



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.03.180>
УДК 678.664:661.8:66.085.3: 619.3

Л.П. РОБОТА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0001-5463-4816
e-mail: L49robota@gmail.com

В.І. ЛИТВЯКОВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-8740-9604

Т.В. ТРАВІНСЬКА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-6109-1116

e-mail: travinskaya-tamara@rambler.ru

Ю.В. САВЕЛЬЄВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
e-mail: yuri2saveliev@gmail.com

ORCID: 0000-0003-3356-9087

ВПЛИВ ДИТІОКАРБАМАТІВ ЗАЛІЗА ТА НІКЕЛЮ НА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

Досліджено вплив модифікаторів – біс(*N,N*-диметилдитіокарбамату) нікелю (ДТК-Ni) та трис(*N,N*-диметилдитіокарбамату) заліза (ДТК-Fe) залежно від їх вмісту на структурні особливості поліуретанової матриці на основі поліокситетраметиленгліколю-1000, 4,4'-дифенілметандіізоціанату та 1,4-бутандіолу. Методом ІЧ-спектроскопії за результатами асоціації NH-груп, C=O- та СОС-фрагментів показано структуровальний вплив модифікаторів координуванням ПУ-матриці та досліджено процеси фотолізу, які відбуваються в результаті експонування ПУ за умов клімокамери. Досліджено вплив модифікаторів та їх вмісту на щільність модифікованих поліуретанів. Планарна структура ДТК-Ni сприяє збільшенню щільності модифікованих ПУ внаслідок координаційного зв'язування полімерного ланцюга, тоді як сферична структура ДТК-Fe – зумовлює зменшення щільності через стеричні утруднення при реалізації Н-зв'язків. Модифікування поліуретанів як біс(*N,N*-диметилдитіокарбаматом) нікелю, так і трис(*N,N*-диметилдитіокарбаматом) заліза, а також УФ-опромінення і волога за умов клімокамери сприяють зростанню водопоглинання. Дослідженнями міцнісних властивостей модифікованих поліуретанів порівняно з матрицею за умов клімокамери встановлено фотосенсибілізувальний вплив дитіокарбаматів нікелю та заліза. Шляхом дослідження маси зразків ПУ-ДТК-Fe/K після екстракції диметилформамідом в апараті Соклета встановлено зростання рівня гель-фракції (0,29 – 1,58 %) зі збільшенням вмісту модифікатора, що підтверджує наявність сітчастої структури модифікованих ПУ внаслідок впливу радикальних процесів при деструкції за участі модифікатора. Досліджено вплив лужних і кислих середовищ на рівень деструкції як модифікованих ПУ залежно від вмісту модифікаторів, так і їх аналогів за впливу умов клімокамери. Порівняльними дериватографічними дослідженнями втрати маси модифікованими поліуретанами на повітрі підтверджено структуровальний вплив ДТК-Ni на ПУ-матрицю та його термостабілізувальну дію внаслідок ймовірного утруднення дифузії кисню до об'єму полімеру, тоді як просторова структура ПУ-ДТК-Fe знижує термоокиснювальну стійкість модифікованих поліуретанів.

Ключові слова: поліуретани, модифікування, дитіокарбамати, сенсibiliзатори, деструкція.

Цитування: Робота Л.П., Литвяков В.І., Травінська Т.В., Савельєв Ю.В. Вплив дитіокарбаматів заліза та нікелю на властивості модифікованих поліуретанів. *Полімерний журнал*. 2021. **43**, № 3. С. 180—189. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.03.180>

Вступ

Значення полімерних матеріалів і полімерних композитів на їх основі в житті сучасного суспільства неможливо переоцінити, адже вони є одним з визначальних факторів світового економічного розвитку.

За даними статистики *KI Polyglobe* в середині 2018 р. обсяг річного виробництва важливого сегмента – термопластів, зумовлений суспільними потребами, досяг 337 млн. тонн, що пов'язано зі зростанням чисельності населення планети та рівня його життя. Саме ці фактори пришвидшують розвиток інфраструктурних галузей, що неможливо без використання пластмас у будівництві, на транспорті, в авіабудуванні, в сферах зв'язку, освіти та охорони здоров'я, водо-, електро- газопостачанні, виробництві віконного профілю, моторів, а також сучасних функціональних, практичних і гігієнічних фармацевтичних товарів. Полімерні матеріали використовують при пакуванні, зберіганні, транспортуванні та реалізації харчових продуктів і побутових товарів. Сучасні технології, в тому числі виробництво електроенергії на основі оновлюваних джерел енергії, неможливі без використання полімерних матеріалів.

Разом зі зростанням обсягу світового виробництва пластмас, експлуатаційні властивості яких стають дедалі досконалішими, у світі загострюються і проблеми щодо утилізації технологічних, побутових та промислових полімерних відходів на тлі зростаючих вимог природоохоронного законодавства на світовому рівні, на рівні Європейського економічного співтовариства та на державному рівні [1, 2].

Якщо технологічні відходи утворюються при переробці полімерів і виготовленні виробів із них, то побутові і промислові відходи утворюються після закінчення терміну використання полімерних виробів, будівельних і парникових плівкових матеріалів, тари та полімерних пакувальних матеріалів. Проблема полімерних відходів, для вирішення якої необхідні великі економічні затрати, стала останнім часом актуальною.

Існують різні способи зниження кількості відходів як шляхом подовження терміну використання перш за все плівкових матеріалів

із вмістом термо- або світлостабілізуювальних добавок, так і шляхом прискореного розкладання полімерів після закінчення терміну їх використання завдяки створенню матеріалів, здатних до фото-, біо- та водорозкладання.

Основні способи утилізації полімерних відходів – їх захоронення на спеціальних полігонах, піроліз і рециклінг. В Україні близько 10 тисяч квадратних кілометрів, що становить 7 % її території, займають сміттєзвалища, тоді як площа об'єктів природного заповідного фонду України – близько 6,7 % [www.dossier.org.ua]. Сміттєзвалища під впливом різноманітних мікробіологічних і біохімічних процесів та фільтрації продуктів їх розкладу спричиняють як токсичне, так і мікробіологічне забруднення повітряного та водного басейнів, створюють екологічне навантаження на навколишнє середовище, що переростає в екологічну кризу, яка є гальмівним фактором розвитку національної економіки. Близько 20 % (з прогресуючим зростанням до 30 %) від загальної маси становлять полімерні відходи. Це одна з основних проблем забруднення навколишнього середовища [https://city-adm.lviv.ua]. Неправної шкоди завдають полімерні відходи також живій природі, спричиняючи загибель тварин внаслідок потрапляння в їх організми фрагментованих полімерних матеріалів.

Актуальність проблеми відходів зумовлена стійкістю полімерних матеріалів до дії природних факторів навколишнього середовища (різноманітні опромінення, дія тепла, сонячного світла, кисню, озону, вологи, води, мікроорганізмів та ін.). Якщо папір руйнується впродовж 2 – 10 років, поліетиленові матеріали – через 200 років, то пластмаса – через 500 років [3].

На сьогодні в світі близько 30 % полімерних відходів утилізуються шляхом деструктивної утилізації – спалюванням, але цей процес пов'язаний з необхідністю уловлювання та знезараження шкідливих і небезпечних газів, адже при спалюванні полімерні матеріали виділяють у навколишнє середовище отруйні речовини – діоксин та інші токсичні речовини, дуже шкідливі для здоров'я людини. Для уникнення цього розроблені та удосконалюються печі різних конструкцій, які забезпечують практично повне перетворення полімерних відходів у вуглекислий газ і воду. В результаті

бензотіазолів антиоксидантів) [9], а також використання дибутилдитіокарбамату нікелю як фотокаталізатора [10].

Відомо, що тіокарбамати та дитіокарбамати піддаються фотохімічному розкладанню з утворенням формамідів, диалкіламінів, меркаптанів і дисульфідів. Ймовірно, що при поглинанні світла відбувається розрив дитіокарбонільного SCS-зв'язку з утворення двох радикалів, які можуть бути ініціаторами подальших процесів деструкції полімерних матеріалів [11].

Зручні для мульчування плівки [10] отримують введенням до складу поліолефінових композицій світлочутливих добавок – дитіокарбаматів заліза та нікелю або відповідних пероксидів. Крім того, дитіокарбамати 3-d металів використовують і як антифрикційні, антикорозійні та протизношувальні добавки до індустриальних олив [12], а також і як термостабілізуючі добавки до синтетичних каучуків [13].

Отже, відомі дослідження з використання добавок дитіокарбаматів заліза та нікелю в складі полімерів як фотостабілізаторів або фотокаталізаторів, а також як термостабілізаторів, але їх використання щодо поліуретанів не відоме.

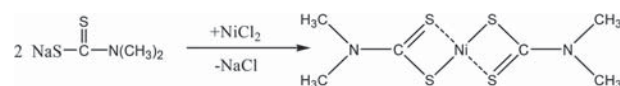
Мета досліджень – з'ясування впливу координаційних комплексів – дитіокарбаматів нікелю та заліза на структурні, фізичні, фізико-механічні властивості модифікованих поліуретанів, у тому числі термоокиснювальні, та їхню стійкість до хімічних агресивних факторів і навколишнього середовища.

Експериментальна частина

Матрицею для з'ясування впливу вмісту модифікаторів слугував поліуретан (ПУ), синтезований за преполімерною методикою на основі поліфуриту з молекулярною масою 1000 та 4,4'-дифенілметандіізоціанату за мольного співвідношення компонентів 1:2. Макродіізоціанат подовжено 1,4-бутандіолом у середовищі диметилформаміду.

Як модифікатори поліуретанової матриці використано біс(N,N-диметилдитіокарбамат) нікелю (ДТК-Ni) та трис(N,N-диметилдитіокарбамат) заліза (III) (ДТК-Fe), що має просторову структуру.

Біс(N,N-диметилдитіокарбамат) нікелю отримано реакцією обміну при взаємодії N,N-диметилдитіокарбамату натрію з хлоридом нікелю:



Для цього водний розчин натрієвої солі N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти (продукт Sigma Aldrich ($T_{\text{пл.}} = 95^\circ\text{C}$), змішували з водним розчином хлориду нікелю за мольного співвідношення компонентів 2:1. Масу нагрівали до $T = 30\text{--}40^\circ\text{C}$ при постійному перемішуванні, далі відфільтровували отриманий осад нікелевої солі N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти чорного кольору, промивали його водою до видалення іонів хлору з подальшим висушуванням до постійної маси. Використовували продукт із $T_{\text{пл.}} = 120\text{--}122^\circ\text{C}$. Проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження отриманого біс(N,N-диметилдитіокарбамату) нікелю (рис. 1), характеристичні частоти яких відповідають дослідженням [14]: $\delta_{\text{сим}}(\text{CH}_3) - 1396 \text{ см}^{-1}$ та $\delta_{\text{асим}}(\text{CH}_3) - 1443 \text{ см}^{-1}$; характеристичні частоти тіоуреїдного фрагмента $-\text{C(=S)N}- : -\text{C-N}$ має дві частоти $\nu_1(\text{C-N}) - 1546 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_2(\text{C-N}) - 1147 \text{ см}^{-1}$. Валентні коливання дитіокарбоксильної групи мають також дві області поглинань $\nu_1(\text{C=S}) - 1241 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_2(\text{C=S}) - 972 \text{ см}^{-1}$.

Трис(N,N-диметилдитіокарбамат) заліза (III) – продукт Sigma Aldrich ($T_{\text{пл.}} = 180^\circ\text{C}$) використано без додаткового очищення, його структурну формулу подано на рис. 2.

Для модифікування ПУ-матриці диметилформамідні розчини диметилдитіокарбаматів вводили при перемішуванні в 25 %-ві диметилформамідні розчини поліуретанової матриці

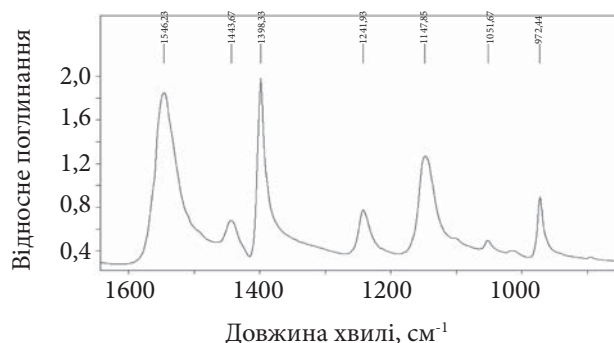


Рис. 1. ІЧ-спектр дитіокарбамату нікелю

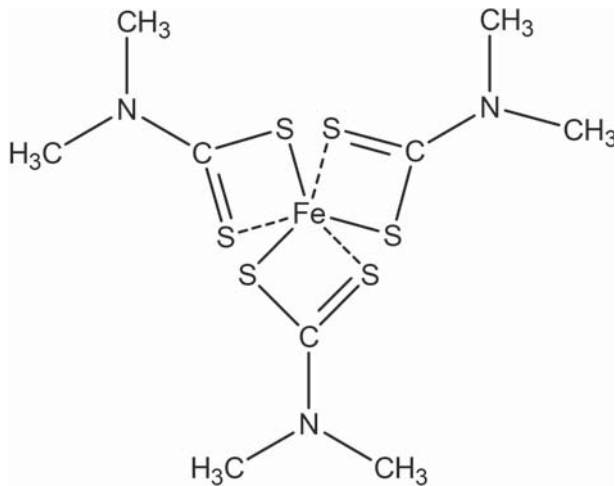


Рис. 2. Структурна формула трис(N,N-диметилдитіокарбамату) заліза (III)

за 50–55 °С з подальшим витриманням за цих умов впродовж 2,0–2,5 год. Отримали дві серії модифікованих ПУ з вмістом 0,10; 0,25% і 0,50 % біс(N,N-диметилдитіокарбамату) нікелю (ПУ-ДТК-Ni_{0,1-0,5}) і ПУ з вмістом 0,05; 0,10 і 0,25 % трис(N,N-диметилдитіокарбамату) заліза (ПУ-ДТК-Fe_{0,05-0,25}), з яких було сформовано плівкові матеріали.

Методи дослідження

Вплив модифікувальних добавок на структуру ПУ визначали ІЧ-спектроскопією. За показниками міцнісних властивостей ПУ дослідили вплив навколишнього середовища та хімічних агресивних факторів залежно від вмісту дитіокарбаматів.

ІЧ-спектри плівкових матеріалів реєстрували за допомогою інфрачервоного спектрометра з перетворенням Фур'є («Tensor-37» Bruker) в області хвильових чисел 500–4500 см⁻¹. Поверхню зразків досліджували методом багаторазово порушеного повного внутрішнього відбиття (БППВВ).

Фізико-механічні дослідження (руйнівна напруга при розтязі (σ) і відносно подовження в момент розриву(ε)) проведено згідно з ГОСТ 14236 [15] (розривна машина FU – 1000 (Німеччина)) за швидкості деформування 100 мм/хв.

З'ясували вплив дитіокарбаматів на водопоглинання (протягом 24 год.) і щільність отриманих матеріалів [16]. Водопоглинання (ВП, %)

визначали ваговим методом за формулою: $VP = (B_1 - B_0) \cdot 100 / B_0$, де: B_1 – вага плівкового полімеру після перебування в воді; B_0 – вага сухого полімеру.

Вплив навколишнього середовища на отримані плівкові матеріали (ПУ/К) упродовж 30 діб моделювали за допомогою клімокамери «ILKA Feutron 3101» (НДР) з лампою УФ-випромінювання потужністю 375 Вт, вологістю на рівні 50±5 %, температурою 35 °С та точкою роси 11 °С.

Провели порівняльне дослідження впливу хімічних агресивних факторів: лужного і кислотного середовищ (0,1N HCl і 0,1 N KOH) впродовж 30 та 60 діб [15].

Стійкість зразків до термоокиснювальної деструкції визначали за температурними та термогравіметричними характеристиками, отриманими в ході динамічного термогравіметричного аналізу на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердеї в атмосфері повітря за швидкості нагрівання 10 °С/хв. в інтервалі температур від кімнатної до 800 °С. Наважки полімерів становили 100 мг у керамічному тиглі, еталон – Al₂O₃. Чутливість каналів при ДТГ, ДТА і ТГ становила 1, 250 і 500 μV відповідно.

Результати дослідження та їх обговорення

Проведено порівняльні ІЧ-спектроскопічні дослідження впливу модифікаторів на структуру ПУ-матриці та умов клімокамери (ПУ/К) за вмісту 0,25 % мас. модифікаторів у їх складі

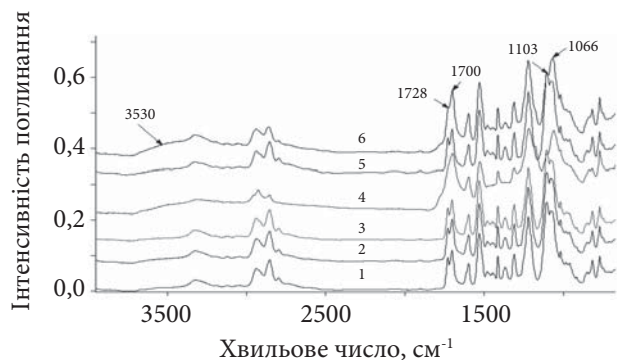


Рис. 3. ІЧ-спектри модифікованих дитіокарбаматами (0,25 % мас.) ПУ та ПУ після впливу умов клімокамери: 1 – ПУ-матриця; 2 – ПУ-матриця/К; 3 – ПУ-ДТК-Ni; 4 – ПУ-ДТК- Ni/К; 5 – ПУ-ДТК-Fe; 6 – ПУ- Fe/К

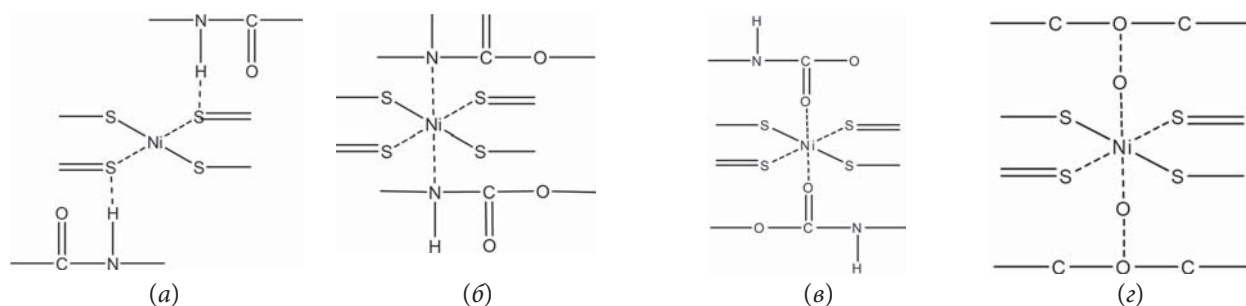


Схема 1. Асоціація ПУ ланцюга за участю ДТК-Ni

(рис. 3). В ІЧ- спектрі ПУ-матриці наявні всі характеристичні смуги з відповідними частотами.

Порівняння ІЧ-спектрів ПУ-матриці та ПУ-ДТК-Ni свідчить про зміни рівня водневої асоціації: зменшення інтенсивності вільних NH-груп – широкої смуги з максимумом 3510 см^{-1} , що може відбуватися (схема 1а), координування поліуретанового ланцюга іонами ДТК-Ni (схема 1б, в), також незначне посилення інтенсивності характеристичної смуги асоційованих уретанових карбонілів за 1701 см^{-1} та збільшення вмісту неасоційованих СОС-фрагментів за 1168 см^{-1} (схема 1г).

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів ПУ-матриці і ПУ-матриці/К свідчить про перерозподіл водневих зв'язків: зростає вміст як асоційованих NH-груп, на що вказує зміщення максимуму смуги вільних NH- груп у область менших частот (3480 см^{-1}), так і асоційованих уретанових карбонілів (1705 см^{-1}) порівняно з інтенсивністю смуги неасоційованих карбонілів (1730 см^{-1}). Зростає також вміст асоційованих СОС гнучкосегментних фрагментів ($\nu(\text{COC})_{\text{сим}}$ за 1170 см^{-1}) порівняно з неасоційованими, що свідчить про процеси структурування за умов клімокамери.

Порівняння ІЧ-спектрів ПУ-матриця/К і ПУ-ДТК-Ni/К демонструє вплив ДТК-Ni на процеси фотохімічної деструкції за умов клімокамери. Про зміну перебігу деструктивних процесів свідчить уширення смуги νNH 3315 см^{-1} в область більших (3522 м^{-1}) та менших (3120 см^{-1}) частот, що може свідчити про перерозподіл водневих зв'язків ПУ-матриці з утворенням вільних NH-груп, структурування внаслідок радикальних процесів при деструкції та координування NH-фрагментів атомами Ni.

Смуга уретанового карбонілу $\text{C}=\text{O}$ в ПУ-матриці/К має два максимуми за 1730 і 1705 см^{-1} , що вказує на наявність асоційованих у жорстких доменах уретанових карбонілів і наявність у перехідних областях неасоційованих $\text{C}=\text{O}$ -фрагментів. У ПУ-ДТК-Ni/К уретанові карбоніли $\text{C}=\text{O}$ мають одну широку смугу з максимумом 1699 см^{-1} з плечем в бік більших частот $\sim 1730\text{ см}^{-1}$. Положення максимуму асоційованих карбонілів у ПУ-матриці/К за 1705 см^{-1} порівняно з максимумом в ПУ-ДТК-Ni/К за 1699 м^{-1} може свідчити про зміни структури внаслідок радикальних процесів при деструкції та координування атомом нікелю уретанового карбонілу (схема 1, в). Відбувся перерозподіл інтенсивності смуг і в області гнучкосегментної матриці $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ з підвищенням рівня її асоціації, що зумовило зниження еластичності порівняно з ПУ-ДТК-Ni.

В ІЧ-спектрі наслідком модифікування ПУ-матриці ДТК-Fe є зменшення інтенсивності смуги вільних NH-груп із максимумом за 3510 см^{-1} та її уширення в бік менших частот, що свідчить про асоціацію NH-груп (але порівняно з ІЧ-спектром ПУ-ДТК-Ni рівень інтенсивності цієї смуги дещо вищий, що може бути спричинено впливом просторової структури ДТК-Fe при реалізації водневої асоціації).

У результаті впливу умов клімокамери в ПУ-ДТК-Fe/К відбувається реструктуризація зі збільшенням вмісту асоційованих карбонілів, про що свідчить уширення смуги в області 1700 см^{-1} порівняно з неасоційованими карбонілами (плече за 1728 см^{-1}). Аналогічно ПУ-ДТК-Ni/К у ПУ-ДТК-Fe/К відбувається перерозподіл інтенсивності смуг $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ гнучкосегментної матриці та поява їх за 1066 і 1103 см^{-1} .

Результати дослідження впливу модифікувальних добавок та умов клімокамери на

Таблиця 1. Вплив вмісту диметилтіокарбаматів нікелю та заліза і умов клімокамери на фізичні та фізико-механічні властивості поліуретану

Зразок	$\sigma / \sigma/K$, МПа	ϵ , ϵ/K , %	ВП/ВП/К, 24 год, %	Щільн./Щільн/К, г/см ³
ПУ-матриця / ПУ-матриця/К	45,1/35,4	482/394	1,112/1,107	1,90/2,23
ПУ-ДТК-Ni _{0,1} / ПУ-ДТК-Ni _{0,1} /К	46,32/27,4	504,39/444,2	1,100/1,114	1,98/2,39
ПУ-ДТК-Ni _{0,25} / ПУ-ДТК-Ni _{0,25} /К	50,9/20,3	569,68/433,5	1,098/1,118	2,01/3,12
ПУ-ДТК-Ni _{0,5} / ПУ-ДТК-Ni _{0,5} /К	54,3/24,0	591,76/435,2	1,096/1,119	2,21/3,20
ПУ-ДТК-Fe _{0,05} / ПУ-ДТК-Fe _{0,05} /К	50,6/25,5	525,00/475	1,107/1,110	1,75/1,82
ПУ-ДТК-Fe _{0,1} / ПУ-ДТК-Fe _{0,1} /К	61,0/27,1	540,00/425	1,105/1,117	1,13/1,53
ПУ-ДТК-Fe _{0,25} / ПУ-ДТК-Fe _{0,25} /К	63,5/32,9	554,00/405	1,080/1,119	1,10/1,76
Водопоглинання – ВП; Щільність – Щільн.				
Вміст гелі-фракції (%): ПУ-ДТК-Fe _{0,05} /К-0,29; ПУ-ДТК-Fe _{0,1} /К- 1,03; ПУ-ДТК-Fe _{0,25} /К - 1,58.				

Таблиця 2. Вплив агресивних хімічних факторів та умов клімокамери на фізико-механічні властивості ПУ-матриці і її модифікованих аналогів

Зразок	-	$\sigma(\text{МПа})/\epsilon_{\text{відн}} (\%)$			
		0,1N KOH, діб		0,1N HCl, діб	
		30	60	30	60
ПУ-матриця	45,1/482	40,13/669	36,46/625	44,3/656	43,7/648
ПУ-матриця/К	35,4/394	18,51/485	15,7/522	26,1/377	20,06/220
ПУ-ДТК-Ni	46,32/504,4	39,84/543	35,69/558	40,92/685	40,00/740
ПУ-ДТК-Ni _{0,1} /К	27,41/444,2	19,03/506	15,47/500	17,59/427	13,8/446
ПУ-ДТК-Ni _{0,25} /К	50,9/569,7	45,50/668	40,17/640	41,57/560	36,83/576
ПУ-ДТК-Ni _{0,5} /К	20,3/433,5	13,20/468	9,55/480	14,2/423	12,8/263
ПУ-ДТК-Fe _{0,05} /К	54,3/591,8	47,2/555	44,2/773	39,9/609	32,0/537
ПУ-ДТК-Fe _{0,1} /К	24,0/435,2	12,8/468	8,64/480	11,57/460	10,28/423
ПУ-ДТК-Fe _{0,25} /К	50,60/525	43,0/500	36,4/450	46,0/425	30/450
ПУ-ДТК-Fe _{0,05} /К	25,5/475	22,55/400	19,05/525	25,0/550	26,4/525
ПУ-ДТК-Fe _{0,1} /К	61,00/540	49,2/475	38,2/425	48,7/487	33,2/370
ПУ-ДТК-Fe _{0,25} /К	27,10/425	19,30/475	17,8/550	20,62/525	19,8/550
ПУ-ДТК-Fe _{0,1} /К	63,50/554	42,50/475	37,2/475	44,50/425	42,5/475
ПУ-ДТК-Fe _{0,25} /К	32,90/405	25,40/475	21,8/550	25,70/525	21,8/550

міцнісні характеристики й еластичність ПУ подано в табл. 1.

Вміст 0,1 % ДТК-Ni в ПУ матриці не істотно впливає на її міцнісні показники при невеликому збільшенні відносного видовження. Збільшення вмісту модифікатора в ПУ-ДТК-Ni супроводжується зростанням міцності плівкового матеріалу, що може бути наслідком підсилення структурування полярних жорстких фрагментів ДТК-Ni при частковому вивільненні гнучкосегментної складової матриці, що зумовлює зростання еластичності плівок, і підтверджено дослідженнями ІЧ-спектроскопії.

Аналогічним чином на міцнісні властивості модифікованої матриці впливає наявність трис(N,N-диметилдітіокарбамату) заліза в її структурі, але вказані показники зростають істотно, що може бути наслідком утворення просторової структури. Отже, якщо міцність при розриві ПУ-ДТК-Fe_{0,1} порівняно з матрицею зросла на 35 %, то за аналогічного вмісту лінійного ДТК-Ni у ПУ-матриці міцність зростає не істотно.

Наявність модифікаторів знижує показники водопоглинання, а щільність плівок зростає

при введенні в матрицю лінійного ДТК-Ni через підсилення молекулярної взаємодії полімерних ланцюгів внаслідок координаційного зв'язування за схемою 1, тоді як ДТК-Fe сприяє зниженню щільності через утворення просторової структури модифікованого поліуретану, зумовленої структурою модифікатора.

Дія УФ-опромінення та вологи на ПУ-матрицю супроводжується зниженням міцнісних властивостей (на 21,5 %), відносного видовження та водопоглинання при зростанні щільності матриці.

Деструкція за умов клімокамери призводить до втрати 60 % міцності модифікованими поліуретанами та спричиняє зниження відносного видовження плівкових матеріалів, що свідчить про перевищення процесів деструкції порівняно з матрицею в 2,2–2,8 раза, що вказує на вплив дітіокарбаматів нікелю та заліза як фотосенсибілізаторів деструкції модифікованих ПУ. Порівняння впливу умов клімокамери на модифіковані поліуретанові аналоги за показниками втрати міцнісних властивостей свідчить про залежність сенсibiliзувальної активності модифікаторів від їх вмісту.

Таблиця 3. Результати термоокиснювальної деструкції поліуретанової матриці та її модифікованих аналогів

Назва зразка	Температура (°C) втрати маси (τ) зразком, %				Температура початку розкладання, °C	Температура макс. швидкості розкладання, °C
	τ_5	τ_{10}	τ_{20}	τ_{50}		
ПУ-Матриця	300	325	350	415	225	415
ПУ-Матриця/К	315	330	350	415	225	410
ПУ-ДТК-Ni	325	340	370	425	260	400
ПУ-ДТК-Ni _{0,25} /К	300	325	350	425	225	425
ПУ-ДТК-Fe _{0,25} /К	270	325	350	500	225	420
ПУ-ДТК-Fe _{0,25} /К	275	325	350	450	225	425

Вміст гель-фракції в ПУ-ДТК-Fe/К досліджено шляхом екстракції зразків диметилформамідом в апараті Сокслета, рівень якої зростає зі збільшенням вмісту модифікатора і становить 0,29–1,58 % від маси зразка, що підтверджує наявність сітчастої структури в модифікованих ПУ внаслідок як впливу модифікатора, так і можливих радикальних процесів при деструкції.

Водопоглинання всіх модифікованих ПУ як і їх щільність, зростають внаслідок підвищення вмісту полярних фрагментів.

У табл. 2 подано результати порівняльного дослідження хімічного гідролізу модифікованої матриці.

Проведено дериватографічні дослідження модифікованих поліуретанів (табл. 3), які відображають залежність термоокиснювальних процесів від їх структури.

Стійкість модифікованих ДТК-Ni ПУ в лужному середовищі залежить від вмісту модифікатора. ПУ-матриця після витримання впродовж 30 діб у 0,1N розчині КОН зберігає 89 % міцнісних властивостей, її модифіковані ДТК-Ni аналоги зберігають 86–89 % міцності, а після витримання впродовж 60 діб – 81 і 77–81 % відповідно.

Модифіковані ДТК-Fe ПУ залежно від його вмісту при витриманні в розчині КОН впродовж 30 діб зберігають 32–45 % міцності, а впродовж 60 діб – 29–38 %.

Матриця при кислотному гідролізі впродовж 30 діб зберігає 99 % міцності та 97 % (60 діб), модифіковані ДТК-Ni ПУ 73–88 %, впродовж 60 діб і 41–84 %. Модифіковані ДТК-Fe ПУ – 70–90 і 54–67 % міцності при витриманні впродовж 30 і 60 діб відповідно.

Проведено аналогічні дослідження після послідовного витримання за умов клімокамери та впродовж 30 діб у лужному середовищі: матриця зберігає 41 % міцності, а модифіковані ДТК-Ni-ПУ залежно від вмісту модифікатора

24–42 %. При витриманні матриці впродовж 60 діб рівень збереження міцнісних властивостей 34 %, а модифікованих зразків – 16–33 %.

Втрата 5 % маси ПУ-матрицею відбувається за $T=300$ °C тоді як ПУ-матриця, яка зазнала УФ-опромінення, втрачає вказану масу за $T=315$ °C, а ПУ-ДТК-Ni_{0,25} – за 325 °C, що свідчить про зміни структури, які підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Вплив умов клімокамери на ПУ-ДТК-Ni_{0,25} нівелює структурувальний вплив модифікатора внаслідок чого термоокиснювальна деструкція відбувається за тих же температур як і в ПУ-матриці. Процеси термоокиснювальної деструкції цього зразка, що супроводжуються втратою 10, 20 та 50 % маси, відбуваються за температур, вищих на 10–20 °C, порівняно з ПУ-матрицею, а температура початку розкладання – на 35 °C вища порівняно з матрицею, що вказує на термостабілізуючу дію ДТК-Ni.

Втрата 5 % маси ПУ-ДТК-Fe_{0,25} відбувається за температури 270 °C, тоді як ПУ-ДТК-Ni_{0,25} втрачає таку масу за температури на 55 °C вищої, що вказує на структурну відмінність модифікованих зразків ПУ, зумовлену структурою модифікаторів: лінійною структурою ДТК-Ni та просторовою структурою ДТК-Fe. Втрата 10 та 20 % маси ПУ-ДТК-Fe_{0,25} і ПУ-ДТК-Fe_{0,25}/К відбувається за температур, характерних для матриці. Процеси, що супроводжують τ_{50} , відбуваються в ПУ-ДТК-Fe_{0,25}/К і ПУ-ДТК-Fe_{0,25} за температур, вищих на 25–75 °C вищих, відповідно, порівняно з аналогічними Ni-вмісними зразками. Температура початку розкладання та максимальної швидкості розкладання ПУ-ДТК-Fe_{0,25}/К відбуваються в температурних режими, характерних для ПУ-ДТК-Ni_{0,25}/К.

Висновки

ІЧ-спектроскопічними дослідженнями з'ясовано структурні зміни, які відбуваються в

результаті модифікування поліуретанової матриці біс(N,N-диметилдітіокарбаматом) нікелю та трис(N,N-диметилдітіокарбаматом) заліза та супроводжуються зростанням міцнісних властивостей при зниженні еластичності. Встановлено вплив структури модифікаторів і процесів фотолізу за умов клімокамери на щільність та водопоглинання модифікованих поліуретанів. За показником втрати міцності

при розриві модифікування поліуретанової матриці поглиблює процеси деструкції під впливом УФ-опромінення у 2,7 раза порівняно з матрицею. Встановлено фотосенсибілізувальну активність модифікаторів, регульовану їх вмістом. За показниками втрати маси поліуретанами, модифікованими біс(N,N-диметилдітіокарбаматом) нікелю, встановлено його термостабілізувальну активність.

REFERENCES

1. Commission Staff working document accompanying the document "Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions - A European Strategy for Plastics in a Circular Economy", SWD (2018) 16 final, 16/01/2018: p. 17.
2. On approval of the National Waste Management Strategy in Ukraine until 2030 year: Order of the Cabinet of Ministers of Ukraine from 08.11.2017 № 820-r. URL: <https://www.kmu.gov.ua/ua/npas/250431699>.
3. Zezin A.B. Polymers and the environment. Soros educational journal. 1996, no. 2: 57–64.
4. Patent 1811477 of the Russian Federation, IPC S08J11 / 00 Method of processing of polymeric wastes. *M.I. Rustamov, G.T. Farkhadova, M.S. Mayorova, S.T. Latifova*. Publ. 15.06.1993, Bull. no. 22.
5. *Ranjith Jayasekara, Ian Harding, Ian Bowater, Greg Lonergan* / Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation. *Journal of Polymers and the Environment*, **13**, July 2005, no. 3. <https://doi.org/10.1007/s10924-005-4758-2>.
6. *Savel'yev Yu. V., Travinskaya T.V, Mishchuk O.A. and others.* / Creation of new (bio) degradable materials based on ionomeric polyurethane and starch: properties and adhesion of microorganisms. *Reports of the NAS of Ukraine.*, 2010, no. 2: 149–153.
7. *Scott G. and Gilead D.* Degradable polymers: Principles and applications. *Polymer International*. 1996, **40**. Issue 2: 151.
8. *Rashidova S.S, Kudyshkin V.O.* Introduction to the chemistry of macromolecular compounds. Textbook. Tashkent: Nowruz, 2014, 194. ISBN 978–9943–381–16–2.
9. *Gilead D, Scott G.* Degradable polymers: Principles and applications, Springer Netherlands, oct. 31, 1995: 271.
10. U.S. Patent 5,258,422A.C08K5/0033 Biodegradable blend of polymer, phosphorous compound, and oxidant. *P.I.Chang, C.D.Ray, A.W.Gross*. Publ. 11.02.1993.
11. Thiocarbamate pesticides: general introduction. Hygienic criteria for the state of the environment. Geneva: WHO, 1991. **76**: 45. ISBN 5-225-01817-3.
12. *Krutko I.G, Kiprya A.V., Komarov A.S.* Extraction of carbon disulfide from the head fraction of crude benzene with ammonia solution. Composition and properties of organic and aqueous phases. *Scientific works of Donetsk National Technical University*, 2011, **17**: 167–171. Access mode: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Npdntu_chem_2011_17_31.
13. *Ransky A.P, Mayor M.V. etc.* Research of thermal-oxidizing properties of synthetic rubbers stabilized by dithiocarbamates of metals. *Proceedings of the International scientific-practical conference "The First All-Ukrainian Congress of Ecologists"* (ECOLOGY-2006). Vinnytsia, October 4-7, 2006: 281.
14. *Titov Taras Sergeevich.* Improving the environmental safety of coke production by chemical extraction of carbon disulfide from the benzene fraction: dis. ... cand. chem. Sciences / *Titov Taras Sergeevich.* - Vinnytsia, 2016: 188. Access mode: <http://icwc.org.ua/files/Disertatsii/2016/diser-titov>
15. GOST 14236. Polymer films. Tensile test method.
16. *Toroptseva A.M, Belogorodskaya E.V, Bondarenko V.M.* Laboratory workshop on chemistry and technology of macromolecular compounds. L.: Chemistry, 1972: 416.
17. GOST 12020-72. Plastics. Methods for determining the resistance to chemical media: M. : Publishing house of standards. 1972: 13.

Received 15.07.2021

L.P.Robota,

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine, 48, Kharkivske sh, Kiev, 02160, Ukraine
e-mail: L49robota@gmail.com

V.I.Lytvyakov,

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine, 48, Kharkivske sh, Kiev, 02160, Ukraine
T.V.Travinska,

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine, 48, Kharkivske sh, Kiev, 02160, Ukraine
e-mail: travinskaya-tamara@rambler.ru

Yu. V.Savelyev,

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine, 48, Kharkivske sh, Kiev, 02160, Ukraine
e-mail: yuri2savelyev@gmail.com

EFFECT OF IRON AND NICKEL DITHIOCARBAMATES ON THE PROPERTIES OF MODIFIED POLYURETHANES

The effect of modifiers - nickel bis(N,N-dimethyldithiocarbamate) (DTC-Ni) and iron tris(N, N-dimethyldithiocarbamate) (DTC-Fe) depending on their content on the structural peculiarities of polyurethane matrix based on polyoxytetramethylene glycol-1000 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol has been studied. The method of IR spectroscopy according to the results of NH groups', C = O- and COC fragments' association has shown the structuring effect of modifiers due to the PU matrix coordination. The processes of photolysis occurred as a result of exposure of PU under the conditions of the climate chamber have been also studied by IR spectroscopy method. The influence of modifiers and their content on the modified polyurethanes density has been investigated. The planar structure of DTC-Ni has shown to contribute to the density increase of modified PU as the result of polymer chain coordination, while the spherical structure of DTC-Fe - causes a density decrease due to steric hindrances in the implementation of H-bonds. Modification of polyurethanes with both nickel bis (N, N-dimethyldithiocarbamate) and iron tris (N, N-dimethyldithiocarbamate) as well as UV irradiation and moisture under the conditions of the climatic chamber contribute to the increase of water absorption. Studies of the strength properties of modified polyurethanes in comparison with the matrix under the conditions of the climate chamber have established the photosensitizing effect of nickel and iron dithiocarbamates. By studying the mass of samples of PU-DTC-Fe/ Ni after extraction with dimethylformamide in the Soxhlet apparatus it has been found an increase in the level of gel fraction (0.29 - 1.58%) with increasing the modifier content, which confirms the presence of a network structure of modified PU due to radical processes taking place during destruction with the modifier participation. The influence of alkaline and acidic media on the destruction level of both modified polyurethanes and their analogues depending on the modifier content under the influence of climatic chamber conditions has been studied. Comparative derivatographic studies in air of weight loss of modified polyurethanes have confirmed the structuring and thermostabilizing effect of DTC-Ni on the PU matrix due to the probable difficulty of oxygen diffusion to the polymer volume, while the spatial structure of PU-DTC-Fe reduces the thermal stability.

Key words: polyurethanes, modification, dithiocarbamates, sensibilizers, destruction.