

AKADEMIA EKONOMICZNA Im. OSKARA LANGEGO
WE WROCŁAWIU
INSTYTUT TECHNOLOGII PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I SPOŻYWCZEGO

Tadeusz Gospodarek

WYBRANE ZAGADNIENIA PROCESU OTRZYMYWANIA TWORZYW URETANOWYCH
Z DEKSTRANU PRZEZ SIECOWANIE ZA POMOCĄ 2,4-TOLILENO-
DIIZOCYJANIANU

- praca doktorska -

P r o m o t o r :

Prof.dr hab.inż.Jerzy Ziobrowski

W r o c ł a w 1987

SPIS TREŚCI

	str.
WSTĘP	4
CZĘŚĆ LITERATUROWA	
1. Dekstran	6
2. Sieciowanie dekstranu za pomocą dwuizocyjanianów . . .	9
2.1. Typowe reakcje dwuizocyjanianów	9
2.2. Właściwości chemiczne DMSO	11
2.3. Reakcje polisacharydów z diizocyjanianami	13
2.4. Otrzymywanie pianek poliuretanowych	16
2.5. ¹ H NMR układów karbaminowych	18
3. Własności fizyko-chemiczne polimeru warunkujące jego zastosowanie	19
3.1. Metoda inkrementów przewidywania własności polimeru na podstawie budowy chemicznej powtarzającego się członu łańcucha	19
3.2. Temperatura zeszklenia T_G	20
3.3. Temperatura mięknięcia /topnienia/ T_m	21
3.4. Temperatura destrukcji T_D	22
3.5. Współczynnik molekularnego upakowania	23
3.6. Parametr rozpuszczalności Hildebranda	24
4. Własności mechaniczne tworzyw sztucznych	25
4.1. Twardość i metody jej pomiaru	27
5. Cel pracy	29
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	
1. Materiały i metody analityczne	31
2. Syntezy usieciowanych dekstranów	33
2.1. Otrzymywanie próbek do badań twardości	34
2.2. Otrzymywanie układów spienionych	34
3. Obliczenia metodą inkrementów	35
3.1. Dane do obliczeń	35
3.1.1. Możliwe konfiguracje atomów wchodzące w skład jednostki powtarzalnej	35
3.1.2. Długości wiązań i promienie atomowe	36
3.1.3. Dane do obliczeń fizyko-chemicznych	37

OMÓWIENIE WYNIKÓW

1. Przebieg reakcji sieciowania i struktura powstałego polimeru	40
2. Analiza widm ^1H NMR badanych układów	44
3. Półempiryczne przewidywanie własności fizyko-chemicznych otrzymywanych polimerów	51
3.1. Rozważane najbardziej prawdopodobne struktury polimerów	51
3.2. Obliczenia danych fizyko-chemicznych	53
3.3. Omówienie wyników obliczeń dla kopolimerów otrzymywanych w praktyce	57
3.3.1. Parametr rozpuszczalności dla badanych kopolimerów	63
4. Badania DTA i TG dekstranów	65
5. Badania DTA i TG sieciowanych dekstranów	67
6. Wpływ proporcji reagentów na niektóre własności użytkowo badanych polimerów	70
6.1. Zależność lepkości właściwej roztworów dekstranu w DMSO od średniej masy cząsteczkowej	72
6.2. Rezultaty syntez przy zachowaniu stałości stosunków wagowych i przy stałej ilości TDI oraz lepkości roztworów dekstranu w DMSO	74
6.3. Optymalne proporcje reagentów do otrzymywania tworzyw piankowych	76
7. Badania twardości i plastyczności otrzymywanych polimerów	77
7.1. Badania zależności twardości i plastyczności sieciowanych dekstranów od średniej masy cząsteczkowej użytego dekstranu	78
7.2. Badania zależności twardości i plastyczności sieciowanych dekstranów w zależności od ilości dodanego czynnika sieciującego oraz lepkości użytego roztworu dekstranu w DMSO	81
8. Przewidywano zastosowania sieciowanych dekstranów.	87
WNIOSKI	90
LITERATURA	93
SPIS TABEL	9
SPIS RYSUNKÓW	

WSTĘP

Praca niniejsza jest wynikiem badań prowadzonych w Instytucie Technologii Przemysłu Chemicznego i Spożywczego Akademii Ekonomicznej im. Oskara Langego we Wrocławiu w latach 1984-1987. Wcześniejsze prace nad dekstranem i jego otrzymywaniem umożliwiły jednocześnie określenie struktury dekstranów produkowanych przez Kutnowskie Zakłady Farmaceutyczne "POLFA" i wykazanie ich liniowości strukturalnej łańcucha /29,30/. Następnie podjęto próby wykorzystania dekstranu do opracowania nośnika polimerycznego do unieruchamiania komórek drobnoustrojów i enzymów dla celów technologicznych /31,91/. Niestety zbyt drastyczne warunki procesu sieciowania za pomocą różnych diizocyjanianów powodowały, że uzyskiwane aktywności biochemiczne były niskie lub zerowe dla dostępnych szczepów drobnoustrojów. W trakcie tych badań zwrócono uwagę na właściwości otrzymywanych, usieciowanych uretanów dekstranowych oraz na nie opisaną w literaturze reakcję dekstranu z diizocyjanianami w środowisku dwumetylosulfotlenku. Na tej podstawie podjęto dalsze badania nad procesem sieciowania biopolimerów polisacharydowych przez diizocyjaniany. Otrzymano w rezultacie ciekawe polimery typu poliuretanów, których właściwości fizyko-chemiczne oraz mechaniczne umożliwiają zastosowanie techniczne. Stąd też tematyka niniejszej pracy, mająca na celu wskazanie optymalnych warunków syntezy oraz przedstawienie złożoności samego procesu sieciowania dekstranu przez

2,4-tolilendiizocyjanian.

Wybór dekstranu jako przedstawiciela grupy polimerów polisacharydowych do badań związany był z możliwością otrzymania produktów o różnych średnich ciężarach cząsteczkowych przy dobrze określonej strukturze łańcucha. Z kolei wybór 2,4-tolilendiizocyjanianu jako czynnika sieciującego podyktowany był jego prostą budową i najczęstszym zastosowaniem w technice. Praktycznie tylko dla tego diizocyjanianu można oczekiwać powtarzalnych wyników syntez albowiem inne, stosowane w technice nie mają stałych parametrów strukturalnych.

Badając proces sieciowania dekstranu za pomocą 2,4-tolilendiizocyjanianu posłużono się metodą spektroskopii ^{13}C NMR do określenia najbardziej prawdopodobnego przebiegu reakcji oraz do oznaczenia struktury tworzonych w ten sposób polimerów. Badania te wykonano w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Właściwości termiczne produktów analizowano metodami derywacyjnej analizy termicznej oraz termograwimetrycznej wykonanymi w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Akademii Ekonomicznej. Analizy twardości dokonano metodą Brinella. Dokonano również półempirycznych obliczeń właściwości fizyko-chemicznych dla najbardziej prawdopodobnych struktur usieciowanych metodą inkrementów, które posłużyły do interpretacji danych otrzymanych z pomiarów fizyko-chemicznych. Jednocześnie wyniki te umożliwiły znalezienie optymalnych warunków syntezy w celu uzyskania polimerów o pożądanym właściwościach użytkowych.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

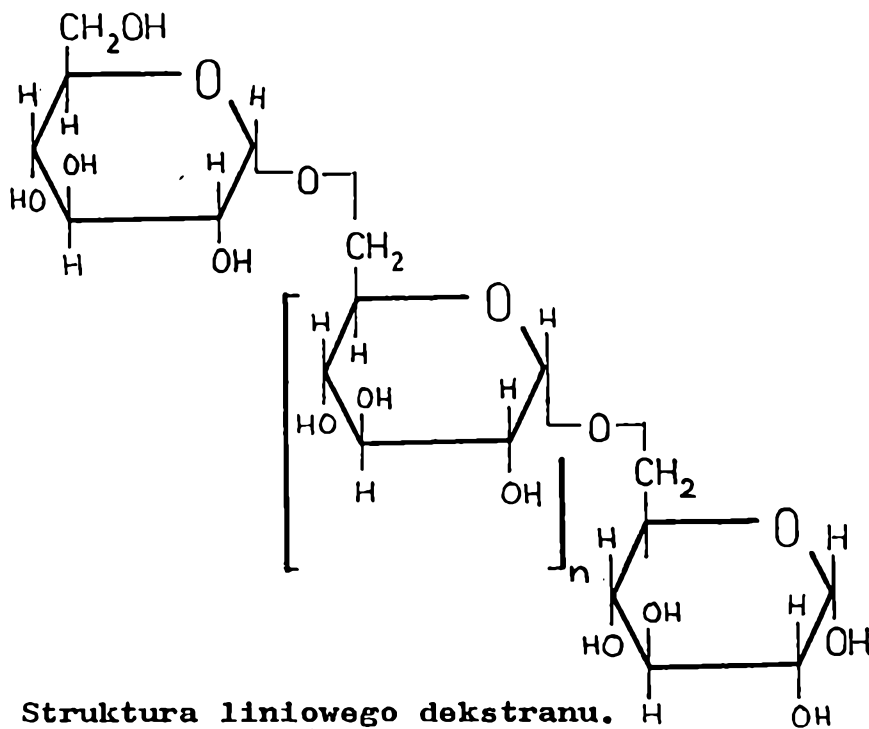
1. Dekstran

Dekstrany stanowią grupę polimerów α -D glukopiranozy /glukanów/ zawierających głównie wiązania α -1 \rightarrow 6 glukozydowe w łańcuchu. Inne wiązania glukozydowe: α -1 \rightarrow 2, α -1 \rightarrow 3, α -1 \rightarrow 4 mogą wystąpić w cząsteczce dekstranu w miejscach rozgałęzienia albo w zakońzeniach łańcucha /28,45/. Dekstran otrzymywany jest z sacharozy na drodze biosyntezy przy udziale licznych szczepów bakterii dekstranotwórczych, najczęściej *Leuconostoc mesenteroides* /46,47/. Wydzielane przez bakterie egzoenzymy dekstranosacharazy z grupy glukozydotransferaz α -1 \rightarrow 6 katalizują przebieg reakcji syntezy /75,74/. Mogą one być wyizolowane w celu przeprowadzenia syntezy enzymatycznej dekstranu w układzie bezkomórkowym /44,88,89/ lub unieruchamiane na nośnikach polimerycznych /62/. Dekstran można również otrzymać syntetycznie w oparciu o reakcję Koenigs-Knorr /51,69/ przez polimeryzację 1,6-anhydro-2,3,4-trójk-0-benzylo- β -D-glukopiranozy w obecności pięciotlenku fosforu, a następnie oderwanie grup benzylowych /76/.

W wyniku biosyntezy otrzymuje się silnie polidispersyjny dekstran natywny o stopniu spolimeryzowania od 10 do kilkuset tysięcy. Polidispersyjność może być ograniczona przez częściową hydrolizę kwasową /8/, enzymatyczną /6,66/ lub destrukcję za pomocą ultradźwięków /7,25/, a następnie frakcjonowano wytrącanie za pomocą rozpuszczalników organicznych /22/, lub

roztworów niektórych soli nieorganicznych /54/. Strukturę liniowego łańcucha dekstranu można przedstawić następująco:

/rys.1/



Rys.1. Struktura liniowego dekstranu.

Wysoka zawartość wiązań α -1 \rightarrow 6 glukozydowych powoduje, że dekstran jest rozpuszczalny w wodzie, dwumetylosulfotlenku, formamidzie i dwumetyloformamidzie /9,24/, ale rozpuszczalność silnie zależy od liniowości łańcucha, średniego ciężaru cząsteczkowego oraz krystaliczności polimeru /28,41,42,49/.

Struktura otrzymywanego łańcucha zależy głównie od rodzaju użytego w biosyntezie szczepu bakteryjnego i produkowanego przezeń zestawu enzymatycznego /80,93/, a także od sposobu prowadzenia biosyntezy /28,88/, oraz występowania w układzie reakcyjnym akceptorów enzymu, typu dekstryn, oligosacharydów szeregu maltozy, nigerozy itp. /29/. Rodzaj użytego rozpuszcz-

czalnika w procesie wytrącania stałego dekstranu z roztworów pohydrolitycznych nie ma wpływu na strukturę łańcucha /88/, ma jednakże wpływ na wielkość, strukturę tworzących się supermolekularnych sferolitów krystalicznych /28,73/.

Do łańcucha dekstranu mogą być wprowadzane różne podstawniki przez grupy hydroksylowe jednostek glukozydowych, co prowadzi do licznych, użytecznych pochodnych /28/.

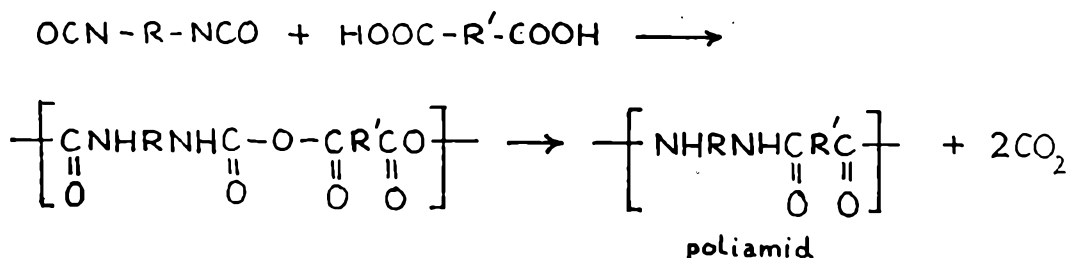
Dekstran posiada liczne zastosowania kliniczne /28/. Jego usieciowane pochodne za pomocą α - ω -diepoksy, α , ω -dihalogeno lub α -halogeno- ω -epoksy związków /np. epichlorohydryny/ w środowisku alkalicznym stanowią nierozpuszczalne, hydrofilowe żele, które mogą być depolimeryzowane do pożądanych własności strukturalnych /2,18/. Są to efektywne wymiennicze jonowe, sita molekularne, których przykładem mogą być sephadexy /3/. Reakcja dekstranu z 1,2-epoksypropanem prowadzi do uzyskania 2-hydroxypropylowych kopolimerów szczepionych, które są rozpuszczalne w wodzie, etanolu, chloroformie /4/. Dzięki tym własnościom zastosowano je w badaniach biochemicznych do określania oddziaływań antygen - przeciwciała oraz do określania wymiarów komórek /37,59/. Usieciowane dekstrany mogą być poddawane reakcjom chemicznym w celu wprowadzenia odpowiednich grup funkcyjnych do struktury sieci. Można wówczas uzyskać aktywne wymiennicze jonowe /3,28/, np. dwuetyloaminoetylodekstran /DEAE-dekstran/ /3/. Usieciowanych dekstranów z aktywnymi grupami aminowymi użyto do syntezy peptydów na nośniku polimerycznym /90/. Wang i Samji /92/ otrzymali substytut skóry do implantacji w oparciu o dekstran

sieciowany epichlorohydryną w matrycy poliwęglanowej, wprowadzając do struktury penicylinę. Kopolimerów winylowo-dekstranowych użyto do produkcji szkieł kontaktowych /40/. Istnieje również możliwość uzyskania twardych mas plastycznych do wypełnień stomatologicznych /87/, głównie z sieciowanych karboksymetylodekstranów.

2. Sieciowanie dekstranu za pomocą dwuizocyjanianów

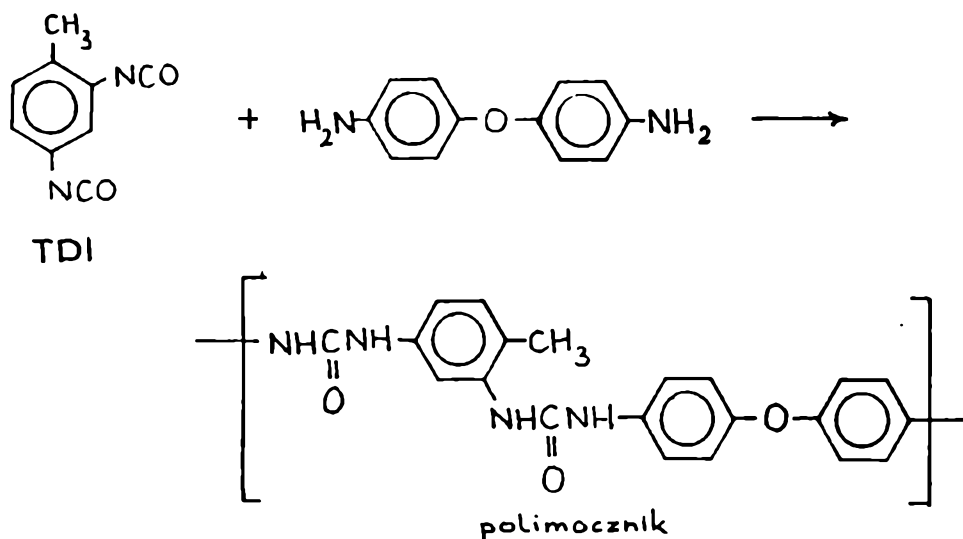
2.1. Typowe reakcje dwuizocyjanianów

Dwuizocyjaniany, a w szczególności 2,4-tolilienodwuizocyjanian /TDI/ 2,6-tolilienodwuizocyjanian, 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometan /MDI/; sześciometylenodwuizocyjanian /HMDI/ stosowane są do otrzymywania poliamidów i polimerów im pokrewnych, tj. polimoczników i poliuretanów /14,21,78,83/

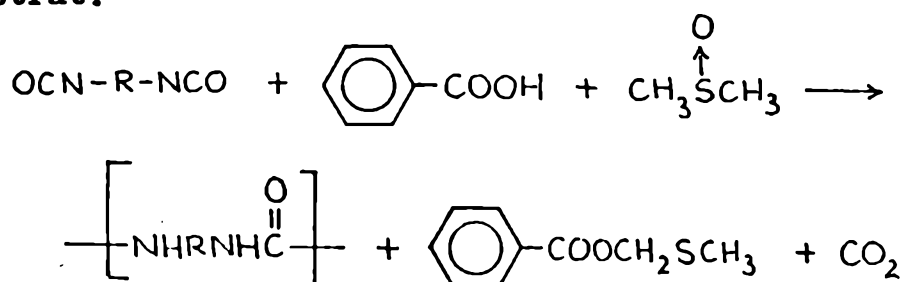


Reakcja powyższa służy do otrzymywania pianek poliamidowych, gdyż wydzielający się w miarę stałego wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej dwutlenek węgla powoduje spienienie polimeru. Najczęściej wykorzystuje się tu niskocząsteczkowe poliestry oraz TDI /21/.

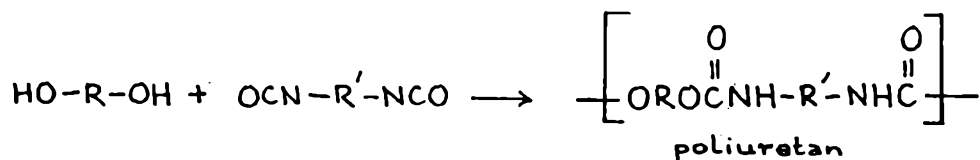
Dwuizocyjaniany reagują z dwuaminami dają polimoczniki. Jest to reakcja poliaddycji aminy do podwójnego wiązania węgiel-azot /83/ np.



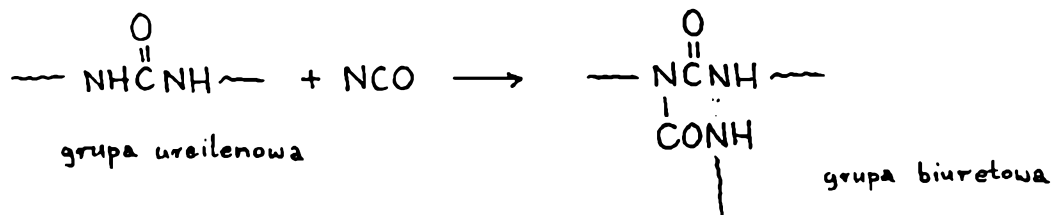
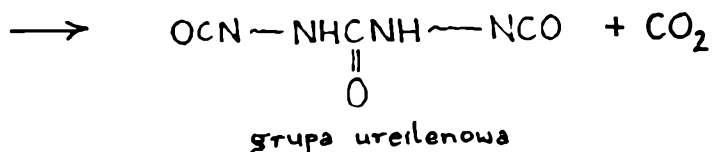
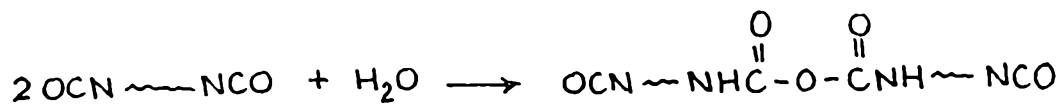
Ciekawa reakcja dwuizocyjanianów z równoważną ilością kwasu karboksylowego w dwumetylosulfotlenku prowadzi do utworzenia polimoczników, przy czym rozpuszczalnik działa również jako substrat.



W wyniku addycji alkoholi do dwuizocyjanianów powstają uretany. Reakcja jest katalizowana przez aminy i sole niektórych metali, a mechanizm jest podobny do addycji amin z utworzeniem moczowników.

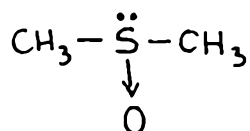


W obecności wody zachodzi polimeryzacja dwuizocyjanianów z utworzeniem grup ureillenowych, które dalej mogą sieciować z nieprzereagowanym dwuizocyjanianem /83/.

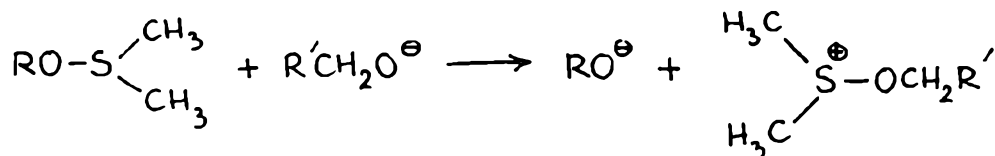


2.2. Własności chemiczne DMSO

Dwumetylosulfotlenek jest polarnym rozpuszczalnikiem o budowie

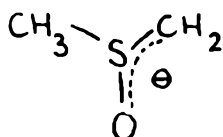


Moment dipolowy $\mu = 3,0 \text{ D}$ /13/. Rozpuszczalność dekstranu w DMSO jest bardzo dobra /zależy to od struktury łańcucha polimeru/, a ponadto dwuizocyjaniany mieszają się z DMSO bez ograniczeń. Stwarza to możliwość reakcji dekstranu z dwuizocyjanianami w środowisku homogenym. DMSO wykazuje skłonność do tworzenia silnych wiązań wodorowych, zwłaszcza w układach zawierających grupy hydroksylowe oraz amidowe /36/. Stała siłowa wiązania S - O w DMSO, określona metodą IR jest równa ok. $6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$. Jest to średnio silne wiązanie, które może w reakcjach ulegać rozerwaniu /67/. W środowisku kwaśnym następuje wymiana tlenu oraz racemizacja /67/. Sole sulfotlenków otrzymywane przez O-alkilowanie DMSO bardzo łatwo wymieniają grupę alkoksyłową z odwróceniem konfiguracji optycznej /48/.

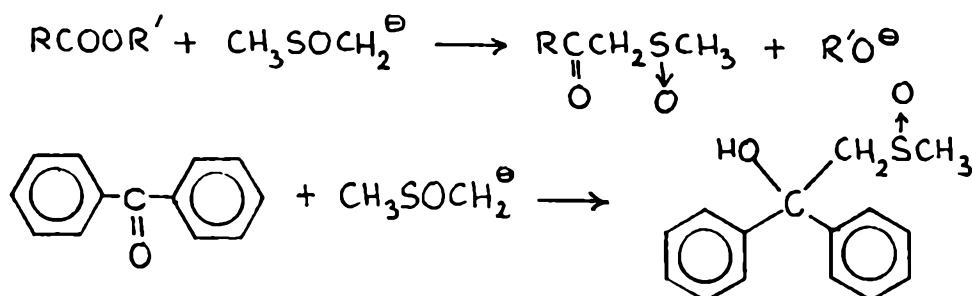


Pod działaniem halogenków alkilowych lub analogicznych związków na sulfotlenku otrzymuje się albo S- albo O-alkilopochodne /48/. W tym przypadku sulfotlenek działa jak odczynnik nukleofilowy. Jeżeli za zasadowość związku przyjmuje się powinowactwo do protonu, to sulfotlenki są zasadami Lewisa /34,56/. Wykazano także, że w przypadku "twardych kwasów" i "miękkich zasad" DMSO posiada szczególnie dużą zdolność solwatacyjną /70/.

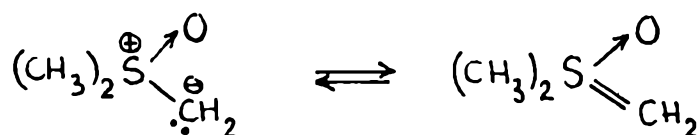
Najważniejszymi własnościami sulfotlenków z punktu widzenia reakcji polimeryzacji są właściwości elektronoakceptorowe grupy sulfinyłowej. W przypadku DMSO grupa metylowa lub metylenowa, związane z sulfinyłową aktywują się łatwo w obecności silnych zasad, prowadząc do powstawania α -sulfinylokarboanionu /67/

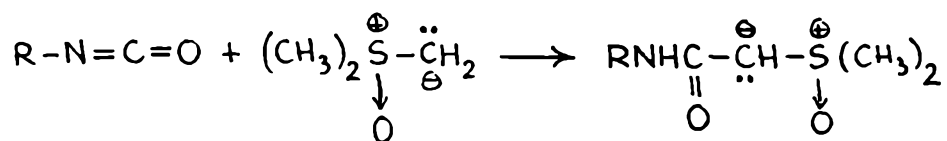


Charakterystycznymi reakcjami dla α -sulfinylokarboanionu są reakcje addycji do aldehydów, ketonów, estrów itp. np.:



Działanie chlorku metylowego na DMSO prowadzi do otrzymania $[\text{CH}_3/\text{S}^\oplus\text{CH}_2\text{O}]^\ominus\text{Cl}$, który łatwo oddaje proton, tworząc metylid /67/



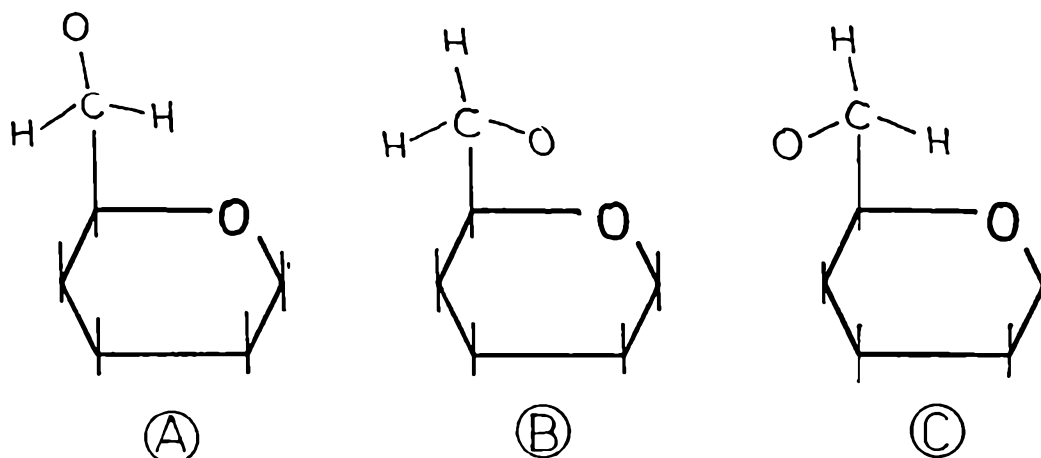


Opisano reakcję przyłączania metylidów do izocyjanianów /60/

2.3. Reakcja polisacharydów z diizocyjanianami

Polisacharydy, a w szczególności dekstran, można uznać z punktu widzenia reakcji sieciowania za poliiole. Teoretycznie każda z grup hydroksylowych jednostek glukozydowych łańcucha może reagować z grupą izocyjanianową. Praktycznie jednak, w roztworze polisacharyd przyjmuje postać statystycznego kłęбка Flory'ego /28/, ograniczając swobodny dostęp grup NCO do hydroksylowych. Natomiast prowadzenie sieciowania w fazie stałej jest ograniczone wyłącznie do powierzchni polisacharydu.

W przypadku wiązań glukozydowych α -1 \rightarrow 6 wykazano, że mogą istnieć trzy równoczesne struktury wiązania /23,30/



Rys.2. Możliwe struktury wiązania glukozydowego α -1 \rightarrow 6.

O ile strukturze A sprzyja tworzenie łańcucha laminarnego, z minimum oddziaływań specyficznych w obrębie cząsteczki, o tyle równocześnie struktury B i C zginają go, prowadząc do zwiększenia możliwości tworzenia wiązań wodorowych w obrębie łańcucha. Przy wiązaniach glikozydowych α -1 \rightarrow 2; α -1 \rightarrow 3; α -1 \rightarrow 4 możliwości konformacyjne wiązania glikozydowego nie występują.

Badania ^1H NMR dekstranów klinicznych syntezowanych przy udziale bakterii *Leuconostoc mesenteroides*, szczep Lc.m.L stosowanych w tej pracy, wskazują na przewagę formy A /30/ o liniowej, laminarnej budowie.

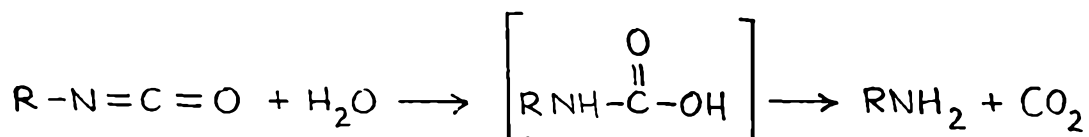
Sieciowanie stałego dekstranu lub skrobi przez diizocyjaniany jest typową reakcją poliaddycji grup hydroksylowych do podwójnego wiązania węgiel-azot z utworzeniem poprzecznych wiązań uretanowych. Reakcja ta jest silnie egzotermiczna i przebiega bez użycia katalizatorów /26,27,83/.

Samo sieciowanie może mieć charakter przestrzenny pomiędzy kilkoma łańcuchami polisacharydowymi, lub może usztywniać sam łańcuch polisacharydu /rys.3/

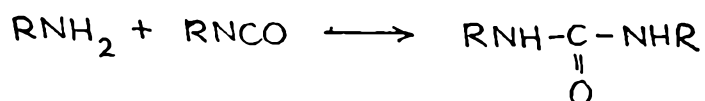


Rys.3. Możliwości sieciowania dekstranu.

Korzystnym jest, ażeby sieciowanie miało jak najbardziej przestrzenny charakter, co sugerowałoby stosowanie nadmiaru diizocyjanianu. Niewykorzystane w procesie grupy izocyjanianowe po zetknięciu z wodą z powietrza hydroлизują z utworzeniem grup aminowych



Z kolei grupy aminowe mogą reagować z izocyjanianowymi z utworzeniem podstawionych moczników np.:



Otrzymany w wyniku sieciowania polisacharydów w fazie stałej polimer nie jest jednorodny pod względem chemicznym. Jest to jednakże w głównej mierze poliuretan.

Reakcja diizocyjanianów z polisacharydami w roztworze dwumetylosulfotlenku jest znacznie bardziej złożonym procesem, albowiem obok wyżej przedstawionych problemów rozpuszczalnik bierze udział w reakcji /26,31/. Sieciowanie w roztworze /w fazie jednorodnej/ ma istotne zalety. Jego przebieg może mieć charakter kontrolowany. Dekstran jest bardzo dobrze rozpuszczalny w DMSO i można uzyskać żywice do sieciowania o znacznej lepkości. Reakcja jest egzotermiczna i zachodzi samorzutnie /bez użycia katalizatorów typowych dla polieterów, czy poliestrów/. Małe ilości wody wprowadzone do układu sieciowanego powodują, że otrzymuje się układy spianione. W zależności od rodzaju polisacharydu, rodzaju użytego diizocyjanianu oraz wzajemnych relacji pomiędzy stężeniami reagentów

W przypadku stosowania alkoholi wielofunkcyjnych, np. glicerolu lub innych polioli, obok głównego łańcucha polimeru, tworzone są uretanowe wiązania poprzeczne, co prowadzi do struktur usieciowanych.

Pianki elastyczne wytwarza się zwykle z poliestrów dihydroksylowych, podczas gdy sztywne z polihydroksylowych. Pianki sztywne otrzymywane są czasami bez użycia wody dale w obecności znacznych ilości freonu. W tym przypadku wzrost masy cząsteczkowej następuje poprzez tworzenie wiązań uretanowych. Otrzymane pianki mają pory zamknięte i stanowią efektywne izolatory cieplne, ponieważ freon uwięziony w piance charakteryzuje się bardzo małym przewodnictwem cieplnym.

W syntezie poliuretanów stosuje się jako katalizatory najczęściej 2-etyloheksanian cynawy; kompleks Sn-kaprolaktam, aminy III-rzędowe, np. 1,4-diazabicyklo /2,2,2/- oktan /DABCO/ /21,78,83/.

Często wymagana jest struktura pianek o porach otwartych zadanej wielkości. Dodaje się wówczas stabilizatorów piany i regulatorów por w postaci olejów silikonowych /26/ albo nietłotnych wosków i alkoholi alifatycznych /26/. Konieczne jest przy tym użycie czynników spieniających.

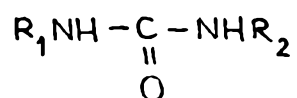
W celu poprawienia właściwości elastycznych dodaje się β -hydroksypodstawionych amin alifatycznych /86/. Wstępnie przygotowane polimery zawierające grupy -NCO, spienione i następnie dosieciowane dwuizocyjanianem dają pianki poliuretanowe o podwyższonej odbojności /83/.

Zainteresowanie piankami i tworzywami poliuretanowymi jest

ogromne, zwłaszcza, że możliwości zmian strukturalnych i właściwości fizyko-chemicznych są bardzo szerokie. Przy tym cena tworzyw poliuretanowych stała się porównywalna z polietylenem, czy polistyrenem. Zaletą poliuretanów jest możliwość uzyskania zarówno wysokoodbojnych elastomerów, jak i bardzo sztywnych, odpornych mechanicznie mas.

2.5. ^1H NMR układów karbaminowych

Obeoność DMSO powoduje tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy karbaminianami a DMSO, na co wskazuje przesunięcie niskopolewe protonu N-H wraz ze wzrostem stężenia DMSO /61/. Wzrost stosunku karbaminianu do DMSO również powoduje przesunięcie niskopolewe protonów metylowych N-CH₃ oraz wysokopolewe NH /49/. W większości przypadków widma podstawionych moczników są podobne do odpowiednich amidów i karbaminianów /36/. Rezonanse od protonów -NH w związkach typu ogólnego



obserwowane są przy $\delta = 6,0$ ppm. Widmo dwumetylomocznika, zawiera szeroki sygnał od protonów NH oraz niesymetryczny dublet od protonów metylowych w wyniku sprzężenia NH-CH₃ /22/. Barker i wsp. /5/ badając wiele podstawionych moczników w roztworach wodnych znaleźli dublety w obszarze metylowym widma oraz szeroki pik od protonów azotowych.

W widmach ^1H NMR alkoholi rozpuszczalnych w DMSO obserwuje

się dobry rozdział linii rezonansowych, pozwalający na określenie stałej sprzężenia $J^3/\text{H-C-O-H}$ /68/. Wykazano, że w roztworach DMSO glukoza występuje wyłącznie w formie piranozowej /43/. Wicynalne stałe sprzężenia przez trzy wiązania dla H-C-N-H , H-C-OH oraz H-C-N-H wynoszą odpowiednio

$$\begin{array}{ccc} \text{H-C-N-H} & \text{H-C-OH} & \text{H-C-N-H} \\ | & | & | \\ \text{C=O} & & \end{array}$$

1-5 Hz; 3,5-12 Hz oraz 1,8-5,3 Hz /43/. Mogą one być mierzone w roztworach DMSO, ze względu na powolne wymiany protonów.

3. Własności fizyko-chemiczne polimeru warunkujące jego zastosowania

3.1. Metoda inkrementów przewidywania własności polimeru na podstawie budowy chemicznej powtarzającego się członu łańcucha .

Metoda oparta jest o addytywność van der Waalsowskich objętości atomowych i własności termodynamicznych atomów tworzących polimer, a powiązanych ze sobą wiązaniami chemicznymi oraz oddziaływaniami specyficznymi /1/.

Założenia metody można sformułować następująco:

1. W obszarze temperatur charakterystycznych zachowanie się amorficznych polimerów można opisać tak samo, jak zachowanie się polimerów krystalicznych w obszarze temperatur krytycznych.

2. Atomy w polimerze oddziałują w przedziałach swoich promieni van der Waalsowskich. Odpowiednie energie oddziaływania są energiami efektywnymi, wyznaczanymi z danych eksperymentalnych. Odpowiednie promienie van der Waalsowskie

wyznaczane są na podstawie badań rentgenowskich.

3. Gęstość upakowania molekuł /wkład swobodnej objętości/ uwzględniane są tylko poprzez efektywne energie współoddziaływania.

4. Powtarzalna jednostka łańcucha polimeru jest nośnikiem całej informacji o własnościach fizyko-chemicznych polimeru.

5. Niech Q będzie dowolną wielkością fizyko-chemiczną /np. współczynnikiem rozszerzalności termicznej, temperaturą topnienia itp./, wówczas

$$(1) \quad Q = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i \Delta V_i}{\sum_{i=1}^n \Delta V_i}$$

gdzie:

ΔV_i jest inkrementem objętościowym i -tego atomu w powtarzającym się członie polimeru,

Q_i - jest inkrementem odpowiedniej wielkości fizyko-chemicznej i -tego atomu.

Wielkości Q_i zależą od odpowiednich energii oddziaływania D_{ij} . Jeżeli Q jest temperaturą topnienia, wówczas D_{ij} są oddziaływaniami słabymi typu van der Waalsa, jeżeli Q reprezentuje temperaturę destrukcji, wówczas D_{ij} należy interpretować jako energie wiązań chemicznych.

3.2. Temperatura zeszklenia T_G

Wyrażenie pozwalające uzyskać temperaturę zeszklenia na podstawie metody inkrementów można zapisać następująco:

$$/2/ \quad T_G = \frac{\sum \Delta v_i}{\sum /a_i \cdot \Delta v_i + b_i/}$$

gdzie:

Δv_i - jest inkrementem objętościowym i-tego atomu w powtarzającym się członie polimeru,

a_i - są parametrami związanymi z rozszerzalnością termiczną atomów, a b_i poprawkami na oddziaływanie specyficzne /27/.

Związek pomiędzy współczynnikami a_i a parametrami oddziaływania międzycząsteczkowego uzyskano, traktując powtarzający się człon polimeru jako zbiór oscylatorów anharmonicznych z potencjałem oddziaływania typu Lennarda-Jonesa /55/.

3.3. Temperatura mięknięcia /topnienia/ T_m

Wychodząc z energii swobodnej anharmonicznego oscylatora oraz potencjału Lennarda-Jonesa można wyznaczyć temperaturę krytyczną, przy której zbiór oscylatorów anharmonicznych traci stabilność i polimer przechodzi w stan płynny /1/.

$$/3/ \quad \frac{1}{T_m} = \frac{\sum K_i \cdot \Delta v_i}{\sum \Delta v_i}$$

gdzie:

K_i są parametrami związanymi z głębokością jamy potencjału dla poszczególnych atomów i oddziaływań w obrębie członu powtarzalnego /28/.

Pomiędzy temperaturą topnienia, a temperaturą zeszklenia zachodzi związek:

$$/4/ \quad \frac{T_m}{T_G} = \frac{\sum \Delta v_i}{\sum [\delta_i \Delta v_i - \gamma_i]} - A$$

gdzie:

$$A = \text{const } 10,418$$

$$\delta_i = \frac{1}{k_i} / k_{OA} - k_{GA} /$$

k_o - współczynnik upakowania w temperaturze 0 K, a k_G w

$$\gamma_i = i / k_{OA} - k_{GA} /$$

temperaturze T_G

Dla większości polimerów $k_{OA} = 0,731$, a $k_{GA} = 0,667$.

W większości przypadków T_G/T_m powinien być stały i wynosić ok. 2/3. Analiza dużej liczby polimerów wykazała, że jest on zawarty w przedziale /0,25 - 0,97/. Do rozmiękczenia amorficznego oraz do stopienia krystalicznego polimeru potrzebna jest taka sama objętość swobodna, wynosząca 1/3 V polimeru /1, 71/

3.4. Temperatura destrukcji T_D

Przy pewnej temperaturze charakterystycznej obserwuje się katastroficzne zwiększenie stałej szybkości reakcji dysocjacji i rozpoczęcie intensywnej destrukcji termicznej polimeru. Proces ten przebiega w bardzo wąskim przedziale temperatur, co pozwala scharakteryzować go jedną wartością T_d /28/

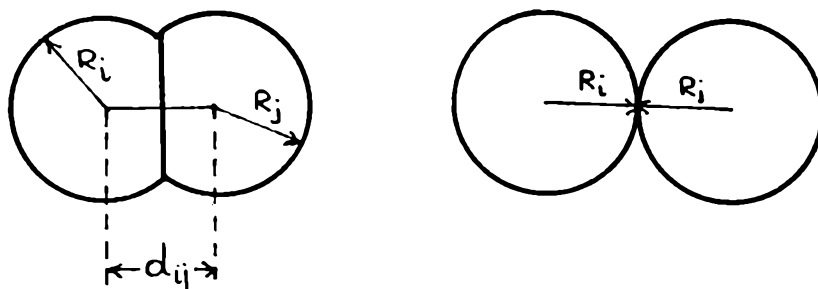
$$/5/ \quad T_d = \frac{\sum \Delta v_i}{\sum K_i^j \cdot \Delta v_i}$$

K_i^j - parametry charakteryzujące oddziaływanie i-tego atomu z j-tym, zależne od energii wiązań i oddziaływań specyficznych, rozpadających się w procesie dysocjacji

termicznej. Przedstawiając manometr, jako zbiór oscylatorów anharmonicznych opisujących walencyjnie związane atomy, temperatura destrukcji jest temperaturą krytyczną, przy której zachodzi zerwanie oscylatora.

3.5. Współczynnik molekularnego upakowania

Van der Waalsowska objętość atomu opisywana jest sferą o promieniu R . Jeżeli atom związany jest z drugim wiązaniem chemicznym, wówczas część sfery zostaje odcięta /rys.4/, tak że $R_i + R_j > d_{ij}$ / d_{ij} - jest długością wiązania/. W przypadku oddziaływań Van der Waalsowskich, takiego ścięcia sfer atomowych nie obserwuje się:



Rys.4. Przedstawienie graficzne oddziaływań dwóch atomów.

Obliczenia inkrementu objętości atomu związanego z innymi oblicza się z zależności:

$$/6/ \quad v_j = \frac{4}{3} \pi R_j^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 / 3R_j - h_i /$$

R - promień międzymolekularny Van der Waalsa rozpatrywanego atomu,

h_i - wysokość segmentu wyliczana z zależności:

$$/7/ \quad h_{1j} = R_j - \frac{R_j^2 + d_{1j}^2 - R_1^2}{2d_{1j}}$$

Dane R_1 oraz d_{1j} uzyskiwane są z analiz rentgenowskich.

Na podstawie analizy upakowania makromolekuł można uzyskać informacje dotyczące zmian gęstości podczas modyfikacji polimerów. Dane teoretyczne pozostają w dobrej zgodności z obserwowanymi doświadczalnie /1/.

3.6. Parametr rozpuszczalności δ Hildebranda

W celu przewidzenia rozpuszczalności danego polimeru w różnych organicznych rozpuszczalnikach lub mieszalności z plastyfikatorami używa się charakterystycznego parametru zwanego Hildebranda /38,53,63,71/.

$$/8/ \quad \delta = \sqrt{\Delta E_0 / V}$$

$\Delta E_0 = \Delta H_0 - RT$; ΔH_0 jest ukrytą entalpią parowania cieczy a V jej objętością molową.

Kwadrat parametru rozpuszczalności stanowi gęstość energii kohezji cieczy. Parametr ten można wyznaczyć dla niskocząsteczkowych cieczy, które parują w określonej temperaturze bez rozkładu. Dla polimerów, które przed osiągnięciem temperatury parowania ulegają termicznej destrukcji wyznacza się go metodami pośrednimi /17,53/. Z równania /8/ i /1/ wynika zależność:

$$/9/ \quad \delta^2 = \frac{k \cdot \Delta E_0}{N_A \sum \Delta V_1} = \frac{\Delta E^*}{N_A \sum \Delta V_1}$$

Wielkość E^* jest addytywna i można ją obliczyć jako wkład od każdego atomu i typu międzycząsteczkowego oddziaływania. Zatem:

$$/10/ \quad \delta^2 = \frac{\sum \Delta E_1^*}{N_A \sum \Delta V_1}$$

Rozpuszczalność polimerów o bardzo długim łańcuchu i wartości δ_2 w rozpuszczalniku o objętości molowej V_1 i wartości δ_1 można ocenić wg Van Laara następująco: /53/

$$/11/ \quad V_1 / \delta_2 - \delta_1^2 / 2 = RT / 2$$

Oznacza to, że dla $V_1 = 100 \text{ cm}^3$ układ polimer - rozpuszczalnik jest mieszalny w temperaturze pokojowej w każdych stosunkach jeżeli różnica wartości parametrów jest mniejsza od około 1,7.

4. Własności mechaniczne tworzyw sztucznych

Użyteczność danego tworzywa dla celów konstrukcyjnych wymaga spełnienia przez materiał szeregu testów określających wytrzymałość mechaniczną w różnych kierunkach /12,65,79/, Nie zawsze jednak zachodzi konieczność badań własności anizotropowych, wówczas często stosowane są pomiary twardości,

charakteryzujące głównie właściwości mechaniczne warstw powierzchniowych /12,65/. Należy przy tym zauważyć, że poza badaniami twardości, wszystkie pozostałe testy są analizami niszczącymi badany materiał. Dodatkowo wymagane są określone kształty i wymiary analizowanych próbek. Stwarza to pewne trudności pomiarowe w przypadku tworzyw chemoutwardzalnych, gdyż proces sieciowania należy prowadzić w formach o znormalizowanych wymiarach, odpowiadających PN-65/C-89000. Dlatego jednym z najchętniej stosowanych testów wytrzymałościowych są pomiary twardości /12,65/ zwłaszcza, że są one proste w wykonaniu, nie wymagają specjalnego kształtu próbek oraz charakteryzują się dokładnością i powtarzalnością wyników /86/.

Spośród parametrów charakteryzujących wytrzymałość wzdłużną /w kierunku osi próbki/ najważniejszymi wydają się być wynikające z prawa Hooke'a:

1. Wytrzymałość na rozciąganie PN-68/C-89034. Stosuje się oiągły wzrost obciążenia próbki w kierunku osi tak, aby uzyskać stałość szybkości wydłużania. Mierzona jest wartość siły rozciągającej aż do momentu zerwania jako funkcja wydłużenia. W analogiczny sposób postępuje się przy pomiarach kolejnych parametrów.:

2. Wytrzymałość na zerwanie oraz procentowe wydłużenie względne przy zerwaniu.

3. Granica plastyczności.

Kolejną grupą badań wytrzymałościowych tworzyw są parametry poprzeczne do osi długiej próbki badanej, tzw. próby zginania przez udarność /12/. O ile próby zginania charak-

teryzują daną próbkę pod względem działania sił statycznych, o tyle udarność charakteryzuje wytrzymałość dynamiczną.

Z pomiarów statycznych otrzymuje się następujące parametry:

- a/ wytrzymałość doraźna na zginanie,
- b/ moduł sprężystości przy zginaniu.

Do pomiarów używa się próbek o określonych wymiarach /warunki określania parametrów a i b są zdefiniowane w PN-68/C-89027/, co również może utrudnić wykonanie pomiarów tworzyw chemoutwardzalnych. /Nie zawsze jest możliwe otrzymanie unikalnego preparatu w ilości pozwalającej na wycięcie mechaniczne kilku próbek bez defektów struktury wewnętrznej/.

Odporność materiału na krótkotrwałe naprężenia dynamiczne można określić za pomocą próby udarności zgodnie z PN-68/C-C-89029, uderzając w unieruchomioną próbkę za pomocą młota wahadłowego o określonej energii potencjalnej. Mierzona jest przy tym część energii, która zużyta została na zniszczenie próbki, co przy znanej powierzchni przekroju poprzecznego pozwala na obliczenie parametru udarności /12/.

4.1. Twardość i metody jej pomiaru

Twardość jest własnością ciał stałych, polegającą na stawianiu oporu odkształceniom plastycznym lub pęknięciom przy lokalnym silnym oddziaływaniu nacisku na ich powierzchnię przez inne, twardsze ciało. Jest to cecha umowna, umożliwiająca na porównanie odporności różnych materiałów na uszkodzenia powierzchni. Wyniki pomiarów twardości można powiązać z innymi ważnymi własnościami materiału, jak: wy-

trzymałość na rozciąganie, ścieralność itp. /12/.

Metody badania twardości materiałów dzieli się na statyczne, polegające na wciskaniu w ciało znacznie twardeze od niego elementu /kulki, stożka/ oraz dynamiczne, polegające na uderzeniowym oddziaływaniu takiego elementu.

Z metod statycznych najbardziej rozpowszechnionymi są metody Brinella, Rockwella i Vickersa, a z dynamicznych - Shore'a /12/. W odniesieniu do tworzyw sztucznych, pomiary twardości adaptowano z metod określania twardości metali, najczęściej Brinella PN-68/C-89030. Dla tworzyw gumopodobnych stosuje się pomiary metodą Shore'a /12/, zgodnie z PN-64/C-04238.

Pomiar metodą Brinella polega na wciskaniu kulki o średnicy 5 mm określoną siłą, najczęściej 490 N, przy czym obciążenie wstępne powinno wynosić 9,8N. Mierzy się głębokość wgniotu pod pełnym obciążeniem oraz 60 s po ustaniu obciążenia.

W przypadku pomiarów metodą Shore'a stosuje się sprężynowy przyrząd wgniatający w tworzywo w sposób dynamiczny iglicę o kącie stożkowym 35° lub tępą wgłębnik. Wynik podawany jest w stopniach Shore'a, wymagane jest przy tym podanie typu aparatu /określenie rodzaju wgniataanej kształtki/.

Badania twardości są najmniej kłopotliwe w wykonaniu, a przy tym dają orientacyjny obraz wytrzymałościowy badanej próbki niezależnie od jej kształtu. Stąd też są one często wykorzystywane w ocenie przydatności tworzyw. Jednocześnie w przypadku elastomerów są to chyba jedyne sensowne /obok ścieralności/ badania mechaniczne.

5. Cel pracy

Badania modyfikacji strukturalnych biopolimerów są obecnie prowadzone na całym świecie, gdyż otrzymywane nowe tworzywa mają liczne zastosowania. Do biopolimerów polisacharydowych należy dekstran / α 1 \rightarrow 6 glukany/.

Dotychczas w literaturze brak jest opracowań poświęconych sieciowaniu dekstranu i innych polisacharydów przez diizocyjaniany. Tworzące się wówczas układy polimerów sieciowanych o charakterze poliuretanów stwarzają możliwości różnych zastosowań. Ponieważ dekstran, jak i wiązanie uretanowe są dopuszczone do kontaktu z żywnością, istnieje możliwość zastosowania między innymi pianek dekstranouretanowych jako dobrze określonych strukturalnie matryc do otrzymywania nośników polimerowych biokatalizatorów i katalizatorów. Wytrzymałość termiczna i mechaniczna tworzonych w ten sposób polimerów jest wystarczająca do zastosowań technicznych. Stąd też celem pracy jest opracowanie metod otrzymywania nowych tworzyw poliuretanowych z dekstranu. Ponadto ustalenie zależności pomiędzy podstawowymi parametrami fizyko-chemicznymi otrzymywanych polimerów, ważnymi z punktu widzenia możliwości aplikacyjnych, a proporcjami reagentów oraz sposobem przeprowadzenia procesu sieciowania.

Wyjaśnienie złożonego procesu sieciowania dekstranu za pomocą 2,4-Tolilendiizocyjanianu poprzez wskazanie najbardziej prawdopodobnego mechanizmu reakcji sieciowania i oznaczenie struktury powstałych polimerów w oparciu o pomiary

^1H NMR oraz obliczenia półempiryczne niektórych właściwości fizyko-chemicznych tworzących się związków w oparciu o metodę inkrementów. Omówienie niektórych możliwości zastosowań opracowanych polimerów.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Materiały i metody analityczne

Użyte do badań próbki dekstranu o średnich masach cząsteczkowych 3000, 20000, 40000, 70000, 110000, 200000 pochodziły z produkcji Kutnowskich Zakładów Farmaceutycznych "POLFA" w Kutnie. Średnie masy cząsteczkowe wyznaczano wiskozymetrycznie metodą Ubbelohde'a /58,71/ wobec posiadanych wzorców mas dekstranu *Leuconostoc mesenteroides* B-512 produkcji Pharmacia AB. Szwecja.

Użyty w procesie sieciowania 2,4-Tolilendiizocyjanian zawierał 20% izomeru 2,6 i był produkcji firmy Merck, RFN.

Dimetylosulfotlenek ch.cz. był produkcji Reachim, ZSRR. Inne odczynniki /użyte np. do suszenia DMSO itp./ były handlowymi parametrami POCh Gliwice.

Pomiarów ^1H NMR dokonano w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu na aparacie JEOL JNP PS 100 o rozdzielczości 100 MHz. Warunki pomiarów: temperatura 298 K, wewnętrzny wzorzec DMSO 2,58 ppm w skali TMS, zakres spektralny 1080 Hz, czas rejestracji 100 s przy wzmocnieniu 5. Fragmenty widm wykonywano przy zmniejszonym do 540 Hz zakresie.

Pomiary termiczne derywacyjnej analizy różnicowej oraz termograwimetryczne wykonano na aparacie Ladik-Ladik-Erdey w przedziale temperatur 293-773 K w atmosferze azotu.

Zastosowano szybkość nagrzewania 5K/min, wzorzec Al_2O_3 . Termogramy zarejestrowano dla dekstranów Lo.m.1 o masach cząsteczkowych 3000 - 200000, a następnie dla otrzymywanych uretanów. Dokonano następnie interpretacji termogramów i porównano z wynikami obliczeń metodą inkrementów.

Lepkość względną i istotną otrzymywanych roztworów dekstranu w dwumetylosulfotlenku oznaczano metodą Ubbelohde'a /58/. Stosując wiskozymetr kapilarny o parametrach: kapilara 2a, o stałej $K=0,43379$. Temperatura pomiaru 298 K termostawiana w ultratermostacie $\pm 0,3$ K. W oparciu o pomiary lepkości względnej oznaczano również średnie masy cząsteczkowe \bar{M}_U dekstranów użytych do syntez, wobec wzorców mas.

Pomiarów temperatury mięknienia dokonano na ławie Bethiusa dla posiadanych dekstranów oraz usieciowanych polimerów.

Twardość oraz stosunek odkształcenia sprężystego do plastycznego wykonano metodą Brinella /PN-68/C-89030/, dla krążków badanych tworzyw, stosując twardościomierz HPS-I produkcji NRD. Elementem wciskany był kulka stalowa o średnicy 5 mm obciążona wstępnie siłą 9,8 N, po czym dociążona do wartości 49 N, 98 N lub 196 N, w ciągu 30 s. Po 60 s od chwili osiągnięcia pełnego obciążenia odczytywano głębokość wgniotu. Następnie zdejmowano obciążenie i po 60 s odczytywano wartość odkształcenia trwałego.

Gęstość badanych tworzyw oznaczano piknometrycznie względem wody destylowanej w temperaturze 298 K.

Współczynnik załamania światła mierzono refraktometrem RL-1 przystosowanym do pomiaru dla ciał stałych o $n < 1,7$

z dokładnością do 0,001.

2. Syntezy usieciowanych dekstranów

Dokonano następujących syntez usieciowanych kopolimerów dekstranu.

1/ Syntezy układów dla zmiennej średniej masy cząsteczkowej używanego dekstranu przy ustalonej metodą prób i błędów, optymalnej ilości dwumetylosulfotlenku i 2,4-tolilendiizocyjanianu.

2/ Układów dla zmiennej ilości 2,4-tolilendiizocyjanianu przy ustalonej ilości dwumetylosulfotlenku.

3/ Układów o zmiennej średniej masie cząsteczkowej użytego dekstranu, stałej ilości 2,4-tolilendiizocyjanianu oraz zmiennej lepkości roztworu dekstranu w dwumetylosulfotlenku użytego do sieciowania.

4/ Układów o zmiennej średniej masie cząsteczkowej użytego dekstranu, zmiennej ilości 2,4-tolilendiizocyjanianu oraz stałości lepkości roztworu dekstranu w dwumetylosulfotlenku. We wszystkich przypadkach syntezowano do badań fizyko-chemicznych i mechanicznych polimery o minimalnej ilości defektów oraz małej zawartości zaokludowanych pęcherzyków gazu, tzw. masy plastyczne.

5/ Dokonano syntez układów spenionych o porach otwartych.

Stosowane sposoby otrzymywania polimerów usieciowanych

Preparatyka usieciowanych polimerów dekstranu za pomocą diizocyjanianów jest stosunkowo prosta /26,27/. Sporządzono roztwory dekstranu w dwumetylosulfotlenku, odważając na wadze

technicznej odpowiednio ilości wysuszonego dekstranu oraz DMSO. Następnie odstawiano do ciepłarki o temperaturze ustalonej 303 K na 24 godziny. Po tym czasie dokonywano pomiarów lepkości otrzymanych roztworów.

Do sporządzonych roztworów dodawano z nastawnej pipety określoną ilość 2,4-tolilendiizocyanianu, mieszając intensywnie przez 30 s. Po tym czasie następował proces intensywnej polimeryzacji prowadzący do uzyskania tworzywa.

2.1. Otrzymywanie próbek do badań twardości

Do roztworu dekstranu w DMSO o określonej wartości stężenia oraz lepkości dodawano 20% ustalonej ilości 2,4-tolilendiizocyanianu w postaci 40% roztworu w DMSO. Po około 2 minutach od chwili dodania I porcji czynnika sieciującego dodawano pozostałe 80% ilości TDI. W ten sposób uzyskiwano polimery o małej ilości zaokludowanych pęcherzyków gazu.

22. Otrzymywanie układów spienionych

Do roztworu dekstranu w DMSO dodawano 0,1 cm³ wody na każde 100 g roztworu oraz 0,1 - 0,2 cm³ oleju silikonowego. Po dokładnym wymieszaniu dodawano odpowiednią ilość TDI, mieszając układ do momentu rozpoczęcia wzrostu pianki. Po około 2 minutach proces spieniania ustawał i otrzymaną piankę odstawiano na około 20 minut w celu dojrzewania.

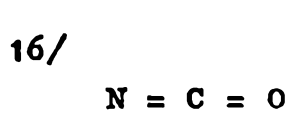
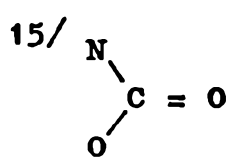
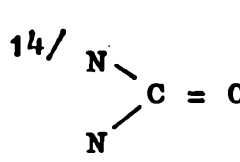
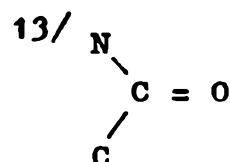
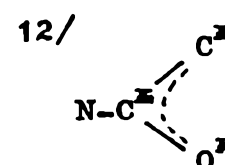
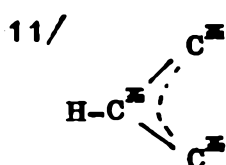
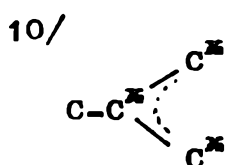
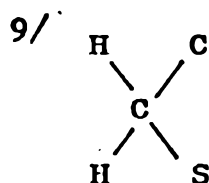
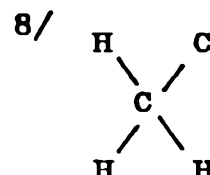
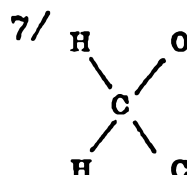
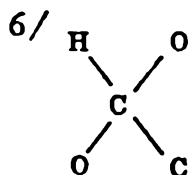
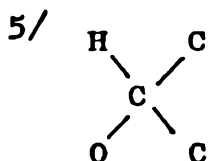
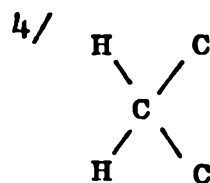
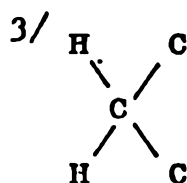
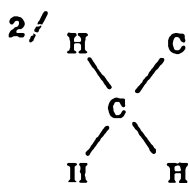
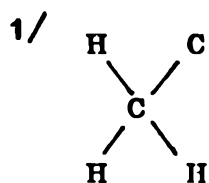
3. Obliczenia metodą inkrementów

Obliczeń dokonano na kalkulatorze programowalnym Texas TI-58C, stosując własny program numeryczny. Dane do obliczeń zaczerpnięto z literatury /1,15/. Obliczone wartości parametrów fizyko-chemicznych usieciowanych dekstranów porównano z wynikami pomiarów.

3.1. Dane do obliczeń

3.1.1. Kozliwe konfiguracje atomów wchodzących w skład jednostki powtarzalnej.

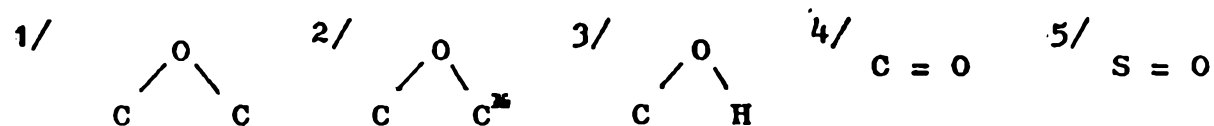
ATOM WĘGLA



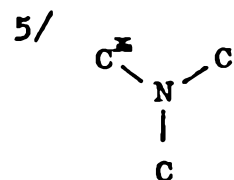
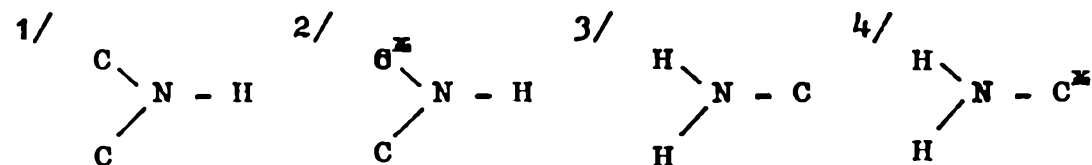
ATOM WODORU



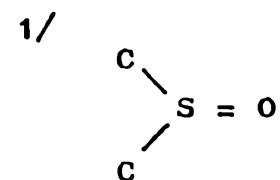
ATOM TLENU



ATOM AZOTU



ATOM SIARKI



3.1.2. Długości wiązań i promienie atomowe

Przyjęte długości wiązań oraz promienie atomowe zestawiono w tabeli 1 /15/.

Tabela 1.
Promienie atomowe i długości wiązań do obliczeń
współczynnika molekularnego upakowania

Atom	Promień atomowy Van der Waalsa	Średnia długość wiązań d / Å /
C	1,80	C-C alifatyczne 1,54 C-C ^{ar} alifatyczno-aromatyczny 1,48 C ^{ar} =C ^{ar} aromatyczno-aromatyczny 1,40
H	1,17	C-H N-H O-H C ^{ar} -H 1,08
O	1,36	C-O alifatyczny 1,50 C=O karbonylowy 1,28
N	1,57	C-N alifatyczny 1,40 C ^{ar} -N aromatyczny 1,37 C=N alifatyczny 1,31
S	1,80	S=O 1,44 C-S 1,76

3.1.3. Dane do obliczeń fizyko-chemicznych

Tabela 1. Wartości inkremantów a_i i b_i do obliczeń T_G /1/

Atom lub oddziaływanie	Oznaczenie	$a_i \cdot 10^3 K^{-1}$	$b_i \cdot 10^3 K^{-1}$
Węgiel	a_C	0,021	-
Wodór	a_H	19,98	-
Tlen główny łańcuch	a_{OG}	22,95	-
boczny łańcuch	a_{OB}	7,03	-
Azot główny łańcuch	a_{NG}	8,62	-
boczny łańcuch	a_{NB}	6,35	-
Siarka główny łańcuch	a_S	3,53	-
Dipol-dipol	b_{DD}	-	-55,4
Wiązanie wodorowe	b_{HB}	-	-139,6

Tabela 3. Wartości inkrementów δ_1 i γ_1 do obliczeń stosunku temperatury zeszklenia do temperatury mięknięcia/1/

Atom lub oddziaływanie	Oznaczenie	δ_1	γ_1
Węgiel	δ^C	0,08685	-
Wodór	δ^H	0,0740	-
Tlen w głównym	δ^{OG}	0,0621	-
Tlen w bocznym	δ^{OB}	0,0963	-
Azot główny	δ^{NG}	-0,0212	-
Dipol-dipol	γ^{DD}	-	-0,0727
Wiązanie wodorowe	γ^{HB}	-	-0,0188

Tabela 4. Wartości K_1^J do obliczeń temperatury destrukcji /1/

Atom lub oddziaływanie	Oznaczenie	$K_1^J \cdot 10^3 K^{-1}$
Węgiel	K^C	1,15
	K_D^C	1,92
Wodór	K^H	2,307
	K_D^H	0,556
Tlen	K^O	0,058
	K_D^O	1,572
Azot	K_D^N	0,411
Siarka	K_D^S	6,303
Wiązanie wodorowe	K_{OH}^{HB}	3,45
	K_{NHCO}^{HB}	2,20

* Oznaczenia d odnoszą się do atomów wchodzących w skład grup polarnych.

Tabela 5. Wartości $\Delta E^{\#}$ energii kohezji cieczy do obliczeń parametru rozpuszczalności δ -Hildebranda /1/

Atom lub oddziaływanie	Oznaczenie	$\Delta E_i^{\#}$ cal/mol
Węgiel	$\Delta E_C^{\#}$	550,5
Wodór	$\Delta E_H^{\#}$	47,7
Tlen	$\Delta E_O^{\#}$	142,6
Azot	$\Delta E_N^{\#}$	1205,0
Siarka	$\Delta E_S^{\#}$	1750,0
Szkielet aromatyczny	$\Delta E^{\#}$	713,0
Dipol-dipol	$\Delta E_{DD}^{\#}$	1623,0
Wiązanie wodorowe	$\Delta E_{HB}^{\#}$	3929,0
Dipol-dipol DMSO	$\Delta E_{OD}^{\#}$	2600,0

OMÓWIENIE WYNIKÓW

1. Przebieg reakcji sieciowania i struktura powstałego polimeru

Badania prawdopodobnego przebiegu reakcji oraz struktury powstałych produktów przeprowadzono w oparciu o analizę rejestrowanych widm ^1H NMR. Jako model do opisu procesu sieciowania wybrano dwa układy: I. Glukoza - TDI - DMSO oraz II. H_2O - TDI - DMSO. Wybór taki można uzasadnić następująco:

1/ Próbka do pomiaru powinna być jednorodnym roztworem o niezbyt dużej lepkości i stężeniu takim, ażeby można było otrzymać czytelną strukturę subtelną widma /ok. 0,1 M/,

2/ Glukoza względem glukanów stanowi chemicznie uzasadniony układ modelowy,

3/ Woda, stosowana jako czynnik spieniający pozwala na określenie oddziaływań TDI-OH-DMSO w układzie reakcyjnym. Próby otrzymania czytelnego widma ^1H NMR dla układu niskoząsteczkowy dekstran -TDI-DMSO nie powiodły się, gdyż przy wagowym stosunku reagentów DMSO:Dekstran 3000:TDI = 2:0,05:0,05 otrzymany układ był zbyt lepki i widmo było nieczytelne, przy tym stężenie reagentów było za niskie.

W przypadku układu modelowego I optymalne proporcje do wykonania pomiarów ^1H NMR wynosiły Glukoza:TDI:DMSO = 0,1 : 0,1 : 2 /wagowo/. Przy niższych stężeniach intensywność pasm była zbyt niska ze względu na bardzo silne oddziaływania międzycząsteczkowe, a przy wyższych /0,2:0,2:2/

lepkość jest już o wiele za duża.

Wykonano pomiary dla następujących układów:

IA - Glc - TDI - DMSO /0,1 - 0,05 - 2/

IB - Glc - TDI - DMSO /0,1 - 0,1 - 2/

IC - Glc - TDI - DMSO /0,005 - 0,1 - 2/

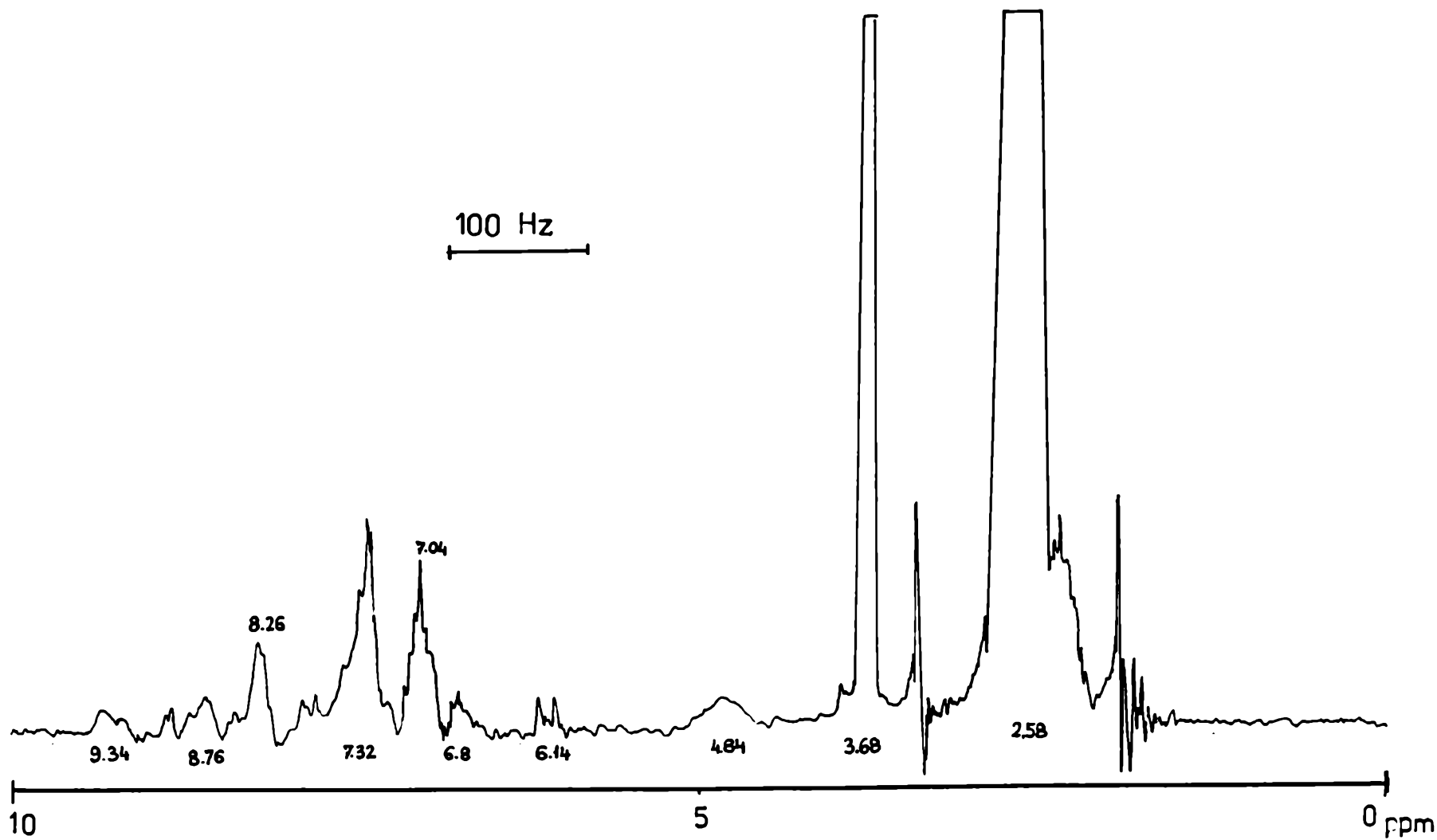
W przypadku II optymalnym układem dla pomiarów ^1H NMR okazał się stosunek $\text{H}_2\text{O} - \text{TDI} - \text{DMSO} = 0,1 : 0,15 : 2$ /wagowo/.

Wykonano pomiary dla dwóch układów:

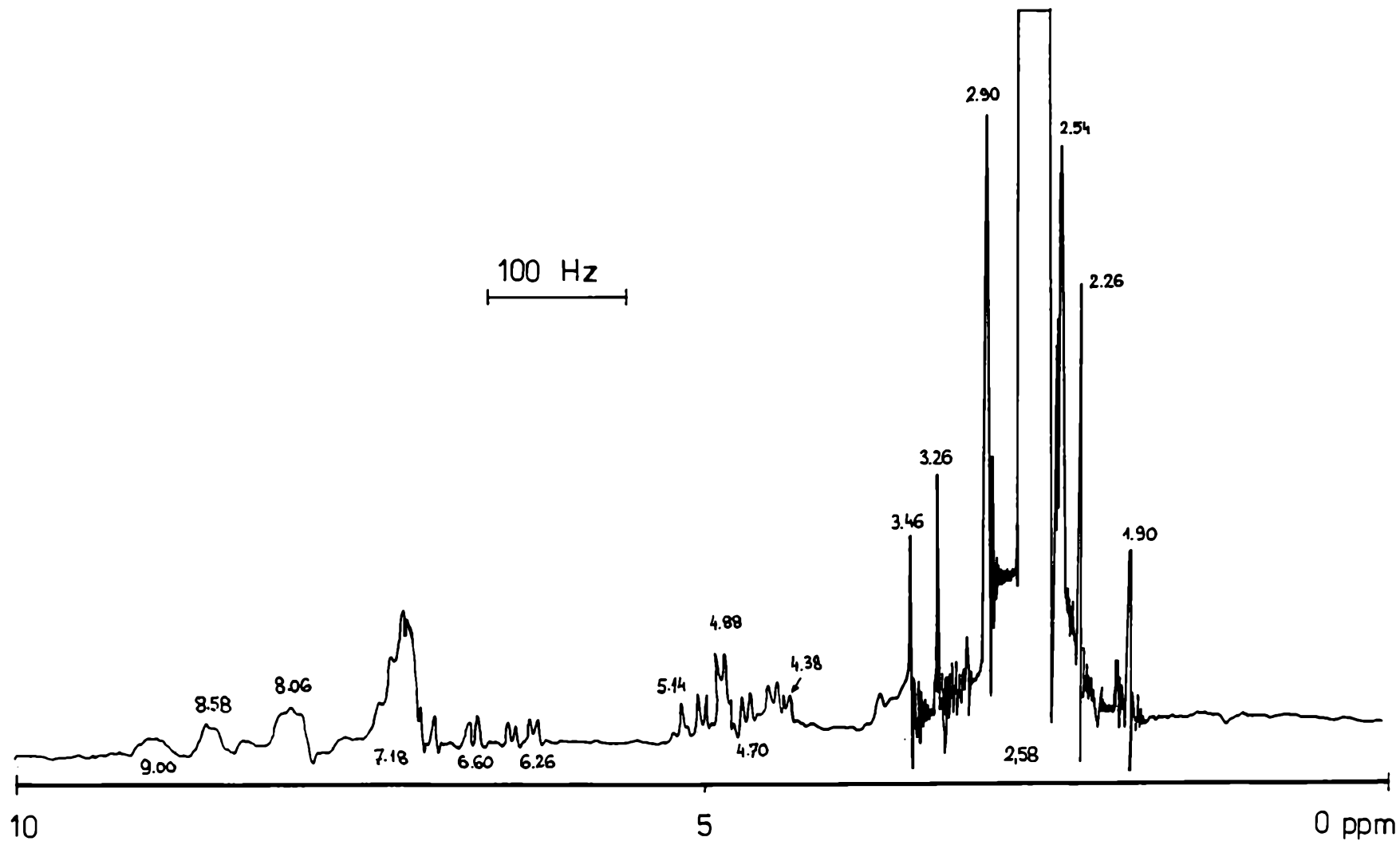
IIA - H_2O - TDI - DMSO /0,05 - 0,15 - 2/

IIB - H_2O - TDI - DMSO /0,1 - 0,15 - 2/

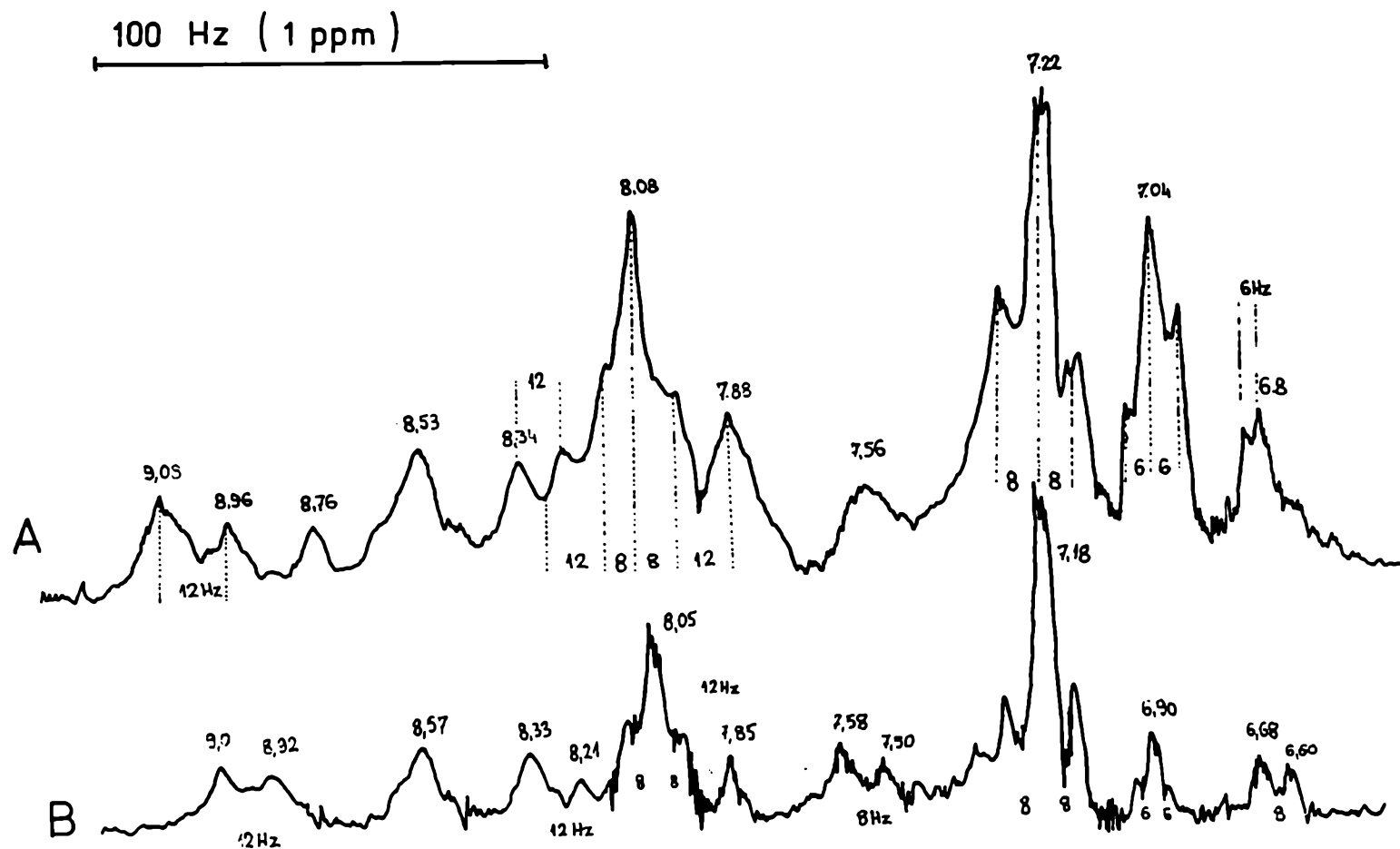
Otrzymane widma przedstawiają rysunki 5,6,7,8.



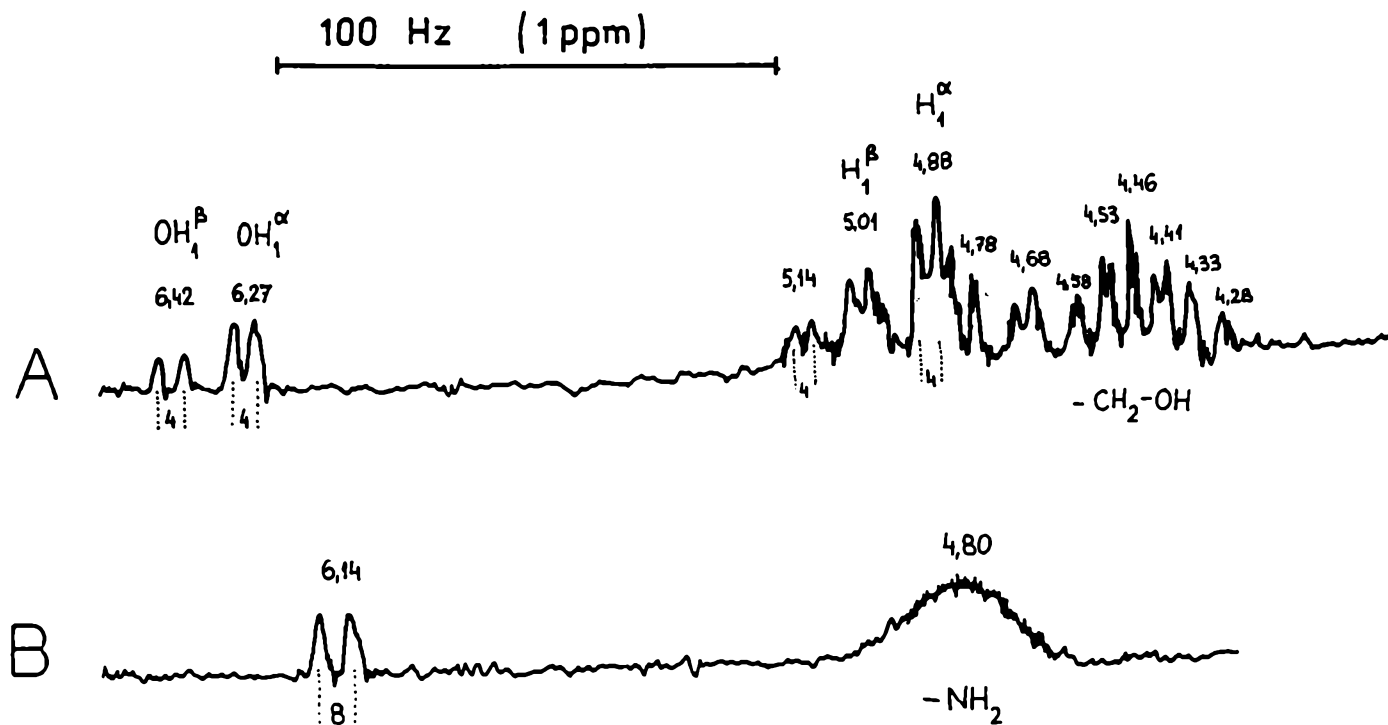
Rys.5. Widmo ^1H NMR 100 MHz układu II-A / H_2O - DMSO - TDI/ - 1080 Hz



Rys.6. Widmo ^1H NMR 100 MHz układu I-C /Glc - DMSO - TDI/ - 1080 Hz.



Rys.7. Porównanie części aromatycznej widm ^1H NMR 100 MHz układów II-B / H_2O - DMSO-TDI/ - krzywa A oraz I-B /Glc - DMSO - TDI/ - krzywa B w zakresie 540 Hz.



Rys.8. Porównanie części glukozy widm 1H NMR 100 MHz z układów I-A /Glc-DMSO-TDI/ krzywa A oraz II-B /H₂O - DMSO - TDI/ krzywa B w zakresie 540 Hz.

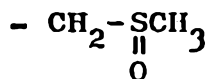
2. Analiza widm ^1H NMR badanych układów

Ze względów przejrzystości opracowania wygodne jest podzielenie pełnego zakresu widma na cztery podzakresy.

I: /0;4 ppm/; II. /4; 6,5 ppm/, III. /6,5; 7,5 ppm/ oraz IV. /7,5 - 10 ppm/ wiążąc je z obszarem. I - DMSO, II - glukozowym lub amidowym, III - aromatycznym i IV "protonów azotowych".

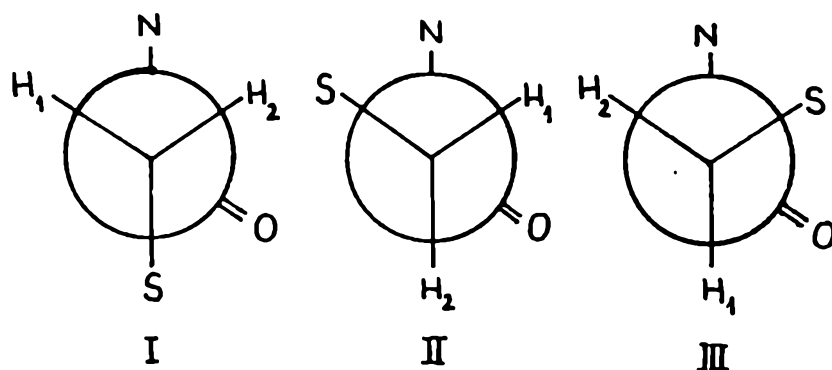
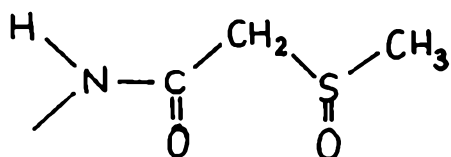
W obszarze DMSO zaobserwowano bardzo silny sygnał przy 2,58 ppm związany z protonami metylowymi $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}} -$, oraz przy 2,54 ppm pochodzący od $\text{CH}_3 - \text{Ar}$ rodnika tolilienowego. Zbiór czterech pasm 1,90:2,26; 2,90; 3,26 ppm stanowi kwartet o centrum 2,58 ppm, który należy interpretować jako pasmo rezonansowe protonów grupy $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{R}'$ /R,R' niesymetryczne/ sprzęgających się w układzie AB o stałej sprzężenia $J_{\text{AB}} = 36 \text{ Hz}$; $\nu_0 \delta = 93,3 \text{ Hz}$, stąd $J/\nu_0 \delta \approx 1:3$. Pasma protonu $\text{H}_\text{A} = 3,04 \text{ Hz}$ oraz $\text{H}_\text{B} = 2,11 \text{ Hz}$.

Występowanie kwartetu CH_2 protonów DMSO świadczy o tworzeniu się karboanionu



w układzie reakcyjnym. Jednocześnie nie zaobserwowano pasm rezonansowych w obszarze 0 - 2 ppm, charakterystycznym dla protonów $-\text{CH}_3$ alifatycznych, co pozwala na wykluczenie możliwości tworzenia się układu $-\text{CH}_2\text{SCH}_3$, który następnie mógłby być przyłączany do azotu moczniowego lub wretanowego.

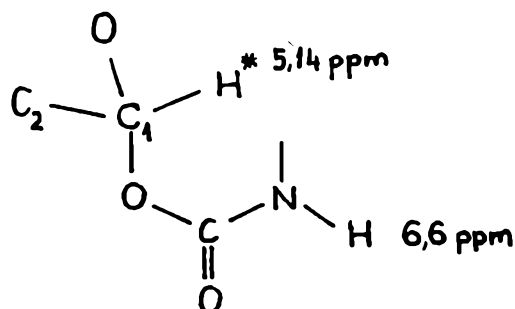
Pasmo rezonansowe przy 3,46 ppm /3,68 ppm dla roztworów bez glukozy/ można by zinterpretować jako dodatkowe od grupy $-\text{CH}_2-$ w układzie dopuszczającym tworzenie rotamerów wiązania $-\text{C}-\text{C}-$ dla struktury:



Można przyjąć, że konformacje I i II są chemicznie podobne /elektroujemna grupa pomiędzy dwoma protonami/, podczas gdy III jest nierównocenne z poprzednimi. Wydaje się, iż wspomniane pasmo dodatkowe powinno być związane z rotamerem III.

Pasmo rezonansowe przy 4,84 ppm /bardzo szerokie/ dla układu $\text{TDI}-\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}$ można powiązać z protonami aminowymi, zakańczającymi proces polimeryzacji izocyjanianu przez przyłączenie cząsteczki wody. Silne wiązania wodorowe powodują, że nie obserwuje się multipletów. W obszarze tym można się również spodziewać pasma od grupy hydroksylowej tworzącej silne wiązanie wodorowe. Tych dwóch czynników nie da się jednoznacznie rozdzielić. Zakładając, że woda przereagowuje

w 100%, pasmo -OH zaniknie, na rzecz pasma od protonów aminowych /np. w widmie 2,5-dimetylo-6-nitroaniliny obserwuje się szerokie pasmo przy 4,9 ppm/ /33/. Dublet przy 6,14 ppm o stałej sprzężenia $J = 8 \text{ Hz}$ i dla układu DMSO-Glc-TDI jest charakterystyczny dla protonów NH podstawionych moczników, amidów i karbaminianów. W układzie DMSO-Glc-TDI obserwuje się w zakresie 4,28 - 4,68 dublety protonów hydroksylowych 2-6 glukozy, przy czym najniżej polowy i najmniej intensywny jest sygnał od H przy C_6 . Sygnał od protonu anomerycznego $H_{1\alpha}$ obserwowany jest przy 4,88 ppm a $H_{1\beta}$ przy 5,02 ppm przy czym są to dublety o stałej sprzężenia $J_{AX}^3 = 4 \text{ Hz}$. Odpowiadające im pasmo X od protonów anomerycznych grup hydroksylowych obserwuje się przy 6,27 ppm /OH- α / i 6,41 ppm /OH- β /. Odległość centrów sygnałów $H_{1\alpha}$ i $H_{1\beta}$ wynosi 14 Hz, podobnie jak dla anomerycznych -OH. Sygnał przy 5,14 ppm może pochodzić od protonu jednostki glukozydowej podstawionej wiązaniem uretanowym w pozycji 1, tzn.



W zakresie częstości pierścienia aromatycznego istnieje złożona sytuacja, ze względu na możliwość sprzężeń A_2B , ABX w trójpodstawionym benzenie. Dodatkowo mogą występować sprzężenia z protonami $-NH-C-$. Daje to możliwość uzyskania teoretycznie 14 linii rezonansowych. Ze względu na silne

oddziaływanie rozpuszczalnika DMSO struktura multipletów nie jest wyrażona w tym obszarze. Szerokie pasmo przy 8,53 ppm dla układu DMSO-TDI-H₂O oraz 8,57 dla DMSO-Glc-TDI, zgodnie z danymi literaturowymi należy przypisać protonom -NH-Ar w układach polimocznikowych oraz karbaminianowych.

Pasma w zakresie 6,72 - 7,56 można interpretować jako część AB widma ABC w 2,4-dwupodstawionym toluenie. Składa się na nie dwa kwartety ze stałymi sprzężenia $J_{AB} = 8$ Hz zgodnie z zasadą addytywności Scholery /33/. Rezonanse od protonów 3,4,5 2,4-di- N N^x dwumetylotolilenu powinny być obserwowane przy 5,98; 5,96 oraz 6,90 ppm a dla 2,4-tolileno-dwuaminy przy 5,68; 5,80 oraz 6,62 ppm. Takie pasma rezonansowe zaobserwowano przy 6,14 ppm oraz 6,80 /słabe/. Oznaczać to może, że w układzie woda-DMSO-TDI /mała ilość wody/ występują niewielkie ilości dwuamin, które nie przereagowują z nadmiarem dwuizocyjanianu ze względu na duży nadmiar DMSO. Dodatkowo świadczy o tym występowanie pasma szerokiego przy 4,84 ppm, charakterystycznego dla grup Ar-NH₂.

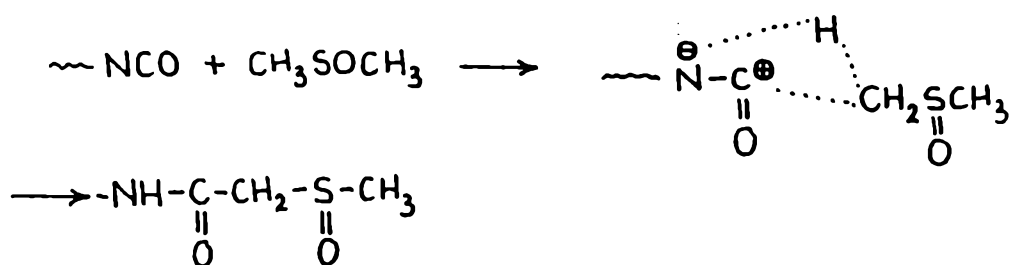
Pasma 7,04 i 7,22 stanowią część AB widma 2,4-tolileno-dwuizocyjanianu, który nie przereagował. Pasma 7,88 i 8,08 wraz z przyległymi można związać z rezonansami ABC protonów aromatycznych toluenu podstawionego w pozycji 2,4 grupami mocznikowymi. Dodatkowo występujące szerokie pasmo w układzie z glukozą można interpretować jako rezonans NH-Ar niesymetryczny, co oznacza występowanie wiązania uretanowego Ar-NH-C(=O)-O-R. Symetryczne pasma mocznikowe Ar-NH-C(=O)-NH-Ar obserwuje się przy 8,57 ppm.

Z przeprowadzonych badań NMR wynika, że w układzie reakcyjnym DMSO-Glukoza-/lub dekstran/-dwuizocyjanian zachodzą jednocześnie następujące procesy:

1/ Addycja grup hydroksylowych do izocyjanianowych bez wydzielania produktów ubocznych. Tworzą się wówczas wiązania uretanowe.

2/ Woda zawarta w DMSO oraz dekstranie reagując z grupami -NCO powoduje powstanie moczników NN' podstawionych z wydzielaniem CO₂, który może spowodować spienienie układu.

3/ W reakcji z grupami izocyjanianowymi, dwumetylosulfotlenek tworzy karboanion $\ominus\text{CH}_2\text{SOCH}_3$, który zostaje dołączony do węgla karbonylowego, a proton przyłączony jest do azotu:



4/ Nadmiar dwumetylosulfotlenku dołączony jest do powstałego polimeru przez silne oddziaływania Van der Waalsa typu wiązania wodorowego.

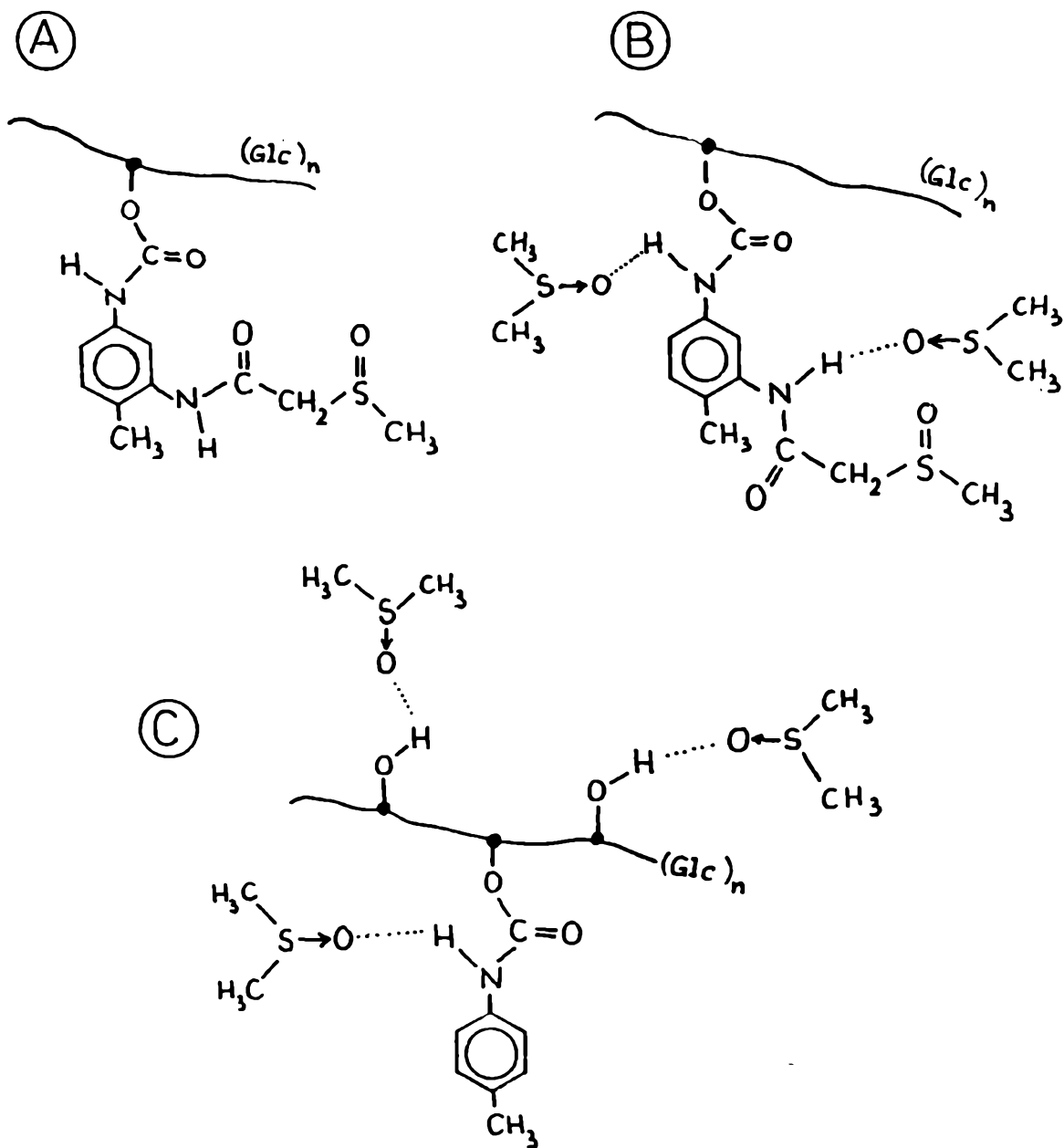
5/ W przypadku znacznego nadmiaru DMSO w stosunku do izocyjanianu i wody może dojść do zahamowania polimeryzacji i utworzenia zakończeń aminowych pierścienia toliilenowego. Efekt ten nie został zaobserwowany dla układów z glukozą.

6/ Reakcja w nadmiarze DMSO nie przebiega ze 100% wydajnością.

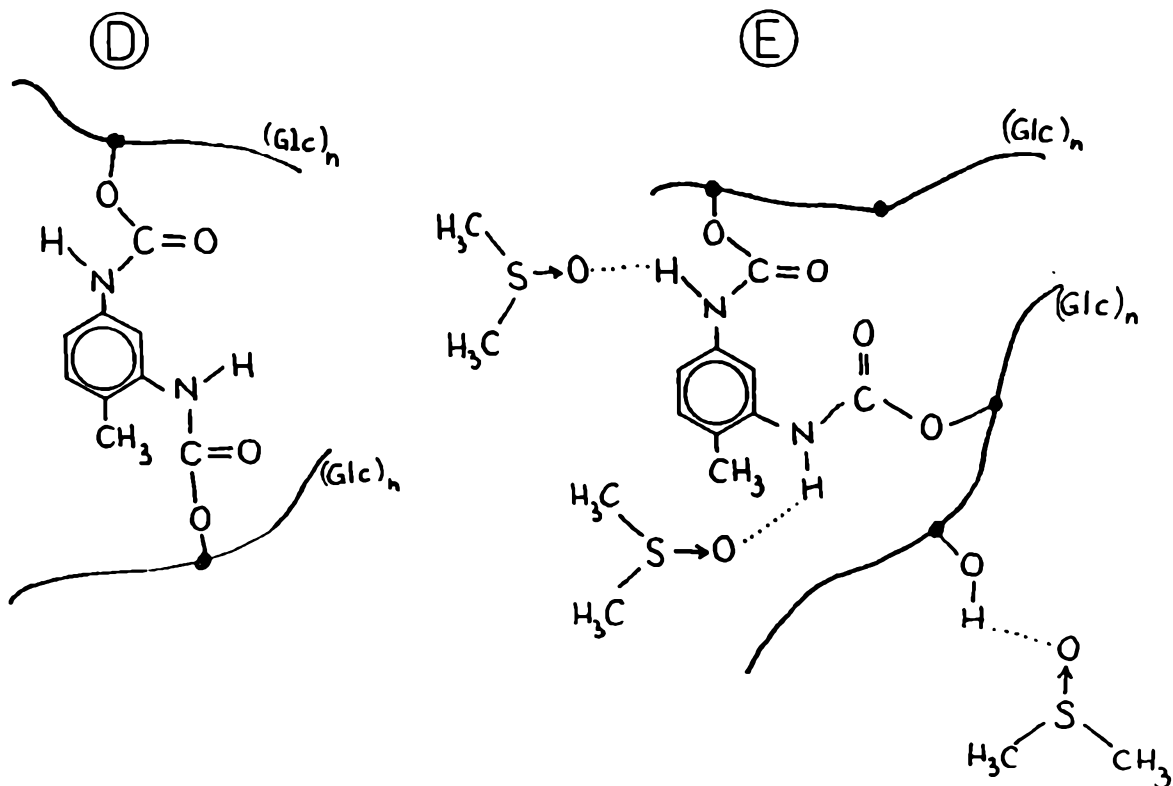
Powstający układ $\text{-NHCOCH}_2\text{SOCH}_3$ jest podatny na hydrolizę. Jeżeli usieciowanie nie jest całkowite np. w układzie

DMSO-Glc-TDI /2 : 0,5 : 0,6/, wówczas dodanie wody powoduje hydrolizę i powstanie połączeń mocznikowych z wydzieleniem CO_2 , przy czym tworzy się elastyczna pianka poliuretanowo-polimocznikowa. W układach sztywno uoleoilowanych proces hydrolizy nie zachodzi lub zachodzi na powierzchni /aktywny polimer z grupami $-\text{NCO}/$.

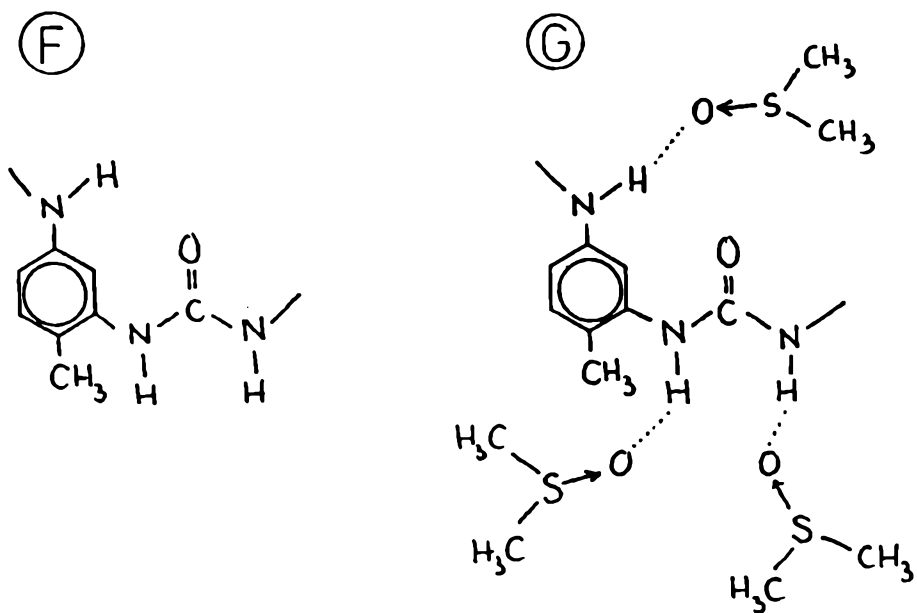
Na podstawie przeprowadzonej analizy strukturalnej można zaproponować następujące warianty sieciowania polisacharydów za pomocą dwuizocyjanianów:



Warianty A,B,C różnią się między sobą ilością tworzonych wiązań wodorowych. Zależność ilości tworzonych wiązań wodorowych od składu mieszaniny reakcyjnej można uzyskać na podstawie danych analizy termicznej DTA i TG.



Struktury D,E reprezentują właściwe usieciowanie pomiędzy łańcuchami liniowego polimeru /dekstranu/.



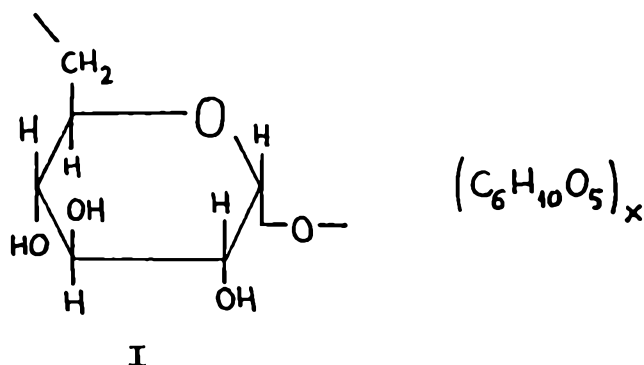
Struktury F, G reprezentują tworzenie się bloków polimocznikowych w reakcji dwuizocyjanianów z wodą. W strukturze G dodatkowo zaprezentowano możliwość tworzenia się silnych wiązań wodorowych pomiędzy protonem amidowych, a dipolem $/CH_3/_2S = 0$.

3. Półempiryczne przewidywania właściwości fizyko-chemicznych otrzymywanych polimerów.

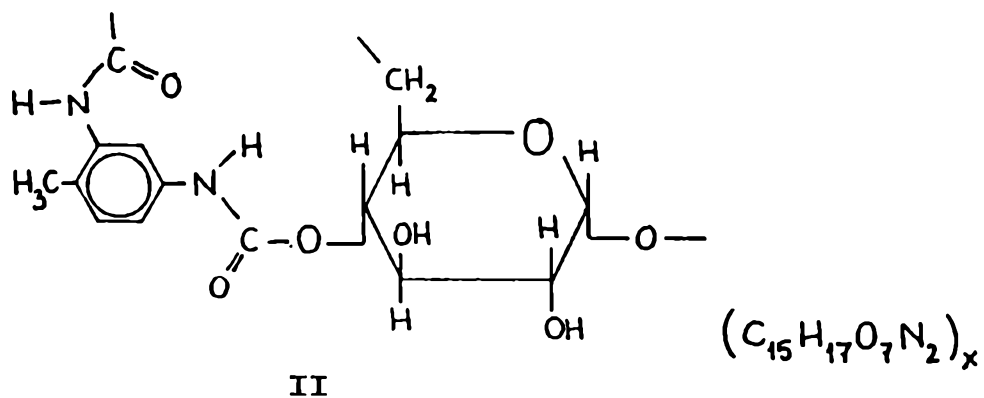
Obliczeń dokonano przy użyciu metody inkrementów /1,28/ dla najbardziej prawdopodobnych struktur otrzymywanych w wyniku sieciowania dekstranu za pomocą TDI. Dane potrzebne do obliczeń zaczerpnięto z prac: /1,15,52/.

3.1. Rozważane najbardziej prawdopodobne struktury polimerów

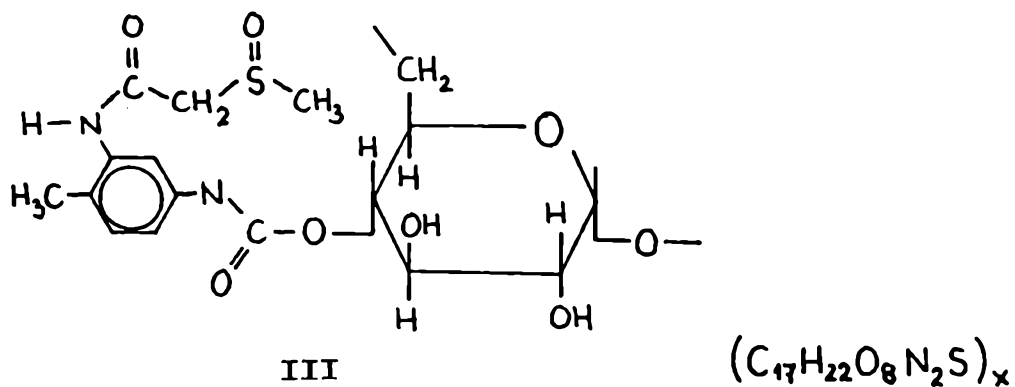
Podstawową strukturą jest liniowy dekstran, dla którego powtarzalną jednostką łańcucha jest:



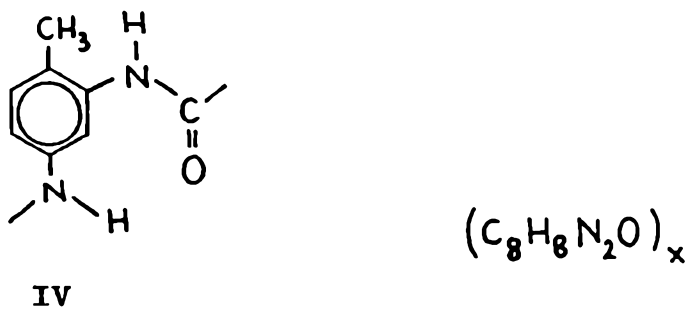
Dekstranowy uretan TDI /4-0-/2,4-diuretanotolileno/-dekstran,



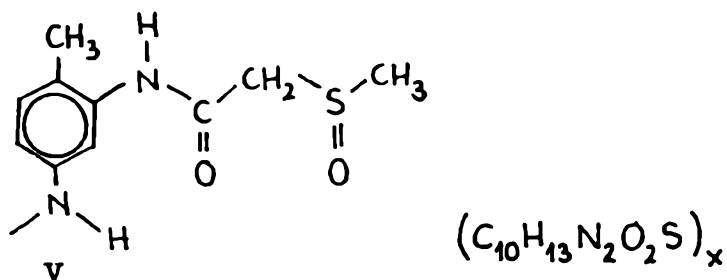
Struktura uretanu dekstran-TDI z zakończeniem DMSO.



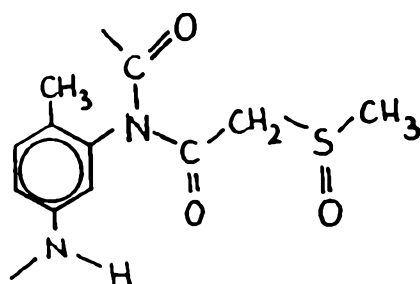
Polimocznik TDI.



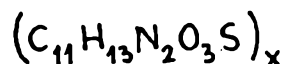
Polimocznik IV z zakończeniem DMSO



Allofanian z zakończeniami DMSO



VI



Podane powyżej układy wydają się być najbardziej prawdopodobnymi produktami reakcji i za ich pomocą można również rozpatrywać struktury mieszane /kopolimery, mieszaniny polimerów itp/.

3.2. Obliczenia danych fizyko-ohemicznych

Obliczeń danych fizyko-ohemicznych dokonano metodą inkrementów /1,28/ zgodnie z założeniami opisanymi w rozdziale 1.3. Dla ilustracji przedstawiony zostanie sposób obliczania potrzebnych parametrów na przykładzie liniowego dekstranu /struktura I, § 3.1./

1. Masa cząsteczkowa powtarzającego się czlonu $C_6H_{10}O_5 = 162,1$
2. Inkrement objętości obliczany z zależności 6,7 /tabela 6/

$$\Delta V_I = \sum \Delta V_i^j = \Delta V_6^C + 4\Delta V_5^C + \Delta V_7^C + 2\Delta V_1^O + 3\Delta V_3^O + 7\Delta V_1^H + 3\Delta V_2^H = 131,6 \text{ \AA}^3$$

3. Do obliczeń temperatury destrukcji należy wyznaczyć wartość

$$D = \sum K_i^j \Delta V_i \quad (K_i^j \text{ z tabeli 4; } \Delta V_i \text{ z tabeli 6})$$

$$D_I = K^C (\Delta V_6^C + 4\Delta V_5^C + \Delta V_7^C) + 2K^O \Delta V_1^O + 7K^H \Delta V_1^H + 3K_{OH}^{HB} (\Delta V_3^O + \Delta V_2^H) = 231,7 \cdot [10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}]$$

4. Do obliczeń temperatury zeszklenia należy obliczyć sumę iloczynów:

$$G = \sum (a_i^j \Delta V_i + b_i) \quad (a_i^j; b_i \text{ z tabeli 2})$$

$$G_I = a^C (\Delta V_6^C + 4\Delta V_5^C + \Delta V_7^C) + a^H (7\Delta V_1^H + 3\Delta V_2^H) + a_G^0 \cdot 2\Delta V_1^0 + 3a_B^0 \Delta V_3^0 + 3b_{HB} = 0,4143 \text{ [} \text{\AA}^3 \cdot \text{K}^{-1} \text{]}$$

5. Stosunek T_G/T_M umożliwiający wyznaczenie T_M , wymaga obliczenia

$$G/M = \sum (\delta_i^j \Delta V_i + \gamma_i) \quad (\delta_i^j; \gamma_i \text{ z tabeli 3})$$

$$(G/M)_I = \delta^C (\Delta V_6^C + 4\Delta V_5^C + \Delta V_7^C) + \delta^H (7\Delta V_1^H + 3\Delta V_2^H) + 3\delta_B^0 \Delta V_3^0 + 3\gamma_{HB} = 11,434$$

6. Energia kohezji jest sumą składowych: (ΔE_i^* z tabeli 5)

$$E_I = \sum \Delta E_i^* = 6\Delta E_C^* + 5\Delta E_O^* + 10\Delta E_H^* + 3\Delta E_{HB}^* + 5\Delta E_{PD}^* = 24396$$

7. Refrakcja molowa /dane wg. Eisenlor /15//

$$R_I = \sum R_i = 6R_C + 10R_H + 2R_C^0 + 3R_{OH}^0 = 33,37$$

Podobnie dokonano obliczeń dla wszystkich struktur. Wyniki przedstawiono w tabeli 7. Na ich podstawie można obliczyć interesujące wielkości fizyko-chemiczne.

1. Gęstość polimeru

$$(12) \quad d = \frac{k_{KR} \cdot M}{N_A \sum \Delta V_i}$$

k_{KR} - współczynnik molekularnego upakowania /0,695 - 0,781/
 M - masa cząsteczkowa
 N - liczba Avogadro

Tabela 6. Obliczone wartości inkrementów objętościowych dla możliwych konfiguracji atomowych, wchodzących w skład jednostki powtarzalnej

Nr konfiguracji zgodnie z 3.1.1.	Inkrementy objętościowe w Å ³ dla atomów				
	C	H	O	N	S
1	17,13	2,00	3,27	5,20	14,7
2	16,88	4,7	2,67	5,05	
3	13,09	3,5	5,61	9,64	
4	12,59		5,83	8,80	
5	12,17		6,63	1,34	
6	15,29				
7	16,21				
8	18,42				
9	14,29				
10	8,43				
11	12,72				
12	10,22				
13	14,42				
14	16,03				
15	17,54				
16	19,08				

Tabela 7. Wyniki obliczeń metodą inkrementów dla struktur I - VI /podstawowych/

Nr struktury	Masa cząstecz. /g/	Inkrement objętościowy ΔV_i Å ³	$\sum K_i^j \Delta V_i$ [10 ⁻³ Å ³ ·K ⁻¹]	$\sum (a_i^j \Delta V_i + b_i)$ [Å ³ ·K ⁻¹ ·10 ³]	$\sum (\delta_i^j \Delta V_i + \gamma_i)$	ΔE^* [cal/mol]	R
I	162,1	131,6	231,7	414,3	11,434	24 396	33,369
II	337,2	276,0	479,8	1110,0	23,694	28 908	77,522
III	414,3	340,0	635,8	1300,6	27,839	33 764	96,912
IV	148,1	128,8	217,4	461,8	11,869	11 982	41,054
V	225,2	192,8	373,4	652,4	16,014	16 837	60,46
VI	252,2	207,2	383,1	618,4	17,469	16 800	63,989

2. Temperatura zeszklenia

$$(13) \quad T_G = \frac{\sum \Delta V_i}{\sum (a_i \Delta V_i + b_i)}$$

3. Stosunek $\eta = T_G / T_M$

$$(14) \quad \eta = \left[\frac{\sum \Delta V_i}{\sum \delta_i \Delta V_i + \gamma_i} - 10,418 \right]^{-1}$$

4. Temperatura mięknięcia $T_M = T_G \cdot \eta^{-1}$

5. Temperatura destrukcji

$$(15) \quad T_D = \frac{\sum \Delta V_i}{\sum K_i \Delta V_i}$$

6. Współczynnik załamania światła

$$(16) \quad \xi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{k_G \sum R_j}{N_A [0,904 \sum \Delta V_i + 293 (\sum \alpha_i \Delta V_i + \sum \beta_i)]} \approx$$

$$\approx \frac{k_G \sum R_j}{N_A \sum \Delta V_i} \Rightarrow n = \sqrt{\frac{2\xi + 1}{1 - \xi}}$$

Obliczone na podstawie powyższych wyrażeń wartości parametrów fizyko-chemicznych przedstawiono w tabeli 8.

3.3. Omówienie wyników obliczeń dla kopolimerów otrzymywanych w praktyce

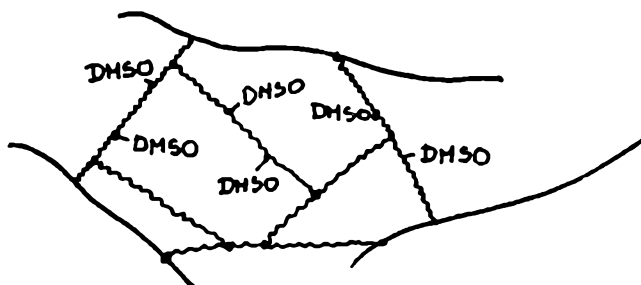
W obliczeniach 3.2 wzięto pod uwagę idealne struktury mogąco wystąpić w rzeczywistości otrzymywanych polimerach. Praktycznie trudno jest oczekiwać, że grupa 2,4 toliłenodiuretano dołączy się do każdej jednostki glukozydowej dekstranu w określonym położeniu. Proces ten ma charakter statystyczny i tylko część jednostek glukozydowych zostanie połączona wiązaniem poprzecznym

Tabela 8. Wartości obliczonych danych fizyko-chemicznych dla struktur I - VI

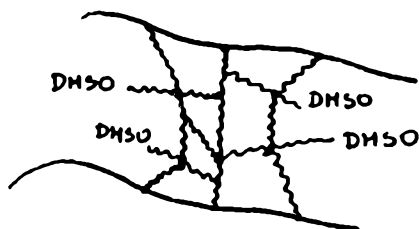
Nr struktury	Gęstość d/g/dm ³ /	T _G /K/	T _G /T _M	T _M /K/	T _D /K/	n	δHildebranda
I	1,42	317	0,916	346	568	1,474	17,54
II	1,40	249	0,8127	306	575	1,534	13,19
III	1,34	262	0,557	470	534	1,543	12,84
IV	1,31	279	0,4338	z/	592	1,624	12,43
V	1,33	295	0,6167	478	516	1,611	12,04
VI	1,40	335	0,6935	483	541	1,603	11,61

z/ temperatura mięknięcia jest większa niż rozkładu /polimer szybciej ulega destrukcji/.

D. Kopolimer /blokowy/ dekstran/polimocznik/DMSO/-I/V



E. Kopolimer allofanianowy/dekstran/-I/VI



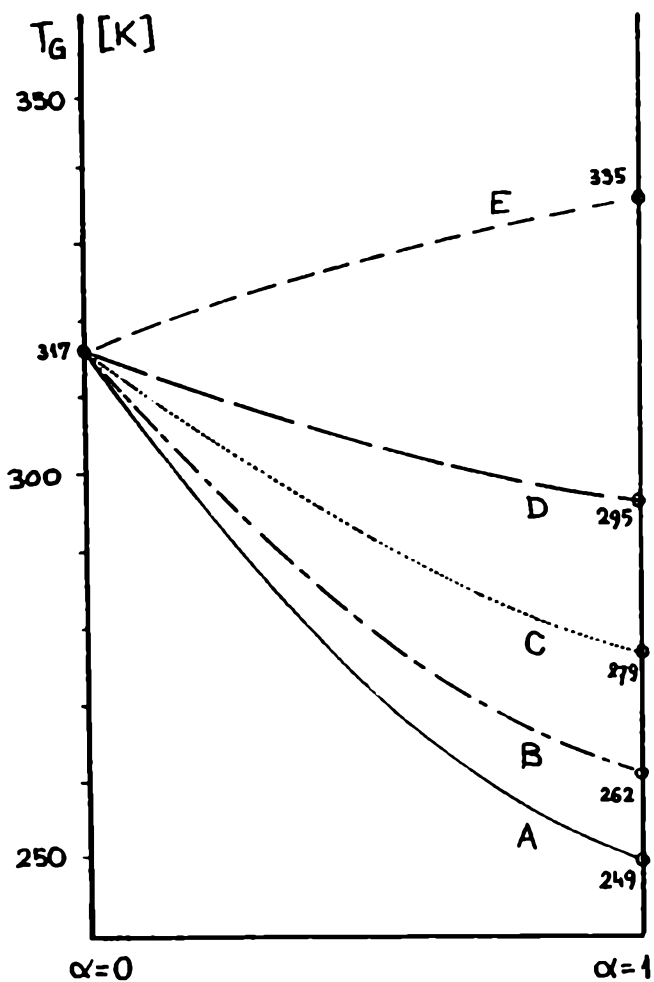
Rozważenie powyższych struktur powinno dać wystarczającą informację jakościową co do pożądaných kierunków reakcji sieciowania. Obliczenia dla struktur więcej niż trójkombinowanych nie dają wystarczająco różniących się wyników do wyciągania wniosków.

Na podstawie wyników z tabeli 8 można przewidzieć, że gęstość otrzymywanych kopolimerów, niezależnie od układu i jego złożoności będzie wynosić $1,31 - 1,42 \text{ g/cm}^3$ i może być co najwyżej obniżana przez DMSO zaakładowany w strukturę polimeru lub dołączony za pomocą wiązań Van der Waalsa. Ten nadmiar DMSO można usunąć przez wygrzanie polimeru.

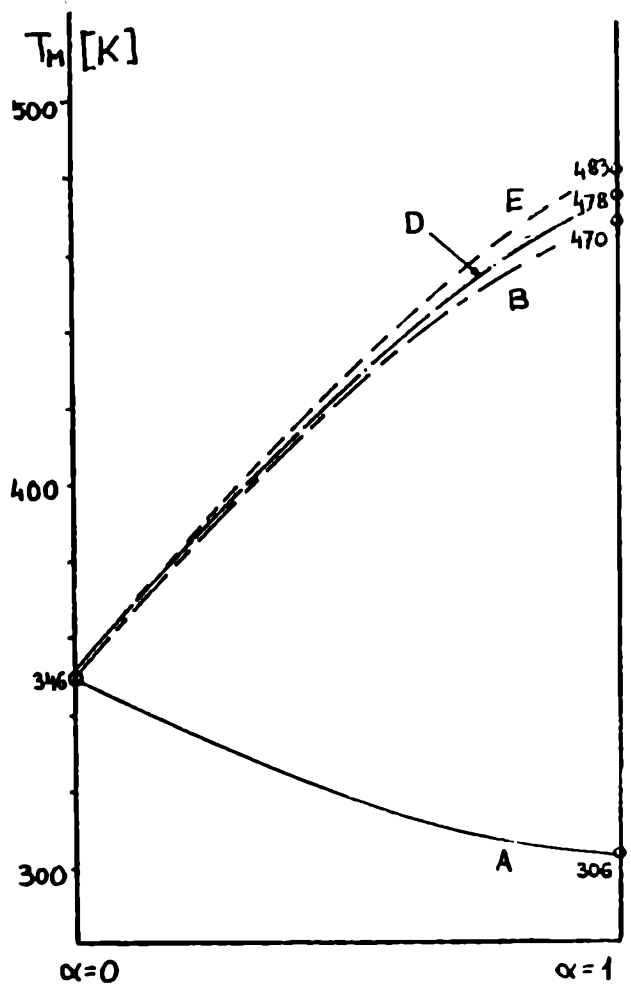
Dla temperatury zeszklenia T_G można przewidzieć, że najbardziej korzystnym układem będzie kopolimer blokowy dekstranu z allofanianem TDI strukturze E, gdyż podwyższa ona T_G dekstranu. Podobnie dla temperatury mięknięcia, która dla dekstranu wynosi 346 K , a dla allofanianu 483 K . Z punktu widzenia temperatury destrukcji T_D , najkorzystniejszym układem jest kopolimer

dekstranowo-polimocznikowy z zakończeniami DMSO /struktura D/.
Jednocześnie proces sieciowania dekstranu w każdym z rozważanych przypadków prowadzi do podwyższenia współczynnika załamania światła /najbardziej dla struktury D,E,F/.

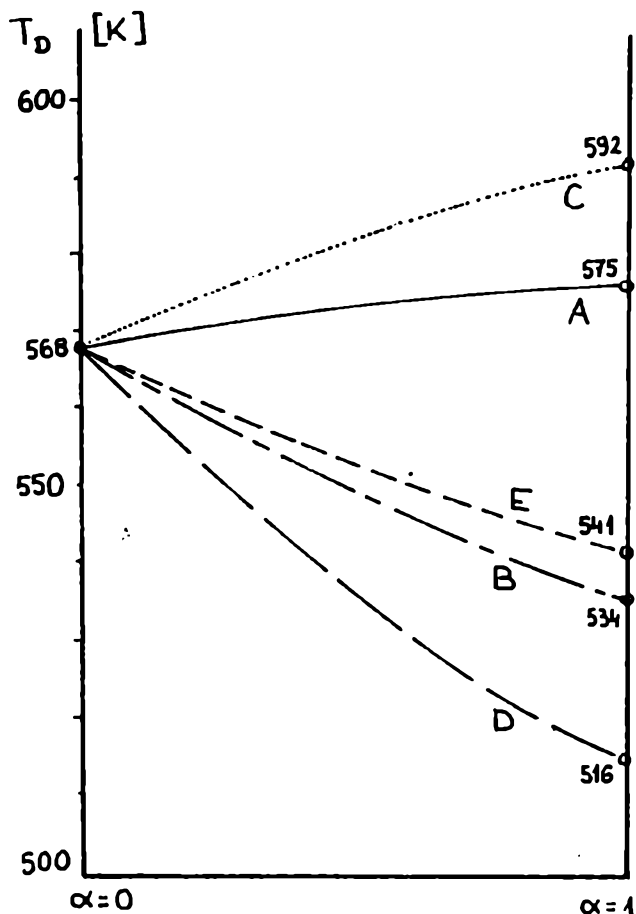
Zależności zmian wartości parametrów T_G , T_M , T_D oraz n od stopnia podstawienia α przedstawiono na rysunku 9a-d.



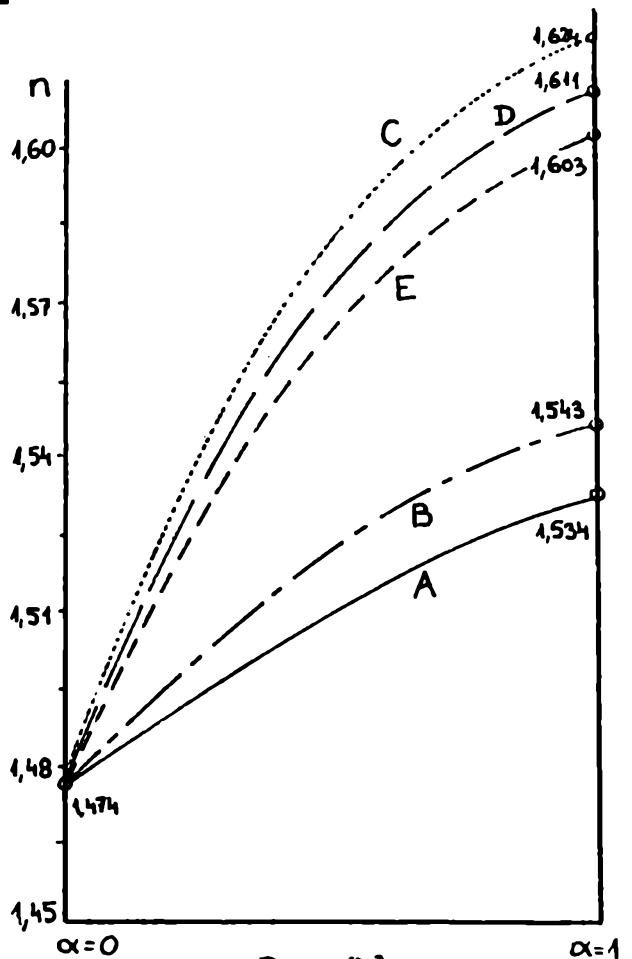
Rys. 9A



Rys. 9B



Rys. 9c



Rys. 9d

- Rys.9. a. Zależność zmian temperatury zeszklenia od stopnia udziału podstruktur
b. Zależność zmian temperatury mięknięcia od stopnia udziału podstruktur.
c. Zależność zmian temperatury destrukcji od stopnia udziału podstruktur
d. Zależność zmian współczynnika załamania światła od stopnia udziału podstruktur.

Z przedstawionych wyników można zauważyć, że korzystniejsze parametry termiczne otrzymanych tworzyw uzyskać można przy ściełowaniu TBI prowadzonym z częściowo zbiuretyzowanym dwuizocyjanianu /specjalnie preparowany dwuizocyjanian do pianek

sztynnych/. Bardziej elastyczne układy otrzymywane będą w przypadku mniej sztywnego sieciowania /mniejsze ilości dwuizocyanianu/, co powinno sprzyjać tworzeniu struktury A /niska temperatura mięknięcia i niska temperatura zeszklenia/. Najbardziej sztywne i wytrzymałe układy powinny być otrzymywane w podwyższonej temperaturze, w której tworzenie zakończeń typu karboanionu dwumetylosulfotlenkowego jest mniej prawdopodobne, natomiast reakcja TDI z grupami hydroksylowymi dekstranu zajdzie, najprawdopodobniej w kierunku kopolimeru typu D.

3.3.1. Parametr rozpuszczalności δ dla badanych kopolimerów.

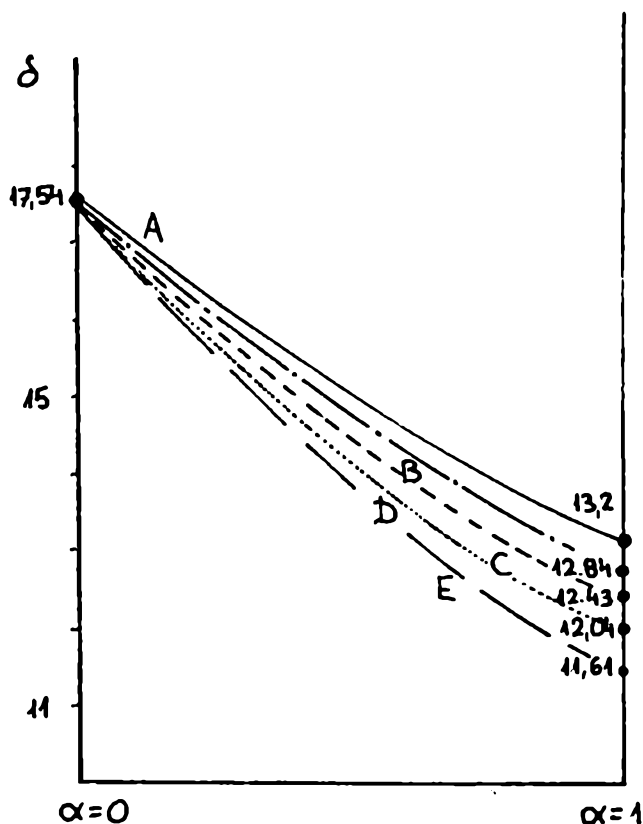
Dobór rozpuszczalnika dla danego tworzywa nie jest łatwy. Jeżeli jednak taka próba powiedzie się, to możliwe są pomiary strukturalne i fizyko-chemiczne roztworów /m.in. określenie średniego ciężaru cząsteczkowego/, a jednocześnie wzrastają możliwości zastosowań. W przypadku polimerów sieciowanych należy raczej operować pojęciem napęcznienia, gdyż pełna rozpuszczalność musiałaby być związana z rozerwaniem wiązań poprzecznych sieci.

Opierając się na teorii Van Laara /17,53,71/ można w przybliżeniu określić, który typ rozpuszczalnika będzie najbardziej odpowiedni przez porównanie parametru δ -Hildebranda dla polimeru oraz wybranego rozpuszczalnika. Jeżeli $\delta_{\text{polimer}} - \delta_{\text{rozpuszczalnik}} < 2$, to polimer powinien rozpuszczać się w danym rozpuszczalniku.

Dla badanych układów sieciowanego dekstranu wartości parametru rozpuszczalności δ przedstawiono w tabeli 8. Są to wartości uśrednione oddziaływań dyspersyjnych, indukcyjnych

oraz typu wiązań wodorowych. Ze względu na znaczny udział grup -NHCO- oraz $\text{-CH}_2\text{SOCH}_3$ w strukturach polimerów, należy oczekiwać, że rozpuszczalnikami powinny być silnie polarne ciecze, jak: formamid $\delta = 17,8$; dwumetyloformamid $\delta = 12,1$; acetamid $\delta = 16,7$; DMSO $\delta = 13,4$, dwumetylosulfon $\delta = 14,6$ /1,71/.

Zależność parametru δ badanych kopolimerów zgodnie z oznaczeniami 3,2 przedstawiono na rys.10.



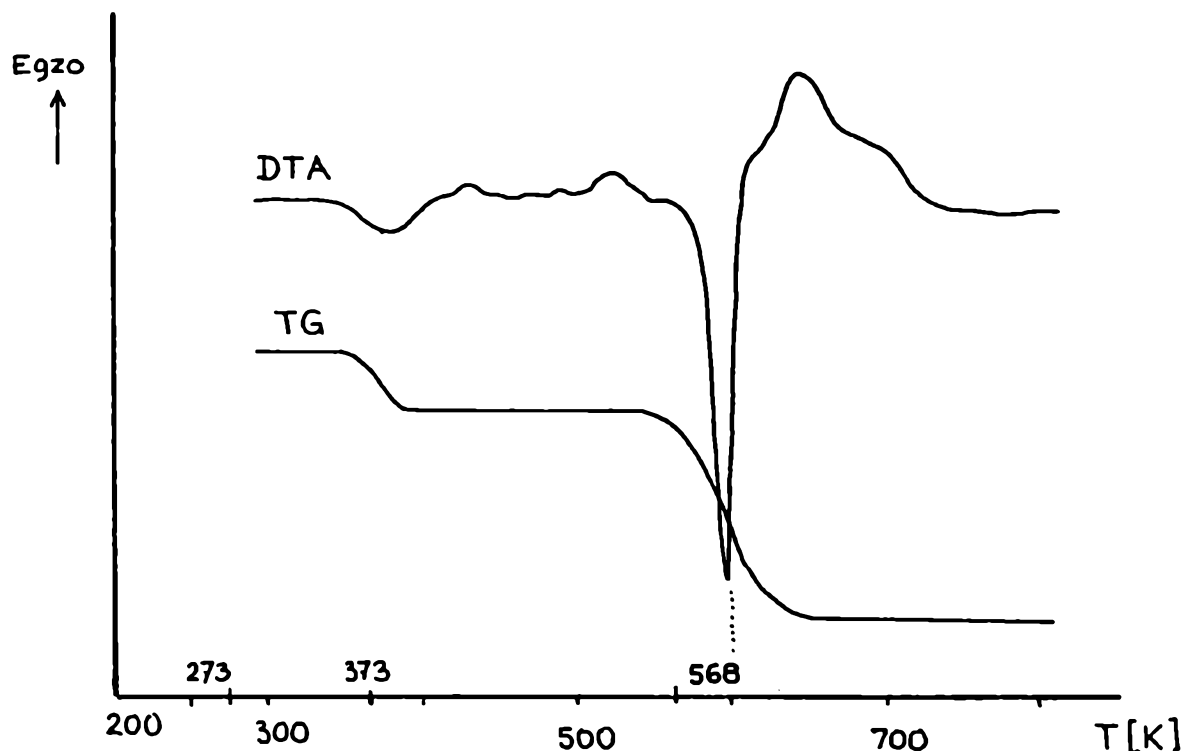
Wydaje się, że najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem dla wszystkich kopolimerów powinna być mieszanina DMSO:DMFA lub DMSO:FA lub DMFA:FA, taka aby parametr δ był najbardziej zbliżony do rzeczywistego dla rozpuszczonego układu.

Należy zauważyć, że dekstran rozpuszcza się w DMSO i formamidzie /FA/ oraz w gorącym DMFA /24/

Rys.10. Krzywa zależności parametru rozpuszczalności δ od stopnia udziału struktur II-VI w strukturze kopolimeru α .

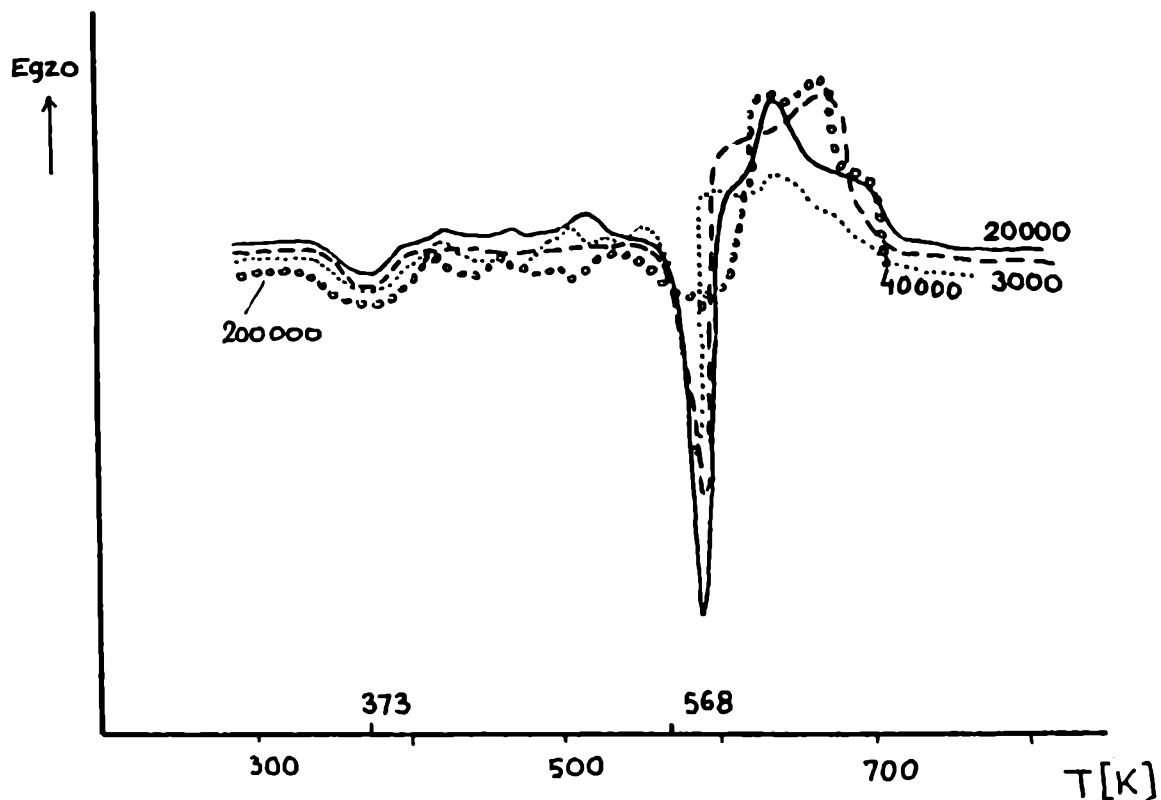
4. Badania DTA i TG dekstranów

Do badań użyto dekstranów Lc.m.1 o średniej masie cząsteczkowej $3000 \leq \bar{M}_v \leq 200000$, tj. D3000, D20000; D40000; D70000; D110000 i D200000. Otrzymano następujące termogramy /rys.11/.



Rys.11. Termogram dla dekstranu 20000 /atmosfera N_2 , szybkość ogrzewania $5^\circ/\text{min}/$.

W celu pokazania jednorodności termicznej serii posiadanych dekstranów wykonano termogramy dla wszystkich posiadanych próbek. Zmiany przebiegu krzywych DTA w zależności od średniej masy cząsteczkowej badanej próbki przedstawiono na rys.12.



Rys.12. Zależność DTA od średniej masy cząsteczkowej dekstranu.

Poniżej 393 K ubytek masy związany jest z zaadsorbowaną wodą, Efekty termiczne bez ubytku masy w przedziale temperatur 403 - 513 K związać należy z izomeryzacją oraz transglikozylacją dekstranu /karmelizacja/. Znany fakt jest, że dekstran pirolizowany w temperaturze 423 - 453 K w powietrzu hydrolizuje do dekstryn mających w roztworach niższą lepkość oraz porównywalną do skrobi część pirolityczną /32/. Ogólnie z porównania wyników DTA dla badanych dekstranów można wyciągnąć wniosek, że własności termiczne nie zależą w sposób istotny od średniej masy cząsteczkowej w przedziale 3000 - 200000 j.m.at. Temperatura destrukcji obliczona metodą inkrementów 568 K pozostaje w idealnej zgodności z wyznaczoną doświadczalnie dla dekstranu

563 - 571 K.

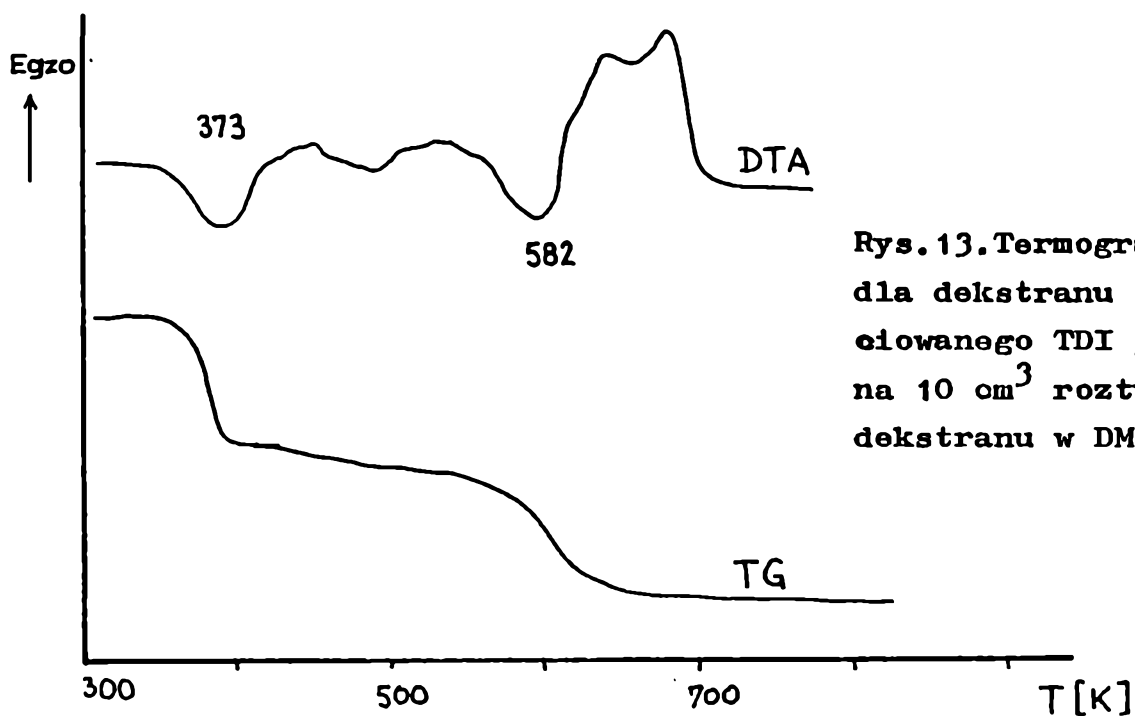
Wynikają stąd dwie użyteczne hipotezy:

1/ Metoda inkrementów nadaje się do badania kopolimerów będących przedmiotem rozważań.

2/ Należy spodziewać się podobnych właściwości termicznych dla kopolimerów sieciowanego dekstranu, jak dla dekstranu /brak zależności kształtu termogramu od średniego ciężaru cząsteczkowego użytego do sieciowania dekstranu w jednakowych warunkach sieciowania/.

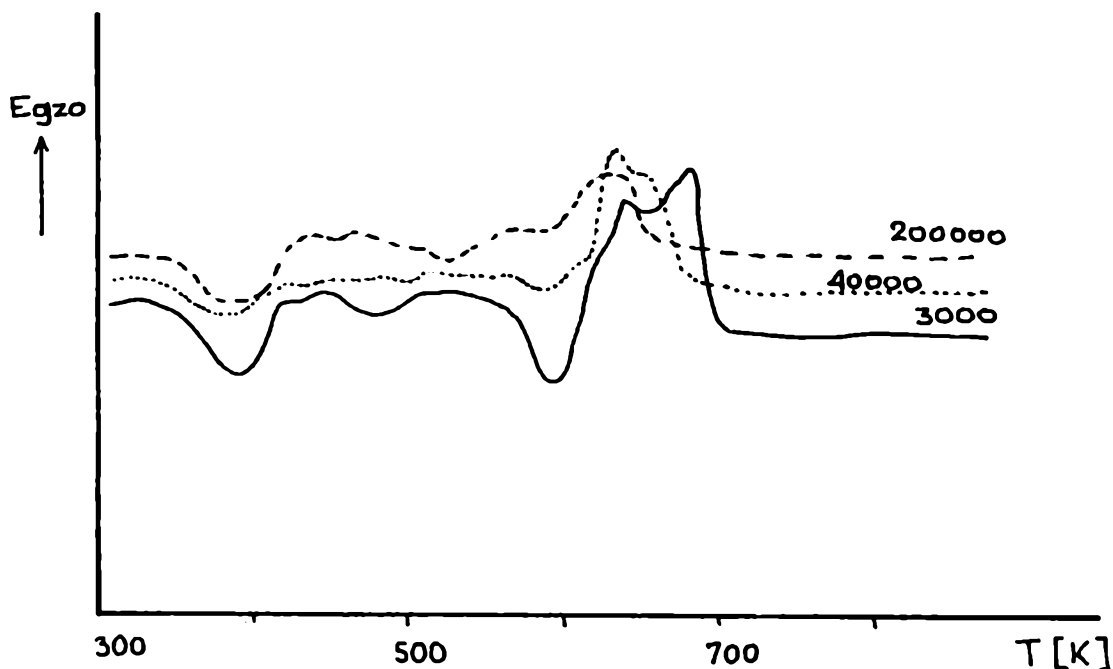
5. Badania DTA i TG sieciowanych dekstranów

Podobnie jak dla dekstranów, tak dla kopolimerów sieciowanych otrzymane termogramy były podobne rys.13.



Rys.13. Termogram DTA/TG dla dekstranu 3000, sieciowanego TDI / 1 cm³ na 10 cm³ roztworu 20% dekstranu w DMSO/.

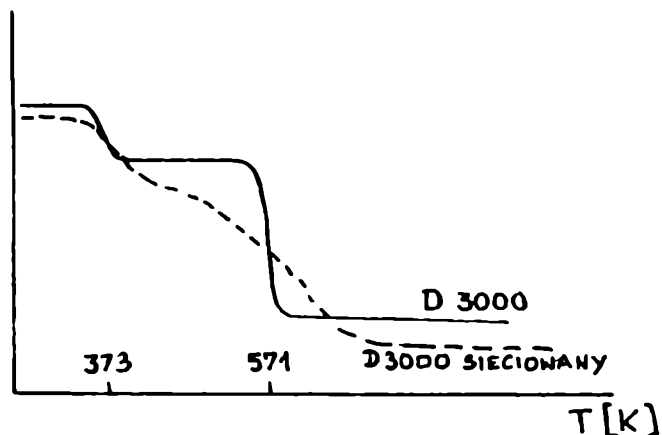
Zależność krzywej DTA od masy cząsteczkowej użytego dekstranu różni się w punkcie 480 K, gdzie zanika pik endotermiczny, prawdopodobnie związany z temperaturą mięknięcia, wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej /rys.14/.



Rys.14. Zależność kształtu krzywej DTA od masy cząsteczkowej użytego do sieciowania dekstranu.

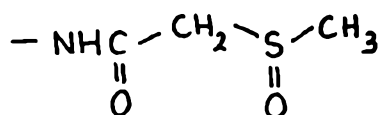
Termogramy te przypominają analogiczne, otrzymane dla dekstranu, przy czym endotermiczny pik przy 373 K dotyczy tym razem odparowania niekwalencyjnie związanego DMSO. W zasadzie najbardziej czytelnym termogramem jest ten dla dekstranu 3000. Natomiast dla 200000 nie udało się zaobserwować wyraźnych pików. Nie zaobserwowano różnic w przebiegu krzywych TG ubytku masy wraz z temperaturą dla podanego przedziału średnich mas cząsteczkowych. Porównując przebieg krzywej TG dla dekstranu oraz

sieciowanego dekstranu rys.15.

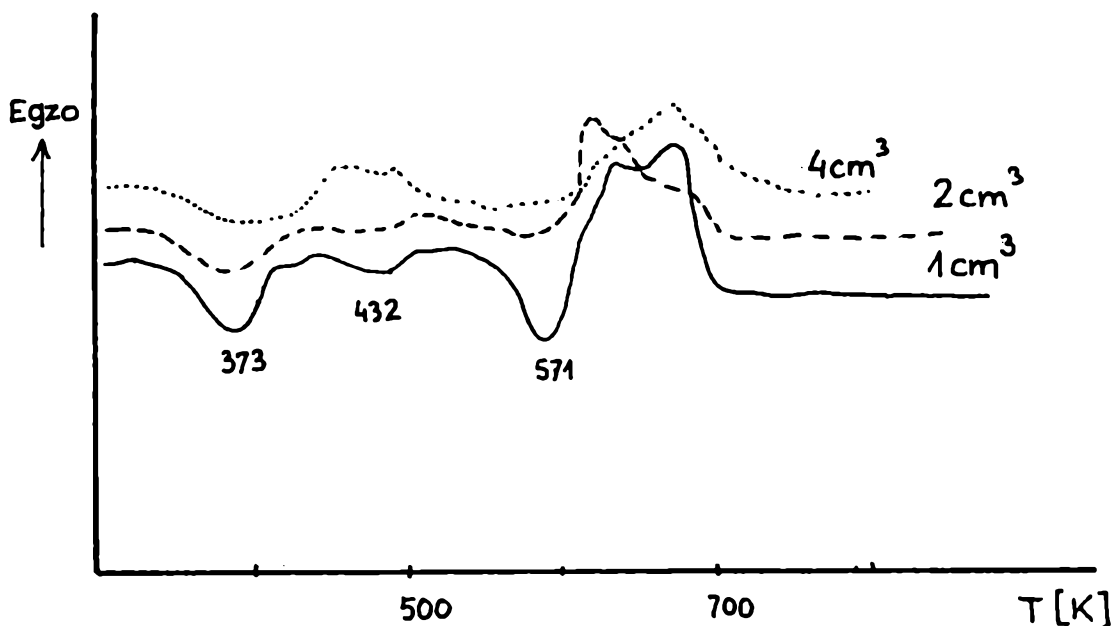


Rys.15. Krzywe TG dla dekstranu 3000 oraz sieciowanego /przedstawionego na rys.13/.

Można zauważyć, że w czasie ogrzewania w przedziale 370 - 550K obserwuje się liniowy ubytek masy w sieciowanym układzie oraz brak ubytku masy dla dekstranu. Można to próbować zinterpretować jako dysocjacja termiczna DMSO z układu:



Zależność DTA od ilości użytego dwuizocyjanianu do usieciowania 10 cm³ 30% roztworu dekstranu 3000 w DMSO przedstawiono na rys.16.



Rys.16. Zależność DTA od ilości użytego do sieciowania TDI.

Z porównania przebiegu krzywych DTA od stopnia usieciowania dekstranu można zaobserwować, że im wyższy stopień uciesiowania, tym bardziej zaciemniony jest obraz termogramu, tzn. badany kopolimer uśrednia swoje właściwości termiczne. Tym niemniej obserwowany jest pik endotermiczny 560 - 570 K /charakterystyczny dla dekstranu rys.11/, który poszerza się w miarę wzrostu stopnia usieciowania. Jest to zgodne z obliczeniami T_D dla różnych struktur.

Z badań DTA i TG dla sieciowanego dekstranu za pomocą TDI wynika, że w przedziale średnich mas cząsteczkowych 3000-200000 nie ma wyraźnej zależności pomiędzy średnią masą cząsteczkową użytego dekstranu a temperaturą destrukcji T_D . Otrzymane polimery nie wykazują wyraźnego pikę endotermicznego związanego z temperaturą topnienia, co oznacza, że nie mają charakteru krystalicznego i należy wyznaczyć ich temperaturę mięknięcia np. metodą Vicata. Temperatura destrukcji nie jest niższa niż dla dekstranu, co jest korzystne z punktu widzenia zastosowań. Obserwacje mikroskopowe w czasie ogrzewania na ławie Bethiusa w temperaturze 298 - 550 K nie wykazały punktu topnienia /ani płynięcia/ sieciowanych kopolimerów dekstranu.

6. Wpływ proporcji reagentów na niektóre własności użytkowe badanych polimerów

Jak już wspomniano, proces sieciowania dekstranu w DMSO za pomocą dwuizocyjanianów ma złożony przebieg zwłaszcza, gdy w układzie reakcyjnym występują małe ilości wody, aminy dwuaminy itp. Opracowane metodą prób i błędów optymalne przebiegi reakcji umożliwiają otrzymywanie zarówno układów lepkich /cieczo/,

lepkoplastycznych, jak i mas sztywnych. Z punktu widzenia możliwości zastosowań należy wyróżnić następujące układy:

1. Układ niedosieciowany - jest to lepka do lepkoplastycznej cieczy, która może być następnie dosieciowywana w kierunku tworzenia pianek o różnym stopniu elastyczności lub w kierunku transparentnych mas plastycznych typu sztywnego /proces sieciowania za pomocą roztworów dwuizocyjanianów w dwumetylosulfotlenku/. Nidosieciowanie może dotyczyć również układu z nadmiarem rozpuszczalnika, jednakże dodanie do takiego produktu małej ilości wody powoduje natychmiast spienienie i usztywnienie polimeru. Natomiast odparowanie rozpuszczalnika tworzy elastyczną folię poliuretanową.

2. Układ optymalnie usieciowany - sztywny lub elastyczny polimer o charakterze transparentnej masy lub pianki. Właściwości mechaniczne i reologiczne takich układów można zmieniać w niezbyt dużych granicach przez ogrzewanie /odparowanie części DMSO związanej siłami Van der Waalsowskimi/ lub zmianą stosunków wagowych struktur.

Ponadto istotnym jest również stężenie czynnika sieciującego w DMSO. W zasadzie jakość uzyskiwanego produktu zależy od lepkości użytej żywicy polisacharydowej, natomiast w małym tylko stopniu od średniej masy cząsteczkowej z zakresu $3000 \leq M_v \leq 200000$.

3. Układ przesieciowany /kopolimery blokowe/ są to na ogół sztywne masy plastyczne powstałe wskutek zbyt szybkiego częściowego usieciowania żywicy dekstranowej i wypadnięcia jej w postaci smoły z nadmiaru roztworu czynnika sieciującego

w DMSO. /Zdarza się to również w przypadku powstawania pianki/. Wówczas nadmiar TDI wchodzi w pory, zatykając je i usztywniając całą strukturę. Wynika stąd znaczna niejednorodność mechaniczna i reologiczna powstających kopolimerów. Układy przesieciowane najczęściej powstają w przypadku użycia do syntezy roztworów dekstranu o dużej lepkości oraz wyższym stopniu spolimeryzowania $70000 \leq M_{wt} \leq 200000$. Te kopolimery mają najmniej pożądaną strukturę z punktu widzenia ewentualnych zastosowań i należy unikać ich powstawania w czasie syntez dla celów aplikacyjnych.

6.1. Zależność lepkości właściwej roztworów dekstranu w DMSO od średniej masy cząsteczkowej

Lepkość właściwą wyznaczono w oparciu o pomiary wiskozymetryczne lepkości granicznej, korzystając z zależności /58,63,71/:

$$(17) \quad \eta_{wt} = [\eta] \cdot c + k' [\eta]^2 c^2 \quad k' - \text{stała Hugginsa ok. } 0,38 \\ \text{dla dekstranu Lo.m.1 w DMSO /wyznaczona doświadczalnie/}$$
$$(18) \quad [\eta] = K \cdot \bar{M}_w^\alpha$$

gdzie:

$$[\eta] - \text{lepkość graniczna } \text{cm}^3 \text{g}^{-1} \\ c - \text{stężenie } \text{g/cm}^3$$

Wyznaczone doświadczalnie dla posiadanego dekstranu stałe K oraz α wynoszą odpowiednio $2,113 \cdot 10^{-3}$ i 0,434 dla roztworów w DMSO. Przybliżenie to jest wystarczające dla celów syntezy i umożliwia powiązanie średniej masy cząsteczkowej polimeru ze stężeniem roztworu i lepkością.

Doświadczalne równanie opisujące lepkość właściwą roztworów dekstranu w dwumetylosulfotlenku można zapisać w postaci:

$$(19) \quad \eta_{wł} = 2,113 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_w^{0,434} \cdot C \cdot (1 + 0,38 \cdot 2,113 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_w^{0,434} \cdot C)$$

\bar{M}_w - średnia masa cząsteczkowa <3000, 200000>

C - stężenie w g/cm³

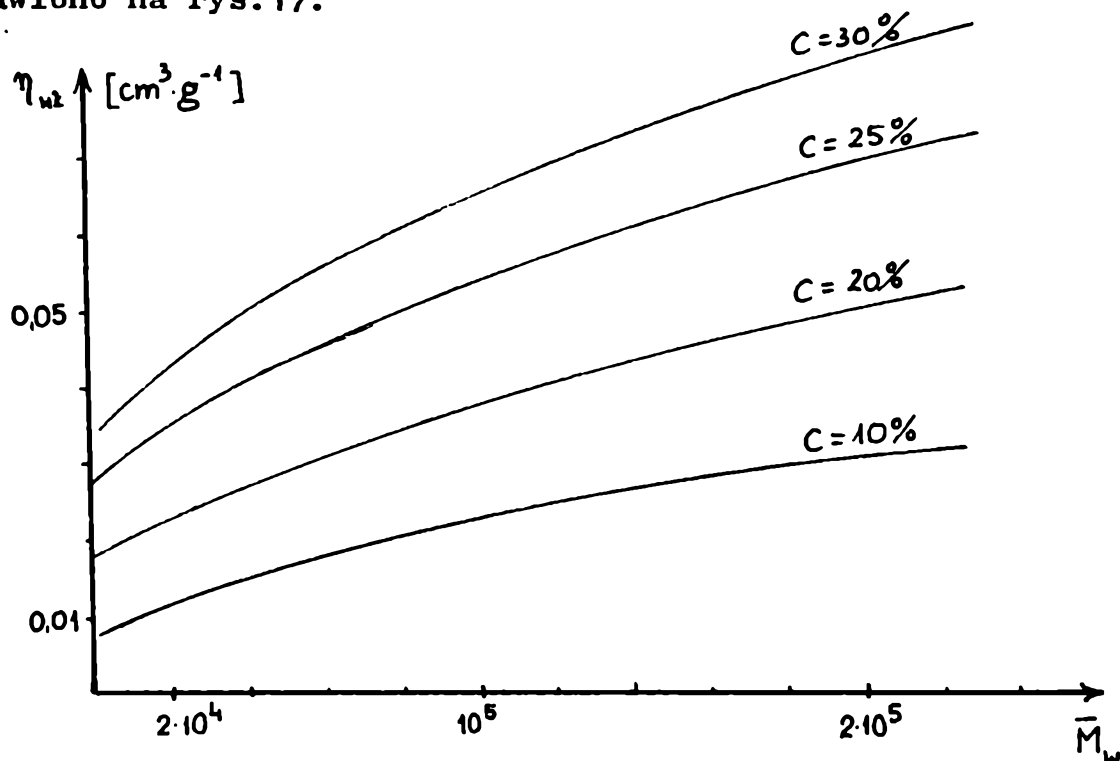
dla p% roztworu dekstranu w DMSO $c = \frac{p \cdot d_{DMSO}}{100-p}$ gdzie

$d_{DMSO} = 1,1 \text{ g/cm}^3$.

Ostatecznie można wyrazić $\eta_{wł}$ w zależności od \bar{M}_w oraz stężenia p procentowego roztworu dekstranu w DMSO w postaci:

$$(20) \quad \eta_{wł} = 0,002113 \bar{M}_w^{0,434} \cdot \frac{1,1p}{100-p} \left(1 + 0,000803 \cdot \bar{M}_w^{0,434} \cdot \frac{1,1p}{100-p} \right)$$

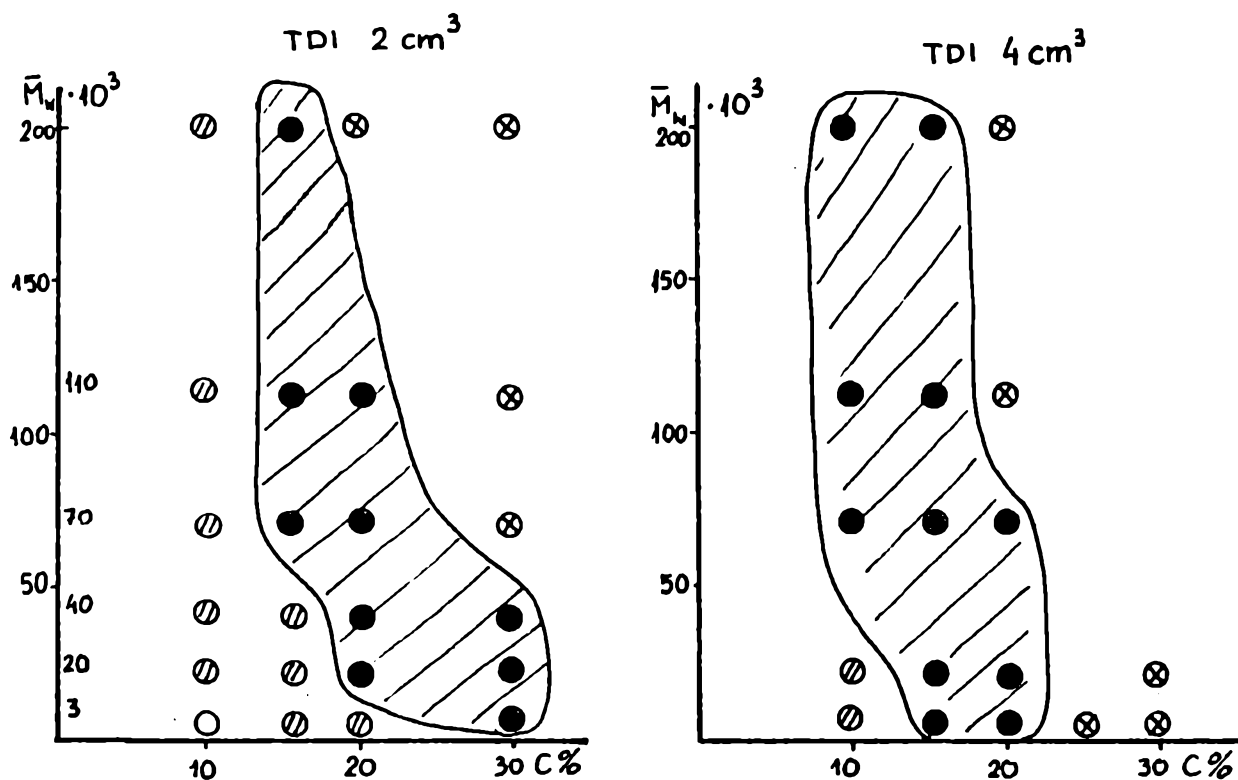
Otrzymane zależności lepkości właściwej od średniego ciężaru cząsteczkowego dla serii dekstranów użytych do syntezy przedstawiono na rys. 17.



Rys. 17. Ilustracja graficzna wyrażenia /20/ dla różnych stężeń dekstranu w DMSO.

6.2. Rezultaty syntez przy zachowaniu stałości stosunków wagowych i przy stałej ilości TDI oraz lepkości roztworów dekstranu w DMSO.

Przeprowadzenie szeregu syntez przy zachowaniu wyłącznie stałości stosunków wagowych bez uwzględnienia średniego opisu cząsteczkowego użytego dekstranu powoduje, że nie otrzymuje się tego samego typu kopolimeru w sensie opisu str. 71, ale w zależności od średniej masy cząsteczkowej wszystkie trzy wymienione. Poglądowo wyniki przedstawiono na diagramie /rys.18/



Rys.18. Wyniki syntezy dla układu: 10 cm³ roztworu dekstranu w DMSO oraz 2 i 4 cm³ 2,4-tolilenu diizocyjanianu. Zależność od średniej masy cząsteczkowej użytego dekstranu i stężenia.

- - układ niedosięciowany lepkoelastyczna ciecz
- ⊘ - układ niedosięciowany lepkoelastyczny
- - układ optymalny
- ⊗ - układ przesięciowany

Zakresowano obszar optymalny.

W obszarze optymalnym otrzymywane są kopolimery nadające się do badań mechanicznych. Jednocześnie można zauważyć, że najłatwiej przesieciować jest dekstran o najwyższej średniej masie cząsteczkowej, natomiast najłatwiej jest nie dosięciować dekstran 3000.

Te wyniki sugerują, że jeżeli uwzględnimy wpływ średniej masy cząsteczkowej rozpuszczonego w DMSO dekstranu na lepkość początkową żywicy sieciowanej, to prowadząc syntezę dla jednakowo lepkich żywic powinno się uzyskać wynik podobny dla wszystkich mas cząsteczkowych.

Przeprowadzono w związku z tym syntezę optymalne ustalając /0,05 - 0,075 cm³g⁻¹/. Odpowiada to następującym stężeniom procentowym dekstranu w DMSO

M_w	zakres optymalnego stężenia /%wagowy/
3000	/39,0 - 49,0/
20000	/22,3 - 30,0/
40000	/17,5 - 24,0/
70000	/14,3 - 19,9/
110000	/12,0 - 16,9/
200000	/9,6 - 13,6/

Wartości powyższe obliczono z zależności:

$$(21) \quad C = \frac{\sqrt{1 + 1,52 \cdot \eta} - 1}{0,00161 \cdot \bar{M}_w^{0,434}} \quad ; \quad \rho = \frac{100 \cdot C}{C + d_{DMSO}}$$

wynikującej z przekształcenia wzoru 20.

Dla podobnych wartości stężeń dekstranu otrzymano we wszystkich przypadkach polimery optymalnie usieciowane.

6.3. Optymalno proporcje reagentów do otrzymywania tworzyw piankowych

Ze względu na obecność wody w układzie reakcyjnym, sieciowanie ma jeszcze bardziej złożony przebieg wobec konkurencyjności reakcji diizocyjanianu z wodą, w stosunku do reakcji poliaddycji grup hydroksylowych dekstranu. Stąd, wyniki syntez optymalnych opisane w 6,2 nie są odpowiednie dla układów spienionych.

W przypadku zastosowania roztworów dekstranu w DMSO o lepkości $\eta > 0,05$ nie można otrzymać pianek o regularnych porach i odpowiednio dużym stopniu spienienia. Obserwuje się wówczas wyraźne, niekształtne pory i bardzo szybki wzrost lepkości sieciowanego układu, uniemożliwiający dalszy wzrost objętości pianki.

Przyjęto, że za pozytywny wynik spienienia należy uznać próby o co najmniej 12-krotnym wzroście objętości, regularnych porach oraz wytrzymałości nie mniejszej niż 49 N/cm^2 .

Przy tak określonych kryteriach stwierdzono, że na 10 cm^3 roztworu dekstranu w DMSO, przygotowanego zgodnie z p.2 należy użyć roztworów o lepkościach $0,025 - 0,045$ oraz 30 - 40% większej ilości TDI niż dla polimerów określonych w 6.2.

Elastyczność otrzymywanych pianek zależy od średniej masy cząsteczkowej użytego dekstranu. Im wyższe \bar{M}_w , tym mniej elastyczna pianka i bardziej nieregularne pory, pomimo stałości warunków sieciowania. Można to tłumaczyć tym, że dekstran jest polimerem o charakterze krystalicznym i jeżeli

w układzie sieciowanym występują długie łańcuchy dekstranowo, to owa krystaliczność przejawia się w sztywności pianki /kruchości/.

Sztywność natomiast zależy od ilości dodanego TDI. Nie można jednakże przekroczyć wartości optymalnej stężenia TDI w układzie reakcyjnym, gdyż wówczas może dojść do spienienia reagentów i wypełnienia por nadmiarem czynnika sieciującego co powoduje zniszczenie struktury piankowej. Niedo sieciowanie prowadzi natomiast do pianek, które są lepkie i nie posiadają odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej /są lepkoplastyczne/.

Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na przebieg procesu spieniania jest ilość wody w układzie reakcyjnym. W zasadzie wystarczająca jest jej ilość zaadsorbowana na dekstranie. Aby dokonać spienienia w większym stopniu należy dodać do układu reakcyjnego nie więcej niż $0,1 - 0,15 \text{ cm}^3$ wody na 10 g roztworu dekstranu w DMSO.

Przeprowadzone próby spieniania w zależności od średniej masy cząsteczkowej wskazują, że dla tworzyw piankowych należy używać dekstranów o najniższych $M_w \leq 5000$.

7. Badania twardości i plastyczności otrzymywanych polimerów

Jako miernika właściwości użytkowych otrzymywanych polimerów usieciowanego dekstranu od strony mechanicznej użyto pomiarów twardości metodą Brinella.

Do badań twardości i plastyczności użyto próbek specjalnie preparowanych, tak aby uzyskać możliwie jednolitą masę plus-

tyczną. Reakcje syntezy prowadzono z odczynnikami nie zawierającymi wody, a do sieciowania używano 10% roztworu 2,4-tolilenuodizocyjanianu w dwumetylosulfotlenku. Dzięki temu reakcja zachodziła wolniej, a uzyskiwane produkty posiadały niewielką ilość zaokludowanych pęcherzyków gazu. W przypadku dekstranów o średnich masach cząsteczkowych 40000 i wyższych część wody związanej siłami Van der Waalsa, której nie usunięto przez prażenie w temperaturze 383 K, powodowała mało spienienie struktury. Stąd też do badań nadawało się nie więcej niż 10% otrzymywanych próbek.

Badań dokonano dla serii próbek dekstranów o różnych średnich masach cząsteczkowych w celu znalezienia zależności twardości od M_w przy tej samej ilości użytego czynnika sieciującego. Następnie wykonano pomiary dla dekstranu 3000 w zakresie stężeń 40 - 50% wagowych w DMSO przy tej samej ilości czynnika sieciującego. W końcu dla trzeciej serii próbek wykonano pomiary zależności twardości od ilości czynnika sieciującego przy stałej ilości dekstranu 3000 w DMSO równej 30%. Te ostatnie pomiary wykonano również w temperaturze 363 K, stosując łaźnię olejową.

7.1. Badania zależności twardości i plastyczności sieciowanych dekstranów od średniej masy cząsteczkowej użytego dekstranu

Sporządzono roztwory dekstranu o średniej masie cząsteczkowej 3000, 20000, 40000, 70000, 110000 i 200000 w DMSO zgodnie z zależnością 24 dla $\eta_{nr} = 0,075$. Do 10 g każdego z tych

roztworów dodawano 5 g 40% roztworu TDI w DMSO. Otrzymano w wyniku próbki polimeru oznaczano D3, D20, D40, D70, D110 i D200. Po wybraniu najbardziej jednorodnych próbek dokonywano pomiarów twardości zgodnie z PN-68/C-89030. Pomiarów dokonywano w trzech powtórzeniach, przy czym stosowano obciążenie wstępno 9,8 N, a następnie obciążano siłą 49 N, 98N i 196N. Większych obciążeń nie stosowano ze względu na dużą plastyczność badanych próbek. Średnica wciskanej kulki wynosiła 5,01 mm. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 9.

Twardość H obliczano z zależności:

$$(22) \quad HK = \frac{P}{\pi dh} \left[\frac{N}{m^2} \right]$$

d - średnica kulki

h - głębokość zagłębienia

natomiast stosunek η z zależności:

$$(23) \quad \eta = \frac{h_1 - h_2}{h_2} \cdot 100 \%$$

W celu udzielenia odpowiedzi na pytanie, czy istnieje zależność pomiędzy średnią masą cząsteczkową dekstranu użytego do sieciowania, a twardością uzyskiwanych polimerów usieciowanych dokonano następującego wnioskowania statystycznego. Hipotezę zerową H_0 jest założenie braku korelacji pomiędzy średnią masą cząsteczkową, a twardością i plastycznością wobec alternatywnej H_1 , zgodnej z tezą rzeczową: $H_0: r=0/H_1: |r| > 0$. Funkcją testową jest zmienna losowa t - Studenta o $k = n - 2$ stopniach swobody $/n = 6/$,

$$(24) \quad t^2 = \frac{(n-2)r^2}{1-r^2}$$

Tabela 9. Wyniki pomiarów twardości dla sieciowanych dekstranów w zależności od średniej masy cząsteczkowej.

Próbka	h_1 /mm/			h_2 /mm/			$H \cdot 10^{-6}$ [N/m ²]			η %		
	49N	98 /N/	196/N/	49 /N/	98 /N/	196/N/	49 /N/	98/N/	196/N/	49 /N/	98 /N/	196/N/
D3	0,39	0,83	1,45	0,21	0,48	0,90	8,00	7,52	8,61	46	42	38
D20	0,41	0,80	1,69	0,25	0,51	1,15	7,61	7,80	7,38	39	36	32
D40	0,44	0,85	1,77	0,28	0,57	1,24	7,09	7,34	7,05	36	33	30
D70	0,45	0,87	1,58	0,30	0,59	1,12	6,93	7,17	7,90	34	32	29
D110	0,44	0,96	1,69	0,30	0,67	1,23	7,09	6,50	7,38	32	30	27
D200	0,48	0,88	2,04	0,33	0,62	1,47	6,50	7,09	6,22	32	30	28
współczynnik korelacji r							-0,866	-0,565	-0,789	-0,788	-0,772	-0,714
funkcja testowa t-Studenta							3,462	1,369	2,571	2,477	2,430	2,039

h_1 - głębokość wgniotu pod obciążeniem pełnym /wartości średnie/

h_2 - głębokość wgniotu po odciążeniu /wartości średnie/

H - twardość HK w [N/m²]

η - stosunek wielkości odkształcenia sprężystego do trwałego.

r - współczynnik korelacji.

Zastosowano test z jednostronnym obszarem krytycznym

$P \{ t > t_{n\alpha} / r=0 \} = \alpha$ na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Przy tych założeniach krytyczna wartość $t_{4,0,05} = 2,776 / 57,86/$.

Z przedstawionych w tabeli wartości współczynników korelacji wynika, że dla małych obciążeń można przyjąć, że istnieje słaba współzależność pomiędzy średnią masą cząsteczkową, a twardością sieciowanych dekstranów $r = 0,866$ i $t = 3,462 > 2,776$. Przy wzroście obciążenia z ryzykiem popełnienia błędu I rodzaju można hipotezę zerową przyjąć. Jest to uzasadnione, albowiem dla plastycznych próbek zwiększenie obciążenia powoduje bardziej plastyczne odkształcenia, które mają wpływ na twardość. Jednocześnie ciekawym jest brak istotnej zależności pomiędzy średnią masą cząsteczkową, a stosunkiem odkształcenia sprężystego do plastycznego. W każdym przypadku $t_{\text{empiryczny}} < t_{\text{krytyczny}}$.

Z tabeli 9 można również zauważyć, że otrzymana seria polimerów ma charakter elastomerów o niezbyt dużej twardości $\max H_K = 8,61 \cdot 10^6 \text{ [N/m}^2\text{]}$. Właściwości elastyczne /lepkoplastyczne/ przejawiają się w obniżaniu wartości stosunku odkształcenia sprężystego do trwałego wraz ze wzrostem siły nacisku. Dla udowodnienia tego faktu można posłużyć się testem sumy różnic lub Wilcoxon-Manna-Whitney'a /57-86/.

7.2. Badanie zależności twardości i plastyczności sieciowanych dekstranów w zależności od ilości dodanego czynnika sieciującego oraz lepkości użytego roztworu dekstranu w DMSO.

Badania te przeprowadzono dla dekstranu o średniej masie cząsteczkowej 2000 ze względu na najmniej kłopotliwą syntezę

próbek nadających się do badań twardości. Przy tym wykazano uprzednio /§ 4.6.1/ brak istotnej zależności pomiędzy twardością, a średnią masą cząsteczkową użytego dekstranu w zakresie $3000 \leq M_w \leq 200000$.

1. Sporządzono roztwory dekstranu 3000 w DMSO o lepkości $\eta = 0,075$. Do 10 g każdego z tych roztworów dodawano kolejno: 5 g 30%, 5 g 40%; 5 g 45%; 5 g 50%; 5 g 60% roztworu TDI w DMSO. Otrzymane próbki oznaczano D330; D340; D345; D350; D360.

2. Sporządzono roztwory dekstranu 3000 w DMSO o lepkości właściwej $\eta_{\text{wz}} = 0,05; 0,06; 0,07; 0,075; 0,08$. Do 10 g każdego z nich dodano po 5 g 50% roztworu TDI w DMSO. Otrzymane próbki oznaczono D3050; D3060; D3070; D3075; D3080.

Dla tak otrzymanych serii dokonano pomiarów twardości, jak w § 7.1. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 10.

3. Próbki szeregu 1 umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano przez 30 minut w temperaturze 363 K, po czym dokonywano pomiaru twardości nie usuwając próbki z oleju. Wyniki przedstawiono w tabeli 10, oznaczając odpowiednie próbki D330T, D340T, D345T, D350T, D360T.

W celu zbadania istotności zależności pomiędzy ilością dodanego czynnika siociującego, a twardością obliczono współczynnik korelacji dla poszczególnych nacisków, wynoszą one odpowiednio $r_{49} = 0,996$; $t_{\text{emp}}^{/49/} = 19,480$; $r_{98} = 0,9962$, $t_o^{/98/} = 19,710$; $r^{/196/} = 0,984$ i $t_o^{196} = 7,908$. Wartości t_{kryt} dla $\alpha = 0,05$ oraz $k = 2$ i $k = 3$ wynoszą odpowiednio 4,3027 oraz 3,1824 i są dla każdego przypadku mniejsze od empirycznych. Można stąd wnosić o istotnej zależności. Można również zauważyć, że ze wzrostem nacisku maleje stosunek η odkształcenia

Tabela 10. Wyniki pomiarów twardości dla sieciowanych dekstranów w zależności od ilości dodanego czynnika sieciującego oraz lepkości użytego roztworu.

Próbka	h ₁ /mm/			h ₂ /mm/			H · 10 ⁻⁶ [N/m ²]			η %		
	49 /N/	98 /N/	196/N/	49 /N/	98 /N/	196/N/	49 /N/	98/N/	196/N/	49/N/	98/N/	196/N/
D330	0,96	2,81	-	0,79	2,49	-	3,25	2,22	-	22	13	-
D340	0,39	0,83	1,45	0,21	0,48	0,90	8,00	7,52	8,61	46	42	38
D345	0,26	0,60	1,32	0,15	0,35	0,80	12,0	10,4	9,45	73	71	65
D350	0,20	0,44	0,96	0,11	0,25	0,53	15,6	14,2	13,0	82	76	81
D360	0,15	0,34	0,75	0,07	0,17	0,40	20,8	18,3	16,6	100	100	88
D3050	0,32	0,68	1,56	0,20	0,45	1,07	9,75	9,17	8,00	60	51	46
D3060	0,30	0,67	1,43	0,19	0,44	0,95	10,4	9,31	8,73	58	51	50
D3070	0,20	0,45	1,02	0,12	0,27	0,64	15,6	13,9	12,2	67	68	59
D3075	0,20	0,44	0,96	0,11	0,25	0,53	15,6	14,2	13,0	82	76	81
D3080	0,28	0,59	1,28	0,16	0,34	0,75	11,1	10,6	9,75	75	73	71
D330T	1,11	3,15	-	0,93	2,81	-	2,81	1,98	-	19	12	-
D340T	0,39	0,96	1,52	0,27	0,67	1,10	8,00	6,50	8,21	44	43	38
D345T	0,28	0,69	1,35	0,16	0,40	0,83	11,1	9,04	9,24	75	72	63
D350T	0,20	0,45	0,99	0,11	0,26	0,55	15,6	13,9	12,6	82	75	80
D360T	0,16	0,30	0,72	0,08	0,15	0,39	19,5	20,8	17,3	100	99	85

sprężystego do trwałego. Uzyskane wartości HK rzędu $1,0 \cdot 10^7$ N/m² przy wartości η rzędu 70-80% wydają się być wystarczające do zastosowań otrzymywanych tworzyw jako elastomerów. Przy tym ilość dodanego czynnika sieciującego ma najbardziej istotny wpływ na właściwości mechaniczne.

Obliczone dla zmian stosunku η współczynniki korelacji oraz wartości zmiennej temperatury wynoszą odpowiednio:
 $r^{/49/} = 0,981$ i $t_e = 8,769$; $r^{/98/} = 0,982$ i $t_e = 9,091$;
 $r^{/196/} = 0,905$ i $t_e = 3,022$. Wynika stąd, że dla obciążeń do 98 N właściwości sprężyste są istotnie zależne od ilości dodawanego czynnika sieciującego, podczas gdy dla wyższych obciążeń $t_e^{/196/} = 3,022 < 4,3027$ zależność ta jest nieistotna na poziomie $\alpha = 0,05$. Wskazuje to dodatkowo na charakter otrzymywanych tworzyw jako elastomerów.

W przypadku badań zależności twardości od lepkości używanego roztworu dekstranu w DMSO przy stałej ilości dodawanego TDI, otrzymane wartości współczynników korelacji wynoszą odpowiednio $r^{/49/} = 0,558$ i $t_e = 1,164$; $r^{/98/} = 0,6098$ i $t_e = 1,333$;
 $r^{/196/} = 0,670$ i $t_e = 1,563$. We wszystkich przypadkach $t_e < t_{kryt.}$. Można zatem przyjąć, że lepkość użytego roztworu dekstranu /z zakresu syntez optymalnych/ nie ma istotnego wpływu na twardość otrzymywanych polimerów usieciowanych.

Ciekawym natomiast rezultatem jest istotna zależność wartości stosunku odkształcenia sprężystego do plastycznego od lepkości użytego roztworu dekstranu. Dla tego przypadku obliczone współczynniki korelacji i wartości funkcji zmiennej

losowej t_e wynoszą odpowiednio $r^{/49/} = 0,833$; $t_e = 2,612$; $r^{/98/} = 0,927$ i $t_e = 4,275$; $r^{/196/} = 0,932$ i $t_e = 4,466$. Można zatem przyjąć hipotezę o polepszeniu właściwości sprężystych dla wyższych lepkości wyjściowych roztworów dekstranu przy nieistotnych zmianach twardości otrzymywanych polimerów.

Ażeby odpowiedzieć na pytanie, czy otrzymywane usieciowane dekstrany nie tracą swoich właściwości mechanicznych wraz ze wzrostem temperatury do 363 K porównano wyniki pomiarów twardości tych samych próbek dla dwóch temperatur pomiaru. Hipotezą zerową w tym przypadku jest równość rozkładów wyników wobec alternatywnej, że ogrzanie próbki do 363 K w sposób istotny zmienia jej parametry mechaniczne. Dla weryfikacji hipotezy H_0 zastosowano test sumy rang /57/. Funkcją testową jest suma rang R_1 wyrazów ciągu należących do jednej z prób np. H/49/ .

$$1 - \alpha = P \{ R_{mn}(\alpha) < R < R'_{mn}(\alpha) \} \quad \alpha - \text{poziom istotności}$$

$$R'_{mn}(\alpha) = 2E_{mn} - R_{mn}(\alpha)$$

gdzie E_{mn} jest wartością oczekiwaną zmiennej R w przypadku, gdy słuszna jest hipoteza zerowa. Wartości krytyczne R_{mn} i $2E_{mn}$ odczytywane są z tabli /86/.

Porównywane wyniki dla pomiarów w temperaturze 293 K oraz 363 K dają następujące wartości sumy rang:

$$\begin{array}{lll} \text{H/49/} & : R = 26 & /49/ : R = 27 \quad 2E_{55} = 55 \\ \text{H/98/} & : R = 26 & /98/ : R = 26 \quad R_{55/0,05/} = 19 \\ \text{H/196/} & : R = 17 & /196/ : R = 16,5 \quad 2E_{44} = 36; R_{44/0,05/} = 11 \\ & & R_{55/0,05/}^{\circ} = 55 - 19 = 36 \\ & & R_{44/0,05/}^{\circ} = 36 - 11 = 24 \end{array}$$

Dla wszystkich porównywanych wyników sumy rang mieszczą się w przedziale ufności. Można zatem przyjąć hipotezę zerową o braku wpływu podniesienia temperatury do 363 K na własności twardości oraz wartości stosunku odkształcenia sprężystego do trwałego.

Badania twardości i plastyczności otrzymywanych polimerów przez sieciowanie dekstranów za pomocą 2,4-tolileno-dwuwizocyjanianu wykazały, że polimery te mają właściwości mechaniczne typowo dla elastomerów. Przy tym ich odporność mechaniczna do temperatur 363 K jest podobna, jak dla temperatur pokojowych. Najbardziej istotny wpływ na własność twardości ma ilość użytego czynnika sieciującego, podczas gdy bardziej lepko-plastycznych właściwości należy oczekiwać dla polimerów wytworzonych z roztworów dekstranów w DMSO o wyższej lepkości z zakresu optymalnego. Nie uzyskano istotnej zależności własności mechanicznych od średniej masy cząsteczkowej użytych dekstranów z zakresu $3000 \leq M_w \leq 200000$. Fakt ten jest o tyle korzystny, że do syntezy polimerów o pożądanych właściwościach mechanicznych można używać frakcji odpadów z produkcji dekstranu klinicznego bez konieczności dalszego frakcjonowania. Wydaje się jednakże, że korzystniej jest używać dekstranów o niższej średniej masie cząsteczkowej, ze względu na mniej kłopotliwą syntezę tworzyw niespienionych.

8. Przewidywane zastosowania sieciowanych dekstranów

Głównym zastosowaniem układów dekstranu sieciowanego diizocyjanianami wydaje się być produkcja pianek poliuretanowych. Pianki te mogą mieć pory otwarte i zamknięte i można je wykorzystać do celów biochemicznych, szczególnie jako matryc do unieruchamiania komórek drobnoustrojów i enzymów /35,91/. Wytworzone pianki sztywne nie zawierają zabójczych dla mikroorganizmów grup izocyjanianowych ale poprzez azot amidowy mogą reagować z aldehydem glutarowym, tworząc zasady Schiffa. Z drugiej strony komórki drobnoustrojów wykorzystując zawarte w błonie komórkowej grupy aminowe również mogą tworzyć z aldehydem glutarowym zasady Schiffa /64,81/, co powoduje, że można w ten sposób unieruchomić komórki lub enzymy w sztywnej matrycy pianki poliuretanowej.

Innym, korzystnym faktem jest stosunkowo duża reaktywność tak grup amidowych, jak i hydroksylowych w powstałym polimerze. Można za ich pomocą wbudować do struktury matrycy poliuretanu aktywne grupy typu SO_3H -, mogące funkcjonować jako jonowymienne. Wydaje się, że w ten sposób można będzie otrzymać ciekawe wymiennicze jonowe podobne do DEAE-dekstranu lub DEAE-Sephadexu /3/.

Podobnie można zastanowić się nad wkomponowaniem o centrów aktywnych katalizatorów, działających na zasadzie katalizatorów heterogenicznych dla reakcji w fazie gazowej lub roztworze. Zgodnie bowiem z danymi literaturowymi /39,85/, tak określone strukturalnie polimery stanowią optymalne tworzywa do prowa-

dzenia reakcji organicznych na podłożach polimerowych, np. synteza peptydów /84,94/, synteza oligosacharydów /16,20,95/ itp.

Oddzielną grupą możliwości aplikacyjnych są pianki niepalne, zawierające w swojej strukturze fosfor /21,83/. Istnieje możliwość wbudowania grup fosforanowych poprzez nieusieciowaną grupy hydroksylowe do struktury usieciowanego dekstranu. Możliwe są wówczas takie układy, jak: masy piankowe samogaszące i izolacyjne do komór silników spalinowych, uszczelniające w budownictwie.

Pianki otrzymane z dekstranu mogą być sztywne i lekkie, zastosowano jedną z nich do wypełnienia deski windsurfingowej uzyskując masę wypełnienia 10 kg /najlepsze poliuretany do wypełnień desek firmy BASF dają masę wypełnienia 6 kg/, przy wystarczającej wytrzymałości całej konstrukcji.

Otrzymywane w wyniku procesu sieciowania tworzywa są transparentne i bardzo łatwo dają się barwić w czasie wytwarzania. Stąd też można próbować wykorzystania tych własności dla celów optycznych, np. produkcja filtrów optycznych. Tworzywa mają wysoki współczynnik załamania światła $n > 1,5$.

Niedosieciowane układy o podwyższonej lepkości mogą dalej zostać usztywnione przez dodanie dwuaminy. Stąd też można wykorzystać je jako dwuskładnikowe kleje uniwersalne. Oddzielnie należy rozpatrzyć sieciowanie roztworów o małej lepkości /duży nadmiar DMSO/, które po odpowiednio sztywnym dosieciowaniu tworzą elastyczne błony na powierzchni szklanej. Błony takie, zwłaszcza po dokonaniu modyfikacji strukturalnych

mogłyby być użyte do konstrukcji membran elektrodowych elektrod jonoselektywnych.

Wydaje się zatem, że możliwości aplikacyjne tworzyw otrzymywanych przez sieciowanie dekstranu za pomocą 2,4-tolileno-diizocyjanianu są zadowalające. Najbardziej odpowiednimi kierunkami dalszych prac w kierunku zastosowań powinny być

1. Podłoża polimerowe dla syntez organicznych.
2. Elastomery przezroczyste dla celów optycznych i elektrochemicznych.
3. Otrzymywanie pianek poliuretanowych o zadanych parametrach użytkowych.

WNIOSKI

Przeprowadzone w ramach pracy badania i otrzymane wyniki pozwalają na ocenę niektórych właściwości poliuretanów otrzymywanych w wyniku sieciowania roztworów dekstranu w DMSO za pomocą 2,4-tolilendiizocyjanianu oraz na wyjaśnienie przebiegu procesu sieciowania. Możliwe są do wyciągnięcia następujące wnioski:

1. Dekstran, oraz inne polisacharydy rozpuszczalne w DMSO mogą być poddane procesowi sieciowania za pomocą diizocyjanianów, co prowadzi do wytworzenia tworzyw najczęściej o własnościach fizyko-chemicznych pożądanych ze względu na możliwe zastosowanie.
2. Otrzymane tworzywa mogą być zaliczone do grupy poliuretanów, kopolimerów dekstranu.
3. W zależności od sposobu przeprowadzenia sieciowania można otrzymać tworzywa o charakterze sztywnych mas plastycznych, elastomerów lub pianek.
4. Proces sieciowania przebiega w fazie homogenicznej /w roztworze dwumetylosulfotlenku/, a jego przebieg może być opisany za pomocą reakcji równoległych i następczych.
 - a/ Addycja grup hydroksylowych do izocyjanianowych,
 - b/ Reakcja DMSO z grupami izocyjanianowymi z utworzeniem karboanionu $\ominus\text{CH}_2\text{SOCH}_3$ i addycją do węgla karbonylowego. Proton zostaje przy tym dołączony do azotu.

c/ Kondensacja wody i grup izocyjanianowych z uwolnieniem CO_2 powoduje spienienie układu.

d/ Addycja utworzonych grup aminowych lub -NH- amidowych do izocyjanianowych.

5. Proporcje użytych reagentów mają istotny wpływ na rodzaj produktów otrzymywanych w wyniku sieciowania.
6. Nie jest możliwe jednoznaczne określenie typu otrzymanego polimeru /kopolimer, szczepiony, blokowy itp/ oraz wykluczenie zachodzenia którejkolwiek z 4 reakcji procesu.
7. Nie stwierdzono wyraźnych zależności pomiędzy własnościami fizyko-chemicznymi otrzymywanych polimerów usieciowanych, a średnią masą cząsteczkową użytych dekstranów w przedziale $3000 \leq \bar{M}_w \leq 200000$. Stanowi to korzystną okoliczność pozwalającą na otrzymywanie polimerów z dekstranu będącego odpadami w produkcji preparatu klinicznego.
8. Optymalnymi warunkami syntezy polimerów typu mas plastycznych są: lepkość właściwa użytego roztworu dekstranu w DMSO $0,05 \leq \eta \leq 0,075 [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$ niezależnie od średniej masy cząsteczkowej dekstranu z przedziału $3000 \leq \bar{M}_w \leq 200000$; sieciowanie stopniowe za pomocą 40 - 50% roztworów TDI w DMSO.
9. Układ sieciowany wykazuje naturalną tendencję do tworzenia pianek. Woda zaadsorbowana na powierzchni dekstranu stanowi czynnik spieniający. Możliwe jest otrzymywanie pianek zarówno sztywnych, jak i elastycznych.
10. Przy otrzymaniu pianek w procesie sieciowania dominuje

na początku reakcja kondensacji wody i grup izocyjanianowych i jeżeli proces wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej jest zbyt wolny lub zbyt szybki, to uwalniany CO_2 nie jest wykorzystany w sposób optymalny. Do otrzymywania pianek najlepsze są dekstrany niskocząsteczkowe o $M_w \leq 5000$ a lepkość roztworów dekstranu w DMSO $0,035 \leq \eta \leq 0,45 [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$.

11. Otrzymane polimery są wystarczająco odporne termicznie i mechanicznie dla celów aplikacyjnych. Temperatura destrukcji w najmniej korzystnym wariancie sieciowania przekracza 500 K. Polimery są amorficzne lub polimorficzne i nie wykazują temperatury topnienia, charakterystycznej dla krystalicznych.
12. Metoda inkrementów może być stosowana do określenia dekstranu i jego kopolimerów usieciowanych. Dla dekstranu otrzymana wartość $T_D = 568 \text{ K}$, podczas gdy zmierzona wynosi 570 K. Podobnie obliczenia gęstości oraz współczynnika załamania światła pozostają w dobrej zgodności z doświadczalnymi wynikami.
13. Otrzymane tworzywa mogą mieć zastosowanie, tak w biochemii, jak i w technice.
14. Koszt wytwarzania tych tworzyw jest porównywalny z kosztem wytwarzania poliuretanów z polioli lub poliestrów przy czym korzystne jest, że używa się znacznie mniej czynnika sieciującego.

L I T E R A T U R A

1. Aksandskij A.A., Matfiejew Ju.I.: "Chimiozeskoje strojenije i fiziozeskije svojstva polimerov". Chimia, Moskva 1983
2. Aktiebolag Pharmacia Brit.Pat. 854 715 /1960/
3. Aktiebolag Pharmacia "Dextran Fractions, Dextran Sulphate and DEAE-Dextran" defined polymers for biological research. /1980/
4. Aktiebolag Pharmacia Brit.Pat., 1 094 497 /1967/
5. Barker R.H., Boudreaux G.J., Vail S.L., Appl.Spectroscopy 2D /1966/, 414
6. Basedow A.M., Polym.Bull. /Berlin/ 2,/1980/, 337
7. Basedow A.M., Ebert K.H., Makromol.Chem., 176 /1975/, 745
8. Basedow A.M., Ebert K.H., Edeser H.J., Macromolecules, 11, /1978/, 774
9. Basedow A.M., Ebert K.H., Feigenbutz W.: Makromol.Chem., 181, /1980/, 1071-80
10. Becker H.D., Mikol G.J., Russel G.A., J.Am.Chem.Soc., 85, /1963/, 3410
11. Becker H.D., Russel G.A., J.Org.Chem., 28, /1963/ 1895
12. Bursa J., "Materiały pomocnicze do laboratorium z zakresu badań oceny własności i przetwórstwa tworzyw sztucznych" Politechnika Śląska, Gliwice, 1975, Wyd.II.
13. Cumper G.W.N., Walker S., Trans.Farad.Soc., 52, /1956/, 193
14. Doyle E.N., The Development and Use of Polyurethane Products, Mc Grow Hill, New York 1969.
15. Eimsenlor A., W Landolt-Börnstein Phys.Chem.Tabellen, Bd.2, /1923/ s.919 Berlin

16. Excoffier G., Gagnaire D.Y., Vignon M., Carbohydr. Res., 46, /1976/, 201
17. Fedors R.T., Polym. Eng. Sci., 14, /1974/, 147
18. Flodin G.M., Ingelman B.G.A., U.S. Pat. 3 042 667 /1962/
19. Flory P.J., J. Chem. Phys., 10, /1942/, 51
20. Frechet J.M.J., Schuerch C., J. Am. Chem. Soc., 93, /1971/, 492
21. Frisch K.C., Saunders J.H., "Plastic Foams", Marcel Dekker /New York, 1972, cz.I.
22. Frömbing K., Patat F., Makromol. Chem., 25, /1957/, 41
23. Gagnaire D., Vignon M., Makromol. Chem., 178, /1977/, 2321
24. Gekko K., Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 150 /1981/, 415
25. Gospodarek T., Pat. PRL 139 540 /1986/
26. Gospodarek T., Zgłosz. Pat. PRL 257 315 /1985/
27. Gospodarek T., Gomułka G., Ziobrowski J., Zgłosz. Pat. 260 032 /1986/
28. Gospodarek T., Pr. Nauk. Akadm. Ekon. im. O. Langego we Wrocławiu Ser. Technol., 313, /1985/, 5
29. Gospodarek T., Tomczak E., Pr. 3rd Int. Symp. NMR in Colloids and Interface Sci., Toruń /1983/, 49
30. Gospodarek T., Tomczak E., Pr. Nauk. Akad. Ekonom. im. O. Langego we Wrocławiu, Ser. Technol., 291 /1985/, 67
31. Gospodarek T., Ziobrowski J., Zgłosz. Pat. 257 314 /1985/
32. Greenwood C.T., Adv. Carbohydr. Chem., 22, /1967/, 483
33. Günther H., Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, PWN Warszawa 1983
34. Haake P., Cook R.D., Hurst G.H., J. Am. Chem. Soc., 89, /1967/, 2650
35. Hackel U., Klein J., Magnet R., Wagner F., Eur. J. Appl. Microbiol. 1 /1975/, 209

36. Haque R., Buhler D.R., NMR Spectroscopy in Pesticide Chemistry, /w:/ Ann.Rev.NMR Spectroscopy, vol.4/1971/ pod red. Mooney E., Academic Press London
37. Hellsing K., Biochem.J., 114,/1969/, 151
38. Hildebrand J.H., Scott R.L., The Solubility of Nonelectrolytes. Am.Chem.Soc.Monograph. 17, Reinhold New York 1950, rodz.7.8.
39. Hodge P., Scherrington D.C., "Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis" J.Wiley and Sons Chichester New York 1980
40. Hokkoku S., Onishi Y., Japan Kokai 7744893 /1977/
41. Huggins H.L., J.Am.Chem.Soc., 64/1942/, 1712
42. Huggins M.L., J.Phys.Chem., 46/1942/, 151
43. Inch T.D., "NMR in Study of Carbohydrates" and Related Compounds /w:/ Am.Rev.of NMR Spectroscopy vol.2/1969/ red. Mooney E.F.,
44. Jeanes A., Carbohydr.Chem., 5,/1965/, 127
45. Jeanes A., "Extracellular Microbiol Polysaccharides". Am. Chem.Soc.Symp. Ser.45, Washington 1976
46. Jeanes A., Haynes W.C., Wilham C.A., J.Am.Chem.Soc., 76/1954/, 5041
47. Jeanes A., Wilham C.A., J.Biol.Chem., 176,/1948/, 603
48. Johnson C.J., J.Am.Chem.Soc., 85,/1963/, 1020
49. Keith L.H., Alford A.L., J.Assoc.Offic.Anal.Chem., 53,/1970/, 157
50. Kobayashi T., Matsuda K., Biochem.J., 79,/1976/, 1301
51. Koenigs W., Knorr E., Ber. 34,/1901/, 957
52. Korszak W.W., Chimoszeskoje strojenie i temperaturnye charakteristiki polimierov, Moskva Nauka 1970
53. Van Laar J.J., Lorenz R., Z.anorg.allgem.chem., 146,/1925/, 42

54. Lacko L., Malek J., Dvořáková J., Chem. Ind. /London//1958/,
1553
55. Lennard-Jones J.E., Proc. Roy. Soc., Ser. A 106, /1924/, 441,
463, 709
56. Linquist I., Fjellstroem B., Acta Chem. Scand., 14, /1960/,
2055
57. Ładoński W., Gospodarek T., "Podstawowe metody analityczne
produktów żywnościowych", PWN Warszawa-Wrocław
1986
58. Mark H., Tobolsky A.V., Chemia fizyczna polimerów, PWN,
Warszawa 1957
59. Marquis M.J. Bacteriol., 95, /1968/, 775
60. Meher H., Koenig H., Z. Naturforsch. 18B, /1963/, 987
61. Meyer W.C., Woo J.T.K., J. Phys. Chem., 73, /1969/, 2989
62. Monsan P., Lopez A., Biotechnol. Bioeng., 23, /1981/, 2027
63. Morawetz, H., "Fizykochemia roztworów makrocząsteczek",
rozd. VI., PWN Warszawa 1970
64. Morrison R.T., Boyd R.N., Chemia organiczna, t. 1, PWN Warsza-
wa 1986
65. Nesterov A.L., "Spravocznik po fiziczeskoj chimii polimerov"
t. II, Naukova Dumka, Kiev 1984
66. Novotny F., "Biochemia węglowodanów", PWRL Warszawa 1968
67. Oae S., "Chimia organiozeskich soedinienij siery" rozdz. 6.5
Moskva 1975
68. Perlin A.S., Canad. J. Chem., 44, /1966/, 539
69. Pigman W.W., Gepp Jr. R.M., "Chemistry of the Carbohydrates"
Priv. Ed. /1948/
70. Pirson R.J., Usplechi Khim, 40, /1971/, 1259
71. Rabek J.F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry",
Wiley Interscience 1980 Chichester-New York-
Toronto

72. Redpath C.R., Smith J.A.S., Trans.Farad.Soc., 58,/1962/,462
73. Robyt J.F., Carigan A.J., Arch.Biochem.Biophys., 183,/1977/,
726
74. Robyt J.F., Kimble B.K., Walseth T.F., Arch.Biochem.Biophys.,
174,/1976/,129
75. Robyt J.F., Walseth T.F., Carbohydr.Res., 68,/1979/,95
76. Ruckel E.R., Schuerch C., Biopolymers, 5,/1967/,515
77. Saquent M., Thriller A., Bull.Soc.Chem.France /1966/,1582
78. Saunders J.H., Frisch K.C., "Polyurethanes! Chemistry and te-
chnology" Wiley Interscience, New York, cz.I
1972, cz.II 1974.
79. Schröder E., Müller G., "Leitfaden der Polymer Charakteri-
sierung", Akademie-Verlag Berlin 1982
80. Seymour F.R., Knapp R.D., Bishop D.H., Carbohydr.Res., 51,
/1976/,179
81. Schulz A.R., Flory P.J., J.Am.Chem.Soc., 74,/1952/,4760
82. Schulz A.R., Flory P.J., J.Am.Chem.Soc., 75,/1953/,3888
83. Stevens M.P., "Wprowadzenie do chemii polimerów" rozdz.11,
PWN Warszawa 1983
84. Stewart J.M., /w:/ Reaction on Polymers, red.Moore J.A.
Riedel Dordrecht, Boston 1973, 412.
85. Suckling C.J., Chem.Soc.Rev., 6,/1977/,215
86. "Teoria polimerów" - red.H.Szydłowski, PWN Warszawa 1981
87. Thoren L., Dev.Biol.Standards, 48,/1981/,157
88. Tomczak E., praca doktorska, Akademia Ekonomiczna im.O.
Langego we Wrocławiu, 1978
89. Tomczak E., Ziobrowski J., Pat.PRL 114 224 /1982/
90. Vlasov G.P., Bilibin A.Ju., Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim
7,/1969/,1400

91. Vojtišek V., Jirku V., Folia Microbiol., 28,/1983/,309
92. Wang P.Y., Samij N.A., Polym.Sci.Technol., 14,/1981/,29-31
93. Wilham C.A., Alexander B.H. Joanes A., Arch.Biochem.Biophys.,
59,/1965/,61
94. Wolman Y., Kivity S., Frankol M., Chem.Comm., 1967, 629
95. Zehavi V., Patchornik A., J. Am. Chem. Soc., 95,/1973/,5673.

SPIS TABEL

1. Promienie atomowe i długości wiązań do obliczeń współczynnika molekularnego upakowania.
2. Wartości inkrementów a_1 i b_1 do obliczeń T_G
3. Wartości inkrementów δ_1 i γ_1 do obliczeń stosunku temperatury zeszklenia do temperatury mięknięcia.
4. Wartości K_1^j do obliczeń temperatury destrukcji T_D
5. Wartości ΔE^* energii kohezji cieczy do obliczeń parametru rozpuszczalności δ -Hildebranda.
6. Obliczone wartości inkrementów objętościowych dla możliwych konfiguracji atomowych, wchodzących w skład jednostki powtarzalnej.
7. Wyniki obliczeń metodą inkrementów dla struktur I-VI
/podstawowych/
8. Wartości obliczonych danych fizyko-chemicznych dla struktur I-VI
9. Wyniki pomiarów twardości dla sieciowanych dekstranów w zależności od średniej masy cząsteczkowej
10. Wyniki pomiarów twardości dla sieciowanych dekstranów w zależności od ilości dodanego czynnika sieciującego oraz lepkości użytego roztworu.

SPIS RYSUNKÓW

1. Struktura liniowa dekstranu
2. Możliwe struktury wiązania glikozydowego α -1 \rightarrow 6
3. Możliwości sieciowania dekstranu
4. Przedstawienie graficzne oddziaływań dwóch atomów
5. Widmo ^1H NMR 100 MHz układu II-A / H_2O -DMSO-TDI/ - 1080 Hz
6. Widmo ^1H NMR 100 MHz układu I-C /Glc-DMSO-TDI/ - 1080 Hz
7. Porównanie części aromatycznej widm ^1H NMR 100 MHz układów II-B / H_2O -DMSO-TDI/ - krzywa A oraz I-B /Glc-DMSO-TDI/ - krzywa B w zakresie 540 Hz.
8. Porównanie części glukozydowej widm ^1H NMR 100 MHz z układów I-A /Glc-DMSO-TDI/ - krzywa A oraz II-B / H_2O -DMSO-TDI/ - krzywa B w zakresie 540 Hz.
- 9a-d. Zależności parametrów fizyko-chemicznych od stopnia udziału podstruktur podstawowych.
10. Krzywa zależności parametru rozpuszczalności δ -Hildebranda od stopnia udziału struktur II-VI w strukturze kopolimeru.
11. Termogram dla dekstranu 20000 /atmosfera N_2 , szybkość ogrzewania 5 K/min/.
12. Zależność DTA od średniej masy cząsteczkowej dekstranu.
13. Termogram DTA/TG dla dekstranu 3000 sieciowanego TDI.
14. Zależność kształtu krzywej DTA od masy cząsteczkowej użytego do sieciowania dekstranu.
15. Krzywa TG dla dekstranu 3000 oraz sieciowanego z rys.13.

16. Zależność DTA od ilości użytego do sieciowania TDI.
17. Ilustracja graficzna wyrażenia $\lambda/20$ dla różnych stężeń dekstranu w DMSO.
18. Wyniki syntezy dla układu: 10 cm^3 roztworu dekstranu w DMSO oraz 2 i 4 cm^3 2,4-tolilendiizocyanianu. Zależność od średniej masy cząsteczkowej użytego dekstranu i stężenia.

STRESZCZENIE

Zbadano niektóre problemy procesu sieciowania dekstranu za pomocą 2,4-tolilendiizocyjanianu w fazie homogenizacji, roztworu w dwumetylosulfotlenku oraz wybrane własności fizykochemiczne i mechaniczne otrzymywanych tą drogą tworzyw uretanowych. Przy pomocy analizy ^1H NMR układów modelowych Glukoza - DMSO - TDI oraz H_2O - DMSO - TDI wykazano, że reakcja sieciowania jest addycją do wiązania podwójnego węgiel-azot grupy izocyjanianowej, przy czym DMSO tworzy karboanion $\text{OCH}_2\text{SOCH}_3$, biorąc udział w reakcji. Powstałe produkty mają charakter poliuretanów dekstranu, przy czym trudno jest ustalić czy są to kopolimery blokowe, szczepione itp. Otrzymane tworzywa uretanowe z dekstranu charakteryzują się dobrymi właściwościami termicznymi ($T_D > 500\text{K}$), są bezpostaciowymi amorficznymi ciałami stałymi. Posiadają wysoki współczynnik załamania światła $n > 1,5$. Nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie. W zależności od sposobu prowadzenia procesu sieciowania oraz proporcji substratów otrzymuje się tworzywa o charakterze sztywnych mas plastycznych, elastomery lub pianki polimerowe. Wykazano, że właściwości termiczne oraz mechaniczne otrzymywanych kopolimerów nie zależą w sposób istotny od średniej masy cząsteczkowej użytego dekstranu z przedziału $3000 \leq M_w \leq 200000$, zależą natomiast od lepkości użytego do sieciowania roztworu dekstranu w DMSO oraz ilości dodawanego 2,4-tolilendiizocyjanianu. Badania twardości wykazały, że otrzymane polimery są odporne mechanicznie w wystarczającym stopniu do zastosowań technicznych, oraz że nie tracą one tych własności w temperaturze 363 K. Dokonano obliczeń niektórych własności fizykochemicznych otrzymywanych układów za pomocą metody inkrementów, wskazując na optymalne warunki syntezy, prowadzące do uzyskania tworzyw o pożądanych właściwościach aplikacyjnych. Obliczenia te dla dekstranu pozostają w dobrej zgodności z wynikami doświadczalnymi. Otrzymywane tworzywa mogą być wykorzystywane do celów biochemicznych, np. jako nośniki biokatalizatorów, do wytwarzania membran oraz do celów technicznych, np. otrzymywania pianek poliuretanowych o zadanych właściwościach.

C 17995

