



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.03.205>

УДК 541.64 : 504.062 : 543.429.22 : 539.264

**Н.В. КОЗАК,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0001-6200-4048

**С.Д. НЕСІН,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0003-2162-3533

**Г.М. НЕСТЕРЕНКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0003-0070-6241

## **ВПЛИВ ВОЛОГИ НА ХАРАКТЕР БЛИЖНЬОГО ВПОРЯДКУВАННЯ ЗШИТИХ ГЛІКОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ РОСЛИННОГО ПОЛІСАХАРИДУ КОНЖАК ГЛЮКОМАННАНУ**

*За даними рентгенівської дифракції досліджено характер ближнього впорядкування рослинного полісахариду конжак глюкоманнану (КГМ) і глікополімерів різного складу на його основі та ізоціанатів, блокованих  $\epsilon$ -капролактаном при взаємодії з насиченою водяною парою. Методом термогравіметрії проаналізовано вплив вологи на здатність полісахариду та глікополімерів утримувати сорбовану вологу у зволжених і висушених системах. Показано зменшення значень Бреґґівського періоду, який відповідає середнім відстаням між атомами та атомними групами для глікополімерів, витриманих за нормальних умов у насиченій водяній парі. Виявлено, що при зволоженні зшитих глікополімерів на дифрактограмах спостерігали прояв вторинного максимуму, який відповідає впорядкованості ланцюгів полісахариду у поперечному напрямку. Цей вторинний максимум проявлявся на дифрактограмах незшитого КГМ, але був відсутній на початкових дифрактограмах зшитих зразків. На дифрактограмах висушених зразків глікополімерів цей вторинний максимум знову не проявляється. Проаналізовано вплив процесів зволоження–висушування на структурування та вміст вологи у полісахариді і глікополімерах на його основі. Рентгенодифракційні результати корелюють з даними термогравіметрії щодо змін здатності КГМ і глікополімерів утримувати вологу у зволжених і висушених системах. Використання нітроксильного парамагнітного зонда показало, що збільшення молекулярної рухливості глікополімерів на основі КГМ під впливом низькомолекулярного пластифікатора не залежить від будови ізоціанату. Цей ефект дає змогу пов'язати незворотний вплив набухання і подальшого висушування на характеристики розглянутих систем з досягненням макроланцюгами полімеру більш рівноважних конформацій внаслідок зростаючої молекулярної рухливості за наявності вологи.*

**Ключові слова:** полісахарид, блокований ізоціанат, волога, рентгенодифракційний метод, термогравіметрія, парамагнітний зонд.

### **Вступ**

Модифікування біополімерів низькомолекулярними латентними сполуками – актуальний напрям полімерної науки. Зшивання полісахаридів

блокованими ізоціанатами шляхом взаємодії гідроксильних груп полісахариду з ізоціанатними групами, які вивільняються за підвищеної температури, дає змогу створювати нові полімерні матеріали, здатні до біодеструкції, за

Цитування: Козак Н.В., Несін С.Д., Нестеренко Г.М. Вплив вологи на характер ближнього впорядкування зшитих глікополімерів на основі рослинного полісахариду конжак глюкоманнану. *Полімерний журнал*. 2022. 44, № 3. С. 205—213. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.03.205>

спрощеною екологічно безпечною технологією, з використанням відновлюваної біосумісної сировини.

Зокрема, отримані таким шляхом біфільні глікополімери (ГП) згідно з [1] здатні до біодеструкції під впливом природних і агресивних мікробних асоціацій, характеризуються ефективними вилученням іонів важких металів та/або фенольних сполук із водних розчинів [1–4]. Вплив частки зшивача у реакції суміші та сорбованих іонів металу на термічні характеристики таких ГП досліджено у [5, 6]. Особливості процесу термічної дисоціації блокованих ді- та поліізоціанатів досліджено у [7, 8]. Результати вивчення характеру ближнього впорядкування та динамічних характеристик макроланцюгів таких ГП, залежно від складу реакційної суміші, наведено у [9]. Оpubліковано дослідження впливу вологи на структурування систем на основі целюлози бавовни [10] і глікополімерів на основі ксантану [11] з використанням методів рентгенівської дифракції. В літературі не визначеним залишаються вивчення впливу будови полісахариду на характер ближнього впорядкування ГП, а також збереження початкового характеру ближнього впорядкування подібних зволжених систем після їх висушування.

В цій роботі для порівняння особливостей структурування ГП на основі різних водорозчинних полісахаридів під впливом вологи та вивчення впливу будови полісахариду на такі зміни було проведено дослідження ближнього впорядкування ГК різного складу на основі лінійного рослинного полісахариду конжак глюкоманнану (КГМ), зшитого з використанням поліізоціанату (ПІЦ), блокованого капролактамом, а також вихідного полісахариду у вигляді нативного порошку та плівки, отриманої з гідрогелю КГМ.

## Матеріали та методи

Рослинний полісахарид конжак глюкоманнан (КГМ) (Chengdu Root Industry Co., Китай) та  $\epsilon$ -капролактаму (Реахім, Україна) використовували без додаткового очищення.

Блоковані  $\epsilon$ -капролактамом ПІЦ з температурою термічної дисоціації 125 °С та дифенілметан діізоціанат з температурою термічної дисоціації 125 і 130 °С відповідно синтезували згідно з [12–14].

Зшиті глікополімери різного складу з розрахунковим ступенем заміщення гідроксильних груп полісахариду 40 і 80 % (ГП-40 і ГП-80 відповідно) отримували взаємодією гідроксильних груп КГМ з ізоціанатними групами, які вивільняються внаслідок деблокування NCO-груп латентних ізоціанатів. Детальний опис проведення синтезу та контролю перебігу реакції наведено у [2–4, 13, 15]. За умов проведення реакції у системі відбуваються два паралельні процеси – термічна дисоціація ПІЦ із вивільненням реакційноздатної ізоціанатної групи та її взаємодія з первинними та/або вторинними гідроксильними групами полісахариду.

Для приготування плівки вихідного полісахариду готували розчин КГМ шляхом введення відповідної наважки полімеру у 10 мл дистильованої води з використанням магнітної мішалки при нагріванні до температури 50–60 °С при інтенсивному перемішуванні протягом 20 хв. до повного розчинення полісахариду. Розчин охолоджували, виливали у скляну форму і витримували за нормальних умов протягом 1–2 год. Після цього гідрогель, що утворився у формах, висушували за температури 80–90 °С до досягнення сталої ваги. Висушені зразки мали вигляд прозорих плівок товщиною від 0,1 до 0,5 мм.

Особливості ближнього впорядкування зшитих ГП аналізували рентгенодифракційним методом. 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 із 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 4 год. в атмосфері насиченої водяної пари за температури 20 °С, і дифрактограми тих же систем після висушування за температури 90 °С протягом 2 год. Параметри ближнього впорядкування у розташуванні фрагментів макроланцюгів визначали з профілів розсіювання за рівнянням Бреґґа:  $d = \lambda / 2 \sin \theta_m$ .

Характер термоокиснювальної деструкції зразків КГМ і ГП досліджували методом термогравіметрії. Термогравіметричний аналіз проводили з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey, оснащеного системою аналого-цифрового перетворення даних (InSoftus), в інтервалі температур від 20 до 700 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість зростання температури становила 10 град/хв., маса зразків – 50 мг.

Для оцінювання впливу низькомолекулярної рідини на молекулярну рухливість зшитих ГП методом ЕПР використовували як парамагнітний зонд (пмз) стабільний нітросильний радикал 2,2,6,6-тетраметилпєридин-1-оксил (ТЕМПО). Пмз у порошкоподібні зразки вводили дифузєю 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. Спектри реєстрували з використанням системи аналого-цифрового перетворення даних (InSoftus). Калібрувальними зразками були дифенілпєкрилгїдразил (ДФПГ) з  $g=2,0036$  й іони двовалентного мангану у матриці MgO з  $g=2,0015$ .

### Обговорення результатів дослідження

На рис. 1 наведено профілі ШКРРП зразків блокованого ПЦ, КГМ і відповідних ГП різного складу, витриманих за нормальних умов.

Аналіз наведених на рисунку 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 у [9, 11]. Про це свідчить існування на дифрактограмах у всіх досліджуваних систем двох дифракційних максимумів дифузного типу поблизу 20° (періодичність 0,44 нм) і за 14° (періодичність 0,64 нм). Профіль розсіювання такого виду вказує на аморфний характер цієї системи: основний максимум за 20° можна пов'язати з середніми відстанями між атомами та атомними групами полісахариду, а максимум за менших кутів – із середніми відстанями між

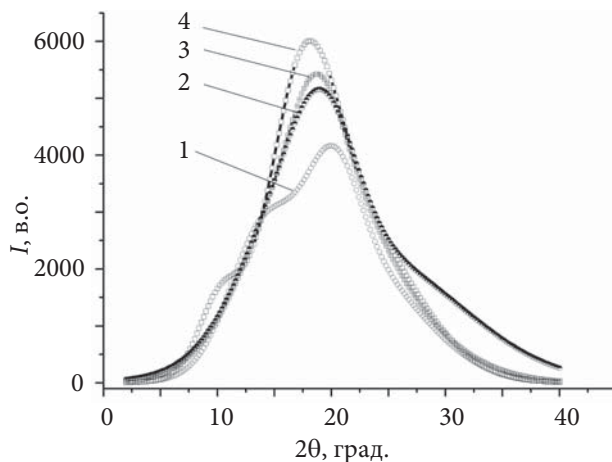


Рис. 1. Профілі ШКРРП КГМ, блокованого ПЦ і ГП-КЛ різного складу: КГМ (1); ГП-40(2); ГП-80(3); ПЦ (4)

молекулярними ланцюгами. Характер ближнього впорядкування ПЦ подібний кутовим положенням відповідних максимумів 18° (періодичність 0,49 нм) і 10,5° (періодичність 0,77 нм).

Утворення зшитої системи на основі КГМ супроводжується зміщенням кутового положення основного дифракційного максимуму від 20 до 19 і 18,5° при збільшенні частки ПЦ у реакційній суміші, яка відповідає розрахунковому заміщенню 40 і 80 % гідроксильних груп полісахариду відповідно. Тобто утворення містків між макроланцюгами полісахариду в процесі його зшивання супроводжується зростанням середніх відстаней між атомами й атомними групами полісахариду симбатно зі збільшенням частки зшивача (ПЦ).

Профіль інтенсивності ШКРРП для КГМ має характер, аналогічний наведеному [11] для ксантану, що вказує на подібність загальних рис ближньої впорядкованості полісахаридів. Однак, на відміну від ксантану, зшивання КГМ супроводжується зникненням максимуму за 14,0° і проявом максимуму у вигляді плеча за 10,3°.

Рис. 2. ілюструє характерні зміни у профілях ШКРРП ГП для початкових зразків, витриманих в атмосфері насиченої водяної пари та висушених зразків. На рис. 3 подані профілі ШКРРП для початкових, зволожених і висушених зразків КГМ, а також для плівки, отриманої з гідрогелю КГМ. У табл. 1 подані визначені з цих кривих кутові положення максимумів і відповідні їм значення Бреггівського періоду,

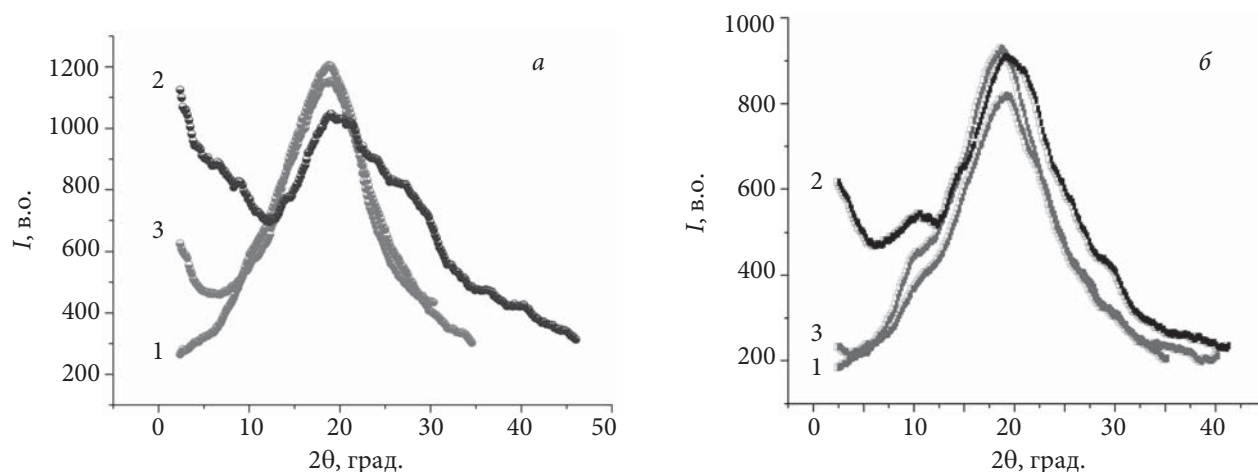


Рис. 2. Профілі ШКРРП зразків ГП: початкового (1); зволоженого (2); висушеного (3). ГП-40 (а); ГП-80 (б)

які характеризують впорядкованості полімерних ланцюгів у поперечному напрямку, та середні відстані між атомними групами.

Згідно з рентгенодифракційними даними, волога впливає на характер ближнього впорядкування у просторовому розміщенні фрагментів макроланцюгів як не модифікованого, так і зшитого КГМ. Для всіх зшитих зразків наявність вологи супроводжується зменшенням величини періоду Брегга, який відповідає середнім відстаням між атомними групами. Ступінь такого зменшення корелює зі ступенем заміщення гідроксильних груп полісахариду. Аналогічна тенденція спостерігається для вторинного максимуму на профілі ШКРРП КГМ

і відповідного йому значення періоду Брегга. Отримані результати корелюють із результатами дослідження впливу вологи на структурування полісахаридних систем, описаних у [10, 11]. Особливістю впливу вологи на структурування систем ГП на основі КГМ є прояв впорядкованості полісахаридних ланцюгів при зволоженні. Хоча для початкових і висушених зразків ГП прояв відповідних вторинних максимумів не спостерігається.

При зволоженні зшитих ГП-40 і ГП-80 на профілях ШКРРП спостерігається прояв вторинного максимуму поблизу 14°, який був відсутній на дифрактограмах початкових зразків, але проявлявся на дифрактограмах незшитого

Таблиця 1. Структурні параметри КГМ і ГП, визначені з профілів ШКРРП

Система	Ступінь <sup>а</sup> заміщення, %	$2\theta_{1m}$ , град.	$d_1$ , нм	$2\theta_{2m}$ , град.	$d_2$ , нм
ПЦ	-	18,0	0,49	10,5	0,77
КГМ <sup>а</sup>	0	20,0	0,44	14,0	0,63
КГМ (В) <sup>б</sup>	0	20,5	0,43	14,6	0,61
КГМ (С) <sup>в</sup>	0	19,0	0,47	13,0	0,68
КГМ - плівка	0	19,0	0,47	12,0	0,74
ГП-40 <sup>а</sup>	40	19,0	0,47	10,3	0,86
ГП -40 (В)	40	19,9	0,45	13,9	0,63
ГП-40 (С)	40	18,7	0,47	10,3	0,86
ГП-80 <sup>а</sup>	80	18,5	0,48	-	-
ГП -80 (В)	80	19,9	0,45	14 (10,7)	0,63(0,83)
ГП-80 (С)	80	18,5	0,48	10,3	0,86

а – початкові зразки; б(В) – відповідає вологим зразкам; в(С) – відповідає висушеним зразкам; д – розрахований.



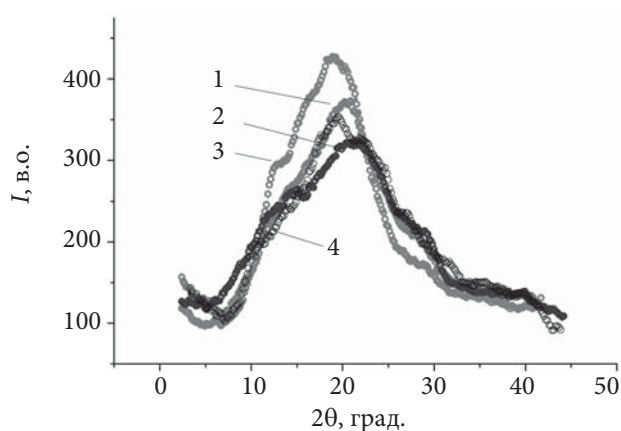


Рис. 3. Профілі ШКРРП зразків КГМ: початкового (1); зволоженого (2); висушеного (3); плівка (4)

КГМ і відповідає впорядкованості ланцюгів полісахариду у поперечному напрямку. Цей вторинний максимум на профілях ШКРРП висушених зразків ГП зникає знову.

Характерний для ПЦ вторинний максимум поблизу  $10^\circ$  проявляється на профілях ШКРРП ГП-80 як для початкового, так і для зволоженого та висушеного зразків. У табл. 1 відповідні йому значення  $2\theta$  та  $d_2$  для зволоженого зразка ГП-80 наведено у дужках.

Параметри ближньої впорядкованості КГМ і ГП різного складу після висушування відрізняються від аналогічних параметрів початкових зразків. Спостерігається зростання

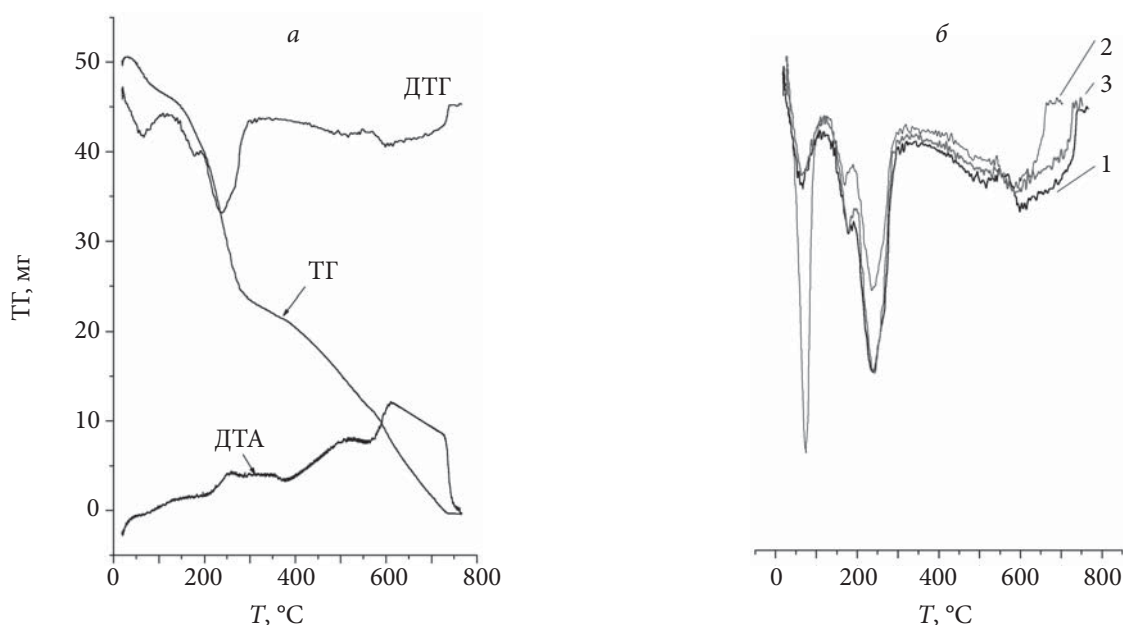


Рис. 4. Типові криві ТГА для початкового зразка ГП-40 (а) і криві ДТГ (б), зняті для початкового (1), зволоженого (2) і висушеного ГП-40 (3)

Таблиця 2. Вміст вологи та температурні характеристики КГМ і ГП за даними ТГА

Система	Інтервал температур І стадії, ( $T_{\text{поч}} - T_{\text{кінц}}$ ) °С	$\Delta t$ першої стадії, %	$T_{\text{max}}$ , °С	$\Delta t^*$ , %	Тепловий ефект	Коксовий залишок, %	$T^*$ , °С
КГМ <sup>а</sup>	30–150	14,0	70	4,8	Ендо	3,2	625
ГП-40 <sup>а</sup>	30–120	9,0	65	3,0	Ендо	1,0	736
ГП-80 <sup>а</sup>	30–100	4,4/4,8	60	2,0	Ендо	2,5	697
КГМ (В) <sup>б</sup>	30–155	40,0	80	24,0	Ендо	7,0	600
ГП -40 (В) <sup>б</sup>	30–125	26,2	75	16,0	Ендо	7,4	665
ГП -80 (В) <sup>б</sup>	30–110	20,0	70	11,6	Ендо	8,6	690
КГМ (С) <sup>в</sup>	30–160	9,6	70	5,6	Ендо	1,8	630
ГП-40 (С) <sup>в</sup>	30–120	7,6	65	2,4	Ендо	1,6	730
ГП-80 (С) <sup>в</sup>	30–110	5,0/4,9	60	1,0	Ендо	2,8	720

а – початковий зразок; б – зволожений зразок; в – висушений зразок; г – за  $T_{\text{max}}$ ; д – температура визначення коксового залишку.

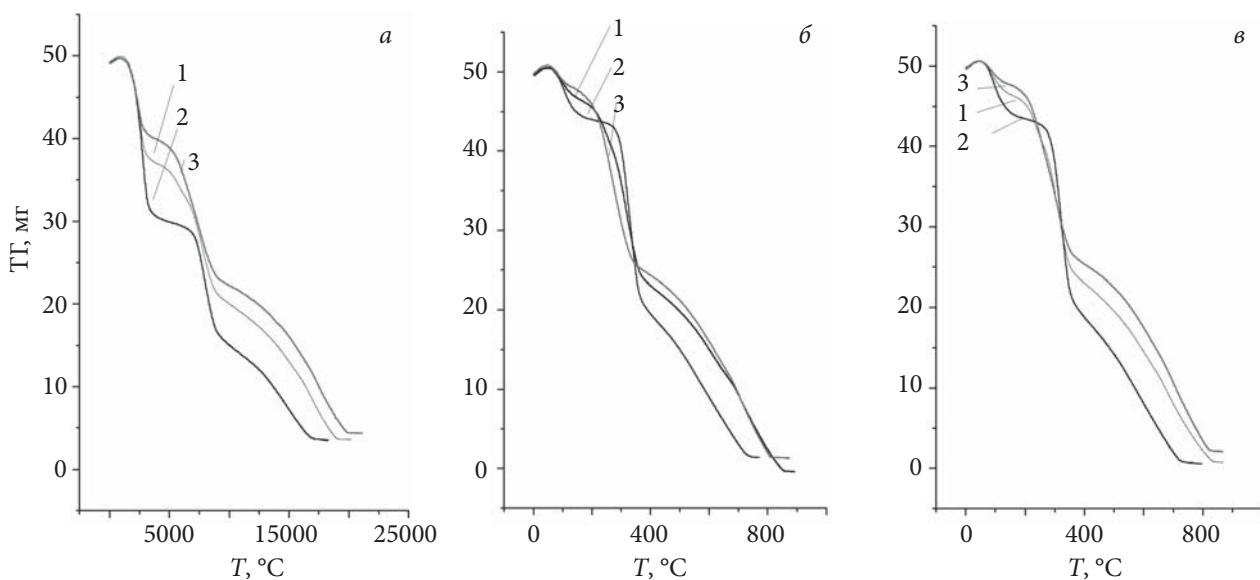


Рис. 5. Вплив ступеня заміщення ОН-груп КГМ на характер втрати ваги (криві ТГ) і вміст води у початкових (1), зволожених (2) та висушених зразках (3). КГМ (а); ГП-40 (б); ГП-80 (в)

Бреггівського періоду, який відповідає середній відстані між атомами і атомними групами, при цьому положення вторинних максимумів залишаються практично незмінними.

*Вплив води на характер термоокиснювальної деструкції глікополімерів*

Згідно з наведеними в роботі [10] даними, для систем на основі целюлози бавовни зміни значення Бреггівського періоду, який відповідає середнім поперечним відстаням між молекулярними ланцюгами, мають екстремальний характер. На початкових етапах сорбції парів води спо-

стерігали зменшення цих параметрів, яке при подальшому зволоженні системи змінювалось у зворотному напрямку. В цій роботі подібного критичного ступеня зволоженості при сорбції водяної пари досягти не вдалось. Питання реалізації подібного стану залежить від будови полісахариду та потребує додаткового дослідження.

Для визначення вмісту води у вихідних, зволожених і висушених зразках використано метод термогравиметрії. На рис. 4 наведені типові криві ТГА для ГП і криві ДТГ, зняті для ГП-40 за різного вмісту води.

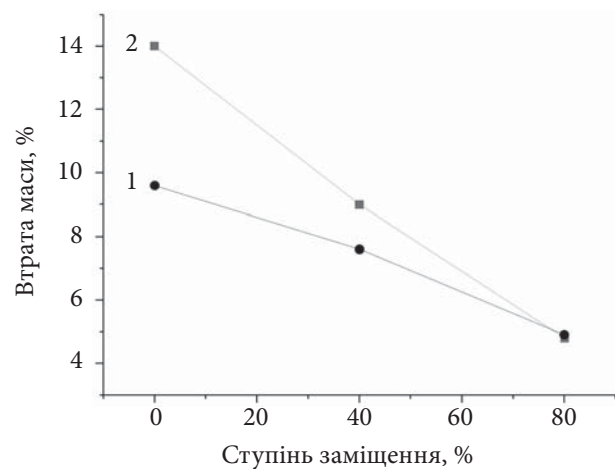


Рис. 6. Зміна частки утримуваної води залежно від ступеня заміщення гідроксильних груп КГМ початкових (1) і після висушування попередньо зволожених зразків (2)

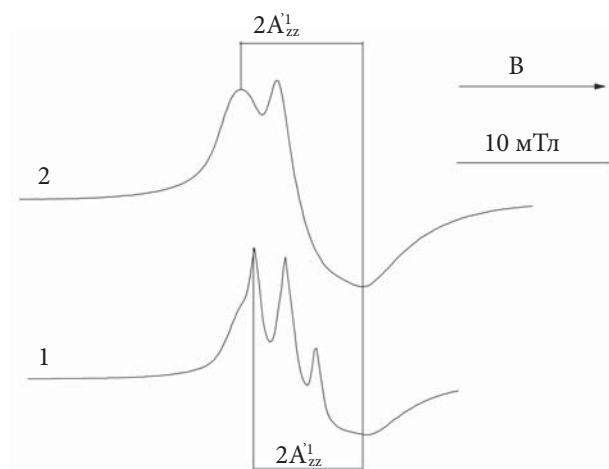


Рис. 7. Спектри ЕПР нітросильного зонда у ГП із розрахованим ступенем заміщення ОН-груп 40 % після введення пропан-1,3-діолу (1) і за його відсутності (2)

З даних ТГА (табл. 2) видно, що температурний інтервал першої стадії втрати ваги, яку пов'язують з видаленням вологи, для початкових зразків звужується зі зростанням вмісту ПШЦ у реакційній суміші, що може бути наслідком зростання середніх відстаней між атомами та/або групами атомів, на яке вказують дані ШКРРП.

У зволжених зразків вона розширюється на 5–10 °С як для КГМ, так і для ГП-40 та ГП-80. Вміст утримуваної зразками вологи після її сорбції з насиченої пари за н.у. також залежить від ступеня заміщення гідроксильних груп КГМ і становить 40 % для КГМ, 26,2 % для ГП-40 і 20 % для ГП-80 (табл. 2, рис. 5).

Слід зауважити, що після висушування температурний інтервал першої стадії не повертається до попередніх значень КГМ і ГП-80. Сумарне значення втрати ваги на першій стадії зменшується для всіх висушених зразків на величину від 4 до 1 % симбатно зі зростанням частки заміщених ОН-груп полісахариду (табл. 2, рис. 6).

Отримані результати вказують на незворотний вплив набухання і подальшого висушування не тільки на ближній порядок КГМ і ГП на його основі, а й на вміст утримуваної вологи, яка видалається при нагріванні полісахариду та зшитих ГП. Цей ефект можна пов'язати з досягненням макроланцюгами полімеру більш рівноважних конформацій внаслідок зростаючої рухливості макроланцюгів за наявності вологи.

Зростання молекулярної рухливості полімеру за наявності певної низькомолекулярної сполуки можна спостерігати з використанням нітроксильного пмз, введеного у ГП, оскільки його оберտальна дифузія істотно залежить від сегментальної рухливості макроланцюгів. Її оцінювали аналізуючи спектральний параметр  $2A_{zz}^{\lambda}$ , який характеризує ширину спектра нітроксилу і тим менший, чим більша рухливість зонда. Крім того, форма спектра дає змогу охарактеризувати як рухливість зонда, так і гетерогенність системи. На рис. 7 наведені спектри пмз, введеного у ГП на основі КГМ і блокованого  $\epsilon$ -капролактамом дифенілметандіізоціанату за наявності та за відсутності низькомолекулярної рідини.

Після введення низькомолекулярного пластифікатора відбувається помітне звуження

трикомпонентного спектра пмз і його компонент, а також істотне покращення симетрії спектра (рис. 7, крива 1) у порівнянні з його формою у вихідному зразку. Спектр пмз у початковому зразку має складну асиметричну форму, уширені компоненти, підвищену інтенсивність центральної компоненти (рис. 7, крива 2). За наявності пластифікатора величина параметра  $2A_{zz}^{\lambda}$  зменшується з 8,5 до 7,6 мТл, інтенсивність центральної компоненти практично зрівнюється з інтенсивністю низькопольової та високопольової компонент, спектр набуває вигляду, характерного для швидких рухів зонда у середовищі [17].

У роботі [11] продемонстровано зростання рухливості макроланцюгів під дією низькомолекулярного пластифікатора для ГП на основі КГМ, зшитого толуїлендіізоціанатом, блокованим  $\epsilon$ -капролактамом. Аналогічний результат можна спостерігати і для зразків КГМ, зшитого з використанням блокованого  $\epsilon$ -капролактамом дифенілметандіізоціанату (рис. 7). Тобто незалежно від будови використаного латентного модифікатора полісахариду відбувається зростання молекулярної рухливості ГП за наявності пластифікатора. Це дає змогу підтверджувати також зростання молекулярної рухливості за наявності низькомолекулярного пластифікатора для зразків КГМ, зшитого з використанням блокованого поліізоціанату.

## Висновки

При дослідженні впливу вологи на характер ближнього впорядкування глікополімерних систем різного складу на основі конжак глюкоманну показано зменшення значень Брегівського періоду, який відповідає середнім відстаням між атомами та атомними групами для глікополімерів, витриманих за нормальних умов у насиченій водяній парі. Отримані дані корелюють із результатами дослідження впливу вологи на характер структурування ксантану і ГП на його основі та для целюлози бавовни. При зволоженні зшитих ГП на основі КГМ спостерігається прояв вторинного максимуму поблизу  $14^{\circ}$ , який проявлявся на дифрактограмах незшитого КГМ, але був відсутній на початкових дифрактограмах зшитих зразків і який відповідає впорядкованості ланцюгів

полісахариду у поперечному напрямку. Цей вторинний максимум на профілях ШКРРП висушених зразків ГП знову не проявляється.

Результати ШКРРП корелюють з даними термогравіметрії щодо змін здатності КГМ і ГП утримувати вологу у зволжених і висушених системах. Виявлено незворотний вплив набування й подальшого висушування не тільки

на ближній порядок КГМ і ГП на його основі, а й на вміст і характеристики втрати утримуваної вологи, яка видалається при нагріванні полісахариду та зшитих ГП. Цей ефект можна пов'язати з досягненням макроланцюгами полімеру більш рівноважних конформацій внаслідок зростаючої рухливості макроланцюгів за наявності вологи.

## REFERENCES

1. Kozak N., Hubina A. Biodegradation of polysaccharide xanthan-based polyurethane networks. *Current trends in polym. sci.*, 2012, **16**: 23–27.
2. 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.
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.V., Didenko K., Nesterenko H., Klepko V. 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>.
6. 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>.
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  $\epsilon$ - 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  $\epsilon$ -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. Yakunin N.A., Zavadskii A.E. Structural changes in the amorphous phase of cotton cellulose upon its interaction with water vapor, *Polim.Sci.A*, 2004, **46**, 1023–1030.
11. Kozak N.V., Didenko K.S., Nesin S.D. The influence of plasticizer on dynamic characteristics and shor trange ordering of crosslinked glycopolymers based on water-soluble polysaccharides, *Polym.J.(Ukr.)*, 2020, **42**: 191–198. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.191>.
12. Pat UA № 61307 A method for the preparation of blocked isocyanate product. Kozak N.V., Kosyanchuk L.F., Nizel's'kyi Yu.M., Lipatov Yu.S., Nesterenko H.M., Nasvit Ya.O. Publ. 15.11. 2005.
13. Pat UA № 115033, The method of obtaining sorbents for phenol based on crosslinked water-soluble polysaccharides Didenko K. S., Kozak N.V. Publ. 27.03.2017.
14. Pat UA №80118, Blocked isocyanates as saccharide sorbents cross-linker Kozak N.V., Didenko K. S. Publ.13.05.2013.
15. Kozak N.V., Didenko K.S., Klepko V.V., Dmytrieva N.V., Bortnytskii V.I. The interaction of the blocked polyisocyanate with konjac glucomanan (in Ukrainian), *Ukr.Chem.J.*, 2014, **80**: 119–123.
16. Lipatov Yu.S., Shilov V.V., Gomza Yu.P., Kruglyak N.E. X-ray methods for polymer systems studying.- K.: Nauk 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.

Received 29.06.2022



*N.V. Kozak,*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

*S.D. Nesin,*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

*G.M. Nesterenko,*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

#### INFLUENCE OF MOISTURE ON THE SHORT-RANGE ORDERING OF CROSSLINKED GLYCOPOLYMERS BASED ON PLANT POLYSACCHARIDE KONJAC GLUCOMANNAN

Using X-ray diffraction data the short-range ordering was analyzed of the plant polysaccharide konjac glucomannan (KGM) and glycopolymers of different composition based on KGM and  $\epsilon$ -caprolactam blocked isocyanates in the presence of saturated water vapor both for moistened and dried systems. The decrease in the values of the Bragg's period corresponding to the average distances between atoms and atomic groups in saturated water vapor is shown for glycopolymers placed under normal conditions. It was found that when the crosslinked KGM based glycopolymers are moistened, a secondary maximum is observed on the diffractograms, which corresponds to the ordering of the polysaccharide chains in the transverse direction. This secondary maximum was observed on the diffractograms of uncrosslinked KGM, but was absent on the initial diffractograms of crosslinked samples. This secondary maximum does not appear again on the diffractograms of dried glycopolymer samples. The influence of moisturizing-drying processes on the structuring and moisture content in polysaccharide and glycopolymers is analyzed. The results of WAXS correlate with thermogravimetry data on changes in the ability of KGM and KGM-based glycopolymers to retain moisture in humidified and dried systems. Using a nitroxyl paramagnetic probe, it has been demonstrated that the increase in molecular mobility of glycomolymers based on konjac glucomannan under the influence of low molecular weight plasticizer does not depend on isocyanate used. This effect allows correlating the irreversible effect of swelling and subsequent drying on the characteristics of these KGM-based systems with the achievement of macrochains of the polymer more equilibrium conformations due to increasing molecular mobility in the presence of moisture.

*Keywords:* polysaccharide, blocked isocyanate, moisture, X-ray diffraction, thermogravimetry, paramagnetic probe.