

УДК 678.664: 547.9

Структура иономерных полиуретанов, содержащих природные соединения

Л.П.Робота, Т.В.Травинская, В.И.Штомпель, А.Н.Брыкова, Ю.В.Савельев

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

На основе иономерного олигоуретана, полученного с использованием полиокситетраметилэгликоля ММ1000, 1,6-гексаметилендиизоцианата 2,2-диметилпропионовой кислоты и природно возобновляемых составляющих: ксантана (Кс) и касторового масла (КМ) по экологически безопасным технологиям получены новые устойчивые иономерные полиуретановые (ИПУ) дисперсии и биоразлагаемые под действием факторов окружающей среды (модельные условия) пленочные материалы на их основе. Скорость биоразложения таких ИПУ по сравнению с матрицей возрастает в 4–23 раза при содержании природно возобновляемых компонентов 5–34 %, что удешевляет их стоимость, а возможность биоразложения по окончании срока использования способствует охране природы. С помощью ИК-спектроскопии и широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей (ШРРЛ) подтверждена структура и исследованы надмолекулярные взаимодействия в ИПУ. Исследованиями ШРРЛ показано, что ИПУ/КМ₁₇ имеет аморфную структуру и подвергается наименьшей деградации, тогда как аморфно-кристаллические Кс-содержащие ИПУ являются высокодеградационными. Методом малоугольного рассеяния рентгеновских лучей установлено, что ИПУ/КМ₁₇ и ИПУ/КМ₁₄Кс₂₀ имеют гетерогенную структуру на наноразмерном уровне.

Ключевые слова: иономерные полиуретаны, природно возобновляемое сырье, ксантан, касторовое масло, структура, свойства.

Насущной проблемой настоящего времени является создание полимерных материалов с высоким уровнем эксплуатационных свойств по экологически безопасным технологиям, которые не загрязняют окружающую среду после окончания срока эксплуатации полимерных изделий.

Преимуществом полиуретанов (ПУ) является легко регулируемый комплекс уникальных свойств, обусловленный их полиблочной структурой и взаимодействием полярных функциональных групп (уретановых, аллофанатных, биуретовых, мочевиновых, эфирных). Наибольший интерес с точки зрения экологической безопасности представляют полиуретановые водные дисперсии. Получение иономерных водных полиуретановых дисперсий (ИПУ), где ионные центры являются внутренними эмульгаторами, исключает применение поверхностно-активных веществ (ПАВ).

ИПУ, характеризующиеся гидрофильностью и наличием в составе макроцепи полярных функциональных фрагментов, обуславливают их участие в различных химических преобразованиях и ферментативных реакциях, в том числе и под действием микроорганизмов окружающей среды [1–3].

Однако недостатком ПУ и ИПУ является недостаточный уровень их деструкции в условиях окружаю-

щей среды после окончания срока использования. Одним из методов, способствующим деградации макромолекул, является встраивание “слабых звеньев” в их структуру. Такими “слабыми звеньями” могут быть природно возобновляемые компоненты растительного происхождения – углеводы [4–7].

При синтезе ПУ наряду с растительными полисахаридами применяются микробные полисахариды, среди которых в последнее время широко используется внеклеточный экзополисахарид (ЭПС) анионной природы ксантан (Кс). Он продуцируется бактериями *Xanthomonas Campestris*. Главная цепь Кс идентична молекуле целлюлозы, а ее ответвления представляют собой фрагменты молекул глюкозы, маннозы, глюкуроновой кислоты, а также пировинограднокислые (пироватные) и ацетильные группы. Кс широко используется в качестве исходного материала при производстве экологически безопасных биодegradационных полимерных материалов [8].

Кроме углеводов при получении полимерных материалов целесообразным природным ресурсом являются растительные масла (РМ) [9, 10]. По химическому составу они являются смесью эфиров глицерина и различных, главным образом, ненасыщенных жирных кислот, отличающихся степенью ненасыщеннос-

ти, положением двойных связей и наличием функциональных групп, что обуславливает возможность модифицирования РМ с целью получения реакционно-способных олигомеров [11]. Среди РМ наибольшее распространение получило касторовое масло, так как кроме сложэфирной группы и двойных связей в составе молекулы оно содержит три реакционно-способные гидроксильные группы, что позволяет использовать его непосредственно при синтезе полимеров [12].

Получение ПУ, содержащих фрагменты природно-возобновляемого сырья, направлено на решение проблемы охраны окружающей среды путем создания материалов, способных к биоразложению под действием факторов окружающей среды. Уровень воздействия таких факторов зависит от структуры материалов, определяемой качественным и количественным компонентным составом. Частичная замена исчерпываемого импортозависимого углеводородного сырья на природно-возобновляемое способствует и удешевлению полимерных материалов.

Важным аспектом исследований при создании ПУ на основе природно-возобновляемого сырья с регулируемым уровнем конверсии в окружающей среде является установление зависимости состав–структура–свойства.

Данная работа посвящена исследованию зависимости состав–структура–физико-механические свойства–уровень биодegradации ИПУ, содержащих Кс и КМ, а также ИПУ, содержащих оба компонента одновременно.

Экспериментальная часть.

Объекты исследования.

Водные дисперсии ксантансодержащих иономерных полиуретанов (ИПУ/Кс) получали взаимодействием иономерного макродиизоцианатного прекурсора на основе полиокситетраметилэтиленгликоля ММ1000 (ПОТМГ-1000), 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и ионгенирующего компонента – 2,2-диметилпропионовой кислоты (ДМПК) в солевой форме ($\text{COO}^- + \text{NH}(\text{Et})_3$) в среде ацетона с нативным Кс. Далее проводили диспергирование водой с последующим удалением ацетона [8, 13].

Аналогично ИПУ/Кс₂₀ (ИПУ, содержащие 20 % мас. Кс) получены полиуретановые материалы (ИПУ/КМ₁₇), содержащие 20 % касторового масла (КМ) в составе диольной составляющей (ПОТМГ-1000) при синтезе ПУ. Изоцианатным компонентом служил ГМДИ, ионгенирующим – ДМПК в солевой форме (солеобразователь – ТЕА). Далее, аналогично ИПУ/Кс₂₀ проводили одновременное диспергирование водой и удлинение макродиизоцианата с последующим удалением ацетона [13].

Для исследования влияния состава ИПУ на их структуру получен ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀.

Объектом сравнения служила ИПУ-матрица, синтезированная на основе иономерного макродиизоци-

аната (состав аналогичен макродиизоцианату ИПУ/Кс₂₀) при удлинении его водой.

Во всех случаях получены опалесцирующие дисперсии, из которых были сформированы пленочные материалы на тефлоновых подложках при комнатной температуре с последующей сушкой в термошкафу при температуре 60–65 °С и далее в вакуумном сушильном шкафу при той же температуре до постоянного веса.

Проведены сравнительные исследования полученных ИПУ составов: ИПУ-матрица, ИПУ/Кс₅, ИПУ/Кс₂₀, ИПУ/КМ₁₇, ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀.

Методы исследования.

Определены коллоидно-химические характеристики водных дисперсий ИПУ: средний размер мицелл (r_{cp}) [14] и pH дисперсий, физико-механические свойства пленочных ИПУ: прочность при растяжении в момент разрыва и относительное удлинение (ГОСТ 14236), плотность (ГОСТ 15139) и водопоглощение (ГОСТ 4650), которое обуславливается содержанием гидрофильных полярных групп в их составе и определяет способность полимера к деградации.

Исследована скорость деградации полученных ИПУ в модельных условиях окружающей среды [15] по потере массы в течение 6 мес. образцами, инкубированными в контейнеры с грунтом средней биологической активности с pH 6,82 при относительной влажности грунта 60 % и температуре 12–25 °С.

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье преобразованием “Tensor-37” Bruker в области волновых чисел 4500–500 см⁻¹. Поверхность образцов исследовали методом МНПВО. Отнесение полос осуществляли согласно работе [16].

Исследование особенностей пространственного расположения фрагментов макроцепей (аморфной и аморфно-кристаллической структуры) полученных образцов ИПУ осуществляли методом ШРРЛ с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого выполнена «на прохождение» первичного пучка рентгеновских лучей через образец [17].

Микрогетерогенную структуру (на наноразмерном уровне) образцов иономерных ПУ исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием малоугловой камеры КРМ-1, снабженной щелевым коллиматором, выполненным по методу Кратки. Геометрические параметры камеры удовлетворяли условиям бесконечной высоты коллимационной щели [18]. Экспериментальные профили интенсивности рассеяния рентгеновских лучей исследуемыми пленочными образцами ИПУ нормировали на фактор ослабления ими первичного пучка и величину их рассеивающего объема. Коллимационная поправка внесена по методу Шмидта [17].

Все рентгеноструктурные исследования проведены в CuK_α -излучении, монохроматизированном

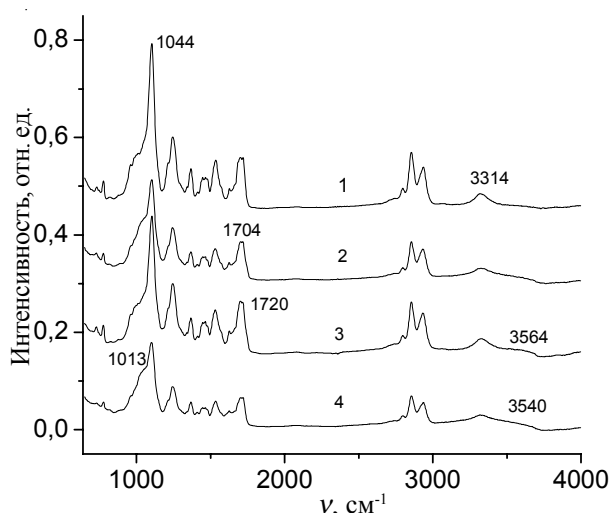


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – ИПУ-матрица; 2 – ИПУ/ KM_{14}/Kc_{20} ; 3 – ИПУ/ KM_{17} ; 4 – ИПУ/ Kc_{20}

Ni-фильтром, при $T=22\pm 2$ °C.

Результаты исследования и их обсуждение.

Наличие фрагментов Кс и КМ в составе макромолекул ИПУ, обусловленное химическим взаимодействием составляющих макроцепи, а также физическое взаимодействие ее фрагментов подтверждено путем сравнительного анализа полученных результатов при исследовании ИПУ независимыми методами: ИКС, рентгеноструктурными исследованиями, а также ранее проведенными исследованиями ИПУ/Кс методом пиролизической масс-спектрометрии [8].

В спектре ИПУ-матрицы (рис. 1, кривая 1), как и в спектрах всех исследуемых ИПУ, присутствуют все характеристические полосы поглощения ПУ с соответствующими частотами: $\nu(NH)_{ассоц}$ – в области 3314 см^{-1} , а также межмолекулярная водородная связь, $\nu(CH_2 \text{ и } CH_3)$ – 2939 и 2850 см^{-1} соответственно; $\nu(C=O)_{своб.}$ – 1720 см^{-1} и $\nu(C=O)_{ассоц.}$ – 1705 см^{-1} уретановых групп; $\delta(NH)_{своб.}$ – 1540 см^{-1} , $\nu(CO-N)$ – 1415 см^{-1} ; $\nu(COO)$ – сложноэфирного фрагмента уретановой группы – 1250 см^{-1} ; $\nu(C-O-C)$ гибкоsegmentной матрицы – 1105 см^{-1} .

В спектре ИПУ/ Kc_{20} появляется широкая слабая полоса при 3540 см^{-1} , обусловленная неассоциированными ОН-группами Кс, а появление на пике полосы $\nu(C-O-C)$ низкочастотного плеча 1013 см^{-1} и снижение

интенсивности полосы 1105 см^{-1} свидетельствуют о водородной ассоциации простого эфирного кислорода ПУ с ОН-группами Кс.

В спектре ИПУ/ KM_{17} , как и в ИПУ/ Kc_{20} , присутствует широкая слабая полоса с максимумом при 3564 см^{-1} , обусловленная не связанными водородной связью ОН-группами КМ. Полоса поглощения, характеризующая $\nu(C=O)_{ассоц.}$ в ИПУ/ KM_{17} , превышает $\nu(C=O)_{своб.}$ в отличие от ИПУ/ Kc_{20} , где полоса поглощения, характеризующая $\nu(C=O)_{своб.}$, несущественно превышает таковую, характеризующую ассоциированные уретановые карбонилы, которые, вероятно, находятся в переходных областях. Как и в ИК-спектре ИПУ/ Kc_{20} , в ИК-спектре ИПУ/ KM_{17} присутствует низкочастотное плечо (несколько меньшей интенсивности) на полосе поглощения $\nu(C-O-C)$, что свидетельствует о водородном ассоциировании гибкоsegmentной составляющей с ОН-группами КМ.

ИК-спектр ИПУ/ KM_{14}/Kc_{20} (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о реализации как межмолекулярных водородных связей между полярными группами ПУ и ОН-группами Кс (КМ), так и о наличии свободных ОН-групп. В области поглощения $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ происходит перераспределение интенсивностей полос, характеризующих ассоциированные ($1704\text{--}1710\text{ см}^{-1}$) и неассоциированные ($1720\text{--}1730\text{ см}^{-1}$) $C=O$ -группы, а также ассоциированные NH-группы (область $3325\text{--}3360\text{ см}^{-1}$). Широкая полоса 3564 см^{-1} ИПУ/ KM_{17} обусловлена ОН-группами КМ.

Результаты исследований коллоидно-химических свойств дисперсий ИПУ и физико-механических свойств их пленочных материалов представлены в таблице.

Средние размеры частиц ИПУ находятся в пределах $71\text{--}351\text{ нм}$, все дисперсии характеризуются устойчивостью. Показатели среднего размера мицелл дисперсий полученных ИПУ отражают степень физического взаимодействия составляющих макромолекул и дисперсионной среды. Введение Кс в качестве составляющих в ИПУ/ Kc_5 и ИПУ/ Kc_{20} по сравнению с ИПУ-матрицей сопровождается увеличением r_{cp} в $4,5\text{--}5,0$ раз как результат увеличения удельного содержания объемных фрагментов Кс в составе макромолекул. Наличие КМ в ИПУ/ KM_{17} по сравнению с ИПУ обуславливает 4-кратное увеличение указанной характеристики, что может быть следствием пространственных

Таблица. Свойства водных дисперсий ИПУ и их пленочных материалов

Состав ИПУ	Свойства дисперсий и пленочных ИПУ материалов						
	r_{cp} , нм	pH	σ , МПа	ϵ , %	Водопоглощение (%), 24 ч.	ρ , г/см ³	Потеря массы (%) после инкубации в грунте 6 мес.
ИПУ	71	7,84	7,3	1470	2,6	1,054	3,0
ИПУ/ Kc_5	176	7,17	2,3	742	22,9	1,075	11,3
ИПУ/ Kc_{20}	351	6,52	29,0	35	179	1,126	38,8
ИПУ/ KM_{17}	268	8,09	3,3	500	3,8	1,055	1,7
ИПУ/ KM_{14}/Kc_{20}	198	7,70	14,9	-	58,5	1,134	68

pH грунта до испытания составляет 6,82

размеров соответствующих составляющих ИПУ. Показатели среднего размера частиц дисперсии ИПУ/КМ₁₄Кс₂₀ могут быть следствием водородной ассоциации карбоксилатов КМ и ОН-групп Кс.

Величина рН дисперсии ИПУ/Кс зависит от содержания карбоксильных групп в составе глюконовых и пировиноградных фрагментов Кс и уровня их диссоциации в дисперсионной среде: рН дисперсий ИПУ/КМ₁₇ и ИПУ/КМ₁₄Кс₂₀ по величине ближе к указанному параметру ИПУ-матрицы и обусловлен, вероятно, триэтиламин, содержащимся в составе дисперсии как солеобразователя ДМПК.

Водопоглощение ксантансодержащих ИПУ может быть следствием присутствия свободных полярных фрагментов в их составе (карбоксильных и ОН-групп), которые и обуславливают их гидрофильные свойства. Гидрофобные фрагменты рицинолевой кислоты КМ в составе ИПУ/КМ₁₇ обуславливают низкие показатели водопоглощения, а снижение удельного содержания КМ в ИПУ/КМ₁₄Кс₂₀ по сравнению с ИПУ/КМ₁₇ способствуют его увеличению.

Наибольшими показателями плотности, как следствием водородной ассоциации макромолекул, характеризуются ИПУ/Кс₂₀ и ИПУ/КМ₁₄Кс₂₀.

Предел прочности при разрыве пленочных материалов ИПУ/КМ₁₄Кс₂₀ и ИПУ/Кс₂₀ значительно возрастает и превышает данный показатель ИПУ-матрицы в 2–4 раза соответственно, вследствие межмолекулярных физических взаимодействий их составляющих. Потеря эластичности этих материалов обусловлена снижением удельного веса гибкоsegmentной части матрицы в их составе, что согласуется с ИК-спектроскопическими исследованиями, свидетельствующими о водородной ассоциации простого эфирного кислорода ПОТМГ с ОН-группами Кс и стерическими препятствиями объемных молекул Кс.

Потеря прочности ИПУ/КМ₁₇ по сравнению с ИПУ-матрицей обусловлена нарушением системы водородного ассоциирования при образовании пространственной полиэфируретановой структуры, обусловленной использованием в качестве диольной составляющей трехфункционального диола – триглицерида рицинолевой кислоты (основного компонента КМ). Эластические свойства пленочного материала ИПУ/КМ₁₇ обусловлены меньшей ассоциацией гибкоsegmentной составляющей с ОН-группами КМ по сравнению с ИПУ/Кс₂₀ и длиной межузловых фрагментов макроцепи.

В исследуемом ряду ИПУ, содержащих природно-возобновляемые составляющие, ИПУ/КМ₁₇ по сравнению с исходной матрицей обладает в 1,7 раза большей потерей массы, тогда как другие его аналоги превышают аналогичный показатель матрицы в 3,8–23,0 раза, что свидетельствует о регулировании скорости биоразложения посредством варьирования качества и количества Кс и КМ в составе ИПУ.

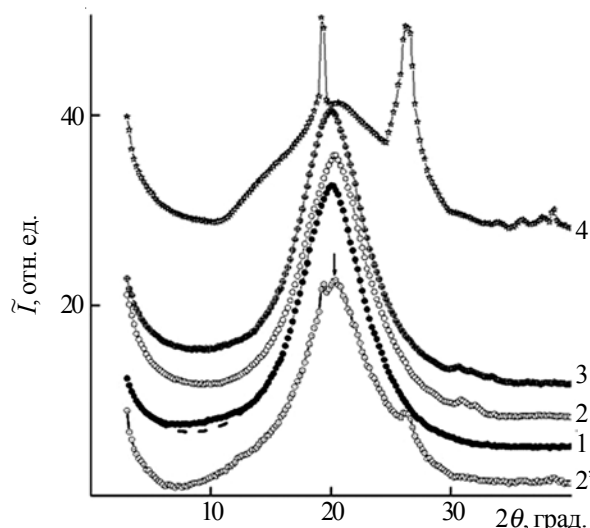


Рис. 2. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы иономерных полиуретанов: 1 – ИПУ/КМ₁₇; 2, 2' – ИПУ/Кс₂₀ (2, 2' – экспериментальная и аддитивная дифрактограммы соответственно); 3 – ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀; 4 – Кс

Исходя из анализа широкоугольных рентгеновских дифрактограмм, иономерные ПУ, содержащие касторовое масло ИПУ/КМ₁₇ (рис. 2, кривая 1) по сравнению с ИПУ/Кс₂₀ и ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀ характеризуются структурными особенностями, проявляющимися только в интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в интервале углов рассеяния (2θ) от 6,1 до 13,3° (показано на кривой 1 пунктирной линией). Это отличие интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в указанном угловом интервале является проявлением аморфной структуры КМ в составе иономерного полиуретана ИПУ/КМ₁₇.

Наличие Кс в ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀, проявляющееся на дифрактограмме, свидетельствует о его кристаллической структуре, которая, однако, существенно отличается от ее проявления на дифрактограмме чистого Кс (кривые 2–4).

Наличие одного диффузного дифракционного максимума (аморфного гало) на рентгеновской дифрактограмме ИПУ/КМ₁₇ с угловым положением ($2\theta_m$) его вершины при 20,0° (рис. 1, кривая 1), свидетельствует о существовании ближнего упорядочения при трансляции в пространстве фрагментов макромолекулярных цепей полиуретана. Величина периода d ближней упорядоченности в пространстве фрагментов макроцепей ИПУ/КМ₁₇, в соответствии с уравнением Брэгга [17].

$$d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1},$$

составляет 0,443 нм.

В то же время присутствие 20 мас. % Кс в ИПУ/Кс₂₀ вызывает смещение аморфного гало в область больших углов рассеяния ($2\theta_m \approx 20,2^\circ$). Это следует из сопоставления экспериментальной рентгеновской дифрактограммы (кривая 2) образца ИПУ/Кс₂₀ и рассчитан-

ной (кривая 2') в предположении аддитивного вклада Кс в дифракционную картину смеси чистого ИПУ и соответствующего количества Кс:

$$\tilde{I}_{add} = w_1 \tilde{I}_1 + w_2 \tilde{I}_2,$$

где: w_1, w_2 и \tilde{I}_1, \tilde{I}_2 – их весовые доли и интенсивность широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей ($w_1 + w_2 = 1$). На аддитивной рентгеновской дифрактограмме ИПУ/Кс₂₀ (кривая 2'), кроме аморфного гало (указано стрелкой), присутствуют также два основных по интенсивности (при $2\theta_m \approx 19,2$ и $26,4^\circ$) и несколько практически незаметных дискретных (судя по их малой угловой полуширине) дифракционных максимумов. Они характеризуют аморфно-кристаллическую структуру этого полисахарида. Однако, на рентгеновской дифрактограмме ИПУ/Кс₂₀ (кривая 2) основные по интенсивности дискретные максимумы отсутствуют, тогда как вторичные проявляются при $2\theta_m \approx 30,8; 32,0$ и $33,4^\circ$ и их интенсивность аналогична интенсивности мультиплетного дифракционного максимума ($2\theta_m \approx 31,0^\circ$) на дифрактограмме чистого Кс (кривые 2, 4). Отличие кристаллической структуры Кс – в составе макроцепи ИПУ/Кс₂₀, проявившееся на экспериментальной дифрактограмме (кривая 2) вторичными дискретными максимумами от ее проявления на дифрактограмме, рассчитанной в предположении аддитивных вкладов смеси ИПУ и Кс (кривая 2'), обусловлено различиями в системе межмолекулярных водородных связей между полярными группами фрагментов макроцепи ИПУ/Кс₂₀ и физической смеси ИПУ и Кс, что влияет на кристаллизацию фрагментов Кс в объеме ИПУ/Кс₂₀.

Одновременное наличие обоих модификаторов в составе ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀ способствует уменьшению удельного веса Кс, что проявляется смещением вершины аморфного гало на его рентгеновской дифрактограмме в область меньших углов ($2\theta_m \approx 20,0^\circ$) по сравнению с ИПУ/Кс₂₀ ($2\theta_m \approx 20,2^\circ$). Угловое положение вершины аморфного гало ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀ аналогично таковому на дифрактограмме образца ИПУ/КМ₁₇ (рис. 1, кривые 1, 3).

На рентгеновской дифрактограмме ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀ проявляются также дискретные дифракционные максимумы при $2\theta_m \approx 30,8; 31,6$ и $33,4^\circ$, характеризующие кристаллическую структуру Кс, однако их интенсивность ниже, чем на дифрактограмме образца ИПУ/Кс₂₀ (кривые 2, 3), что обусловлено меньшим содержанием Кс в объеме ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀.

Наряду с изучением особенностей аморфной и аморфно-кристаллической структуры этих ИПУ были проведены исследования существования в их объеме гетерогенной структуры на наноразмерном уровне. В результате анализа профилей интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ИПУ/КМ₁₇, ИПУ/Кс₂₀ и ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀, представленных в виде зависимости \tilde{I} от 2θ (рис. 2) и $s^3\tilde{I}(s)$ от s^3 (графики Руланда [19, 20], где \tilde{I} – интенсивность рассеяния при щелевой

коллимации первичного пучка рентгеновских лучей, s – величина волнового вектора в пространстве обратной решетки ($s = \lambda^{-1} 2 \sin \theta$), обнаружено, что только образцы ИПУ/КМ₁₇ и ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀ имеют гетерогенную структуру на наноразмерном уровне. Это значит, что в объеме образцов этих ИПУ содержится по крайней мере два типа различных по плотности наноразмерных областей (жестких и гибких доменов), в результате чего в их объеме существует контраст электронной плотности $\Delta\rho \neq 0$ ($\Delta\rho = \rho - \langle \rho \rangle$, где ρ и $\langle \rho \rangle$ – локальное и среднее значения электронной плотности в двухфазной системе).

Профиль интенсивности образца ИПУ/КМ₁₇ с его интерференционным максимумом при $2\theta_m \approx 1,08^\circ$ (рис. 3, кривая 1) существенно отличается от практически одинаковых профилей образцов ИПУ/Кс₂₀ и ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀, содержащих в своем объеме Кс (кривые 2, 3). Наличие интерференционного максимума на профиле образца ИПУ/КМ₁₇ свидетельствует о существовании периодичности при расположении в пространстве жестких и гибких доменов. Период d чередования однотипных по плотности областей гетерогенности (жестких или гибких доменов) в объеме ИПУ/КМ₁₇, в соответствии с уравнением Брэгга, составляет 8,2 нм. Гомогенность структуры (на наноразмерном уровне) образца ИПУ/Кс₂₀, выявленная по данным малоугловой рентгенографии, обусловлена содержанием в объеме этого ИПУ, кроме его жестких и гибких доменов, меньшего количества кристаллитов и аморфных областей Кс, в результате чего наблюдается контраст электронной плотности $\Delta\rho \approx 0$ в объеме ИПУ/Кс₂₀. В то же время, обнаруженная гетерогенность структуры в ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀ вызвана уменьшением удельного веса кристаллитов и аморфных областей Кс в его объеме.

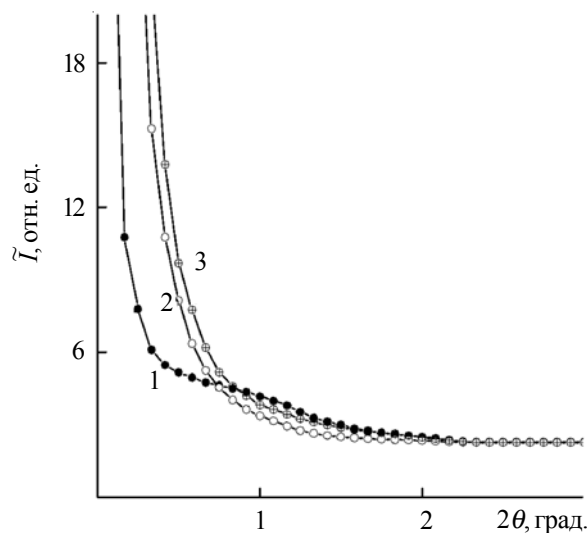


Рис. 3. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей иономерными полиуретанами: 1 – ИПУ/КМ₁₇; 2 – ИПУ/Кс₂₀; 3 – ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀

Оценку эффективного размера областей гетерогенности проводили путем определения такого структурного параметра, как диапазон гетерогенности l_p [20]. Этот параметр непосредственно связан со средним диаметром областей гетерогенности в двухфазной системе ($\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$):

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle + \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

где: φ_1, φ_2 – объемные доли двух типов областей гетерогенности (фаз) ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Проведенные расчеты показали, что для ИПУ/КМ₁₇ характерна величина $l_p \approx 16$ нм, а для ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀ – 19 нм.

Таким образом, получены новые экологически чистые ИПУ, содержащие химически связанные природно возобновляемые составляющие: микробный экзополисахарид Кс и КМ при общем их содержании 34 % мас. Проанализировано влияние природно возобновляемых компонентов на коллоидно-химические характеристики дисперсий: размер частиц и рН. С помо-

щью ИК-спектроскопии и ШРРЛ подтверждено химическое связывание природно возобновляемых составляющих в Кс- и КМ-содержащих ИПУ, а также надмолекулярные взаимодействия их фрагментов. Исследованиями ШРРЛ показано, что ИПУ/КМ₁₇ характеризуется аморфной структурой и подвергается наименьшей деградации, тогда как аморфно-кристаллические Кс-содержащие ИПУ являются высокодеградационными. Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей обнаружено, что ИПУ/КМ₁₇ и ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀ имеют гетерогенную структуру на наноразмерном уровне.

Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства».

Литература

- Howard G. Biodegradation of polyurethane, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2006, **49**:245–252.
- Santerre J. P, Woodhouse K., Laroche G. Understanding the biodegradation of polyurethanes: from classical implants to tissue engineering materials, *Biomaterials*, 2005, **26**:7457–7470.
- Coutinho F. Delpech M. Degradation profile of films from aqueous polyurethane dispersions, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, **70**, No1:49–57.
- John M. J., Thomas S. Biofibres and biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 2008, **71**, No2:343–364.
- Cerruti P., Santagata G., Gomez G. d' Ayala [et al.] Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, №5:839–846.
- Travinskaya T.V., Savelyev Yu.V. Aqueous polyurethane-alginate compositions: peculiarities of behavior and performance, *European Polymer Journal*, 2006, **42**, №2: 388–394.
- Savelyev Yu.V., Mishchuk O.A., Markovskaya L.A., Travinskaya T.V. The method of obtaining of polymer composition. Ukrainian Patent 51301, Publ. 12.07.2010, Bul. 13.
- Travinskaya T.V., Brykova A.N., Bortnitsky V.I Savelyev Yu.V. Preparation and Properties of (bio)degradable ionomer polyurethanes based on xanthan, *Polym. J.*, 2014, **36**, No4:393–400 (in Ukrainian).
- Manawwer Alam. Deewan Akram, Eram Sharmin [et al.]. Vegetable oil based eco-friendly coating materials. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, **7**, No4:469–479.
- Shida Miao, Ping Wang, Zhiguo Su, Songping Zhang. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials, *Acta Biomaterialia*, 2014, **10**, №4:1692–1704.
- Siryk O.M., Myshak V.D., Grishchenko V.K., Lebedev E.V. Synthesis and structural peculiarities of reactive oligomers based on vegetable oils, *Polym. J.*, 2012, **34**, No3: 293–297 (in Ukrainian).
- Busko N.A., Barantsova A.V., Grishchenko V.K., et al. Initiating castor oil-based oligomeric systems for block copolymers synthesis. *Polym. J.* 2010, **32**, №2:259–266 (in Russian).
- Savelyev Yu. V., Travinskaya T.V., Markovskaya L.A., Brykova A.N. Method of obtaining of polymer biodegradable composition. Ukrainian Patent 93372, Publ. 25.09.2014, Bul. 18.
- Schegolev S.A. Klenin V.I. Method of determination of particle size by turbidity spectrum. *Vysokomol. Soed. A.*, 1971, **13**, No12:2809–2815 (in Russian).
- Ermolovich O.A., Makarevich A.V., Goncharova E.P. Methods of evaluation of biodegradability of polymeric materials, *Biotekhnologia*, 2005, **4**:47–54 (in Russian).
- Vatulev V.N., Laptij S.V., Kercha Yu. Yu. Infrared spectra and structure of polyurethanes. Kiev, Nauk. Dumka, 1987:188.
- Grinie A. Roentgenografia. Theory and Practice. M: Fizmatgiz, 1961: 604.
- Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. Absolute intensity measurement of small-angle X-ray scattering by means of a standard sample. *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, **21**, No1:24–34.
- Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law. *J. Appl. Cryst.*, 1971, **4**, No1:70–73.
- Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren. *Kolloid Z. – Z. Polymere*, 1971, **247**, No1: 835–843.

Поступила в редакцию 10 ноября 2016 г.

Структура іономерних поліуретанів, які містять природні сполуки

Л.П. Робота, Т.В. Травінська, В.І. Штомпель, О.М. Брикова, Ю.В. Савельєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

На основі іономерного олігоуретану, одержаного з використанням поліокситетраметиленгліколю ММ-1000, 1,6-гексаметилендіізоціанату 2,2-диметилпропіонової кислоти та природновідновлюваних складників: ксантану (Кс) та рицинової олії (РО) за екологічно-безпечними технологіями одержано нові стійкі іономерні поліуретанові (ПУ) дисперсії та здатні до біорозкладання під дією факторів довкілля (модельні умови) плівкові матеріали на їх основі. Швидкість біорозкладання таких ПУ порівняно з матрицею підвищується в 4–23 рази при вмісті природновідновлюваних компонентів 5–34 %, що здешевлює їх вартість, а здатність до біорозкладання після закінчення терміну їх використання сприяє охороні природи. За допомогою ІЧ-спектроскопії та ширококутового розсіяння рентгенівських променів (ШРРП) підтверджено структуру та досліджено надмолекулярні взаємодії в ПУ. Дослідженнями ШРРП показано, що ПУ/КМ₁₇ має аморфну структуру та піддається найменшій деградації, тоді як аморфно-кристалічні Кс-вмісні ПУ є високодеградабельними. Методом малокутового розсіяння рентгенівських променів встановлено, що ПУ/КМ₁₇ та ПУ/КМ₁₇/Кс₂₀ мають гетерогенну структуру на нанорозмірному рівні.

Ключові слова: іономерні поліуретани, природновідновлювана сировина, ксантан, рицинова олія, структура, властивості.

Structure of the polyurethane ionomers containing natural compounds

L.P. Robota, T.V. Travinskaya, V.I. Shtompel, A.N. Brykova, Yu.V. Savelyev

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

On the basis of ionomer oligourethane prepared using polyoxytetramethylene glycol MM1000, 1,6-hexamethylene diisocyanate, 2,2-dimethylpropionic acid and natural renewable components: xanthan (Xa) and castor oil (CO), according to the environmentally friendly technologies, the new stable polyurethane ionomer (IPU) dispersions and based biodegradable under the influence of environmental factors (the model conditions) film materials have been obtained. The rate of biodegradation of the IPUs, containing 5–34 % of renewable component, is in 4–23 times higher in comparison with matrix. The presence of renewable natural compounds reduces the cost of IPU. The biodegradability at the end of exploitation period contributes to the nature protection. The structure and supramolecular interactions in IPUs have been studied by IR spectroscopy and wide angle X-ray scattering (WAXS). WAXS studies have shown that IPU / CO₁₇ has an amorphous structure and is the subject to the lowest degradation while the amorphous-crystal Xa-containing IPUs possess high degradability. Small-angle X-ray scattering has confirms the heterogeneous structure of IPU / CO₁₇ and IPU / CO₁₇Xa₂₀ at the nanolevel

Key words: ionomer polyurethanes, natural renewable raw materials, xanthan, castor oil, structure, properties.