

УДК 678.664: 547.456.61

Іономерні поліуретани на основі рослинних олій: отримання та властивості

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

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна, travinskaya-tamara@rambler.ru

Розроблено способи синтезу здатних до деградації за умов довкілля полімерних матеріалів на основі іономерних поліуретанів (ПУ), які одночасно містять екзополісахарид ксантан (Кс) і рослинні олії (рицинову, пальмову та соєву), що дало змогу значною мірою знизити використання нафтосировини і покращити екологічний стан. Комплексні дослідження взаємозв'язку структура–властивості–здатність до (біо)розкладання за умов навколишнього середовища та модельних середовищ показали, що структурні, експлуатаційні властивості та здатність до деградації за умов довкілля полімерних матеріалів, що містять відновлювані природні компоненти, визначаються їх будовою та вмістом. Реакцією гліцеролізу пальмової (ПО) та соєвої (СО) олій отримано модифіковані гідроксилвмісні реакційноздатні олігомери без використання шкідливих реагентів, на основі яких синтезовано полісахаридвмісні, здатні до деградації за умов довкілля ПУ. Проведено дослідження здатності до гідролізу в модельних середовищах. У порівнянні з ПУ на основі немодифікованої рицинової олії (РО) ці полімерні матеріали значною мірою піддаються лужному гідролізу, а введення в їх структуру Кс взагалі приводить до фрагментації зразків. Показники міцності плівок на основі модифікованих ПО і СО олій перевищують такі ПУ матриці в середньому в 1,7 і в 1,3 разів відповідно, а також показники ПУ на основі натуральної РО в 3,7 і 2,8 разів. Інкубуванням у ґрунт синтезованих зразків встановлено, що Кс-вмісні зразки на основі ПО та СО втрачають 35,1 і 29,3 % ваги, що свідчить про перебіг деструктивних процесів для всієї системи в цілому, на відміну від базового ПУ, та про їх підвищену схильність до розкладання за природних умов. Отже, отримані матеріали поєднують високі економічні та технологічні характеристики і здатність до (біо)розкладання.

Ключові слова: іономерні поліуретани, біологічно поновлювана сировина, ксантан, рослинні олії, (біо)розкладання.

Вступ.

Аналіз літератури за останні 20 років показує, що перехід від використання невідновлюваних ресурсів до біологічно відновлюваної сировини в хімічній промисловості набирає темпи [1–3].

Запаси нафти й іншої органічної сировини в світі знижуються, і все більше загострюється проблема збереження екологічної рівноваги. Ці чинники зумовили дослідження в області отримання деградабельних полімерів на основі відновлюваних природних ресурсів. Рослинні олії користуються підвищеним попитом як відновлювана сировина для синтезу різних мономерів і полімерних матеріалів через їх доступність та різноманітність. Отримані на їх основі полімери мають широкий спектр теплофізичних і механічних властивостей: від м'яких і гнучких каучуків до твердих і жорстких пластиків, які перспективні як альтернатива пластмасам на нафтовій основі [4].

Рослинні олії є тригліцеридами жирних кислот. За

хімічним складом це суміш естерів гліцерину та різних ненасичених жирних кислот, які відрізняються ступенем ненасиченості, положенням подвійних зв'язків і наявністю функціональних груп [5], що надає можливість їх модифікування. Рослинні олії (РОО) придатні для використання їх як поліольної основи для синтезу поліуретанів (ПУ). Однак лише невелика кількість РОО (наприклад, рицинова олія) мають у своєму складі гідроксильні групи і можуть використовуватись у нативному вигляді. Нами розроблено способи синтезу (біо)деградабельних іономерних поліуретанів (ПУ) з підвищеним вмістом рицинової олії та вивчено властивості цих полімерів [6]. Більшість РОО попередньо необхідно модифікувати з метою введення в їх структуру реакційноздатних функціональних груп. Часто такі маніпуляції передбачають використання токсичних реагентів, вимагають додаткових енергетичних затрат на виділення та очищення готового продукту.

Тому нами запропоновано отримувати гідроксилвмісні реакційноздатні олігомери (ГРО) на основі РОО (пальмової та соєвої) реакцією гліцеролізу [7]. Такий підхід передбачає безвідходне отримання ГРО без використання шкідливих реагентів. Для зниження токсичності процесу виготовлення ППУ нами запропоновано на першому етапі синтезу отримувати ізоціанатні форполімери (ІФП) на основі РО або ГРО.

Оскільки вміст природного компонента та гідрофільність полімеру значно впливають на його здатність до деградації за умов довкілля, з метою збільшення вмісту природної складової нами було синтезовано ППУ, що одночасно містять у складі макроланцюга РО або ГРО та екзополісахарид ксантан (Кс).

Експериментальна частина.

З усієї різноманітності РОО нами були вибрані рицинова олія (РО), пальмова олія (ПО) та соєва олія (СО) як найдоступніші. РО – тригліцерид рицинолевої кислоти (90 %), лінолевої та олеїнової кислот (10 %), $n_D^{20} = 0,960$, гідроксильне число 150, йодне число 82–90 («Fluka», Індія). СО – тригліцерид лінолевої (50–57 %), олеїнової (23–29 %), стеаринової (4–7 %), ліноленової кислот (3–6 %), $n_D^{20} = 0,919$, йодне число 120–141 («Fluka», Нідерланди). ПО – тригліцерид пальмітинової (35–48 %), олеїнової (35–50 %), лінолевої (6–13 %), стеаринової (3–7 %), міристинової кислот (0,5–6,0 %), $n_D^{20} = 0,919$, йодне число 50–57 («Fluka», Німеччина). Рослинні олії використовували без додаткового очищення.

Синтез гідроксилвмісних реакційноздатних олігомерів на основі рослинних олій. ГРО отримували реакцією гліцеролізу ПО та СО за надлишку гліцерину в середовищі сухого аргону ($T = 230\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 45\text{ хв.}$, катализатор – СаО). Продукти реакції розчиняли в діетиловому ефірі, промивали розчином НСІ, а потім дистильованою водою. Розчини гідроксилвмісних рослинних олій (в подальшому ПО та СО) сушили над безводним Na_2SO_4 до повного видалення розчинника [8].

Синтез ізоціанатних форполімерів (ІФП). У реактор завантажували ГРО (або РО) і поліокситетраметиленгліколь (ПФ, ММ = 1000) з розрахунку 80 % мас. поліефіру і 20 % мас. ГРО або 90 % мас. поліефіру і 10 % мас. ГРО. Суміш перемішували 15 хв. за $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ і змішували з гексаметилендіізоціанатом (ГМДІ) за мольного співвідношення $\text{ОН:NCO} = 1:2$ (час реакції – 2 год., $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$). Після зменшення кількості вільних NCO-груп у реакційній суміші вдвічі реакцію зупиняли охолодженням реактора холодною водою до $T = 10\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$ та припиненням перемішування.

Синтез іономерних поліуретанів на основі РОО проводили в дві стадії: синтез ІФП на основі ГМДІ, ПФ-1000 і РО [6] (або гідроксилвмісних – ПО та СО); синтез ППУ з використанням отриманих ІФП. Як об'єкт порівняння нами було обрано ППУ (матриця), у складі якого немає рослинних олій.

На другій стадії синтезу проводили послідовне подовження отриманого раніше ІФП диметилпропіоновою кислотою (ДМПК), а потім водою. Нейтралізацію карбоксильних груп фрагментів ДМПК жорстких блоків отриманого ППУ здійснювали за допомогою триетиламіну (ТЕА). Далі проводили диспергування водою з подальшим видаленням ацетону. Методом обернення фаз були отримані плівкотвірні опалесцентні дисперсії. Полімерні плівки формували за кімнатної температури на тефлонових підкладках з подальшим сушінням у термошафі за $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$, а далі у вакуумній сушильній шафі за $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$ до постійної ваги.

Таким чином було отримано ППУ на основі РО з вмістом олії від 10 до 50 % мас. та ППУ на основі ГРО (ПО, СО) з вмістом олії 10–20 % мас.

Синтез оліє/ксантанвмісних іономерних поліуретанів (ППУ/РОО/Кс).

З метою збільшення вмісту природної складової та підвищення гідрофільності кінцевих полімерів, а, отже, й їх здатності до деградації за умов довкілля, нами було синтезовано ППУ, що одночасно містять у складі макроланцюга олію та Кс. Ксантан – $(\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29})_n$, ММ 2000000–5000000 вводили в реакційну суміш у сухому вигляді (20 % мас. від сухої речовини). Водні дисперсії ППУ/РОО/Кс отримували аналогічно реакції отримання ППУ за винятком того, що Кс вводили в прехкурсор у вигляді сухого порошку на стадії подовження ланцюга [9].

Методи досліджень.

Середній розмір частинок ($r_{\text{ср}}$) дисперсної фази встановлювали методом спектра мутності [10] на фотоелектрокалориметрі ФЕК-56М.

Водневий показник встановлювали за методикою [ISO 976: 1996] на універсальному рН-метрі «рН 150М».

Водопоглинання визначали згідно з [ГОСТ 4650-80]. Попередньо зважені сухі плівки вихідного ППУ і ППУ/РОО/Кс занурювали в воду на 24 год., після чого надлишок води видаляли за допомогою фільтрувального паперу і зразки зважували. Водопоглинання (W , % ваг.) розраховували за формулою: $W (\%) = [(Ww - Wd) / Wd] \cdot 100\%$, де Ww і Wd – вага плівок у вологому та сухому стані відповідно.

Руйнівну напругу при розтязі (σ) та відносне подовження в момент разриву (ϵ) вимірювали за стандартною методикою [ГОСТ 14236-81] на розривній машині FU – 1000 (Німеччина).

ІЧ-спектри плівкових матеріалів реєстрували за допомогою інфрачервоного спектрометра з Фур'є-перетворенням («Tensor-37» Bruker) в області хвильових чисел 500–4500 см^{-1} . Поверхню зразків досліджували методом БППВО [11].

Дослідження деградації ППУ проводили за методикою, яка дає змогу моделювати процеси, що відбуваються за природних умов [12]. Досліджені зразки інкубували в контейнері з ґрунтом (рН = 7,3; відносна вологість 60 %, $T = 12\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$) на 6 міс. Визначення

Таблиця. Склад, колоїдно-хімічні, фізико-механічні властивості ППУ/РОО/Кс і результати їх гідролізу та деградації в ґрунті

Вміст природних сполук в ППУ				Властивості дисперсій		Властивості плівок					
ПО %	РО %	СО %	Кс %	$r_{\text{сер, нм}}$	pH	σ , МПа	ϵ , %	W , % 24 год.,	ρ , г/см ³	Втрата ваги при гідролізі КОН/НСІ, %	Втрата ваги, % 6 міс. у ґрунті,
-	-	-	-	71	7,84	7,3	1470	2,6	1,054	0,10/0,22	3,0
-	10	-	-	195	8,01	2,8	660	3,3	1,057	0,8/0,5	0,8
-	20	-	-	208	8,09	3,3	500	3,8	1,055	0,9/0,6	1,7
-	20	-	20	298	7,70	14,9	-	58,5	1,134	9,6/6,2	68
10	-	-	-	275	7,64	13,4	910	168	1,068	6,9/1,8	6,3
20	-	-	-	320	7,91	12,3	1078	177	1,047	15,4/1,0	9,2
20	-	-	20	331	7,42	19,8	392	191	1,130	**/5,1	35,1
-	-	10	-	330	8,10	10,1	654	4,6	1,069	5,8/1,5	5,4
-	-	20	-	342	8,23	9,3	708	6,6	1,071	13,2/0,9	8,2
-	-	20	20	468	8,13	21,2	12	219	1,108	**/4,2	29,3

** – фрагментація плівки;

мікрофлори ґрунту показало наявність грибів сімейств *Rhizopus*, *Aspergillus* і *Penicillium*. Біологічну активність ґрунту визначали за інтенсивністю розкладання лляного полотна [13]. Швидкість деградації контролювали за втратою маси через певні проміжки часу.

Ступінь гідролізу полімерів у кислому та лужному середовищах визначали за втратою ваги зразками після гідролізу. Зразки відомої маси занурювали в 0,1N розчини їдкої калію та соляної кислоти і витримували в термостаті за $T = 25^\circ\text{C}$ протягом 30 діб, після чого висушували до постійної ваги та проводили контрольне зважування.

Результати дослідження та їх обговорення.

Колоїдно-хімічні властивості дисперсій і фізико-механічні властивості плівок, а також результати їх гідролізу та деградації в ґрунті наведено в таблиці.

Використання модифікованих ПО і СО як компонентів олігомерної складової приводить до збільшення розмірів частинок ($r_{\text{сер}}$) дисперсій як у порівнянні з ППУ матрицею, так і з ППУ на основі природної немодифікованої рицинової олії. Це зумовлено різним ступенем фізичної взаємодії фрагментів макромолекул із середовищем дисперсії. Введення Кс у макромолекулярний ланцюг приводить до подальшого зростання розміру частинок у результаті великих стеричних розмірів молекул Кс. Однак таке збільшення $r_{\text{сер}}$ не впливає на стійкість дисперсій і, отже, на формування плівок. Наявність Кс трохи знижує pH дисперсій в порівнянні з цим показником для дисперсій на основі модифікованих і немодифікованих рослинних олій. Це є наслідком наявності в Кс великої кількості кислих пірвіноградних груп.

Показники міцності плівок на основі модифікованих ПО і СО перевищують показники ППУ матриці за 10%-вого мас. вмісту модифікованої олії в 1,8 і 1,4 разів відповідно, внаслідок міжмолекулярних фізичних

взаємодій їхніх складових. Ці показники незначно зменшуються за 20 %-вого мас. вмісту модифікованої олії.

Однак, міцність цих плівок значно вища за показники ППУ матриці та ППУ на основі нативної РО, наявність якої в ППУ знижує міцність плівки ППУ матриці більше ніж в 2 рази. Втрата міцності зразками ППУ/РО в порівнянні з ППУ-матрицею свідчить про порушення системи водневого асоціювання при утворенні просторової полієфіруретанової структури, зумовленої використанням як діольної складової трифункціонального діолу – тригліцериду рицинолевої кислоти (основного компонента РО).

Еластичність ППУ на основі як РО, так і ПО та СО знижується в порівнянні з ППУ матрицею. Втрата еластичності цих матеріалів зумовлена зниженням питомої ваги гнучкосегментної частини матриці в їх складі.

Одночасна наявність олій і Кс у полімерах значно підвищує міцність внаслідок міжмолекулярних фізичних взаємодій їхніх складових, але при цьому плівки втрачають еластичність за рахунок зменшення вмісту гнучколанцюгового складника. Так, плівки ППУ/РО20/Кс20 стають жорсткими і крихкими, що не дає можливості виміряти їх відносно подовження.

Водопоглинання (W) усіх Кс-вмісних плівок, незалежно від типу РОО, істотно перевищує цей показник ППУ матриці (а саме: ППУ/РО20/Кс20 у 22,5; ППУ/ПО20/Кс20 у 73,5; ППУ/СО20/Кс20 у 84,2 разів відповідно), а також зразків на основі РОО, які не містять Кс, що є передумовою розкладання цих полімерних матеріалів під дією факторів навколишнього середовища. Це відбувається за рахунок великої кількості в Кс гідрофільних карбоксильних і гідроксильних груп, частина яких виявляється незадіяною в утворенні міжмолекулярних зв'язків з полярними групами ППУ, в результаті чого їх концентрація в поверхневих шарах збільшується, сприяючи підвищенню ступеня гідрофільності плівок

(таблиця). Щільність плівок на основі РО, ПО та СО не зазнає істотних змін у порівнянні з ППУ матрицею, однак наявність Кс підвищує цей показник за рахунок розподілу великих молекул Кс в об'ємі полімеру.

Розкладання полімерів у навколишньому середовищі відбувається переважно в результаті гідролітичного розщеплення, в тому числі під дією продуктів метаболізму – органічних кислот, тому нами були проведені випробування впливу на отримані матеріали кислотного і лужного середовищ. Результати втрати ваги внаслідок гідролізу в модельних середовищах (таблиця) показали підвищену схильність зразків на основі модифікованих олій ПО і СО до лужного гідролізу. Втрата ваги зразками ППУ/ПО20 та ППУ/СО20 перевищує цей показник матриці в 154 та 132 рази відповідно, а зразка на основі немодифікованої рицинової олії ППУ/РО20 – у 9 разів. Наявність Кс у зразках на основі модифікованих олій приводить до фрагментації плівок, що свідчить про їх підвищену схильність до розкладання за природних умов.

Оцінку результатів біорозкладання в ґрунті здійснювали ваговим методом за втратою ваги зразками при їх інкубуванні у ґрунт протягом 6-ти місяців. Втрата ваги досягає максимального значення (68 %) у зразку ППУ/РО20/Кс20, що в 1,7 раза перевищує загальний вміст цих природних компонентів у полімері і в 22,7 раза втрату ваги матрицею ППУ. Стосовно зразків ППУ/ПО20/Кс20 і ППУ/СО20/Кс20 втрата ваги становить 35,1 і 29,3 %, що вище за показник ППУ матриці в 11,7 і 9,8 разів відповідно.

Отже, проведений аналіз показав підвищену схильність ксантанвмісних зразків на основі РО, а також модифікованих ПО та СО до деградації при одночасному підвищенні міцнісних властивостей плівок.

За даними ІЧ-спектроскопії (рис. 1) у спектрі ППУ матриці (2) спостерігаються всі характеристичні смуги поліуретанів з відповідними частотами: валентні коливання NH-груп 3325 см^{-1} , валентні коливання CH_2 - і CH_3 -груп 2939 і 2850 см^{-1} відповідно; валентні коливання $(\text{C}=\text{O})_{\text{віль.}}$ – 1720 і $(\text{C}=\text{O})_{\text{асоц.}}$ – 1705 см^{-1} уретанових груп; деформаційні $(\text{NH})_{\text{віль.}}$ – 1540 см^{-1} , валентні коливання CO-N – 1415 см^{-1} ; валентні COO -складноетерного фрагмента уретанової групи – 1250 см^{-1} ; валентні

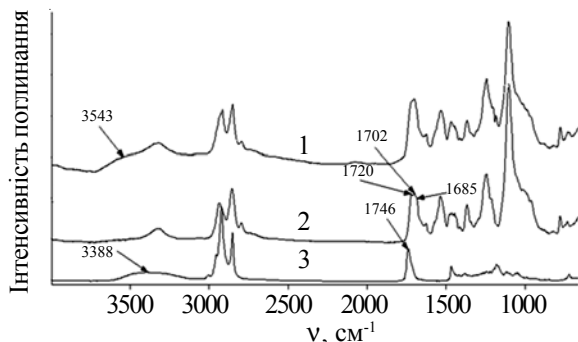


Рис. 1. ІЧ-спектри: ППУ/ПО20 (1); ППУ (2); модифікованої ПО (3)

C-O-C гнучкосегментної матриці – 1105 см^{-1} . В ІЧ-спектрі модифікованої ПО (рис. 1, спектр 3) спостерігаються смуги поглинання валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ – 1746 см^{-1} і C-CO-CO – 1720 см^{-1} . Широка смуга з максимумом за 3412 см^{-1} відповідає валентним коливанням OH-групи ацильного фрагмента пальмітинової кислоти. Ненасичені вуглеводневі ланцюги, що входять до складу тригліцеридів, можна виявити за валентними коливаннями 3010 см^{-1} групи $\text{CH}=\text{CH}$. Вузькі довгі смуги з максимумами за 2840 і 2915 см^{-1} належать до валентних симетричних і валентних асиметричних коливань CH_2 -груп. Пік за 1435 см^{-1} належить до асиметричних коливань CH_3 -груп. Оскільки ІЧ-спектри ПО і СО ідентичні, ми наводимо спектри оліє/ксантанвмісних ППУ на прикладі пальмової олії.

Високочастотне плече на піку валентних коливань NH-груп у спектрі ППУ (2) 3325 см^{-1} свідчить про наявність вільних NH-груп. У спектрі ППУ/ПО20 (1) це плече зникає, а інтенсивність пов'язаних водневим зв'язком NH-груп збільшується. Крім того, в спектрі ППУ/ПО20 (1) з'являється широка слабка смуга з максимумом 3543 см^{-1} , пов'язана з наявністю OH-груп ПО, що не беруть участь в утворенні водневого зв'язку.

У спектрі ППУ/ПО20 (1) змінюється профіль NH-смуги – відбувається її розширення в область високих частот. Пов'язано це з тим, що до валентних коливань NH-груп додаються валентні коливання OH-груп в області $3300 - 3500\text{ см}^{-1}$ завдяки введенню ПО. Також у спектрі ППУ/ПО20 (1) відбувається перерозподіл інтенсивності смуг зв'язків асоційованих 1702 і неасоційованих 1720 см^{-1} $\text{C}=\text{O}$ груп, який свідчить про те, що ці групи асоційовані водневим зв'язком з OH-групами ПО.

У спектрі ППУ/ПО20/Кс20 (рис. 2, спектр 1) відбувається зміщення смуги валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ складноетерних груп з 1746 см^{-1} у спектрі ПО (3) до 1740 см^{-1} у спектрі ППУ/ПО20/Кс20 (1), що проявляється у вигляді високочастотного плеча на піку валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ 1720 см^{-1} і свідчить про збільшення сил водневих зв'язків та про упорядкування структури. Це також знаходить відображення в перерозподілі інтенсивності смуг 1702 (асоційовані) і 1720 см^{-1} (неасоційовані) $\text{C}=\text{O}$ завдяки водневому зв'язку з OH-групами Кс.

Поява в спектрі ППУ/ПО20/Кс20 на піку смуги

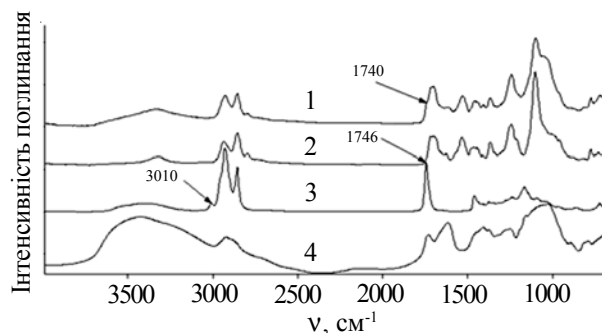


Рис. 2. ІЧ-спектри: ППУ/ПО20/Кс20 (1); ППУ (2); модифікованої ПО (3); Кс (4)

валентних симетричних коливань C–O–C 1105 см⁻¹ низькочастотного плеча 1031 см⁻¹ – валентні коливання C–O і зниження інтенсивності цієї смуги свідчать про водневий зв'язок кисню простого ефіру з OH-групами Кс. Зникнення смуги валентних коливань =CH 3010 см⁻¹ ПО (3) на спектрі ППУ/ПО20/Кс20 (1) свідчить про розкриття подвійних зв'язків.

Утворення водневих зв'язків між уретановими, сечовинними, карбонільними, етерними групами олігоуретанової складової та OH-групами Кс в ППУ/ПО20/Кс20 (1) знаходить відображення в області поглинання (3000–3700) см⁻¹ (рис. 2, спектр 1), де спостерігається прояв зв'язаних OH-груп, тобто йде розширення смуги в область більш (3533 см⁻¹) та менш (3218 см⁻¹) зв'язаних OH-груп.

Отже, порівняльний аналіз ІЧ-спектрів показав, що для зразків ППУ/ПО20 та ППУ/ПО20/Кс20 притаманно утворення водневих зв'язків між уретановими, сечовинними, карбонільними, етерними групами олігоуретанової складової та OH-групами ПО і Кс.

Висновки.

Розроблено способи синтезу (біо)деградабельних оліє/ксантанвмісних ППУ з використанням природної рицинової олії та модифікованих шляхом гліцеролізу пальмової та соєвої олій. ІЧ дослідженнями підтверджено утворення ППУ на основі гідроксилвмісних олій, а також ППУ, що одночасно містять рослинні олії та ксантан. Введення значної кількості природних компонентів

в ППУ надає їм здатності деградувати за умов навколишнього середовища, що було підтверджено результатами лужного та кислотного гідролізу, а також інкубування синтезованих зразків у ґрунт. Незалежно від природи і вмісту рослинних олій плівки проявляють підвищену схильність до лужного гідролізу, а вміст Кс у зразках взагалі призводить до руйнування плівок. Втрата ваги при інкубуванні зразків у ґрунт на 6 місяців у разі використання Кс і немодифікованої РО олії в 1,7 раза перевищує сумісний вміст цих природних компонентів у полімері. За цей же період Кс-вмісні зразки на основі ПО та СО втрачають 35,1 і 29,3 % ваги, що свідчить про перебіг деструктивних процесів для всієї системи в цілому, на відміну від базового ППУ.

Показники міцності плівок на основі модифікованих ПО і СО перевищують такі ППУ матриці в середньому в 1,7 і в 1,3 раза відповідно, а також показник плівки ППУ/РО на основі немодифікованої рицинової олії в 3,7 і 2,8 раза відповідно. Отже, варіюючи вміст рослинного компонента, можна регулювати властивості нових ППУ, а також управляти процесом їх деградації за умов навколишнього середовища.

Дослідження виконували за цільовою комплексною програмою фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва», проект №4–14(2012–2016 рр.).

Література

1. Philipp C., Eschig S. Waterborne polyurethane wood coatings based on rapeseed fatty acid methyl esters. Prog. Org. Coat, 2012, **74**: 705–711.
2. Deka H., Karak N. Bio-based hyperbranched polyurethanes for surface coating applications. Prog. Org. Coat, 2009, **66**: 192–198.
3. Williams C.K., Hillmeyer M.A. Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews. Polym. Rev., 2008, **48**: 1–10.
4. Xia Y, Larock RC. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. Green Chem, 2010, **12**: 1893–909.
5. Sysyuk V.G., Bubnova A.S., Grishchenko V.K., Davyskeba P.M., Ostapyuk S.M. Research of processes drying and opportunities of modification natural oils for alkyds. Polym. J., 2007, **29**, №1: 30–36 (in Russian).
6. Travinskaya T.V., Brykova A.N., Savelyev Yu.V. Degradable ionic polyurethanes based on vegetable oil and polysaccharide: preparation and properties. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr., 2016, **12**, 82–89 (in Ukrainian).
7. Starukh G.M., Levytska S.I., Shistka D.V., Brei V.V. Transesterification of rapeseed oil by glycerol over basic oxides. Himiya, fizika ta tehnologiya poverhni, 2010, **1**, № 2: 194–199 (in Russian).
8. Yanovych I.V., Akhranovych O.R., Markovska L.A., Bortnitskii V.I., Dmitrieva T.V., Savelyev Yu.V. Polyurethane foams based on natural polysaccharides: thermal massspectrometry. Polym. J., 2012, **34**, №1: 68–74 (in Russian).
9. Travinskaya T.V., Brykova A.N., Bortnitsky V.I., Savelyev Yu.V. Preparation and properties of (bio) degradable ionomeric polyurethanes based on xanthan. Polym. J., 2014, **36**, №4: 393–399 (in Russian).
10. Shchegolev S.Y., Klenin V.I. Defining the parameters of complex polymer dispersed systems of the range turbidity. Polym. Sci. Ser. B, 1971, **13**, №12: 2809–2815 (in Russian).
11. Vatulev V.N., Laptiy S.V., Kercha Y.Y. Infrakrasnye Spectry i structura poliuretaniv. Kiev: Nauk. dumka, 1987:188.
12. Ermolovich O.A., Makarevich A.V., Goncharova E.P., Vlasov G.M. Metody ozenki biorazlagaemosti polimernyh materialov. Biotechnology, 2005, №4: 47–54 (in Russian).
13. Babeva I.P., Zenova G.M. Biologiya pochv. Moskva: Izd. Mosk. Universiteta, 1989:320.

Надійшла до редакції 10 листопада 2016 р.

Иономерные полиуретаны на основе растительных масел: получение и свойства

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

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина, travinskaya-tamara@rambler.ru

Разработаны способы синтеза деградирующих в условиях окружающей среды полимерных материалов на основе иономерных полиуретанов (ИПУ) одновременно содержащих экзополисахарид ксантан (Кс) и растительные масла (касторовое, пальмовое, соевое), что позволило в значительной степени снизить использование нефтесырья и улучшить экологическое состояние. Комплексные исследования взаимосвязи структура–свойства–способность к (био)разложению в условиях окружающей среды и модельных средах показали, что структурные, эксплуатационные свойства и способность к деградации в условиях окружающей среды полимерных материалов, в состав которых входят возобновляемые природные компоненты, определяются их строением и содержанием. Реакцией глицеролиза пальмового (ПМ) и соевого масел (СМ), без использования вредных реагентов, получены модифицированные гидроксилсодержащие реакционные олигомеры, на основе которых синтезированы полисахаридсодержащие, способные к деградации в условиях окружающей среды ИПУ. Установлено, что по сравнению с ИПУ на основе натурального касторового масла (КМ) эти полимерные материалы в значительной степени подвержены щелочному гидролизу, а введение в их структуру Кс приводит к фрагментации образцов. Показатели прочности пленок на основе модифицированных ПМ и СМ превышают таковые ИПУ матрицы в среднем в 1,7 и в 1,3 раза соответственно, а также показатели ИПУ на основе натурального КМ в 3,7 и 2,8 раза. Инкубирование в почву синтезированных образцов показало, что Кс-содержащие образцы на основе модифицированных ПМ и СМ теряют 35,1 и 29,3 % веса, что свидетельствует о ходе деструктивных процессов для всей системы в целом, в отличие от базового ИПУ, и об их повышенной склонности к разложению в естественных условиях. Таким образом, полученные материалы сочетают высокие экономические, технологические характеристики и способность к (био)разложению.

Ключевые слова: иономерные полиуретаны, биологично возобновляемое сырье, ксантан, растительные масла, (био) разложение.

Ionomeric polyurethanes from vegetable oils: preparation and properties

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

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine, travinskaya-tamara@rambler.ru

The methods of synthesis of environmentally degradable polymer materials based on ionic polyurethanes (IPU), which structure includes exopolysaccharide xanthan (Xa) and vegetable oils of different nature (castor, palm, and soybean) have been developed. The use of renewable components allowed to reduce the employ of petroleum raw materials and, thereby, to improve the environment. Comprehensive studies of the structure-properties-(bio)degradation relationships under the environment and model conditions have shown that the performance properties and ability to degradation of polymer materials containing renewable natural components are determined by their structure and composition. By glycerolysis reaction of palm (PO) and soybean (SO) oils the modified reactive hydroxyl oligomers have been obtained (without using hazardous reagents) followed by synthesis on their basis of polysaccharide containing IPU capable to degrade under environmental conditions. Hydrolysis of obtained IPUs under the modeling acid and alkali media has been carried out. In comparison with the IPU based on unmodified castor oil (CO), these polymers are significantly exposed to alkaline hydrolysis. The insertion of Xa leads to fragmentation of the samples. Strength indexes of the films based on modified PO and SO exceed those of basic IPU in 1.7 and 1.3 times, respectively, as well as CO based IPU - in 3.7 and 2.8 times. Incubation of synthesized samples into the soil has shown that PO and SO based Xa-containing IPU lose 35.1 % and 29.3% of their initial weight, indicating the destructive processes for the entire system unlike the basic IPU. Thus the synthesized renewable components' based IPUs possess the increased susceptibility to degradation in vivo, and at the same time combine high economic and technological features.

Keywords: ionomeric polyurethanes, biological renewable raw material, xanthan, biodegradation.