахарида, при изменении степени замещения ОН-групп биополимера вследствие образования ковалентных связей между реакционноспособными группами ПИЦ и ксантана.

Согласно данным ЭПР, спектры нитроксильного зонда в ПГУ всех рассмотренных составов характерны для гетерогенной среды и отвечают суперпозиции сигналов ПМЗ, которые находятся в областях полимера с разной подвижностью. Рассчитанные значения времени корреляции ПМЗ свидетельствуют о значительном снижении подвижности макроцепей ПГУ при высоких степенях замещения гидроксильных групп полисахарида. Изотропность спектров нитроксильного зонда возрастает с повышением температуры. Наблюдается выравнивание подвижности макроцепей ПГУ разного состава в области температур выше 100 °C.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано зшиті поліглюкануретани на основі мікробного екзополісахариду ксантану та блокованого полізоціанату. Рентгенографічним методом та методом ЕПР з використанням парамагнітного зонду досліджено вплив співвідношення гідрофільних і гідрофобних груп на структурні характеристики поліглюкануретанів — гідроксилвмісних поліуретанових сіток на основі мікробного екзополісахариду ксантана та блокованого полізоціанату.

**SUMMARY.** Cross-linked polyglucanurethane have been synthesized based on exopolysaccharide xanthan and blocked polyisocyanate. Using X-ray analysis and EPR spectroscopy with paramagnetic probe relationship between exopolysaccharide hydroxyl group content and

polyglucanurethane molecular dynamic and short-range ordering were explored.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Crini G. // *Progr. Polym. Sci.* -2005. -**30**. -Р. 38—70.
2. Ciesielski W., Liu C.Y., Yen M.T., Tomasik P. // *Carbohydr. Polym.* -2003. -**51**. -Р. 47—56.
3. *Пат. № 59873 Україна*. -Опубл. 15.06.2006; Бюл. № 6.
4. Гвоздяк Р.И., Матышевская М.С., Григорьева Е.Ф. и др. *Микробный полисахарид ксантан*. -Киев: Наук. думка, 1989.
5. Козак Н.В., Гомза Ю.П., Лобко Е.В., Губина А.В. // *Межвуз. сб. „Физикохимия полимеров”* -2011. -**17**. -С. 92—95.
6. Southwick J.G., Lee H., Jameson A.M., Blackwell J. // *Carbohydrate Res.* -1980. -**84**. -С. 287—295.
7. Губина А.В., Низельский Ю.М., Козак Н.В., Нестеренко Г.М. // *Магистериум*. -2006. -**24**. -С. 58—64.
8. Козак Н.В., Губина А.В., Клепко В.В. и др. // *Межвуз. сб. „Физикохимия полимеров”*. -2010. -**16**. -С. 214—219.
9. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. *Рентгенографические методы изучения полимерных систем*. -Киев: Наук. думка, 1982.
10. Вассерман А.М., Коварский А.Л. *Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров*. -М.: Наука, 1986.
11. *Энциклопедия полимеров*. -М.: Совет. энциклопедия, 1977. -С. 66—67.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 07.11.2011

УДК 541.64:678.02

**В.Л.Будзінська, С.С.Іщенко, Є.В.Лебедев, В.В.Мужев**

### **ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПЗИТИ НА ОСНОВІ ІЗОЦІАНАТІВ ТА СИЛКАТУ НАТРІЮ З ДОБАВКАМИ УРЕТАНВМІСНОГО ОЛІГОМЕРУ**

Проведено синтез уретанвмісного олігомеру з амініними реакційноздатними групами. Створено органо-неорганічні композити на основі одержаного уретанвмісного олігомеру, силкату натрію та ізоціанатів при різному співвідношенні відправних реагентів. Встановлено, що отримані органо-неорганічні композити мають підвищені фізико-механічні характеристики, що пов'язано як з наявністю амініних груп в уретанвмісному олігомері, так і з особливостями формування структури композиту в цілому.

*ВСТУП.* Розробка органо-неорганічних полімерних композитів (ОНК) та дослідження їхніх властивостей є одним з перспективних напрямків у полімерній науці в останнє десятиріччя [1—3]. Це пов'язано з унікальними властивостями таких систем, які залежать від комбінування співвідношення вихідних традиційних матеріалів та способу їх отримання. Найпоширеніший спосіб одержання ОНК є золь-гель метод [4—7]. Альтернативним шляхом синтезу ОНК є спільна полімеризація органічних та неорганічних олігомерів [8, 9]. При цьому під час полімеризації ОНК відбувається взаємодія між функціональними групами неорганічних та органічних складових з утворенням композитів з комплексом властивос-

тей, що не притаманні вихідним сполукам [10].

Властивості ОНК можна варіювати в широких межах за рахунок підбору органічних і неорганічних компонентів системи та умов проведення процесу полімеризації [8, 9]. Авторами розроблені ОНК з високими показниками фізико-механічних властивостей при використанні модифікованої неорганічної складової [11, 12]. Слід чекати, що модифікація органічної складової, а саме ізоціанатних олігомерів, дасть можливість створити ОНК зі зміненим комплексом властивостей. Введення добавок уретанвмісного олігомеру, безумовно, позначиться на формуванні полімерної органічної матриці ОНК та на структурі композитів [13], а, отже, і на їхніх властивостях.

© В.Л.Будзінська, С.С.Іщенко, Є.В.Лебедев, В.В.Мужев, 2012