УДК 541.64 : 579.841

Нізельський Ю. М., Козак Н. В., Губіна А. В.,
Нестеренко Г. М., Гвоздяк Р. І., Воцелко С. К.

ПОЛІУРЕТАНОВІ СІТКИ НА ОСНОВІ МІКРОБНОГО ПОЛІСАХАРИДУ КСАНТАНУ ТА БЛОКОВАНИХ ПОЛІІЗОЦІАНАТІВ

Авторами шляхом реакційного формування одержано гідроксиловмісні поліуретанові сітки з різним співвідношенням гідроксильних та уретанових груп на основі порошкоподібних мікробного екзополісахариду ксантану та блокованого поліізоціанату. Методами 14- та радіоспектроскопії, а також: термогравіметрії досліджено властивості одержаних систем, які є гетерогенними і характеризуються покращеними водо- і термостійкістю.

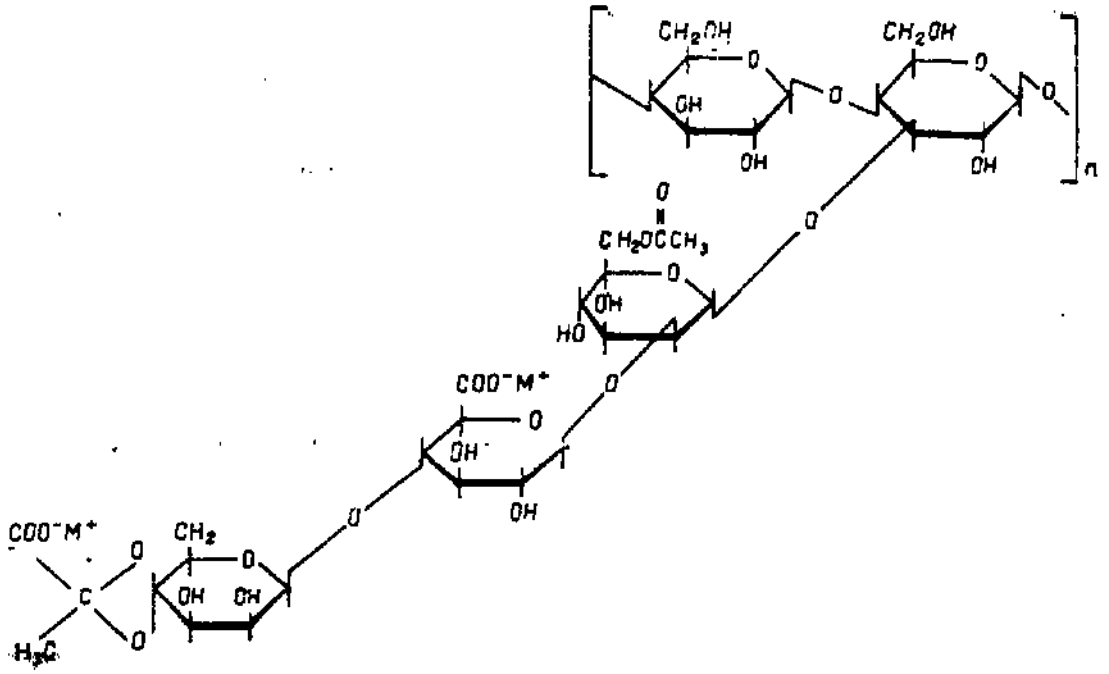
Модифікування полімерів полімерними або поліфункціональними сполуками дає змогу створювати матеріали, що поєднують властивості вихідних матеріалів, створювати нові полімерні матеріали зі спрямовано регульованими властивостями, розробляти нові екологічно безпечні технології виробництва полімерів. Одержання поліуретанових сіток на основі мікробного полісахариду ксантану [1] та «блокованих» поліізоціанатів [2], здатних при підвищених температурах розщеплюватися з утворенням вільної NCO-групи, є перспективним для вирішення низки актуальних завдань, наприклад, таких, як: використання природно відновлюваної гідроксиловмісної сировини, покращення характеристик одержаного продукту, застосування екологічно безпечної форми реагентів та продукту. Завдяки унікальним реологічним та структурним особливостям ксантану він широко застосовується в різних галузях промисловості, зокрема в нафтовидобувній [3], харчовій [4], текстильній [5] промисловості, а також у косметиці, парфумерії, розробці лікарських препаратів, сільському господарстві та ін. [6, 7]. Однак у літературі відсутні відомості про використання ксантану як реагенту, в тому числі в полімерних реакціях.

Блоковані ізоціанати є латентними реагентами та високоефективними модифікаторами полімерних композицій [8, 9]. Заміна ізоціанатовмісних сполук на їхні блоковані аналоги також дає змогу розв'язувати одночасно кілька проблем - усунення токсичної дії ізоціанатів [10], покращення технологічності застосування (в тому числі подовження термінів зберігання композиції) та переробки матеріалів, створення нових матеріалів із бажаним комплексом властивостей.

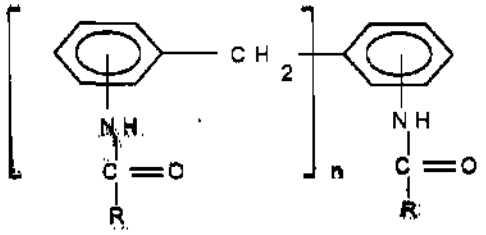
1. Експериментальна частина

Ксантан - це мікробний полісахарид, який містить первинні та вторинні гідроксильні групи. Продуцентом його є Xantomonas campestris pv campestris. Загальна формула ксантану така [11]:

© *Нізельський Ю.* М, *Козак Н. В., Губіна А. В., Нестеренко Г М., Гвоздяк Р. І., Воцелко С. К.,* 2006



Блокований поліізоціанат (ПІЦ) загальної формули



, де n = від 1 до 5,

R_1 = H або алкіл; R_2= алкіл або OC_2H_5 ; Met = йон металу II, III груп або перехідний. Він має температуру плавлення 80–95 °С, температуру деблокування 125–130 °С, легко розчинний у більшості органічних розчинників, зберігається за нормальних умов без герметизації і може використовуватись у порошкоподібній формі. Указані блоковані ПІЦб, згідно з оцінкою молекулярно-масового розподілу, містять таку суміш гомологів різної функціональності: від 40 до 70% – димерної сполуки, від 20 до 60% – тетрамеру, від 5 до 30% – гексамеру та від 1 до 5% – три- та пентамерів залежно від співвідношення вмісту відповідних ізоціанатних гомологів у вихідному ПІЦ. Поліуретанові сітки одержували у процесі взаємодії первинних або вторинних гідроксильних груп ксантану та ізоціанатних груп блокованого ПІЦ, що вивільнюються при підвищенні температури до 125 °С.

Реакційне формування поліуретанових сіток проводили у твердій фазі протягом 30 хв за Т = = 150 °С під тиском 100 атм., використовуючи попередньо гомогенізовану суміш порошкоподібних реагентів у співвідношеннях, що відповідають участі в реакції уретаноутворення: 20, 40, 60, 80, 100% від загальної кількості гідроксильних груп ксантану.

Коливальні спектри досліджуваних систем у таблетках з KBr визначали за допомогою ІЧ-спектрометра Specord IR-75 в інтервалі хвильових чисел 400–4000 $см^{-1}$. Одержані гідроксилвмісні ПУ сітки з різним співвідношенням ОН- та уретанових груп досліджували методом ЕПР із використанням нітроксильного парамаг-

нітного зонда (пмз) 2,2,6,6- тетраметилпиперидин-1-оксилу (ТЕМПО),

Спектри ЕПР записували в термостатованому резонаторі 3-см радіоспектрометра РЕ-1306. Резонансну частоту вимірювали за допомогою частотоміра 43-54 з перетворювачем частоти ЯЗЧ-87. Калібрувальними зразками слугували дифенілпікрилгідразил (ДФПГ, g — 2,0036) та йони двовалентного оксиду мангану в матриці (MgO, g = 2,0015). Досліджувані зразки нагрівали ступенево, зразки витримували за заданої температури протягом 1S хв, після чого записували спектр. Зонд у досліджувані зразки вводили шляхом дифузії ТЕМПО в полімерну матрицю з насичених парів при 40°С протягом 2 год. Після цього зразки витримували за нормальних умов упродовж доби.

Час кореляції обертання ТЕМПО в ділянці швидких рухів ($10^{-11} < t < 10^{-9}$ с) у досліджуваних матрицях при використанні стандартних головних значень тензорів g- та A- розраховували за формулою:

$$\tau = 6,73\Delta H_0(\sqrt{(I_0/I_{-1})} - 1)10^{-10}\,c \quad [13],$$

де ΔH_0 – ширина центральної компоненти ЕПР-спектра зонда, Гс; I_0, I_{+1} – інтенсивності центральної компоненти спектра та компоненти в сильному полі відповідно.

Термоокиснювальна деструкція одержаних плівок досліджувалась за допомогою методу ТГА. Динамічний ТГА-аналіз виконувався з використанням дериватографа D ERI VATOGRAPH Q-1500D system R Paulik, J. Paulík, L. Erdey в інтервалі температур від 20 до 700 "С в атмосфері повітря за одночасного видалення газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підвищення температури становила 10 град/хв. Маса зразків дорівнювала 50 мг.

2. Результати та їх обговорення

Реакцією взаємодії ізоціанатних груп, що вивільнюються при деблокуванні ПЩб, з гідроксильними групами ксантану за обраних умов проведення реакції були отримані гідроксиловмісні поліуретанові сітки, в яких роль гнучкої компоненти виконує мікробний полісахарид ксантан, а співвідношення ОН- та уретанових груп регулювалось ступенем заміщення гідроксильних груп ксантану. Одержані плівки мають товщину від 250 до 600 мкм, не розчиняються у диметилформаміді й воді за нормальних умов та при кип'ятінні, вони є стійкими до кислот і лугів при витримуванні до кількох діб за нормальних умов. Плівки з низьким вмістом уретанових груп набухають у лужних розчинах при нагріванні. За даними оптичної мікроскопії під час реакції формуються наскрізні пори, середній розмір яких зменшується зі збільшенням частки уретанових груп у системі. На рис, і наведено ІЧ-спектри ксантану та ПУ-сітки з вмістом уретанових груп 20%. При взаємодії ПЩб із ксантаном у коливальних спектрах зразків спостерігаються істотні зміни. Насамперед з'являються уретанові групп внаслідок взаємодії гідроксильних груп полісахариду з ізоціанатними групами, що утворились при нагріванні ПЩб. На це вказує поява в ІЧ-спектрах широкої смуги в ділянці 1660-1700 см$^{-1}$. Одночасно змінюється інтенсивність та положення смуги валентних коливань у ділянці 3000-3530 см$^{-1}$, що належить до ІЧ-спек-

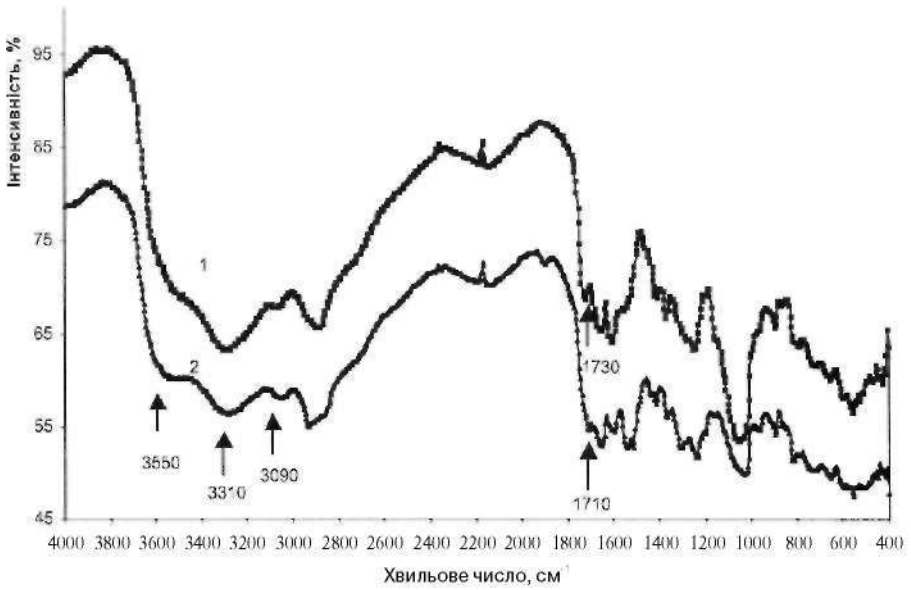


Рис. і. ІЧ-спсктри ксантану (1) та поліксантанурстану з 20% заміщених ОН-груп (2)

тра ксантану. В усіх модифікованих композиціях спостерігається виразне розщеплення смуги V(OH) на кілька компонент (3009, 3310, 3450, 3530 $см^{-1}$), що може бути пов'язане з перерозподілом і зміщенням характеристичних смуг V(OH) в ділянку високоенергетнчніших нових типів водневих зв'язків внаслідок утворення уретанової групи (OH" O=C або OH--NH). Метод парамагнітного зонда для дослідження структури полімерів базується на залежності спектрів ЕПР пмз від їх рухливості, орієнтації, особливостей молекулярної динаміки і характеру розподілення в полімерах. Ці фактори, своєю чергою, визначаються структурою та рухливістю середовища, в якому перебуває зонд [13]. На рис, 1-5 показано спектри ЕПР ТЕМПО в досліджених поліуретанових матрицях й за різних температур, у табл. 1 наведено розраховані значення часу кореляції за різних температур. Спектри ЕПР пмз за температур нижче 50 °С (рис. 1) мають більш різку анізотропну несиметричну форму порівняно зі спектром ТЕМПО в ділянці швидких рухів (рис. 2). Несиметрична форма компонент надтонкої структури, розширені та розщеплені компоненти спектра ТЕМПО в ПУ є результатом накладання сигналів ТЕМПО, які перебувають у середовищі з різною рухливістю і характеризуються різним часом кореляції. Це свідчить про наявність у досліджених ПУ ділянок із різною щільністю упаковки та/або різного хімічного складу. У процесі нагрівання зразків спостерігається звуження компонент спектра ТЕМПО і суттєве покращення його ізотропності. Це відображує уніфікування часу кореляції пмз у різних ділянках матриці при підвищенні температури, що відбувається внаслідок збільшення рухливості жорстких блоків ксантану при нагріванні.

Таблиця 3. Час кореляції τ*10~* с залежно від складу сітки та температури

Вміст уретанових груп у ПУ, %	Температура "С				
	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	б	6	5

З діаграми на рис. 4 видно, що значення часу кореляції зменшуються зі збільшенням температури. Але температурна залежність часу кореляції обертальної дифузії нітроксильного зонда в загальному випадку має немонотонний характер. Монотонність температурної залежності часу кореляції ТЕМПО зростає зі збільшенням частки уретанових груп у системі.

З графіка температурної залежності τ від співвідношення гідроксильних та уретанових груп у полімерній матриці видно, що при підвищених

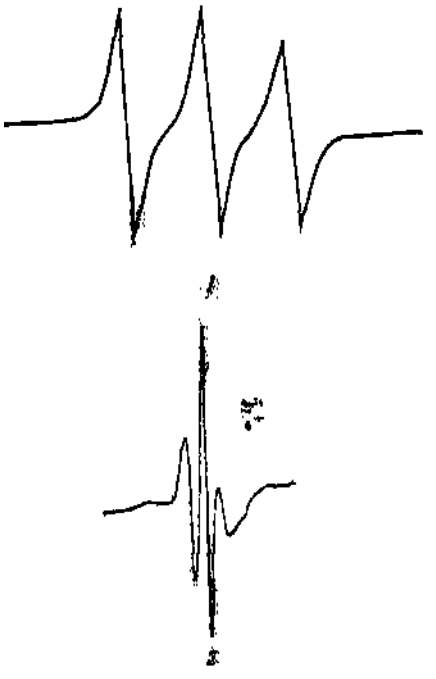


Рис. 2. Спектр ЕПР ТЕМПО в толуолі (/), у поліурстановій матриці зі ступенем заміщення гідроксильних груп 100% (2)

Рис. 3. Спектр ЕПР ТЕМПО в поліурстановій матриці з 60% заміщених гідроксильних груп при 23, 50 та 125 °С

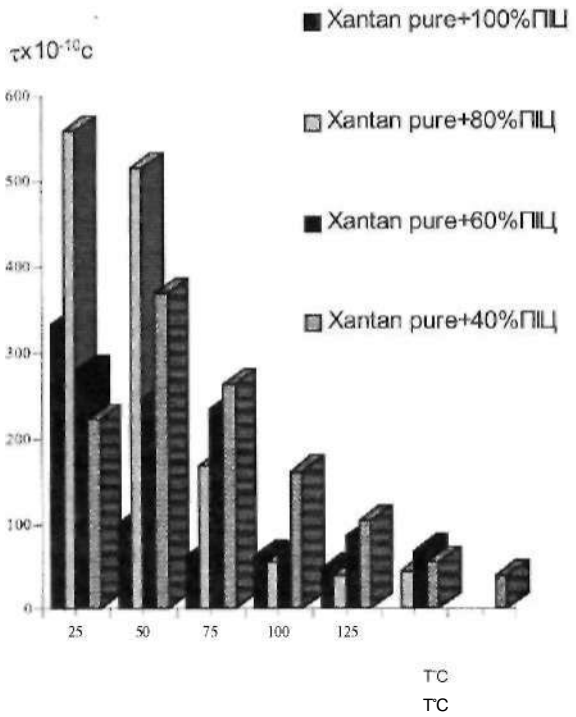


Рис. 4. Залежність τ від температури для поліурстанових сіток із різним співвідношенням гідроксильних та уретанових груп

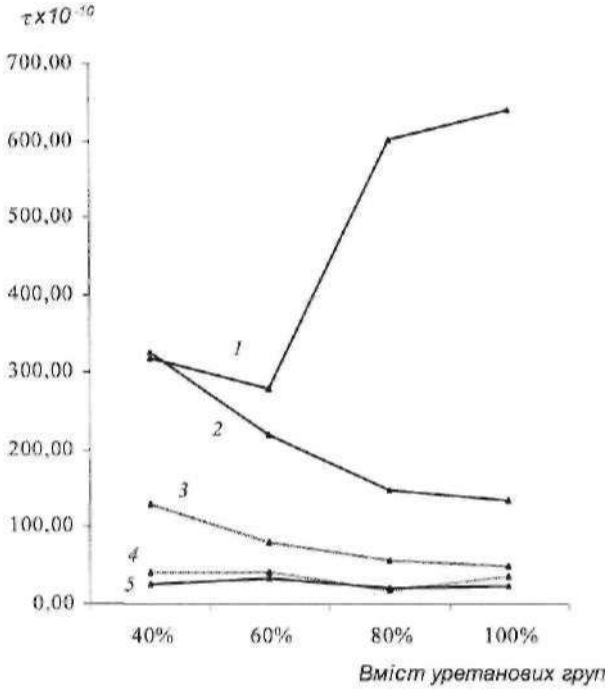


Рис. 5. Температурна залежність τ від вмісту уретанових груп при 25°С (*1*), 50°С (*2*), 75 °С (*3*), 100 °С (*4*) і 125 °С (*5*)

температурах вплив вмісту уретанових та гідроксильних груп у зразках на обертальну рухливість парамагнітного зонду нівелюється. Водночас за невисоких температур (25 °С) співвідношення ОН- та уретанових груп суттєво впливає на значення τ. Співвідношення гідроксильних і уретанових груп в ПУ-сітках на основі полісахариду і блокованого ПІЦ також помітно впливає на процес термоокиснювальної деструкції одержаних плівок.

На рис. 6-8 наведено криві термогравіметричного аналізу (ТГА) зразків сіток, ксантану та ствердлого ПІЦ: криві втрати маси (ТГ), диференційні криві втрати маси (ДТГ) та криві диференційного термічного аналізу (ДТА). Вони ілюструють залежність характеру кривих ТГА та кількості стадій втрати маси зразків від частки ОН-груп у досліджуваних сітках.

Криві ТГА ксантану (криві 1 на рис. 6, 7, 8) подібні до кривих ТГА полісахаридів, описаних у літературі [14, 15]. Вони характеризуються наявністю трьох стадій втрати маси. На першій стадії у температурному діапазоні 60-140 °С відбувається видалення сорбованої води. На кривій ДТА цій стадії відповідає ендотермічний пік. Друга стадія - температурний діапазон 200-320 °С - деполімерізація та початок окиснення. їй відповідають інтенсивний пік на кривій ДТГ та екзотермічний пік на кривій ДТА. Всі диференційні криві втрати маси (ДТГ) мають широкий пік у ділянці від 500 до 700 °С (третя стадія),

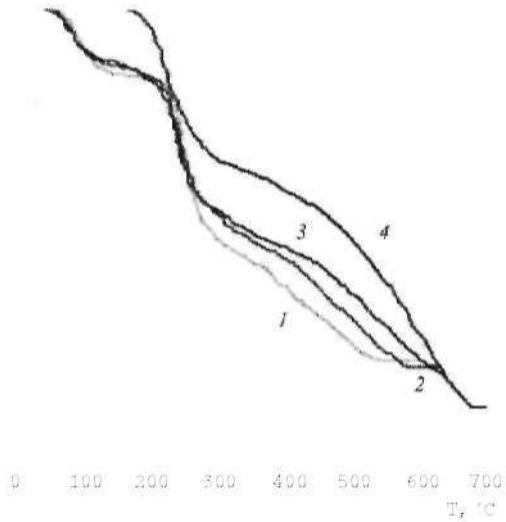


Рис 6. Криві ТГ зразків із 100% ОН-груп (7); 80% ОН-груп/20% уретанових груп (2); 60% ОН-груп/ 40% уретанових груп (5), ПІЦб *(4)*

пов'язаний із розкладом вуглецевого скелета полімеру.

Криві ТГ (рис. 6) ПУ-сіток із різним вмістом гідроксильних груп також характеризуються наявністю трьох стадій втрати маси. Зі зменшенням частки гідроксильних груп у системі всі стадії помітно зсуваються в ділянку більш високих температур. З піку, що відповідає першій стадії на кривих ДТГ, видно, що кількість сорбованої води в зразках зменшується зі зменшенням частки гідроксильних груп у зразку. Вона становить (за масовою часткою гидроксильних

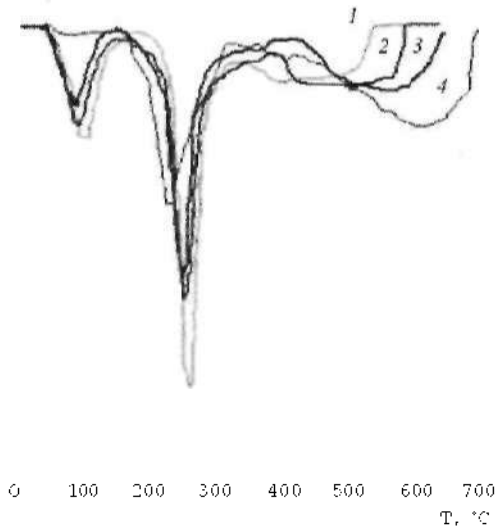


Рис. 7. Криві ДТГ зразків із 100% ОН-груп (/); 2-80% ОН-груп/20% уретанових груп (2); 60% ОН-груп/40% уретанових груп *(3);* ПІЦ *(4)*

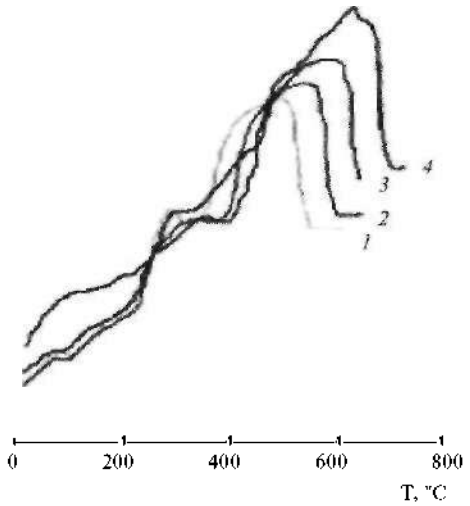


Рис. 8. Криві ДТА зразків із 100% ОН-груп (/); 2-80% ОН-груп/20% уретанових груп (2); 60% ОН-груп/40% уретанових груп (5); ПІЦ *(4)*

груп у ксантані, %) 9% (100% **ОН-груп);** 8,5% (80% ОН-груп); 2,5% (60% ОН груп); 0% (0% ОН груп - ПІЦ).

У разі збільшення вмісту ПІЦ у вихідній суміші зростає термостійкість одержаної системи, а також зменшується здатність до сорбції води. Крім того, суттєво зменшується коксовий залишок: 12,5% у ксантані **(100% ОН-груп);** 12% (80% ОН-груп); 1,5% (60% ОН груп); 0% **мас** (0% **ОН** груп - ПІЦ).

Висновки

Нами одержано поліуретанові сітки з різним співвідношенням гідроксильних/уретанових груп від 40/80 до 0/100 на основі ксантану та блокованого поліізоціанату. Вони характеризуються покращеною водо-, термостійкістю та стійкістю до агресивних лужних і кислотних середовищ. За даними методу ЕПР, системи є гетерогенними. Монотонність температурної залежності часу кореляції обертальної дифузії парамагнітного нітроксильного зонда зростає зі збільшенням частки уретанових груп у системі. З підвищенням температури різниця в обертальній рухливості парамагнітного зонда при різних співвідношеннях гідроксильних та уретанових груп нівелюється. За даними термогравіметрії, для плівок на основі чистого та технічного ксантану характерним є зменшення кількості сорбованої вологи при зменшенні частки гідроксильних груп, зсув стадії інтенсивного розкладу в бік більш високих температур зі збільшенням частки уретанових груп, суттєве зменшення коксового залишку зі збільшенням частки уретанових груп.

Одержані за екологічно сприятливою технологією (порошки, нетоксичні компоненти, відсутність розчинника) поліуретанові сітки містять фрагменти біологічного походження і можуть становити інтерес для створення біодеструкційних матеріалів.

Наявність в одержаних плівках як гідрофільних, так і гідрофобних груп, стійкість до вологи та агресивного середовища і температури, а також можливість спрямовано регулювати їх поруватість спонукає до подальшого дослідження застосування таких систем для очищення промислових та стічних рідин.

1. *Гвоздяк Р. И., Матышевская М. С, Григорьев Е. Ф. Литвинчук О. А.* Микробный полисахарид ксантан - К.: Наук, думка, 1989.- 212 с.
2. *Козак Н. В., Косянчук Л. Ф., Нізельський Ю. М.* Блоковані поліізоціанати для тепло- та термостійких матеріалів: Деклараційний патент № 59873 А. Україна.
3. *Дедусенко Р. Я., Колодкова Н. М, Рвоздяк Р. И.* **и** др. Получение и некоторые свойства биополимеров, используемых при бурении // Химическая обработка буровых растворов.- М., 1977.- С. 33-38.
4. А. с. 1614166 СССР. Способ приготовления теста для хлебобулочных изделий / Калакура М. М, Самохвалов О. В., Гвоздяк Р. И.- 1990.
5. *Воцелко С. К., Гвоздяк Р. И., Рнидець В. П.* та ін. Промисловий екзополісахарид енпосан - перспективний препарат для обробки текстильніх матеріалів // Вестник ХГТУ- 1999.- С 294-297.
6. *Воцелко С. К., Рвоздяк Р. И., Багай А. П.* Перспективы использования микробных полисахаридов в строительной индустрии // Строит, производство.- 1996.- Т. 39.- С. 105-109.
7. А.с. 1811768 СССР. Способ защиты овощных культур / Воцелко С. К., Гвоздяк Р. И., Данилова Л. К. и др.- 1993.
8. *Коваленко Л. Г., Строганов В. Ф.* Модифицирование реакционно-способных олигомеров блокированными изоцианатами // Пластмассы.- 1986.- № 11.- С. 34-37.

9. *Козак Н. В., Нізельський Ю. М.* Модифікування полімерних композицій блокованими поліізоціанатами // Вопр. химии и хим. техн.- 2002.- № 3.- С. 196-198.
10. *Строганов В. Ф.* и др. Циклокарбонаты и их применение для синтеза полимеров. Обз. инф.- М.: НИИТЭхим, 1984.- 20 с.
11. *Jaffrey G. Southwick, Hoosung Lee, Alexander M. Jameson, John Blackwell.* Self-Association of xanthan in aqeous solvent-systems *II* Carbohydrate Research.- 1980.- V. 84.- P. 287-295.
12. *Саундерс Д. Х., Фриш К. К.* Химия полиуретанов.- М.: Химия,- 1968.-470 с.
13. *Вассерман А. М., Коварский А. Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров.- М.: Наука.- 1986.— 244 с.
14. *Нестеренко Г. М., Михалик О. І., Козак Н. В., Нізельський Ю. М.* Теплофізичні властивості флуренізидусубстанції, субстрату і матеріалу таблеток // Наукові записки НаУКМА.- 2002.- Т. 20.- Ч. 2.- С 496-499.
Оридорога В. А., Медведева Т. В., Оридорога Л. М. и др. Термографический анализ физиологически активных окисленных целюлоз // Фізіологічно активні речовини.- 2000.- № 1.- С. 42-44.

Yu. Nizelskii, N. Kozak, A. Gubina, H. Nesterenko, R. Gvozdyak, S. Votselko

POLYURETHANE NETWORKS BASED ON MICROBIAL POLYSACCHARIDE AND BLOCKED POLYISOCYANATES

Hydroxyl containing molded polyurethane networks based on microbial exo polysaccharide Xanthan and blocked polyisocyanate with various content of OH- and urethane group. The polyurethane networks properties were analysed using IR-, ESR-spectroscopy and thermogravimetry. According to data obtained these PUs are heterogeneous with improved water and thermal resistance.