



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.191>
УДК 541.64 : 504.062 : 543.429.22 : 539.264

Н.В. КОЗАК,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
E-mail: kozaksmalt@ukr.net
ORCID: 0000-0001-6200-4048

К.С. ДІДЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-6884-8433

С.Д. НЕСІН,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0003-2162-3533

ВПЛИВ ПЛАСТИФІКАТОРА НА ДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І ХАРАКТЕР БЛИЖНЬОГО ВПОРЯДКУВАННЯ ЗШИТИХ ГЛІКОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІСАХАРИДІВ

Проаналізовано вплив двох низькомолекулярних гідроксилівмісних сполук на рухливість макро ланцюгів та структурування зшитих глікополімерів на основі водорозчинних полісахаридів ксантану, конжак глюкоманнани та ізоціанатів, блокованих ϵ -капролактамом за допомогою методів радіоспектроскопії та рентгенівської дифракції. За даними нітроксильного парамагнітного зонда продемонстровано збільшення молекулярної рухливості зшитих глікополімерів на основі конжак глюкоманнани після введення пропан-1,3-діолу. Для вихідних полісахаридів і відповідних глікополімерів різного складу проведено порівняння характеру ближнього впорядкування залежно від структури полісахариду, а також показані зміни ближнього впорядкування глікополімерів на основі ксантану за наявності пластифікатора.

Ключові слова: водорозчинні полісахариди, блоковані ізоціанати, пластифікатор, нітроксильний парамагнітний зонд, рентгенодифракційний метод.

Вступ

Створення та дослідження нових полімерних матеріалів, здатних до біодеструкції, з використанням відновлюваної біосумісної сировини за спрощеною екологічно безпечною технологією – актуальний напрям сучасної полімерної науки. Водорозчинні біополісахариди – це

доступні, нетоксичні, недорогі реагенти, здатні до біодеструкції. Їх модифікування латентними реагентами, зокрема зшивання блокованими ізоціанатами, дає можливість отримати біфільні системи, які, залежно від використаного полісахариду, характеризуються ефективним вилученням іонів важких металів та/або фенольних сполук із водних розчинів

Цитування: Козак Н.В., Діденко К.С., Несін С.Д. Вплив пластифікатора на динамічні характеристики і характер ближнього впорядкування зшитих глікополімерів на основі водорозчинних полісахаридів. *Полімерний журнал*. 2020. 42, № 3. С. 191—198. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.191>

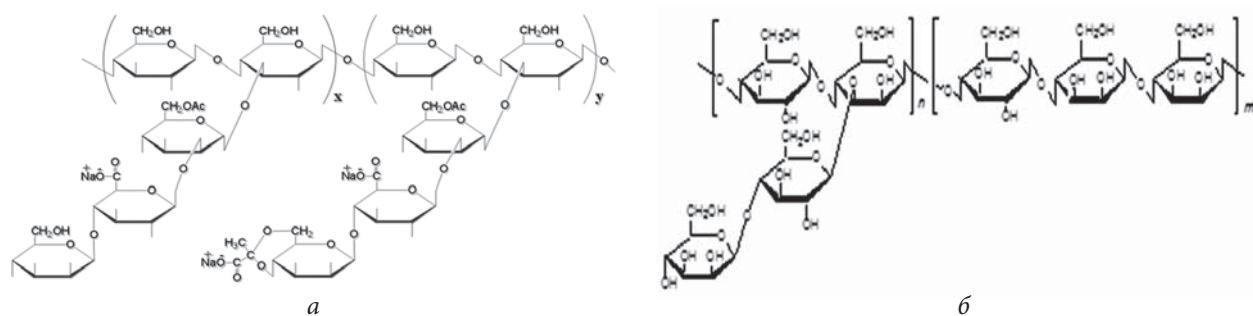


Рис. 1. Схема будови елементарної ланки ксантану (а) та КГМ (б)

[1–4] і характеризуються можливістю розкладу під впливом як природних, так і агресивних мікробних асоціацій [2, 5]. Особливості взаємодії зшитих глікополімерів (ГП) на основі мікробного полісахариду ксантану та блокованих ді- і поліізоціанатів з водними розчинами солей перехідних металів досліджували у [2, 6]. Теплофізичні характеристики й особливості процесу термічної дисоціації блокованих ді- та поліізоціанатів досліджено у [7, 8]. Результати вивчення термічних характеристик і вмісту утримуваної за нормальних умов вологи, характеру ближнього впорядкування та динамічних характеристик макроланцюгів таких ГП залежно від частки зшивача у реакції суміші, впливу на термічні характеристики системи сорбованих іонів металу описано у [2, 9, 10].

Використання зшитих глікополімерів як адсорбційно здатних систем для очищення води робить цікавим дослідження впливу низькомолекулярного пластифікатора на особливості структурування та динамічні характеристики системи. В цій роботі з використанням методів радіоспектроскопії та рентгенодифракційного аналізу досліджено зміни молекулярної рухливості у таких системах при введенні гідроксилвмісної низькомолекулярної рідкої сполуки, а також вплив наявності вологи на характер ближнього впорядкування глікополімерів на основі ксантану та блокованого поліізоціанату.

Матеріали та методи

Мікробний екзополісахарид ксантан (Snork, Китай) із вмістом залишків піровиноградної кислоти 4,4 %, та іонів натрію 2,35 %; рослинний полісахарид конжак глюкоманан (КГМ) (Chengdu Root Industry Co., Китай) та

ε-капролактан (Реахім, Україна) використовували без додаткового очищення.

Блоковані ε-капролактамом поліізоціанат (ПІЦ) і толуїлендіізоціанат з температурою термічної дисоціації 125 °С отримували згідно з [11, 12].

Зшиті глікополімери отримували взаємодією гідроксильних груп полісахариду з ізоціанатними групами, які вивільняються внаслідок деблокування NCO-груп латентних ізоціанатів. Детальний опис проведення синтезу та контролю перебігу реакції наведено у [2, 3, 9, 13, 14]. За умов проведення реакції у системі відбуваються два паралельні процеси – термічна дисоціація ПІЦ з вивільненням реакційноздатної ізоціанатної групи та її взаємодія з первинними та/або вторинними гідроксильними групами полісахариду.

Водорозчинні полісахариди ксантан і КГМ подібні за хімічним складом мономерних ланок (манноза і глюкоза) але відрізняються будовою. Ксантан має гребінчасту будову, кожен другий залишок глюкози основного ланцюга містить трисахаридні бічні відгалуження, тоді як конжак глюкоманан – переважно лінійний полімер зі ступенем розгалуження приблизно 8 % (рис. 1).

Слід зауважити, що іони лужних металів, наявні у трисахаридних залишках ксантану, можуть бути активаторами процесу полімеризації капролактаму, що вивільняється при термічній дисоціації блокованого ПІЦ. Утворення лінійного поліаміду (ПА) під час синтезу зшитого глікополімеру на основі мікробного полісахариду ксантану та блокованого ε-капролактамом ПІЦ вивчали у [15].

Оцінювання впливу низькомолекулярної гідроксилвмісної сполуки на молекулярну рухливість зшитих глікополімерів досліджували

методом ЕПР з використанням парамагнітного зонда. Стабільний нітроксильний радикал 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксид (ТЕМПО), використаний як парамагнітний зонд (пмз), у порошкоподібні зразки вводили дифузією з насиченої пари ТЕМПО за температури 60 °С протягом 2 год. Після цього зразки витримували за температури 20 °С протягом доби. Спектри ЕПР записували у термостатованому резонаторі 3-см радіоспектрометра РЕ-1306 за температури 20 °С. Калібрувальними зразками були дифенілпікрілгідразил (ДФПГ) з $g=2,0036$ і іони двовалентного марганцю у матриці MgO з $g=2,0015$. Спектри реєстрували з використанням системи переведення потоку даних у цифрову форму фірми Insoftus з частотою вибирання 5 значень на секунду.

Характер ближнього впорядкування зшитих глікополімерів аналізували з використанням рентгенодифракційного методу. Профілі ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП) отримували у діапазоні кутів розсіювання від 2 до 40° з використанням дифрактометра ДРОН 2,0 і випромінювання мідного анода, відфільтрованого нікелем. Для дослідження зразків використовували кювети завтовшки 2,0 мм з лавсановими віконцями 17 мкм. Детальний опис рентгенодифракційних експериментів та обробки даних наведено у [16]. Аналізували дифрактограми вихідних зразків полісахаридів і ГП, а також зразків, які витримували протягом 2 год. в атмосфері насиченої водяної пари за температури 25 °С, і дифрактограми тих же систем після висушування за температури 90 °С протягом 1 год. Параметри ближнього впорядкування у розташуванні фрагментів макроланцюгів визначали з профілів розсіювання відповідно до рівняння Брегга $d = \lambda/2\sin\theta_m$.

Результати досліджень та їх обговорення

Використання методу нітроксильних парамагнітних (спінових) зондів базується на залежності спектрів ЕПР радикалів, спеціально введених у полімерну матрицю, від молекулярної рухливості середовища, від області рухливості самого пмз, а також від характеру взаємодії пмз з полімером [17]. Оцінювання оберտальної дифузії пмз, яка істотним чином

залежить від сегментальної рухливості ланцюгів глікополімерів, проводили виходячи з аналізу спектрального параметра $2A'_{zz}$, а також величини τ (часу кореляції), який в області швидких рухів нітроксилу визначали за формулою:

$$\tau = 6,65 \cdot \Delta H_{(+)} \left(\sqrt{I_{(+)} / I_{(-)}} - 1 \right) \cdot 10^{-10} \text{ с},$$

де: $H_{(+)}$ – ширина компоненти спектра у низькому полі у Гаусах; $I_{(+)}$, $I_{(-)}$ – інтенсивності компонент спектра у низькому і високому полях відповідно.

Спектральний параметр $2A'_{zz}$ характеризує ширину спектра пмз і тим менший, чим більша рухливість зонда. Час кореляції характеризує ступінь загальмованості обертання пмз у середовищі і зменшується при збільшенні рухливості зонда. При зменшенні рухливості проби обидва ці параметри зростають. Крім того, форма спектра дає змогу охарактеризувати як рухливість зонда, так і гетерогенність системи.

На рис. 2 наведено типові спектри пмз, введеного у зразки зшитих глікополімерів за наявності та за відсутності низькомолекулярної рідини.

Спектри нітроксильного пмз у зшитих глікополімерах за кімнатної температури істотно відрізняються від ізотропного спектра ТЕМПО в області швидких рухів. Вони мають складну асиметричну форму (рис. 2, крива 1). Подібну форму спектрів зі значно збільшеною інтенсивністю центральної компоненти та

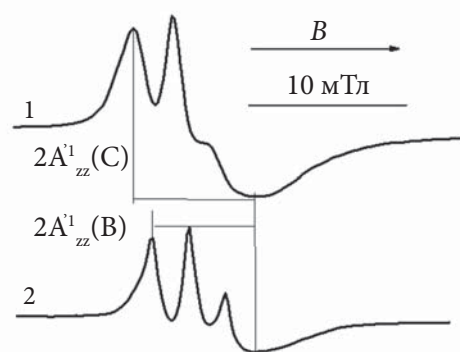


Рис. 2. Спектри ЕПР ТЕМПО, введеного у ГП на основі КГМ і блокованого ϵ -капролактамом ТДІ за розрахункового ступеня заміщення ОН-груп полісахариду 40 % : за відсутності пропан-1,3-діолу (1) і після його введення (2)

Таблиця 1. Вплив будови полісахариду на параметри спектрів ЕПР нітросильного парамагнітного зонда, введеного у глікополімери, зшиті блокуванням ПЩ

Система	Ступінь заміщення ОН-груп	$\tau \times 10^{-10}$, с	$2A'_{zz}$, мТл
ГП-ксантан	40	86	5,8
ГП-ксантан	80	74	5,6
ГП-КГМ	40	66	5,2
ГП-КГМ	80	70	5,3

розширенням усіх компонент спектра спостерігали раніше не тільки для зшитих полісахаридів [2, 9], а й для поліімідних органо-неорганічних систем [18], металовмісних сітчастих поліуретанів [19], напів-взаємопроникних і взаємопроникних полімерних сіток [20, 21], які характеризуються структурною гетерогенністю. Складна структура та розширення компонент спектра зонда у гетерогенній матриці найчастіше є результатом суперпозиції сигналу «швидких» і «повільних» зондів, розташованих у полімерних областях з різною

рухливістю. Для описаних у [2, 9, 18–20] систем наявність суперпозиції сигналів «швидких» і «повільних» зондів була підтверджена тим, що при підвищенні температури спостерігали покращення ізотропності та звуження спектра зонда внаслідок «розморожування» і зростання сегментальної рухливості у жорстких блоках.

Дані табл. 1 ілюструють вплив будови полісахариду на обертальну рухливість пмз, введеного у ГП на основі ксантану або КГМ і блокованого ПЩ.

Із наведених у табл. 1 динамічних характеристик ТЕМПО у ГП видно, що сегментальна рухливість у обох системах є величиною одного порядку, хоча і дещо вищою у випадку лінійного полісахариду. Вона незначним чином змінюється за різних ступенів заміщення гідроксильних груп полісахариду.

Дослідження методом пмз впливу низькомолекулярної гідроксильовмісної сполуки пропан-1,3-діолу на молекулярну рухливість зшитого полісахариду проводили для зразків модельних ГП на основі КГМ і блокованого капролактамом толуїлендіізоціанату. Зміни

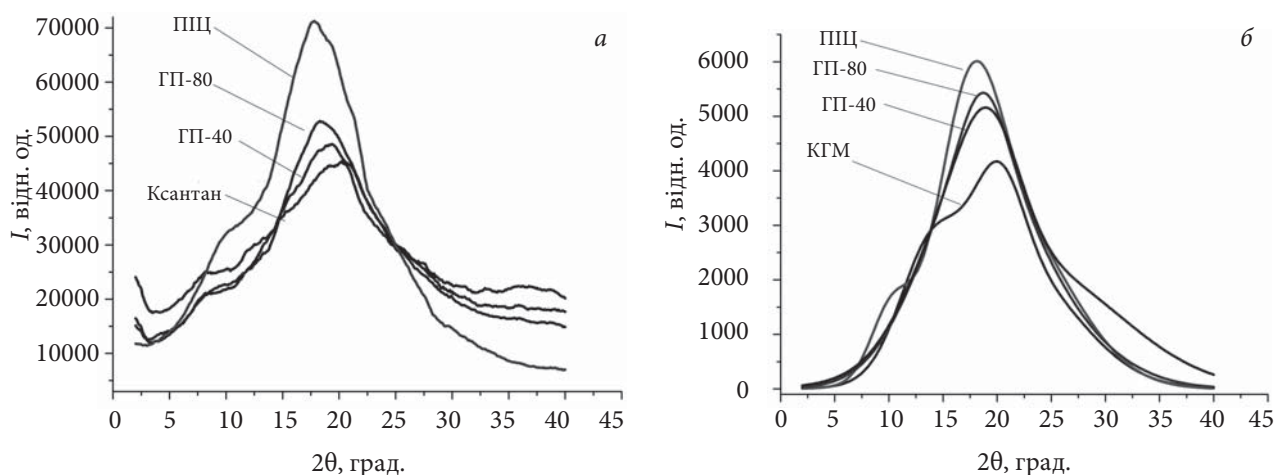


Рис. 3. Профілі ШКРРП полісахаридів, блокованого ПЩ і ГП складу: ГП – ксантан (а); ГП – КГМ (б)

Таблиця 2. Вплив низькомолекулярної сполуки на обертальну дифузію пмз у зшитих глікополімерах на основі КГМ і блокованого толуїлендіізоціанату

Система	Ступінь заміщення ОН-груп	Без пластифікатора		З пластифікатором	
		$\tau \times 10^{-10}$, с	$2A'_{zz}$, мТл	$\tau \times 10^{-10}$, с	$2A'_{zz}$, мТл
ГП-КГМ	40	33	7,5	22	6,3
ГП-КГМ	80	-	7,4	17	6,1

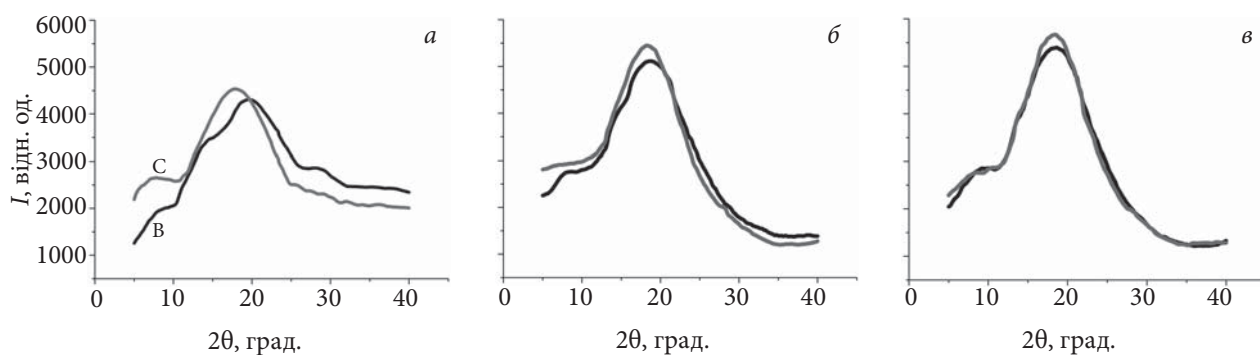


Рис. 4. Профілі ШКРРП глікополімерів на основі ксантану (а) і блокованого ε-капролактамом ПЦ; ГП-ксантан 40 (б), ГП-ксантан-80 (в)

спектра пмз при введенні пропан-1,3-діолу у ГП наведено на рис. 2. Відповідні зміни параметрів спектра ЕПР пмз залежно від складу ГП подано у табл. 2.

Зменшення ширини спектра (параметр $2A'_{zz}$) і звуження його компонент, а також істотне покращення ізотропності спектра (рис. 2, крива 2) при введенні низькомолекулярної сполуки вказує як на накладання сигналів пмз з різною рухливістю у спектрі ТЕМПО за нормальних умов, так і на зростання рухливості макроланцюгів ГП за наявності низькомолекулярної гідроксилормісної сполуки як пластифікатора у таких полімерних системах.

Враховуючи отримані дані, представляло інтерес дослідити чи впливає такий низькомолекулярний гідроксилормісний пластифікатор, яким є волога, на особливості структурування зшитих глікополімерів.

З використанням рентгенодифракційного методу порівнювали вплив будови полісахаридів на характер ближнього впорядкування ГП на їх основі для вихідних зразків. На рис. 3 наведено профілі ШКРРП зразків блокованого

ридів на характер ближнього впорядкування ГП на їх основі для вихідних зразків. На рис. 3 наведено профілі ШКРРП зразків блокованого

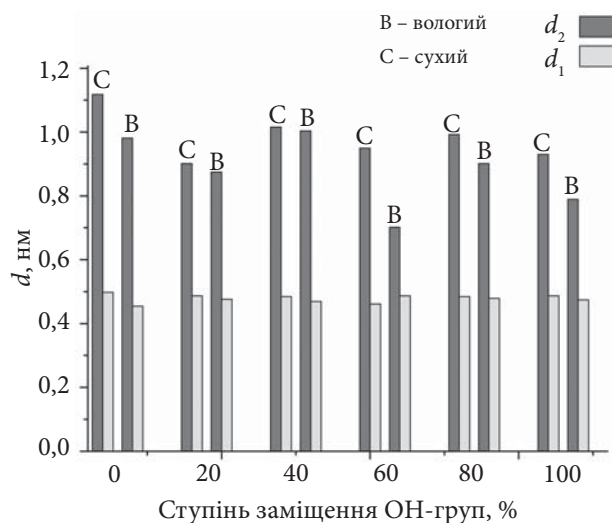


Рис. 5. Зміни значень брегівського періоду за наявності вологи залежно від складу глікополімеру

Таблиця 3. Структурні параметри глікополімерів, визначені з профілів ШКРРП (рис. 4)

Система	Ступінь*** заміщення ОН- груп, %	$2\theta_{1m}$, град.	d_1 , нм	$2\theta_{2m}$, град.	d_2 , нм
Ксантан (С)*	0	17,8	0,50	7,9	1,12
ГП (С)	40	18,5	0,48	8,7	1,02
ГП (С)	80	18,3	0,48	8,9	0,99
Ксантан (В)**	0	19,2	0,46	9,1	0,98
ГП (В)	40	18,8	0,47	8,8	1,00
ГП (В)	80	18,6	0,47	10,8	0,81

* С – відповідає висушеному зразку; ** В – відповідає вологим зразкам; *** розрахунковий

ПШ, полісахаридів і відповідних ГП різного складу (розрахунковий ступінь заміщення гідроксильних груп полісахариду 40, і 80 %), витриманих за нормальних умов.

Аналіз наведених на рис. 3 профілів інтенсивності ШКРРП глікополімерів вказує на те, що як вихідні полісахариди, так і зшиті системи аморфні й характеризуються ближнім порядком у просторовому розміщенні фрагментів макроланцюгів аналогічно результатам [2]. Про це свідчить існування на дифрактограмах усіх досліджуваних систем двох дифракційних максимумів дифузного типу поблизу кута 20° (періодичність 0,44 нм) і за менших кутів. Для ГП на основі ксантану кутове положення максимуму на лівому схилі основного аморфного максимуму становить $8,5^\circ$ (періодичність 1,04 нм). Для ГП на основі КГМ кутове положення вторинного максимуму та періодичність становлять $14,0^\circ$ і 0,64 нм відповідно. Профіль розсіювання такого виду вказує на аморфний характер такої системи: основний максимум за 20° можна пов'язати з середніми відстанями між атомами й атомними групами полісахариду, а максимум за менших кутів – із середніми відстанями між молекулярними ланцюгами. Характер ближнього впорядкування ПШ подібний кутовим положенням відповідних максимумів 18° (періодичність 0,49 нм) і $10,5^\circ$ (періодичність 0,77 нм). Утворення зшитої системи на основі ксантану супроводжується зміщенням кутового положення основного дифракційного максимуму від 20 до 19 і $18,5^\circ$ при збільшенні частки ПШ у реакційній суміші, яка відповідає розрахунковому заміщенню 40 і 80 % гідроксильних груп полісахариду відповідно. Одночасно положення максимуму, який відповідає впорядкованості полімерних ланцюгів у поперечному напрямку, практично не змінюється.

Як видно з рис. 3б, профіль інтенсивності ШКРРП для КГМ має характер, аналогічний ксантану, що вказує на подібність загальних рис ближньої впорядкованості полісахаридів. Утворення зшитої системи на основі КГМ також супроводжується зміщенням кутового положення основного дифракційного максимуму від 20 до 19 і $18,5^\circ$ при збільшенні частки ПШ у реакційній суміші. Однак, на відміну від ксантану, зшивання КГМ супроводжується зникненням максимуму за $14,0^\circ$.

Досліджували вплив вологи на характер ближнього впорядкування для зразків ГП на основі ксантану та блокованого ϵ -капролактамом ПШ.

Характерні зміни профілів ШКРРП ксантану і ГП для зразків, витриманих в атмосфері насиченої водяної пари та висушених, видно з рис. 4. Визначені з цих кривих кутові положення максимумів та відповідні їм значення Бреґівського періоду подані в табл. 3.

На рис. 5 подана діаграма, яка ілюструє зміни параметрів ближнього впорядкування для ГП різного складу за наявності вологи.

Згідно з рентгенодифраційними даними, волога впливає на характер ближнього впорядкування у просторовому розміщенні фрагментів макроланцюгів як немодифікованого, так і зшитого ксантану. Для всіх зшитих зразків і для немодифікованого полісахариду наявність вологи супроводжується зменшенням величини Бреґівського періоду, який відповідає середнім поперечним відстаням між молекулярними ланцюгами. Ступінь такого зменшення залежить від ступеня заміщення гідроксильних груп полісахариду. Зміна положення основного дифракційного максимуму та відповідного періоду ближнього впорядкування (за винятком зразка з приблизно однаковим вмістом полісахариду і модифікатора у реакційній суміші) подібна, але виражена слабше. Загальною тенденцією також є зменшення інтенсивності дифракційних максимумів зволжених зразків, яке найбільш помітно для незшитого полісахариду.

Висновки

Отже, дослідження впливу на динамічні характеристики і структурування глікополімерів на основі зшитих водорозчинних полісахаридів низькомолекулярної гідроксилормісної рідини дають можливість зробити висновок щодо її пластифікуючого впливу на таку полімерну систему.

Вплив будови полісахариду на розглянуті характеристики глікополімерів представляє інтерес і потребує окремого дослідження.

Подяка

У процесі виконання дослідження, підготовки зразків і обговорення методики введення

у них пластифікатора брали участь Гомза Ю., Губіна А., Січкара О.

REFERENCES

1. Kozak N.V., Nizelskii Yu.M., Nesterenko H.M. Modification of polymer compositions using blocked isocyanates, *Issues Chem.Chem.Techn.*, 2002, no. 3:196–198.
2. Kozak N., Hubina A. Polyglucanurethanes: cross-linked polyurethanes based on microbial exopolysaccharide xanthan, Chapter 19. In book: *Polyurethane.*, Zafar F., Sharmin E. (Ed), Croatia: InTech, 2012: 431–447. <http://dx.doi.org/10.5772/48007>.
3. Didenko K.S., Kozak N.V., Klepko V.V. Cross-linked polysaccharide konjac glucomannan: synthesis, characterization and phenol adsorption *Polym. J.(Ukr)* 2018, **40**: 184–189. <https://doi.org/10.15407/polymerj.40.03.184>.
4. Kozak N.V., Didenko K.S., Klepko V.V. Preparation and characterization of phenol sorbents based on konjac glucomannan and water-soluble blocked isocyanates, *Chemistry and Chemical Technology*. 2017, **11**: 70–76. <https://doi.org/10.23939/chcht11.03.270>.
5. Kozak N., Hubina A. Biodegradation of polysaccharide xanthan-based polyurethane networks. *Current trends in polym. sci.*, 2012, **16**: 23–27.
6. Kozak N.V., Hubina A.V., Klepko V.V., Vasilkevich O.A., Slisenko V.I. Interaction of crosslinked polyglucanurethanes with aqueous solutions of transition metal salts, “Physics and Chemistry of Polymers” (Rus) *Mezhdusovskii sbornik*, 2010, Issue 16: 204–209.
7. Didenko K.S., Kozak N.V., Bortnitskyi V.S., Komliakova O.M., Klepko V.V., Rukhailo M.V. The influence of structure and functionality of ϵ - caprolactam blocked isocyanates on their thermal properties (in Ukrainian), *Ukr.Chem.J.* 2016, **82**:110–116.
8. Kozak N.V., Didenko K.S., Davidenko V.V., Klepko V.V. Non-isothermal kinetics of ϵ -caprolactam blocked polyisocyanate thermal dissociation, *Polym.J.(Ukr.)*, 2016, **38**: 297–301. <https://doi.org/10.15407/polymerj.38.04.297>.
9. Hubina A.V., Kozak N.V., Gomza Yu.P., Lobko E.V. Influence of exopolysaccharide hydroxyl group content of exopolysaccharide on polyglucanurethane molecular dynamic and shor trange ordering (in Russian), *Ukr.Chem.J.*, 2012, **77**:55–60.
10. N. V. Kozak, K. Didenko, H. Nesterenko, V. Klepko The influence of copper ion on thermooxidative destruction characteristics of polyglucanurethane based on xanthan and caprolactame blocked polyisocyanate *Polym. J. (Ukr.)*, 2015, **37**: 151–156. <https://doi.org/10.15407/polymerj.37.02.151>.
11. Kozak N.V., Kosyanchuk L.F., Nizel's'kyy Yu.M., Lipatov Yu.S., Nesterenko H.M., Nasvit Ya.O. A method for the preparation of blocked isocyanate product. Ukrainian Patent 61307, November 15, 2005.
12. Kozak N.V., Didenko K. S. Blocked isocyanates as saccharide sorbents cross-linker Ukrainian Patent 80118, May 13, 2013.
13. Kozak N.V., Hubina A.V., Dmitrieva T.V., Bortnitskii V. I. Komlyakova O.N. Doslidzhennya metodom mas-spektrometriyi zv'yazuvannya blokovanoho poliizotsianatu z polisakharydom ksantanom u polihlyukanuretanakh na yikh osnovi. *Polym. J. (Ukr.)*, 2012, **34**: 256–260.
14. Kozak N.V., Didenko K.S., Klepko V.V., Dmytrieva N.V., Bortnytskii V.I. The intraction of the blocked polyisocyanate with konjac glucomanan (in Ukrainian), *Ukr.Chem.J.*, 2014, **80**: 119–123.
15. Hubina A.V., Kozak N.V., Dmitrieva T.V., Bortnitsky V.I., Dudarenko H.V. Transformations of caprolactam in the presence of microbial polysaccharide xanthan (in Russian) *Polym. J. (Ukr)*, 2013, **35**: 278–281.
16. Lipatov Yu.S., Shilov V.V., Gomza Yu.P., Kruglyak N.E. X-ray methods for polymer systems studying. K.: Naukova dumka, 1982.
17. Kozak N.V. The method of nitroxyl probes for the study of molecular dynamics and heterogeneous structure of metal-containing polymers, *Polym. J.(Ukr)* 2009, **31**: 207–213.
18. Kozak N.V., Shantalii T.A., Dragan K.C. The dynamics of the nitroxyl probe and the structural features of polyimide-containing nanocomposites. *Polymer J (Ukr.)*, 2011, **33**: 32–37.
19. Kozak N., Lobko Eu. Bottom-up Nanostructured Segmented Polyurethanes with Immobilized in situ Transition and Rear-Earth Metal Coordination Compounds. *Polymer Topology - Structure and Properties Relationship*, Chapter 4. In book: *Polyurethane.*, Zafar F., Sharmin E. (Ed), Croatia: InTech, 2012: 51–78. <http://dx.doi.org/10.5772/48002>.
20. Alekseeva T., Kozak N., Shtompel V. Structure and optical properties of the photosensitive hybrid Ti-contained polymer materials for photonics, *Optical materials*, 2019, **98**: Article 109493. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109493>.

Received 07.05.2020

Н.В. Козак,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина
E-mail: kozaksmalt@ukr.net

К.С. Діденко,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина
С.Д. Несін,

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

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ХАРАКТЕР БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ СШИТЫХ ГЛИКОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Проанализировано влияние двух низкомолекулярных гидроксилсодержащих соединений на подвижность макроцепей и структурирование сшитых гликополимеров на основе водорастворимых полисахаридов ксантана, конжак глюкоманнана и изоцианатов, блокированных ϵ -капролактамом с помощью методов радиоспектроскопии и рентгеновской дифракции. По данным нитроксильного парамагнитного зонда продемонстрировано увеличение молекулярной подвижности сшитых гликополимеров на основе конжак глюкоманнана после введения пропан-1,3-диола. Для исходных полисахаридов и соответствующих гликополимеров различного состава проведено сравнение характера ближнего упорядочения в зависимости от структуры полисахарида, а также показаны изменения ближнего упорядочения гликополимеров на основе ксантана в присутствии пластификатора.

Ключевые слова: водорастворимые полисахариды, блокированные изоцианаты, пластификатор, нитроксильный парамагнитный зонд, рентгенодифракционный метод.

N.V. Kozak,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
E-mail: kozaksmalt@ukr.net

K.S. Didenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
S.D. Nesin,

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

THE INFLUENCE OF PLASTICIZER ON DYNAMIC CHARACTERISTICS AND SHORT-RANGE ORDERING OF CROSSLINKED GLYCOPOLYMERS BASED ON WATER-SOLUBLE POLYSACCHARIDES

One of the important tasks of polymer science is synthesis of polymer materials based on renewable biocompatible sources, capable to biodestruction using simple environment friendly technology. The modification of water-soluble polysaccharides (such as xanthan and konjac glucomannan) by latent isocyanates allows obtaining polymer system (glycopolymers) which have ability to remove the organic pollution from contaminated water. Using cross-linked glycopolymers as adsorbents for water purification makes it interesting to investigate the effect of low molecular weight plasticizer on the peculiarities of structuring and dynamic characteristics of the system.

Using radiospectroscopy and X-ray diffraction data the influence has been analyzed of two low molecular hydroxyl-containing compounds on macro chains mobility and structuring of cross-linked glycopolymers based on water-soluble polysaccharides xanthan, konjac glucomannan and ϵ -caprolactam blocked -isocyanates. According to nitroxyl paramagnetic probe data it has been demonstrated the increase of molecular mobility of cross-linked glycopolymers based on konjac glucomannan after introduction of propane-1,3-diol. The short range ordering is compared of both initial polysaccharide and corresponding glycopolymers of various composition depending on polysaccharide structure. In addition the changes of glycopolymers short range ordering was shown in the presence of plasticizer.

Keywords: water-soluble polysaccharide, blocked isocyanate, plasticizer, nitroxyl paramagnetic probe, X-ray diffraction method.