

ОТРИМАННЯ ВОДОРОЗЧИННИХ БЛОКОВАНИХ ІЗОЦІАНАТІВ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ БІОПОЛІСАХАРИДІВ

Третиніченко В.А.¹, Козак Н.В.²

¹Національний університет Києво-Могилянська академія, Київ, Україна

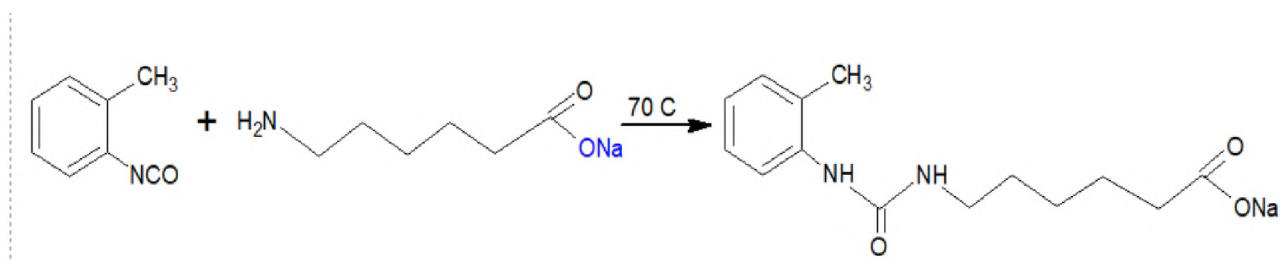
tretinichenko@ukma.edu.ua

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, kozaksmalt@ukr.net

Заміна ізоціанатних сполук на їх блоковані аналоги дозволяє усунути токсичну дію ізоціанатів, суттєво спрощує і здешевлює умови їх зберігання і транспортування, а також дозволяє отримати нові функціональні матеріали, зокрема, матеріали стійкі до високих температур. Модифікування полісахаридів водорозчинними блокованими ізоціанатами дозволяє одержувати полімерні системи із спільного розчинника – води. Це не тільки сприяє гомогенізації реакційної суміші завдяки більш рівномірному суміщенню реагентів, але і покращує екологічні характеристики процесу. В той же час одержання блокованих ізоціанатів у водорозчинній формі є мало розвиненим напрямком хімічних досліджень.

У роботі досліджено взаємодію о-толілізоціаната (о-ТІЦ) з натрієвою сіллю аміногексанової кислоти (АКК) у водному середовищі та термічні характеристики одержаного продукту реакції, проведено порівняння термічних характеристик блокованих аналогів о-ТІЦ залежно від природи використаного блокувального агенту: АКК, ϵ -капролактам, вода (оТІЦ-АКК, оТІЦ-КЛ, оТІЦ-карбамід, відповідно).

Синтез водорозчинного блокованого ароматичного моноізоціанату орто-толілізоціанату проводили у дві стадії: отримання натрієвої солі аміногексанової кислоти та реакція блокування ізоціанатної групи. Схема реакції блокування:



Синтезований натрій 6-(о-толілкарбамоїламіно)гексанат має вигляд білого кристалічного порошку, легко розчинного у воді за н.у.

Методами ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням та ЯМР ¹Н спектроскопії доведено структуру одержаного продукту реакції.

На відміну від описаних в літературі водорозчинних діізоціанатів, блокованих натрієвою сіллю АКК [1] при взаємодії о-ТІЦ з натрієвою сіллю 6-аміногексанової кислоти реакція блокування до кінця відбувається лише за підвищеної температури реакційної суміші. Такий результат узгоджується з відомим зниженням реакційної здатності ізоціанатів у присутності замісників в орто-положенні.

На ІЧ-спектрі блокованої за 70°C форми смуга поглинання у діапазоні хвильових чисел 2260-2280 см⁻¹ відсутня, що свідчить про повне блокування –N=C=O груп в о-ТІЦ. Спостерігається перерозподіл смуг валентних коливань NH-груп в діапазоні (3000–3500) см⁻¹ та наявні характеристичні смуги (1640, 1560 і 1300) см⁻¹ (амід I, II і III, відповідно), які відповідають новим утвореним зв'язкам. На відміну від оТІЦ-АКК в спектрах продукту взаємодії о-ТІЦ з водою та вихідного ізоціанату в області хвильових чисел 3000-2700 см⁻¹ та 1440-1420 см⁻¹ відсутні характеристичні смуги коливань груп 6-аміногексанової кислоти.

ЯМР-спектри для блокованого о-ТІЦ мають триплет в області 7,19-7,2 м.ч., що відповідає протону групи –NH–CO–. Синглет в області 8,18 м.ч. відповідає ароматичним протонам, а в області 2,17 м.ч. – відповідає трьом протонам метильної групи. В областях

4,44, 1,39 та 1, 26 м.д. знаходяться сигнали протонів $-CH_2-$ груп аміногексанової кислоти. Вихід цільового продукту складає 95%.

За даними термогравіметрії характер термоокиснювальної деструкції одержаних продуктів в інтервалі температур 110 – 335°C залежить від будови блокувального агенту. Стадію втрати ваги (до 10% для оТЩ-АКК) в області температур від 30°C до 100°C найчастіше пов'язують з видаленням із зразка вологи і летких речовин. В області температур від 100°C до 120°C відбувається незначне (2%) повільне падіння ваги, якому на кривій ДТА відповідає ендотермічний пік. На цій стадії відбувається термічна дисоціація блокуваного ізоціанату, виділення блокувального агенту і хімічні перетворення ізоціанату. Термоокиснювальна деструкція обох блокуваних ізоціанатів в цій області температур відбувається у одну стадію з максимальною швидкістю розкладу за температури 240°C для водорозчинної сполуки і 210°C для оТЩ-КЛ, при якій втрата ваги супроводжується інтенсивним тепловиділенням і появою екзотермічного піку на кривій ДТА.

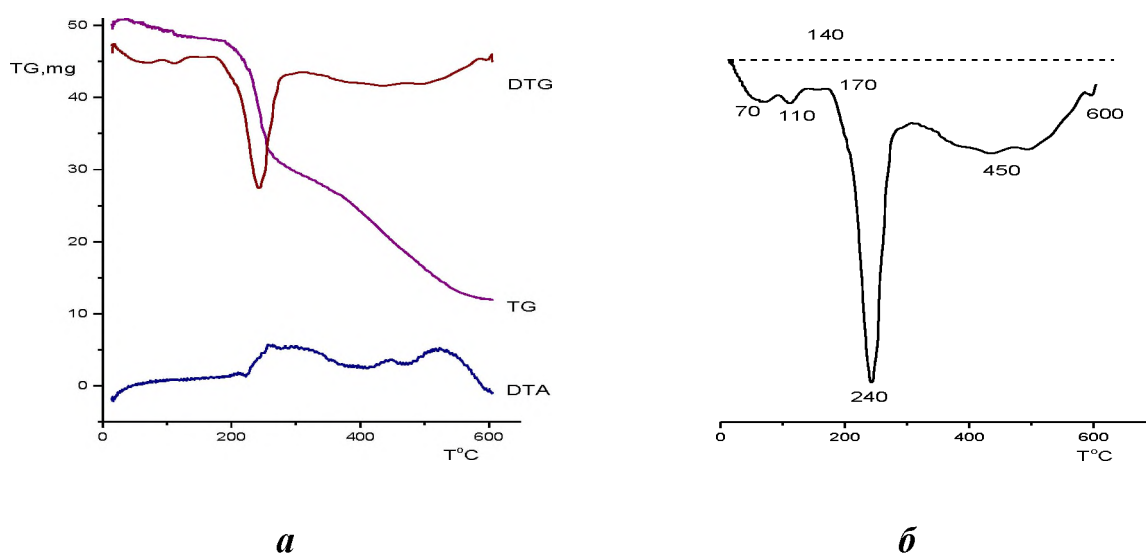


Рис. Криві ТГА термоокисної деструкції оТЩ-АКК: загальний вигляд (а); крива ДТГ(б).

Таким чином, синтезовано водорозчинний латентний блокуваний о-толілізоціанат (натрій 6-(о-толілкарбамоїламіно)гексанат). Вперше для блокування орто-толілізоціанату використано новий блокувальний агент - натрієву сіль аміногексанової кислоти. Методами ІЧ- та ЯМР 1H -спектроскопії доведено будову одержаного водорозчинного продукту реакції. Досліджені температурні умови синтезу та вивчені термічні характеристики одержаного блокуваного натрій 6-(о-толілкарбамоїламіно)гексанату.

1. Didenko K., Kozak N., Klepko V. Preparation and characterization of phenol sorbents based on konjac glucomannan and water-soluble blocked isocyanates //Chem. Chem. Technol., 2017, Chemistry Vol. 11, No. 3, pp. 270-276.