
doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.12.082>

УДК 678.664:547.456.61

Т.В.Травінська, О.М.Брикова, Ю.В. Савельєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

E-mail: travinskaya-tamara@rambler.ru

Деградуєчі іономерні поліуретани на основі рослинної олії та полісахариду: отримання та властивості

(Представлено академіком НАН України Є.В. Лебедєвим)

Розроблено способи синтезу здатних до деградації в умовах довкілля полімерних систем на основі іономерного поліуретану (ПУ) з підвищеним вмістом ксантану (Кс) та рицинової олії (РО) в маколанізозі. Досліджено вплив компонентного складу ПУ/РО та ПУ/РО/Кс на колоїдно-хімічні властивості дисперсій, фізико-механічні та термічні властивості плівок. Методом ІЧ спектроскопії підтверджено утворення як фізичних, так і хімічних зв'язків між полярними групами ПУ, РО та Кс. Варіювання вмісту рослинного компонента дає можливість регулювати властивості нових ПУ та процес їх деградації в умовах навколишнього середовища.

Ключові слова: іономерні поліуретани, ксантан, рицинова олія, біорозклад.

Полімери на основі відновлюваної сировини останнє двадцятиріччя привертають особливу увагу дослідників завдяки двом основним причинам: насамперед це екологічне питання і розуміння того, що нафторесурси не є нескінченними [1]. Притаманна натуральним полімерам властивість біорозкладання дає змогу здійснювати контроль навколишнього середовища, але також й обмежує їх застосування через можливість передчасного розкладання матеріалу. Створення синтетичних полімерів з використанням натуральної сировини відкриває новий напрям розробки полімерів, здатних до біорозкладання на основі природної поновлюваної сировини.

Рослинні олії є одним з найбільш привабливих варіантів заміни невідновлюваних ресурсів у полімерах і композитах. Вони вже кілька років традиційно використовуються як вихідні матеріали у виробництві екологічно безпечних біодеградабельних полімерних матеріалів [2]. Так, рицинова олія (РО) завдяки різним специфічним структурним властивостям може брати участь у безлічі органічних реакцій як вихідний компонент. Використовуючи її в синтезі еластомерних поліуретанів, можна регулювати властивості кінцевого полімеру відповідно до заданих потреб [3].

© Т.В.Травінська, О.М.Брикова, Ю.В. Савельєв, 2016

У свою чергу, за рахунок унікальної динаміки м'які і жорсткі сегменти поліуретану розділяються на мікродомени, що забезпечує відмінні еластичні властивості матеріалу. Сучасні успіхи біотехнології забезпечили також широке застосування в синтезі полімерів мікробних полісахаридів. Найбільшої популярності набули продукти на основі ксантану (Кс), позаклітинного полісахариду бактерії *Xanthomonas campestris*.

Метою даного дослідження було отримання нових іономерних поліуретанів (ПУ) багатофункціонального призначення на основі рослинної сировини, здатних до регульованої деструкції під впливом різних факторів навколишнього середовища.

У роботі наведені результати дослідження властивостей і здатності до (біо)розкладання отриманих нами композиційних матеріалів на основі ПУ аліфатичної природи, рицинової олії та мікробного полісахариду — ксантану.

Олієвмісний ПУ (ПУ/РО) у вигляді водної дисперсії отримано реакцією ізоціанатного прекурсора на основі суміші поліокситетраметиленгліколю (ПОТМГ-1000) з РО (де РО додається в кількості від 10 до 50 %) та гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) у мольному співвідношенні 1 : 2 відповідно (час реакції 2 год, температура 80 °С) з диметилпропіоновою кислотою (ДМПК).

Нейтралізацію карбоксильних груп фрагментів ДМПК отриманого аніоноактивного поліуретану здійснювали за допомогою триетиламіну, потім диспергували ПУ/РО у воді та видаляли ацетон. Одержано опалесцюючі дисперсії ПУ/РО. Формували полімерну плівку на тефлоновій підкладці при кімнатній температурі з подальшим її сушінням у термошафі при 65 °С та вакуумній сушильній шафі при 55 °С до постійної маси.

Олієвмісний ПУ з вмістом Кс 20 % сухого залишку (ПУ/РО/Кс) отримували аналогічно ПУ/РО. Кс ($C_{35}H_{49}O_{29}$)_n був уведений у вигляді сухого порошку ("Sigma", ММ 2000000—5000000) на стадії подовження ланцюга після додавання ДМПК [4].

Для порівняння був вибраний ПУ, синтезований реакцією ізоціанатного прекурсора на основі ПОТМГ-1000 та ГМДІ у мольному співвідношенні 1 : 2 відповідно (час реакції 2 год, температура 80 °С) з ДМПК, з подальшим подовженням ланцюга водою.

Таблиця 1. Властивості водних дисперсій ПУ, ПУ/РО, ПУ/РО/Кс та плівок

Вміст		Властивості дисперсій		Властивості плівок					
РО, %	Кс, %	$r_{\text{сер}}$, нм	pH	Міцність, МПа	Відносне подовження, %	Водопоглинання, %	Щільність, г/см ³	Гідроліз КОН/НСІ	Втрата маси, 6 міс. у ґрунті, %
0	0	71	7,84	7,3	1470	2,6	1,054	0,1/0,2	3,0
10	—	195	8,01	2,8	660	3,3	1,057	0,8/0,5	0,8
20	—	268	8,09	3,3	500	3,8	1,055	0,9/0,6	1,7
30	—	366	8,48	4,6	460	4,7	1,048	10,5/1,1	3,8
40	—	587	8,82	5,2	453	4,9	1,046	13,7/1,2	5,9
50	—	649	9,03	6,1	444	6,4	1,038	24,0/1,4	8,1
10	20	268	6,94	18,2	289	56,0	1,129	7,9/6,4	63,0
20	20	198	7,70	20,9	216	58,5	1,134	9,6/6,2	68,0
30	20	313	7,82	21,3	196	291	1,138	*/3,6	73,0
40	20	325	8,10	22,4	96	303	1,140	**/5,6	79,1

* Зразки плівок зруйнувалися частково. ** Повне руйнування плівок.

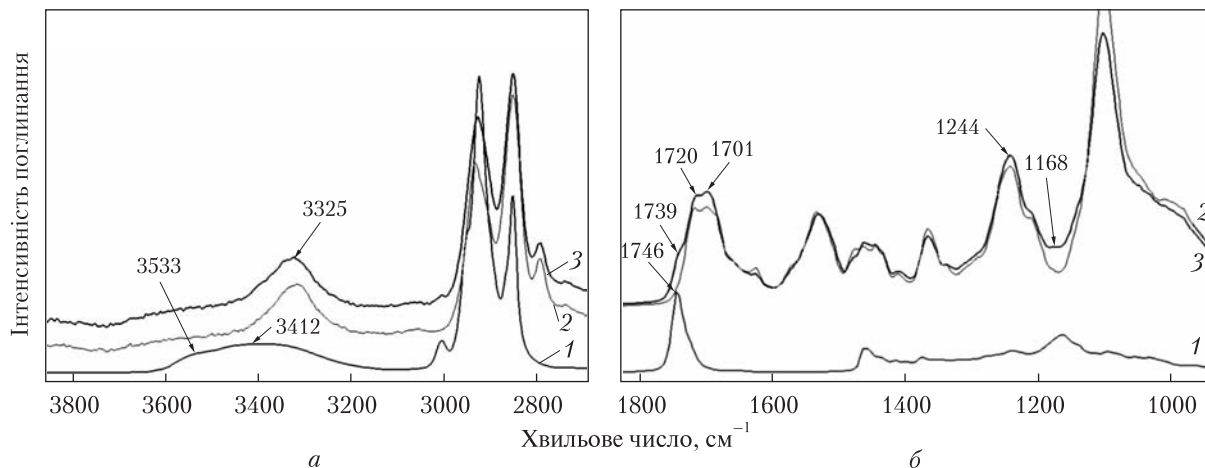


Рис. 1. ІЧ спектри РО (1), ІПУ (2), ІПУ/РО (3)

Склад, колоїдно-хімічні та фізико-механічні властивості синтезованих дисперсій та плівок наведено в табл. 1.

Використання РО як частини гідроксильної складової призводить до збільшення розміру частинок ($r_{\text{сеп}}$), що, однак, не впливає на стійкість дисперсій. Дисперсії є стійкими в часі і мають розміри частинок, що відповідають межах стійкості. З підвищенням вмісту олії рН і водопоглинання плівок дещо збільшується за рахунок наявності ОН-груп.

Відомо, що дифузія води визначається мікроструктурою матеріалу і спорідненістю полімерних компонентів до води. Частина гідрофільних гідроксильних груп РО бере участь в утворенні міжмолекулярних зв'язків з ІПУ, проте зі збільшенням кількості РО частина цих груп виявляється незадіяною, внаслідок чого РО виділяється в окрему фазу, що сприяє підвищенню гідрофільності плівок. Щільність плівок зменшується, відповідно, змінюються фізико-механічні властивості.

Порівняно з ІПУ матрицею міцність плівок ІПУ/РО зменшується, але з підвищенням вмісту РО дещо зростає за рахунок утворення водневих зв'язків; еластичність, відповідно, зменшується. З уведенням Кс середній розмір частинок зменшується, що зумовлює підвищення щільності плівок. За рахунок наявності в Кс залишків глюкуронової кислоти, а також кислих пірвіноградних груп рН знижується і набуває значень, порівнянних з такими для ІПУ матриці, однак спостерігається залежність рН від вмісту РО в ІПУ/РО/Кс: чим більший її вміст, тим вище значення рН. Водопоглинання значно зростає, оскільки Кс має величезну кількість гідрофільних гідроксильних груп.

Міцність плівок ІПУ/РО/Кс підвищується в декілька разів порівняно з ІПУ матрицею (в середньому в 3 рази) і плівками ІПУ/РО (в 4,3–6,5 рази залежно від вмісту РО), що є наслідком хімічного зв'язку, як показано раніше [4]. Еластичність, відповідно, зменшується, і плівки стають жорсткішими.

ІЧ спектри плівкових матеріалів реєстрували за допомогою ІЧ спектрометра з перетворенням Фур'є "Tensor-37" ("Bruker") в області хвильових чисел 4500–500 cm^{-1} . Поверхню зразків досліджували методом БППВО.

За даними ІЧ спектроскопії (рис. 1, 2) ІПУ притаманні всі характеристичні смуги поліуретанів: валентні коливання NH-груп 3325 cm^{-1} , валентні коливання CH_2 - і CH_3 -груп 2939 та 2850 cm^{-1} відповідно; валентні коливання C=O уретанових груп 1720 cm^{-1} ; деформа-

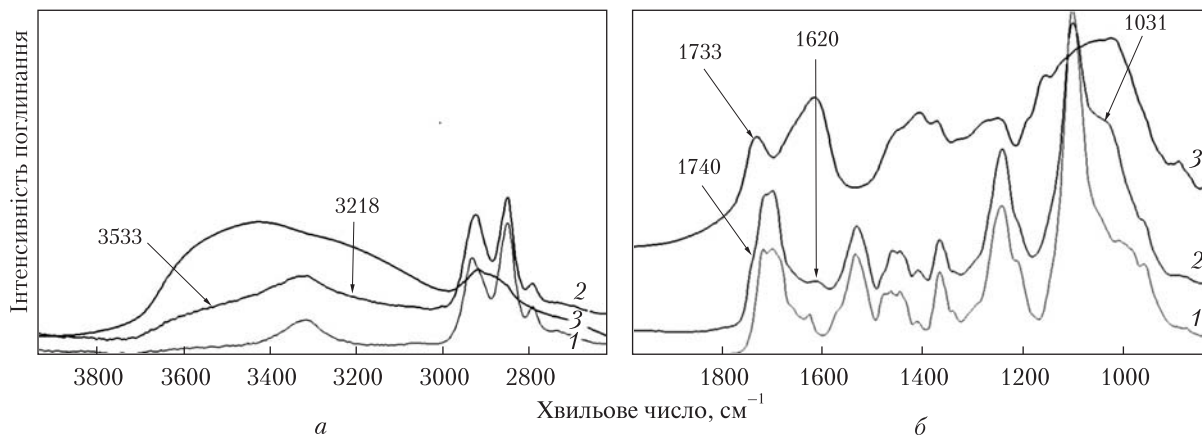


Рис. 2. ІЧ спектри ПУ (1), ПУ/РО/Кс (2), Кс (3)

ційні коливання груп NH і валентні CO—N 1540 см^{-1} ; асиметричні валентні коливання СОС 1244 см^{-1} і симетричні СОС 1168 см^{-1} .

В ІЧ спектрі РО (див. рис. 1, 1) наявні смуги поглинання при 1150 і 1720 см^{-1} , що належать до валентних коливань карбоксилу С=О і С—СО—СО відповідно. Широка смуга з максимумом при 3412 см^{-1} відповідає валентним коливанням ОН-групи ацильного фрагмента рицинолевої кислоти. Ненасичені вуглеводневі ланцюги, що входять до складу тригліцеридів, можна виявити за валентними коливаннями 3010 см^{-1} групи СН=СН—. Вузькі довгі смуги з максимумами при 2840 і 2915 см^{-1} належать до валентних симетричних і валентних асиметричних коливань СН₂-груп, пік при 1435 см^{-1} — до асиметричних коливань СН₃-груп.

У спектрі ПУ/РО (див. рис. 1, 3) змінюється профіль смуги валентних коливань NH-груп 3325 см^{-1} — відбувається розширення смуги в область високих частот. Пов'язано це з тим, що до валентних коливань NH-груп додаються валентні коливання ОН-груп в області 3412 см^{-1} , завдяки введенню РО. Крім того, на спектрі ПУ/РО спостерігаємо плече 3010 см^{-1} валентних коливань —СН=СН— РО значно меншої інтенсивності, що свідчить про розкриття подвійних зв'язків.

На рис. 2 наведено ІЧ спектри: ПУ, ПУ/РО/Кс, Кс. Порівняльний аналіз спектрів показав, що для зразка ПУ/РО/Кс (2) притаманно утворення водневих зв'язків між уретановими, сечовинними, карбонільними, етерними групами олігоуретанової складової та ОН-групами Кс: в області поглинання ($3000\text{—}3700$) см^{-1} (див. рис. 2, а, 3) спостерігається прояв зв'язаних ОН- груп, тобто йде розширення смуги в область більш (3533 см^{-1}) та менш (3218 см^{-1}) зв'язаних ОН-груп.

В області поглинання ($1000\text{—}1800$) см^{-1} у спектрі ПУ/РО/Кс (див. рис. 2, б, 2) спостерігається перерозподіл інтенсивності смуг зв'язків асоційованих 1701 см^{-1} і неасоційованих 1720 см^{-1} С=О-груп, що свідчить про те, що ці групи асоційовані водневим зв'язком з ОН- групами Кс. Поява в спектрі ПУ/РО/Кс на піку смуги валентних симетричних коливань С—О—С 1105 см^{-1} низькочастотного плеча 1031 см^{-1} — валентні коливання С—О і зниження інтенсивності цієї смуги, вказує на водневий зв'язок кисню простого ефіру з ОН-групами Кс.

Деградацію ПУ під впливом природних компонентів вивчали за методикою [5], що дає можливість моделювати процеси, які відбуваються в природних умовах. Зразки інкубували

в контейнери з ґрунтом середньої біологічної активності (рН 6,86; відносна вологість 60 %; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) на термін від 1 до 6 міс. Аналіз мікрофлори ґрунту показав наявність грибів переважно *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*.

Швидкість деградації контролювали за втратою маси інкубованими зразками через 6 міс. (див. табл. 1). Втрата маси зразками, що містять 30–50 % РО, перевищує показники ІПУ матриці, причому чим вищий вміст РО, тим більше маси втрачає зразок. Це свідчить про позитивний вплив значної кількості РО на здатність ІПУ до біорозкладання. Однак навіть у разі максимального вмісту РО (50 %) зразок втрачає 8,1% початкової маси, що в 2,7 раза перевищує показник ІПУ матриці, але не перевищує фактичний вміст РО.

Введення 20 % Кс значно підвищує втрату маси зразками ІПУ/РО/Кс порівняно як з ІПУ матрицею, так і з ІПУ/РО незалежно від тривалості експерименту. Причому за 6 міс. зразки ІПУ/РО30/Кс20 і ІПУ/РО40/Кс20 втрачають 73 і 79 % маси, що перевищує фактичний вміст природних компонентів (РО + Кс) в 1,46 та 1,32 раза і вказану характеристику матриці в 24,3 і 26,4 раза відповідно. Це свідчить про здатність природних компонентів сприяти процесам деструкції.

Відомо, що розкладання полімерів у навколишньому середовищі відбувається переважно в результаті гідролітичного розщеплення, в тому числі під дією продуктів метаболізму мікроорганізмів – органічних кислот, наприклад лимонної кислоти – продуцента цвілевих грибів роду *Aspergillus* [6].

Нами були проведені випробування по впливу на отримані матеріали кислого та лужного середовищ. Ступінь гідролізу полімерів у кислому і лужному середовищах визначали за масовими показниками зразків до і після гідролізу. Зразки відомої маси занурювали в 0,1 н. розчини їдкого калію і соляної кислоти та витримували в термостаті при $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 діб, після чого висушували до постійної маси і проводили контрольне зважування.

Згідно з отриманими даними (див. табл. 1), зі збільшенням вмісту РО значно підвищується втрата маси в лужному середовищі. Так, у зразках з вмістом РО 50 % втрата маси в лужному середовищі перевищує цей показник ІПУ матриці в 240 разів. Зразки з двома природними компонентами – РО і Кс взагалі руйнувалися внаслідок лужного гідролізу. У кислому середовищі перебіг цих процесів повільніший. Втрата маси також зростає з підвищенням вмісту природного компонента. Так, у зразках з вмістом РО 50 % цей показник у 7 разів перевищує такий ІПУ матриці. Наявність у системі 20 % Кс сприяє ще більшій втраті маси в середовищі НСІ. Значення для зразка ІПУ/РО40/Кс20 в 28 разів перевищує цей показник для ІПУ матриці і в 4 рази для зразка з максимальним вмістом РО (50 %).

Для з'ясування впливу поновлюваної сировини на термічну стійкість ІПУ/РО/Кс нами проведено термогравіметричні дослідження одержаних зразків.

Стійкість зразків до термоокиснювальної деструкції визначали за температурними і термогравіметричними характеристиками, отриманими в ході динамічного термогравіметричного аналізу на дериватографі системи Паулік – Паулік – Ердеї в атмосфері повітря зі швидкістю підвищення температури $10\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ в інтервалі $T_{\text{кімн}} - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наважка полімерів становила 100 мг у керамічному тиглі, еталон – Al_2O_3 . Чутливість каналів становила: ДТГ – 1 мкВ, ДТА – 250 мкВ, ТГ – 500 мкВ.

Криві диференціального термогравіметричного аналізу досліджених композиційних матеріалів наведені на рис. 3. Велика кількість гідроксильних груп у Кс (див. рис. 3, а) надає цьому природному біополімеру високої гідрофільності, що виявляється в інтенсивній втраті маси в температурному інтервалі 60–150 $^{\circ}\text{C}$ за рахунок втрати сорбційної води. Даний процес

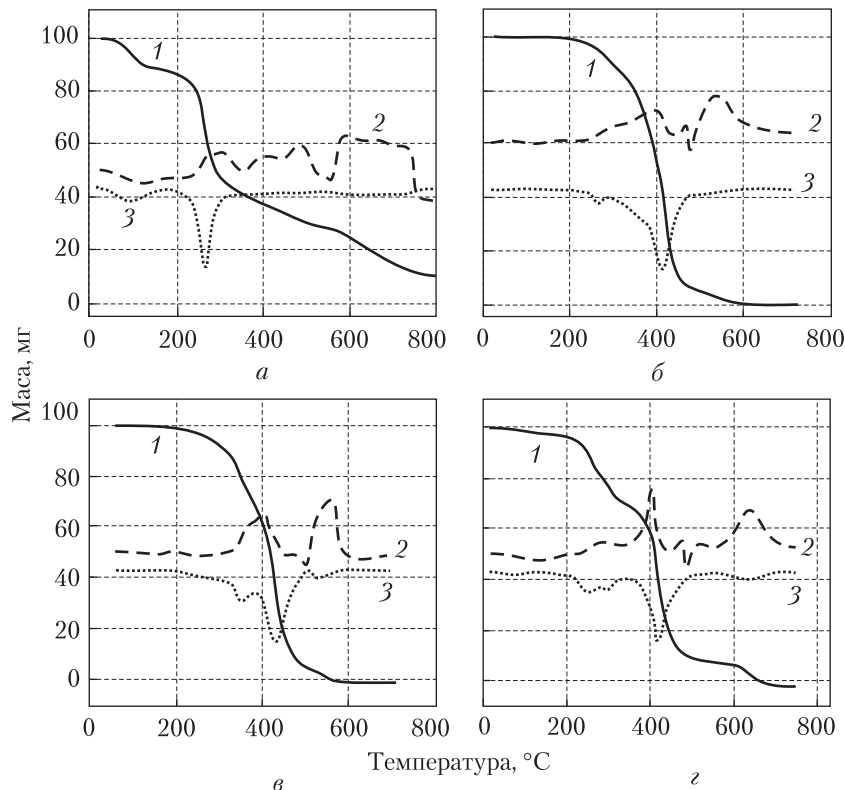


Рис. 3. Криві диференціального термогравіметричного аналізу Кс (а), ПУ (б), ПУ/РО40 (в) та ПУ/РО40/Кс20 (г): 1 – ТГ; 2 – ДТА; 3 – ДТГ

супроводжується поглинанням теплової енергії, про що свідчить ендотермічний пік на кривій ДТА. Максимальної швидкості процес розкладання досягає при 268 °С (пік на кривій ДТГ).

У свою чергу, в ПУ матриці (див. рис. 3, б) втрати маси не спостерігається аж до 235 °С, що свідчить про відсутність сорбційно та механічно зв'язаної води. Максимальної швидкості процес розкладання в цьому випадку досягає при 410 °С, що на 142 °С перевищує температуру максимальної швидкості розкладання Кс.

Введення РО як частини поліольної основи в ПУ матрицю практично не змінює характер кривих диференціального термогравіметричного аналізу (див. рис. 3, в), призводячи до уповільнення процесу розкладання лише в температурному інтервалі 350–470 °С. Температура максимальної швидкості розкладання зсувається на 20 °С – до 430 °С у високо-температурну область. Розкладання відбувається з виділенням великої кількості теплової енергії – інтенсивний пік ДТА при 400 °С, що значно перевищує такий ПУ матриці. Таким чином, можна говорити навіть про стабілізуючий вплив РО.

Введення Кс (зразок ПУ/РО40/Кс20) зумовлює появу на дериватограмі області втрати сорбційної води (50–150 °С) і зниження температури початку деструкції (168 °С) на 70 °С порівняно з ПУ матрицею (див. рис. 3, г). Крива втрати маси набуває більш складного характеру, що свідчить про багатостадійний процес термодеструкції. Поява додаткового піка на кривій ДТГ при 268 °С, який відсутній на кривій ДТГ ПУ матриці і спостерігається на дериватограмі чистого Кс, свідчить про наявність вільних ОН-груп незв'язаного Кс, за рахунок їх великої кількості в макроланцюзі. Таким чином, результати досліджень підтверджують зниження термостійкості зразків під впливом Кс.

Розроблено способи синтезу (біо)деградабельних ІПУ з підвищеним вмістом природних компонентів: РО та Кс, застосування яких дає можливість скоротити використання нафтосировини на 60 % (мас.) і сприяє поліпшенню екологічного стану довкілля. Введення значної кількості природних компонентів в ІПУ додає їм здатності деградувати в умовах навколишнього середовища по закінченні терміну їх експлуатації.

Дослідження виконано з цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва”, проект № 4–14(2012–2016 р.).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Yu L., Dean K., Li L. Polymer blends and composites from renewable resources // Prog. Polym. Sci. — 2006. — **31**. — P. 576–602.
2. Sharmin E., Zafar F., Akram D., Alam M., Ahmad S. Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review // Ind. Crop. Prod. — 2015. — **76**, No 15 — P. 215–229.
3. Garrison T.F., Kessler M.R. Plant Oil-Based Polyurethanes // Bio-Based Plant Oil Polymers and Composites. — Amsterdam: Elsevier, 2016. — P. 37–54.
4. Травинская Т.В., Брыкова А.Н., Бортницкий В.И., Савельев Ю.В. Получение и свойства (био)разлагаемых иономерных полиуретанов на основе ксантана // Полимерный журн. — 2014. — **36**, № 4. — С. 393–400.
5. Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П., Власова Г.М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов // Биотехнология. — 2005. — № 4. — С. 47–54
6. Курдич И.К. Закономерности взаимодействия микроорганизмов с твердыми материалами // Микробиол. журн. — 2001. — **63**, № 6. — С. 71–88.

REFERENCES

1. Yu L., Dean K., Li L. Prog. Polym. Sci., 2006, **31**: 576–602.
2. Sharmin E., Zafar F., Akram D., Alam M., Ahmad S. Ind. Crop. Prod., 2015, **76**, No 15: 215-229.
3. Garrison T.F., Kessler M.R. Bio-Based Plant Oil Polymers and Composites, Amsterdam: Elsevier, 2016: 37-54.
4. Travinskaya T.V., Brykova A.N., Savelyev Yu.V. Polymer J., 2014, **36**, No 4: 393-400 (in Russian).
5. Ermolovich O.A., Makarevich A.V., Goncharova E.P. Biotekhnolohyia, 2005, No 4: 47-54 (in Russian).
6. Kurdich I.K. Microbiol. J., 2001, **63**, No 6: 71-88 (in Russian).

Надійшло до редакції 23.06.2016

Т.В. Травинская, А.Н. Брыкова, Ю.В. Савельев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
E-mail: travinskaya-tamara@rambler.ru

ДЕГРАДИРУЕМЫЕ ИОНОМЕРНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА И ПОЛИСАХАРИДА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Разработаны способы синтеза способных к деградации в условиях окружающей среды полимерных систем на основе иономерного полиуретана (ИПУ) с повышенным содержанием ксантана (Кс) и касторового масла (КМ) в макоцепи. Исследовано влияние компонентного состава ИПУ/КМ и ИПУ/КМ/Кс на коллоидно-химические свойства дисперсий, физико-механические и термические свойства пленок. Методом ИК спектроскопии подтверждено образование как физических, так и химических связей между полярными группами ИПУ, КМ и Кс. Варьируя содержание растительного компонента, можно регулировать свойства новых ИПУ и процесс их деградации в условиях окружающей среды.

Ключевые слова: иономерные полиуретаны, ксантан, касторовое масло, (био)разложение.

T.V. Travinskaya, A.N. Brykova, Yu.V. Savelyev

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: travinskaya-tamara@rambler.ru

DEGRADABLE IONIC POLYURETHANES BASED ON VEGETABLE OIL AND POLYSACCHARIDE: PREPARATION AND PROPERTIES

The methods of synthesis of environmentally degradable polymer systems based on ionomer polyurethane (IPU) comprising a high content of xanthan (Xa) and castor oil (CO) in a macrochain have been developed. The effect of the component composition of IPU/CO and IPU/CO/Xa on colloid-chemical properties of dispersions, physico-mechanical and thermal properties of films has been studied. The formation of both physical and chemical bonds between polar groups of IPU, CO, Xa has been proved by IR-spectroscopy. The properties of new IPU, as well as the process of their degradation under environmental conditions, can be controlled by varying the content of the natural components.

Keywords: *ionomeric polyurethanes, xanthan, castor oil, biodegradation.*