

Ю. В. Савельев, Е. Р. Ахранович, Л. А. Марковская,
И. В. Янович, Т. В. Дмитриева

Пенополиуретаны на основе растительных масел и полисахаридов природного происхождения

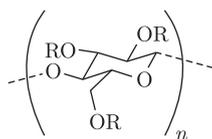
(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)

Синтезированы новые пенополиуретаны, в состав макроцепи которых одновременно введены растительные масла и полисахарид для увеличения содержания составляющей природного происхождения и соответственно способности к деградации в условиях окружающей среды при сохранении основных эксплуатационных свойств.

В условиях интенсивного истощения углеводородных ресурсов для производства полимерных материалов актуальным является использование природного возобновляемого сырья — растительных масел и полисахаридов [1, 2]. Другой аспект этой проблемы — создание материалов, разрушающихся в условиях окружающей среды по окончании их использования, положение, основанное на концепции “зеленой химии” [3]. При этом получаемые полимерные композиты должны иметь функциональные характеристики, сравнимые с таковыми для материалов из нефтехимических продуктов [4]. Ранее нами синтезированы новые пенополиуретаны (ППУ) с химически встроенными в макроцепь ди- и полисахаридами и растительными маслами [5–9]. Показано, что введение природного компонента в макроцепь инициирует процесс деградации ППУ под действием факторов окружающей среды, таких как кислотная и щелочная среда, повышенная влажность и температура, грибы главным образом родов *Aspergillus* и *Penicillium*.

Целью наших исследований было создание новых ППУ, в состав макроцепи которых одновременно введены растительное масло и полисахарид для увеличения содержания составляющей природного происхождения и гидрофильности, и соответственно способности к деградации в условиях окружающей среды при сохранении основных эксплуатационных свойств.

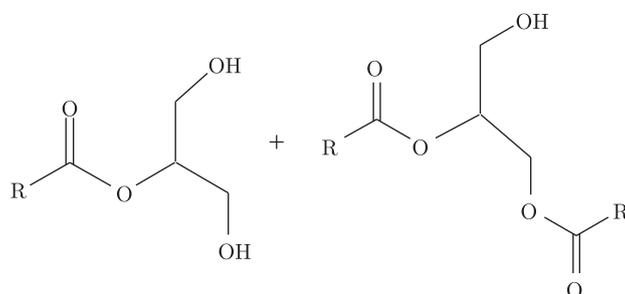
Для синтеза ППУ использовали: полиоксипропиленгликоль с ММ 5003 (Л-5003) и продукт сополиконденсации глицерина, диэтиленгликоля и адипиновой кислоты (П-7); 2,4(2,6)-толуиленидиизоцианат (ТДИ); катализаторы: октоат олова и 1,4-дiazобисцикло-2,2,2-октан; стабилизаторы пены: блок-сополимер полидиметилсилоксана и алкиленоксидов, вазелиновое масло; растительные масла (РМ): касторовое (КМ, на 90% состоящее из триглицерида рицинолевой кислоты) — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, соевое (СМ, содержащее 51–57% линолевой кислоты) — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$; полисахарид (ПС) гидроксипропилцеллюлозу (ГЭЦ):



R = H или $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

© Ю. В. Савельев, Е. Р. Ахранович, Л. А. Марковская, И. В. Янович, Т. В. Дмитриева, 2015

Переэтерификацию безгидроксилсодержащего СМ с глицерином (глицеролиз) проводили в атмосфере инертного газа (аргона) при нагревании смеси СМ с избытком глицерина. Глицеролиз триглицеридов протекает по двум обратимым реакциям с постепенным образованием ди- и моноглицеридов (соответственно ДГ и МГ) высших жирных кислот, что подтверждается данными ИК спектроскопии и эксклюзионной хроматографии [10]:



Синтез пенополиуретанов на основе растительных масел и полисахарида (ППУ–РМ–ГЭЦ) проводили в две стадии: первая — синтез изоцианатного форполимера (ИФП) на основе ТДИ и КМ или гидроксилсодержащих реакционноспособных олигомеров (ГРО); вторая — синтез ППУ–РМ–ГЭЦ, при этом вместо ТДИ использовали ИФП. Получены ППУ, которые содержат в своем составе одновременно от 2 до 4% по массе ГЭЦ и 45% по массе КМ или 24% по массе ГРО. Вспенивающий агент во всех случаях — CO₂. Объект сравнения — ППУ, не содержащий в своем составе РМ и ГЭЦ (ППУ-матрица) (табл. 1).

Следует отметить, что при одностадийном способе синтеза ППУ с введением КМ или ГРО в полиольный компонент стабильную пену получить не удалось.

Объемный вес определяли аналогично [11]. Разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение в момент разрыва устанавливали на разрывной машине FU-1000 (Германия) [12]. Влагопоглощение и паропроницаемость определяли методом, описанным в [13].

Количественное определение характеристик ячеек образцов выполняли методом анализа изображений в программе ImageJ. Цифровые изображения предварительно контрастированной поверхности среза образцов ППУ получали с помощью сканирования. Статистическую обработку данных проводили с использованием пакета статистического анализа STATISTICA 7 (Statsoft) (демоверсия).

Методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС) был изучен процесс термической деструкции ППУ и идентифицирован состав летучих продуктов [14].

Исследование деградации ППУ проводили по методике, позволяющей моделировать процессы, происходящие в природных условиях [15]. Образцы инкубировали в почву (рН 7,3;

Таблица 1. Состав синтезированных пенополиуретанов

Полиэфир	Катализатор	Стабилизатор пены	Вспенивающий агент	Растительное масло (содержание, %)	Изоцианатный форполимер на основе РМ	Полисахарид (содержание, %)				
П-7	Л-5003	ДАВКО	Октолят олова	КЕП-2	Вазелиновое масло	Вода	КМ (45%)	—	КМ	ГЭЦ (2%)
							КМ (45%)	—	КМ	ГЭЦ (4%)
							—	СМ (24%)	СМ	ГЭЦ (2%)
							—	СМ (24%)	СМ	ГЭЦ (4%)

$t = 12-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) на срок от 1 до 12 мес. Анализ микрофлоры почвы показал присутствие грибов родов *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*. Используемая почва имела среднюю биологическую активность (потеря массы (Δm) льняного полотна после одного месяца инкубирования — 34,6%). Скорость деградации контролировали по Δm образцов через равные промежутки времени. Выдерживая образцы ППУ в 0,1 н. растворах HCl и KOH (1 мес. при $(37,0 \pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$), определяли действие кислой и щелочной сред.

Синтез ППУ на основе растительных масел и природных ПС предполагает сочетание функциональных свойств ППУ со способностью к деградации под воздействием различных природных факторов. Как видно из табл. 2, полученные нами ППУ на основе РМ и ГЭЦ имеют более высокое разрушающее напряжение по сравнению с ППУ-матрицей, но более низкое относительное удлинение. Введение ГЭЦ в ППУ-РМ приводит к незначительному уменьшению этих деформационно-прочностных характеристик, при этом существенно увеличивается влагопоглощение и паропроницаемость. Поскольку ГЭЦ характеризуется высокой гидрофильностью, введение ее в ППУ закономерно повышает влагопоглощение этих образцов по сравнению с ППУ-матрицей.

Объемный вес и паропроницаемость — важные характеристики ППУ, напрямую зависящие от морфологических особенностей ячеек и определяющие направления их применения. Полученные изображения структуры ячеек образцов ППУ-матрицы, ППУ-КМ (45%), ППУ-СМ (24%), а также ППУ, содержащего одновременно РМ и ГЭЦ (ГЭЦ 2% или 4%), были обработаны методом компьютерного анализа изображений и определены статистические показатели ячеек (рис. 1). Из диаграмм средних значений показателей площади и диаметра Фере видно, что введение РМ увеличивает эти показатели, особенно при введении ГРО: диаметр Фере увеличивается \sim в 2 раза, а площадь \sim в 5 раз. Присутствие ГЭЦ в составе ППУ вызывает уменьшение размерных характеристик ячеек.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, подтверждает зависимость между размерными характеристиками ячеек и паропроницаемостью: увеличение показателей площади и диаметра Фере вызывает увеличение паропроницаемости образцов. Одновременное увеличение размерных характеристик ячеек и объемного веса ППУ-РМ и ППУ-РМ-ПС свидетельствует об утолщении стенок ячеек относительно ППУ-матрицы.

Анализ данных температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов деструкции ППУ-КМ(45%) показывает, что его полное термическое разложение происходит в две стадии, которым соответствуют максимумы на температурной зависимости интенсивности выделения летучих продуктов при $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ для первой стадии и $332\text{ }^{\circ}\text{C}$ — для второй (рис. 2). Это подтверждает наличие двух блоков в пенополиуретане: жесткого

Таблица 2. Физико-механические показатели синтезированных пенополиуретанов

Образец (содержание, %)	Объемный вес, кг/м ³	Разрушающее напряжение, кПа	Относительное удлинение, %	Влагопог- лощение, %	Паропрони- цаемость, %
ППУ-матрица	48	183,0	139,3	0,027	0,0537
ППУ-КМ (45%)	76	354,0	136,0	0,351	2,02
ППУ-КМ (45%)–ГЭЦ (2%)	79	208,7	121,2	1,344	2,73
ППУ-КМ (45%)–ГЭЦ (4%)	81	226,0	125,3	1,636	3,04
ППУ-СМ (24%)	72	349,3	129,6	0,201	4,06
ППУ-СМ (24%)–ГЭЦ (2%)	66	226,0	117,2	1,120	4,27
ППУ-СМ (24%)–ГЭЦ (4%)	60	238,5	119,8	1,242	4,31
ППУ-ГЭЦ (2%)	51	135,3	118,7	1,090	0,0693
ППУ-ГЭЦ (4%)	56	152,7	125,0	1,217	0,0685

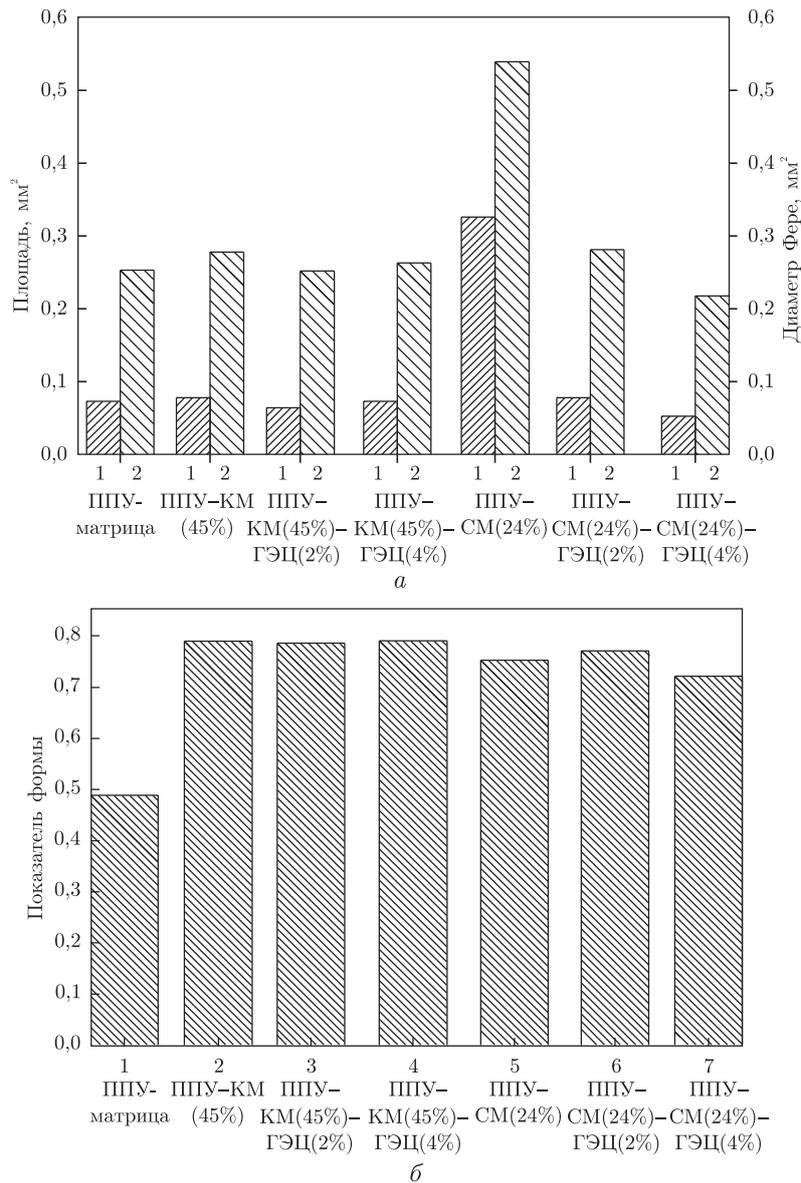


Рис. 1. Диаграммы среднего значения площади (1) и диаметра Фере (2) (а), а также показателя формы ячеек в ППУ (1–7), модифицированных растительными маслами и ГЭЦ (б)

и гибкого. На первой стадии фиксировался процесс разложения жесткого блока, о чем свидетельствуют регистрируемые в масс-спектре ППУ–КМ (45%) при 210 °С летучие продукты с массовыми числами (в порядке уменьшения их удельной интенсивности): $m/z = 148, 174, 147, 145, 146, 173$. Процесс деструкции ППУ–КМ(45%) на второй стадии протекает с большей интенсивностью ионного тока, чем на первой. При 332 °С в масс-спектре преобладают более легкие летучие продукты деструкции ППУ–КМ (45%) ($m/z = 43, 59, 29, 41, 31$). Полное термическое разложение образца ППУ-матрицы происходит также в две стадии, которым соответствуют максимумы на температурной зависимости интенсивности выделения летучих продуктов при 210 °С для первой стадии и 320 °С — для второй (см. рис. 2).

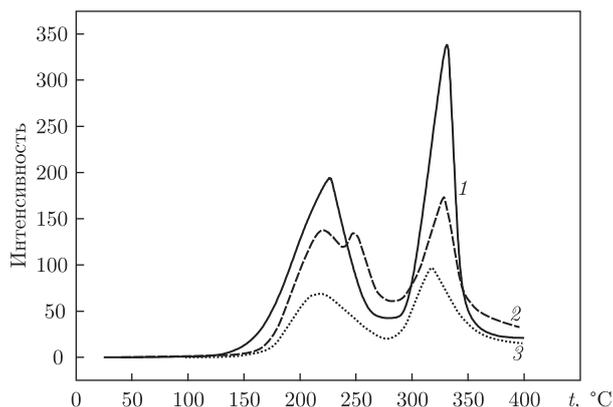


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции: 1 — ППУ–КМ (45%); 2 — ППУ–КМ (45%)–ГЭЦ (4%); 3 — ППУ-матрица

Таблица 3. Потеря массы образцами ППУ–РМ и ППУ–РМ–ГЭЦ после гидролиза

Образец	Потеря массы после гидролиза, %	
	0,1 н. раствор HCl	0,1 н. раствор KOH
ППУ-матрица	2,34	8,49
ППУ–КМ (45%)	17,56	20,90
ППУ–КМ (45%)–ГЭЦ (2%)	20,02	31,28
ППУ–КМ (45%)–ГЭЦ (4%)	19,01	30,83
ППУ–СМ (24%)	13,76	18,30
ППУ–СМ (24%)–ГЭЦ (2%)	18,56	29,49
ППУ–СМ (24%)–ГЭЦ (4%)	18,21	29,05

Однако при этом температурный максимум разложения гибкого блока смещается в область более низких температур на 12 °С. Также изменилась интенсивность общего ионного тока: она уменьшилась на обеих стадиях процесса. Появление в масс-спектре ППУ–КМ (45%) новых летучих продуктов с $m/z = 15, 57, 58, 73, 87, 101$ может свидетельствовать о химически связанном касторовом масле в пенополиуретане.

Введение ГЭЦ в ППУ изменяет характер термодеструкции. На кривой температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов деструкции ППУ–КМ–ГЭЦ (4%) (см. рис. 2) четко видны 3 пика интенсивного выделения летучих фрагментов при 220, 250 и 330 °С. Из анализа состава летучих продуктов термодеструкции ППУ–КМ–ГЭЦ (4%) можно сделать вывод о наличии в ППУ химически связанного ГЭЦ. Так, при 220 °С в основном выделяются продукты термического разложения жесткого блока. Однако исчезают ионные фрагменты с $m/z = 145, 173$ и появляется фрагмент с $m/z = 28$ в сравнении с ППУ-матрицей. При 280 °С в токе ионных фрагментов преобладают легкие продукты термодеструкции, появляются новые летучие продукты с $m/z = 27, 55, 75$, характеризующие разложение гибкого блока.

Для исследования деградации синтезированные ППУ подвергались воздействию различных факторов, моделирующих условия окружающей среды. Для этого образцы ППУ погружали в 0,1 н. растворы HCl и KOH и инкубировали в почве. Как показывают результаты исследований (табл. 3), образцы, содержащие в своем составе РМ обнаружили повышенную способность к гидролизу как в кислой, так и в щелочной средах. Это объясняется увеличением количества сложноэфирных групп, которые являются наиболее гид-

Таблица 4. Оценка результатов деградации ППУ–РМ и ППУ–РМ–ГЭЦ в грунте

Образец	Потеря массы после инкубирования, %		Изменения pH грунта	
	1 мес.	3 мес.	1 мес.	3 мес.
ППУ-матрица	2,13	2,15	7,17	7,17
ППУ–КМ (45%)	9,58	12,69	7,14	7,11
ППУ–КМ (45%)–ГЭЦ (2%)	19,93	24,44	7,10	7,06
ППУ–КМ (45%)–ГЭЦ (4%)	22,49	29,74	7,11	7,06
ППУ–СМ (24%)	6,42	8,37	7,15	7,12
ППУ–СМ (24%)–ГЭЦ (2%)	19,99	24,98	7,11	7,06
ППУ–СМ (24%)–ГЭЦ (4%)	23,03	27,20	7,11	7,05

ролитически нестойкими. Введение в ППУ дополнительно ГЭЦ еще больше увеличивает чувствительность образцов к кислотному и щелочному гидролизу.

Полученные данные потери массы Δm образцов ППУ после инкубирования в почве (табл. 4) показывают, что образцы ППУ–РМ и ППУ–РМ–ГЭЦ деградируют гораздо больше, чем ППУ-матрица. Δm образца ППУ-матрица даже после 12 мес. инкубирования незначительна (2,49%). Дополнительно введенный ГЭЦ выполняет роль инициатора процесса деградации, что подтверждается данными потери массы и уменьшения pH грунта: при введении ГЭЦ резко увеличивается потеря массы образцами и уже после 1 мес. инкубации она составляет 20–23%. Увеличение концентрации природных соединений предсказуемо увеличивает эти показатели.

Таким образом, нами синтезированы новые ППУ на основе растительных масел и полисахаридов, обладающие хорошими физико-механическими свойствами и морфологическими характеристиками. Гидроксилсодержащие реакционноспособные олигомеры на основе безгидроксильных растительных масел вводились в ППУ в составе изоцианатных форполимеров, а полисахарид — в полиольный компонент в виде водного геля. Такой способ введения природных соединений в макроцепь полимера обеспечивает образование ковалентной связи между гидроксильными группами растительных масел, ГЭЦ и изоцианатом, а также новой системы водородных связей между гидроксильными группами ГЭЦ, растительных масел и функциональными группами ППУ.

Наличие в составе синтезированных ППУ ковалентно связанных растительных масел и полисахарида приводит к синергическому эффекту, активируя и ускоряя процесс деградации в условиях окружающей среды по окончании срока эксплуатации пенополиуретанов.

1. *Lligadas G., Ronda J. C., Galia M., Cádiz V.* Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective // *Materials today*. – 2013. – **16**, Iss. 9 – P. 337–343.
2. *Xiao Y., Larock R.* Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications // *Green Chem.* – 2010. – **12**. – P. 1893–1909.
3. *Anastas P., Warner J.* Green chemistry: theory and practice. – London: Oxford Univ. Press, 1998. – 144 p.
4. *Baillie C.* Green composites: polymer composites and the environment. – Cambridge: CRC Press, 2005. – 308 p.
5. Пат. 87490, Україна, МПК 08G18/8, C08G71/00. Пінополіуретановий матеріал на основі природних сполук / Ю. В. Савельєв, Л. А. Марковська. – Заявл. 13.08.2013; Опубл. 10.02.2014, Бюл. № 3.
6. Пат. 68668, Україна, МПК C08G9/08, C08K3/34, C08K5/03, C08K5/06. Пінополіуретановий матеріал / Ю. В. Савельєв, І. В. Янович, Л. А. Марковська, О. Р. Ахранович. – Заяв. 02.08.2011; Опубл. 10.04.2012, Бюл. № 7.
7. *Савельєв Ю. В., Янович І. В., Марковська Л. А. та ін.* Створення нових лактозовмісних пінополіуретанів, здатних до деградації в навколишньому середовищі // *Доп. НАН України*. – 2011. – № 7. – С. 138–142.

8. Савельев Ю. В., Янович И. В., Ахранович Е. Р. и др. Пенополиуретаны на основе природных полисахаридов // Там само. – 2012. – № 9. – С. 124–130.
9. Янович И. В., Ахранович Е. Р., Марковская Л. А. и др. Пенополиуретаны на основе природных полисахаридов: масс-спектрометрические исследования // Полімер. журн. – 2012. – **34**, № 1. – С. 377–381.
10. Янович И. В., Ахранович Е. Р., Марковская Л. А. и др. Пенополиуретаны на основе природных растительных масел // Там само. – 2012. – **34**, № 5. – С. 444–450.
11. ГОСТ 409–77. Пластмассы ячеистые и резины губчатые. Метод определения кажущейся плотности. – Введ. 01.07.78.
12. ГОСТ 29088–91. Материалы полимерные ячеистые эластичные. Определение условной прочности и относительного удлинения при разрыве. – Введ. 01.08.91.
13. ГОСТ 22900–78. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения. – Введ. 09.01.78.
14. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – Москва: Химия, 1980. – 280 с.
15. Ермолович О. А., Макаревич А. В., Гончарова Е. П., Власова Г. М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов // Биотехнология. – 2005. – № 4. – С. 47–54.

*Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 23.07.2014

**Ю. В. Савельев, О. Р. Ахранович, Л. А. Марковська, І. В. Янович,
Т. В. Дмитрієва**

Пінополіуретани на основі рослинних олій та полісахаридів природного походження

Синтезовано нові пінополіуретани, до складу макроланцюга яких одночасно введено рослинні олії та полісахарид для збільшення вмісту складової рослинного походження й гідрофільності та відповідно здатності до деградації в умовах навколишнього середовища при збереженні основних експлуатаційних характеристик.

**Yu. V. Savelyev, E. R. Akhranovich, L. A. Markovskaya, I. V. Yanovych,
T. V. Dmitrieva**

Polyurethane foams based on vegetable oils and polysaccharides of natural origin

New polyurethane foams comprising both vegetable oils and polysaccharide in a macrochain have been synthesized. The simultaneous presence of two natural compounds allows one to increase the hydrophilicity and the ability to a degradation under environmental conditions, while maintaining the basic performance properties.