

УДК 541.64 : 543.51 : 678.664

Н.В.Козак, К.С.Діденко, Т.В.Дмитрієва, В.І.Бортницький

**ВЗАЄМОДІЯ БЛОКОВАНОГО ПОЛІЗОЦІАНАТУ
З ПОЛІСАХАРИДОМ КОНЖАК ГЛЮКОМАННОМ**

Отримано зшиті поліглюкануретани на основі блокованого поліізоціанату та рослинного полісахариду конжак глюкоманану з різним ступенем заміщення гідроксильних груп полісахариду. За даними ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням зроблено висновок про проходження реакції уретанотворення. Згідно з дослідженням термічних характеристик одержаних поліглюкануретанів методом піролітичної мас-спектрометрії, інтенсивність іонного струму на стадіях корелює з відповідним вмістом компонентів системи. Одночасно спостерігається суттєва відмінність експериментальних залежностей іонного струму поліглюкануретанів від адитивних, а також зміна кількості та типів іонних фрагментів їх піролітичного розкладу.

ВСТУП. Створення полімерних матеріалів з використанням нетоксичних реагентів та сполук природного походження екологічно безпечними методами, зокрема без участі органічних розчинників, є важливим напрямком полімерної хімії. Використання полісахаридів для хімічного синтезу дозволяє замінити продукти нафтопереробки на екологічно безпечну відновлювану сировину та отримувати полімери, здатні до біодеструкції. Зшивання водорозчинних полісахаридів латентними реагентами розширює сферу застосування функціональних матеріалів на їх основі та обмежує вплив активного середовища на перебіг цільової реакції [1–3].

Водорозчинний гетерополісахарид природного походження з великою молекулярною масою — конжак глюкоманан (КГМ) — має ряд унікальних властивостей, які обумовлюють його застосування як у харчовій та фармацевтичній галузях, так і у хімічній промисловості. Він складається з хаотично розміщених залишків β -D-манози і β -D-глюкози, з'єднаних β -1,4-глікозидними зв'язками у співвідношенні 1.6:1 відповідно. Головний ланцюг має бокові відгалуження, пов'язані через атом карбону С-3, ступінь розгалуження $\sim 8\%$ [4]. Бокові відгалуження складаються з 11–19 моносахаридів, які розташовані через кожні 50–60 сахаридних одиниць. Приблизно 1 з 19 сахаридних залишків головного ланцюга має ацетиленові групи у позиції 6 [5].

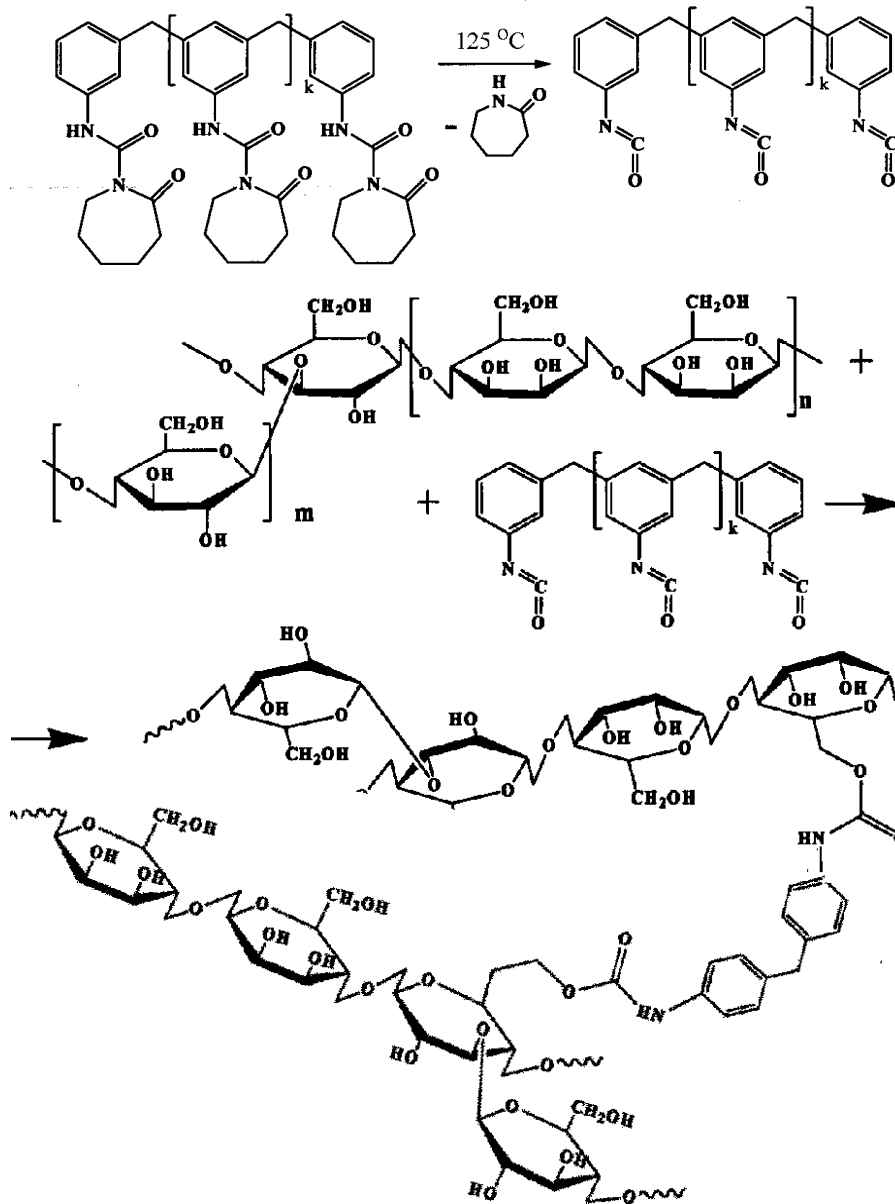
Латентний реагент — блокований поліізо-

ціанат (ПІЦБ) — усуває токсичну дію ізоціанатів. Він є сумішшю гомологів різної функціональності (до 60 % димерної сполуки, до 30 тетраметру, до 8 гексамеру і 2 % пентаметру) та за досягнення температури деблокування вивільняє реакційноздатні ізоціанатні групи.

Мета роботи — синтез поліглюкануретанів на основі конжак глюкоманану і блокованого поліізоціанату та дослідження їх термічних характеристик методом піролітичної мас-спектрометрії.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Використовували конжак глюкоманан (КГМ) (Китай, Hunan Nutramax Inc.) молекулярної маси від $2 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^6$ Дальтон. Блокований поліізоціанат (ПІЦБ) отримували блокуванням у масі шляхом суміщення підігрітого до 60°C вихідного ПІЦ із розплавом блокувального агента (системи комплекс ϵ -капролактаму—ацетилацетонату нікелю) у надлишку ϵ -капролактаму в реакторі при перемішуванні. Одержаний продукт промивали водою від надлишку ϵ -капролактаму [6]. Він характеризується інтервалом плавлення 80 – 95°C і має температуру початку деблокування 125 – 130°C .

Поліглюкануретанові сітки (ПГУ) на основі конжак глюкоманану та блокованого поліізоціанату отримували в процесі взаємодії гідроксильних груп полісахариду з ізоціанатними групами, що вивільняються за температури термічної дисоціації ПІЦБ. ПГУ синтезували у твердій фазі протягом 30 хв за температури 150°C ,



використовуючи попередньо гомогенізовану суміш порошкоподібних реагентів. Взаємодію КГМ з ПЦБ наведено на схемі.

ПГУ та вихідні реагенти досліджували методами ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням та піролітичної мас-спектрометрії. ІЧ-спектри для зразків ПГУ реєстрували на приладі Tensor 37 Bruker в області хвильових чисел від 4000 до 400 cm^{-1} за кімнатної температури в таблетках KBr. Віднесення характеристичних смуг поглинання було зроблено згідно з даними робіт [7, 8]. Кількісну обробку спектрів здійснювали на основі за-

кону Ламберта–Бера, нормовану інтенсивність смуг в ІЧ-спектрах визначали за співвідношенням оптичної густини смуги, яка аналізується (A_i) до оптичної густини смуги, вибраної в якості внутрішнього стандарту ($A_{\text{вн.ст}}$). В області хвильових чисел від 2500 до 3369 cm^{-1} нормування проводили за смугою 2928 cm^{-1} валентних коливань зв'язків СН у CH_2 -групі, в області хвильових чисел від 1800 до 900 cm^{-1} — за смугою 1507 cm^{-1} валентних коливань С–С-зв'язків площини ароматичного кільця у ПЦБ.

Для дослідження вихідних реагентів та зразків ПГУ методом піролітичної мас-спектрометрії використовували установку, в яку входила комірка для лінійно запрограмованого піролізу в області температур 25–400 $^{\circ}\text{C}$ і мас-спектрометр МХ–1321, що дозволяє визначати компоненти газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000. Зразки масою 0.5 мг вносили у комірку, яку вакуумували ($1.33 \cdot 10^{-4}$ Па) протягом 30 хв при 25 $^{\circ}\text{C}$. Швидкість нагрівання дорівнювала (6 ± 1) $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Енергія іонізації

в камері мас-спектрометра становила 70 еВ. Питомий вміст кожного легкого компонента суміші розраховували як площу інтегральної кривої під відповідними піками мас-спектрів.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Реакцію взаємодії ПЦБ з КГМ контролювали методом ІЧ-спектроскопії. Типові ІЧ-спектри ПГУ наведено на рис. 1, з якого видно, що характеристична смуга деформаційних коливань ізоціанатної групи відсутня. В діапазоні хвильових чисел від 3000 до 3500 cm^{-1} спостерігається перерозподіл інтенсивності смуг валентних коливань ОН- та НН-

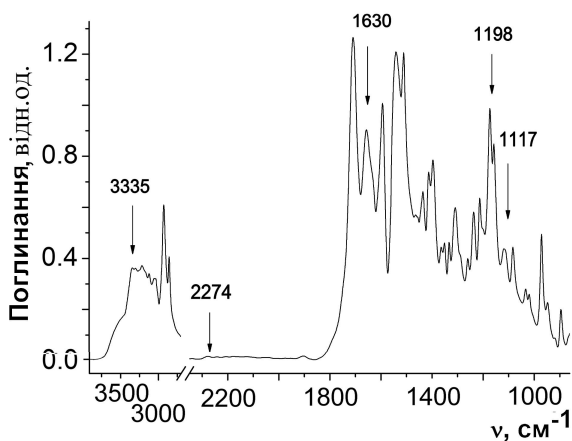


Рис. 1. ІЧ-спектр ПГУ40.

зв'язків. В ІЧ-спектрах ПГУ утворюються характеристичні смуги валентних і деформаційних (амід I) коливань NH-зв'язку при 3335 та 1630 cm^{-1} відповідно, які вказують на утворення уретанового зв'язку. Також при 1117 та 1198 cm^{-1} спостерігаються нові смуги, що відповідають валентним коливанням C–O–C-зв'язків в уретановій групі. Згідно з даними ІЧ-спектроскопії можна зробити висновок про проходження реакції уретаноутворення.

Методом піролітичної мас-спектрометрії досліджували термічні властивості зшитого ПГУ на основі КГМ і блокованого ПЦБ та дані аналізу фрагментів їх піролітичного розкладу. На рис. 2 наведено залежність іонного струму від температури для вихідних компонентів (КГМ і ПЦБ) і ПГУ на їх основі. На рис. 3, 4 представлено відповідні мас-спектри.

Як видно з наведених на рис. 2 залежностей іонного струму від температури, КГМ має один максимум при 250 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 2,а). Максимальний питомий вміст мають фрагменти з масовими числами 18 і 44, що відповідають воді та вуглекислому газу. На температурній залежності іонного струму для ПЦБ також спостерігається один максимум при 200 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 2,а), максимальний питомий вміст мають фрагменти з масовими числами 30, 55 та 113 (рис. 3).

Слід зауважити, що характер температурної залежності іонного струму та мас-спектру ПЦБ, одержаного згідно з описаною вище методикою, відрізняється від наведеного у літературі [9], де процедура очищення ПЦБ не проводилась. Відмінність полягає у відсутності помітного розділення

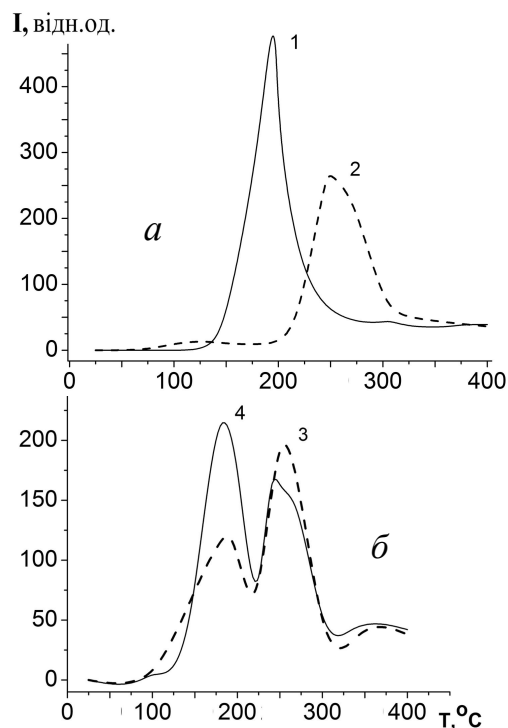


Рис. 2. Залежність іонного струму від температури для вихідних компонентів (а) і ПГУ на їх основі (б): 1 — ПЦБ; 2 — КГМ; 3 — ПГУ40; 4 — ПГУ80.

температурної залежності іонного струму на дві стадії в області температур від 180 до 200 $^{\circ}\text{C}$ та скорочення внеску фрагментів, характерних для розкладу ϵ -капролактаму, за температури 200 $^{\circ}\text{C}$.

Інтенсивність іонного струму для ПЦБ значно перевищує відповідну інтенсивність для КГМ і ПГУ (рис. 2,а,б). На відміну від вихідних компонентів залежність іонного струму від температури для ПГУ має два добре розділених максимуми — при 180 та 250 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 2,б). Інтенсивність цих максимумів корелює з розрахунковим ступенем заміщення гідроксильних груп полісахаридною матрицею ПГУ. Максимум іонного струму при 260 $^{\circ}\text{C}$ для ПГУ за інтенсивністю та якісним і кількісним складом фрагментів є характерним для розкладу КГМ (рис. 2,б). Однак для ПГУ кількість типів іонних фрагментів піролітичного розкладу за цієї температури більша, ніж для полісахариду, що може вказувати на розкладання уретанової компоненти ПГУ, яка утворилась внаслідок взаємодії ПЦБ і КГМ. Максимальний внесок у інтенсивність іонного струму

ПГУ за цієї температури мають фрагменти з масовими числами 18 та 44, що відповідають воді та вуглекислому газу (рис. 4).

Наявність максимуму іонного струму для ПГУ за температури 180 °С (рис. 2, б) можна пов'язати з присутністю ПЦБ у системі, проте він суттєво відрізняється від іонного струму вихідного ПЦБ як за інтенсивністю, так і за кількісним і якісним складом фрагментів піролітичного розкладу. Як видно з наведеного на рис. 2, інтенсивність іонного струму при 180 °С для всіх ПГУ зменшується у порівнянні з вихідним ПЦБ, що може свідчити про утворення більш термостійких структур при взаємодії КГМ з ПЦБ.

Згідно з наведеними на рис. 3, б та 4 мас-спектрами ПЦБ та ПГУ, спостерігається різке скорочення кількості та типів іонних фрагментів піролітичного розкладу ПГУ у порівнянні з аналогічними стадіями для піролітичного розкладу вихідного ПЦБ. Наприклад, при 180 °С кількість іонних фрагментів зменшилась з 43 для ПЦБ до 29 для ПГУ.

Додатковим аргументом на користь зв'язування ПЦБ з КГМ у ПГУ за умов проведення

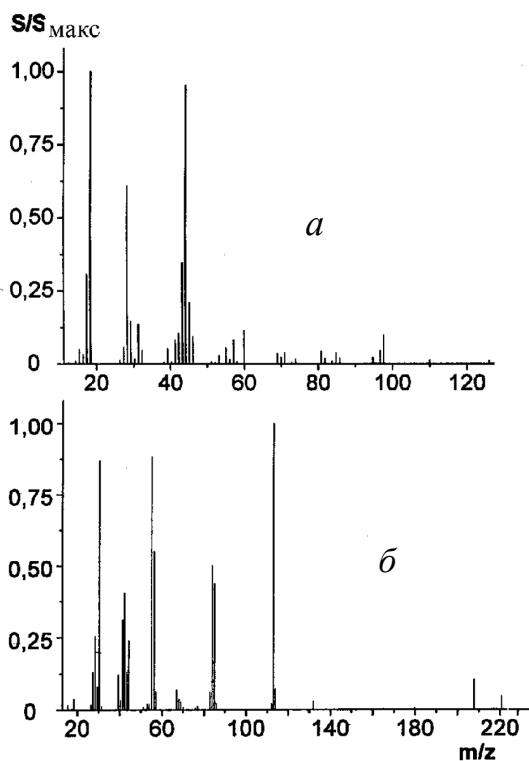


Рис. 3. Мас-спектри піролітичного розкладу КГМ при 250 °С (а) і ПЦБ при 200 °С (б).

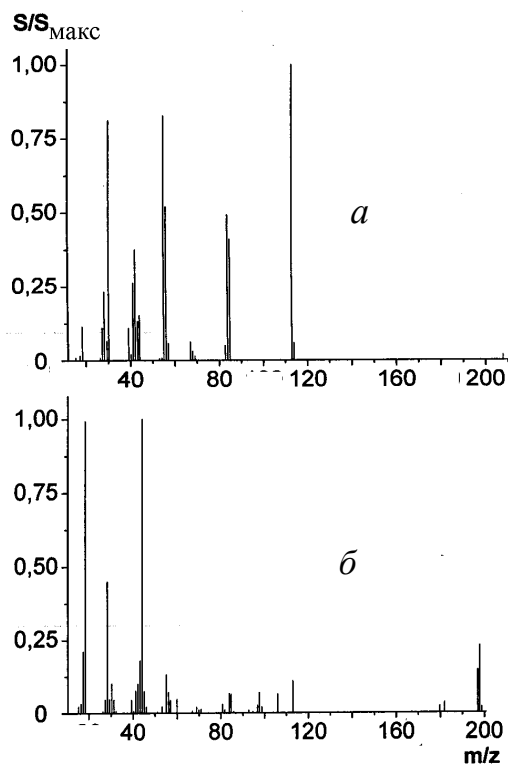


Рис. 4. Мас-спектри піролітичного розкладу ПГУ40 при 180 (а) і 250 °С (б).

реакції є суттєва відмінність адитивних температурних залежностей іонного струму від експериментальних. Теоретичні адитивні криві температурної залежності іонного струму для ПГУ40 і ПГУ80 побудовані з використанням залежностей вихідних реагентів, взятих у співвідношенні, що відповідає складу ПГУ40 і ПГУ80, та наведені на рис. 5. З рисунку видно, що інтенсивність іонного струму на адитивній кривій для першої стадії, яка пов'язана з присутністю ПЦБ у системі, вдвічі перевищує експериментальну, тоді як характеристики другої стадії піролітичного розкладу ПГУ залежать від частки КГМ у системі.

ВИСНОВКИ. Таким чином, за даними ІЧ-спектроскопії можна зробити висновок про проходження реакції уретаноутворення. Крім того, скорочення кількості та типів іонних фрагментів піролітичного розкладу ПГУ, а також суттєва відмінність адитивних залежностей від експериментальних у порівнянні з аналогічними стадіями для піролітичного розкладу вихідного ПЦБ за даними мас-спектроскопії вказує на зв'язування ПЦБ з полісахаридом.

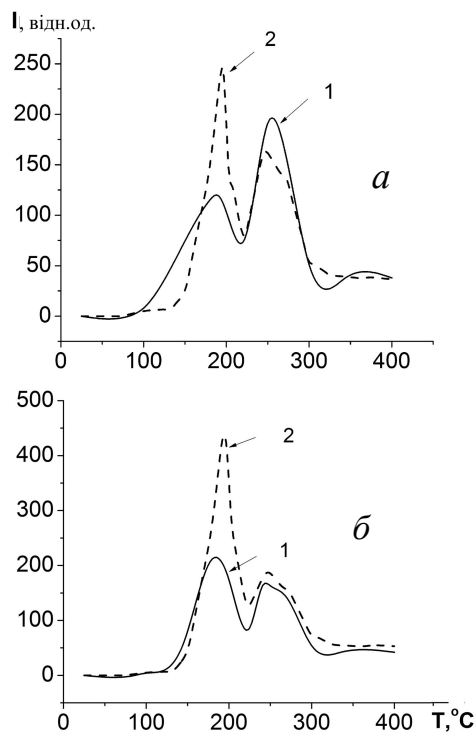


Рис. 5. Експериментальні (1) та адитивні (2) криві температурної залежності іонного струму для ПГУ40 (а) і ПГУ80 (б).

РЕЗЮМЕ. Синтезовані шитіє поліглюкануретани на основі блокованого поліізоціаната і рослинного полісахариду конжак глюкоманнана з різною ступенню заміщення гідроксильних груп полісахариду. На основі даних ІК-спектроскопії з Фур'є-преобразованием зроблено висновок про проходження реакції уретаноутворення. Згідно з дослідженням термічних характеристик отриманих поліглюкануретанів методом піролітичної мас-спектрометрії, інтенсивність іонного струму на стадіях корелює з відповідним вмістом ком-

понентів системи. Одночасно спостерігається суттєве відміння експериментальних залежностей іонного струму поліглюкануретанів від адитивних, а також зміна кількості і типів іонних фрагментів їх піролітичного розкладання.

SUMMARY. Cross-linked poly(glucaneurethanes) based on blocked polyisocyanate and konjac glucomannan polysaccharide with different degree of hydroxyl groups substitution was obtained. The urethane formation was confirmed using FTIR spectroscopy data. According to the investigation of the poly(glucaneurethane) thermal characteristic by the method of pyrolysis mass-spectrometry the ion current intensity on the stages correlates with the amount of each component in the system. Also, the significant difference between experimental and additive ion current curves, as well as changes in the number and types of ionic fragments of polyglucaneurethane pyrolytic decomposition, was observed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Crini G. // Prog. Polym. Sci. -2005. -**30**, № 1. -P. 38—70.
2. Wicks D.A., Wicks Z.W.Jr. // Prog. in Org. Coat. -1999. -**36**, № 3. -P. 148—172.
3. Wicks D.A., Wicks Z.W.Jr. // Ibid. -2001. -**41**, № 1-3. -P. 1—83.
4. Katsuraya K., Okuyama K., Hatanaka et al. // Carbohydr. Polym. -2003. -**53**. -P. 183—189.
5. Li Yao-Ling, Deng Rong-Hua, Chen Ni et al. // JSMR. -2013. -**1**, № 1. -P. 7—14.
6. Пат. № 59873 Україна, МПК C0G 18/06. -Опубл. 15.06.2006; Бюл. № 6.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
8. Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1987.
9. Козак Н.В., Губіна А.В., Дмитрієва Т.В. та ін. // Полімер. журн. -2012. -**34**, № 3. -С. 256—260.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 13.03.2014