

Ю. В. Савельев, И. В. Янович, Е. Р. Ахранович,
Л. А. Марковская, Ю. А. Будащ, О. А. Савельева

Пенополиуретаны на основе природных полисахаридов

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

Синтезированы новые пенополиуретаны (ППУ), в структуру которых встроены химически связанные природные полисахариды (ПС). Введение ПС в структуру ППУ дает возможность сохранить функциональные характеристики пенополиуретанов и придать им способность деградировать в условиях окружающей среды по окончании срока их эксплуатации.

Поиск безопасных, с точки зрения экологии, решений актуальных проблем, включающих борьбу с изменением климата и деградацией окружающей среды, повышением энергетической безопасности и созданием новых двигателей экономического роста — основная цель “зеленой” химии [1]. Одним из направлений решения этой проблемы являются материалы с регулируемым сроком службы, по истечении которого они подвергаются процессам деградации в условиях окружающей среды. Свойства таких полимерных материалов определяются соотношением и степенью совместимости компонентов, структурой и морфологией получаемых материалов [2].

Пенополиуретаны (ППУ) — известный и широко применяемый в практике класс полимеров [3]. ППУ синтезируют на основе реагентов различных классов органических соединений, что дает возможность направленно варьировать структуру, а значит, и макросвойства полимера. Путем структурно-химической модификации ППУ в их структуру могут быть введены различные функциональные соединения. Встраивание в структуру ППУ полисахаридных (ПС) фрагментов дает возможность сохранить присущие этим материалам функциональные характеристики и придать способность к деградации в условиях окружающей среды по окончании срока их использования [4].

Ранее [5] нами синтезированы новые ППУ с химически встроенными в макроцепь дисахаридами. Показано [6], что введение дисахаридов в макроцепь инициирует процесс деградации ППУ под действием факторов окружающей среды, таких, как повышенная влажность и температура, кислотная и щелочная среда, грибы, главным образом, родов *Aspergillus* и *Penicillium*.

Цель исследования — создание новых деградирующих в условиях окружающей среды ППУ на основе природных ПС, изучение их свойств и способности к деградации путем моделирования процессов, происходящих в окружающей среде.

Экспериментальная часть. Для синтеза ППУ использовали: простые и сложные олигоэфиры; толуилендиизоцианат; катализаторы: *трис*-(диметиламинометил)фенол, октоат олова; стабилизаторы пены: блок-сополимер полидиметилсилоксана и алкиленоксидов, вазелиновое масло. Из многообразия природных ПС нами были выбраны крахмал (Кр), натрий карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ), натрий альгинат (Na-Ал) и гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ). Водные гели ПС (концентрация 10% (Na-Ал, Кр, ГЭЦ) и 5% (Na-КМЦ)) вводили в олигоэфирную составляющую. Получены ППУ с содержанием ПС от 2 до 16% для

Na-Ал, от 2 до 8% для Кр и ГЭЦ и от 1 до 8% для Na-КМЦ в перерасчете на сухой остаток. Объект сравнения — ППУ, не содержащий в своем составе ПС (ППУ-матрица). Вспенивающий агент во всех случаях — CO_2 , полученный реакцией взаимодействия воды и изоцианата.

Методы исследований. Объемный вес определяли, согласно данным, приведенным в [7]. Разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение в момент разрыва определяли на разрывной машине FU-1000 (Германия) [8]. Образцы ППУ для испытаний имели форму дисков ($d = 25$ мм, $h = 10$ мм), приклеенных параллельными плоскостями к металлическим образцам. Скорость движения зажима машины 25 мм/мин. Разрыв образцов происходил по ППУ. Влагопоглощение и паропроницаемость определяли по [9]. Толщина исследуемых образцов 10 мм.

Количественное определение характеристик ячеек образцов выполнялось методом анализа изображений [10] в программе ImageJ [11]. Цифровые изображения предварительно контрастированной поверхности среза образцов ППУ получали сканированием. Статистическую обработку данных проводили, используя пакет статистического анализа STATISTICA 7 (Statsoft) (демоверсия).

Состав летучих продуктов (ЛП) и интенсивность их выделения при пиролизе исследуемых ППУ изучали методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС) на масс-спектрометре MX-1321 с определением компонентов газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1–4000 [12].

ИК-спектры регистрировали на спектрометре “Tensor-37” с фурье-преобразованием в области $800\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ методом МНПВО.

Исследование деградации ППУ проводили по методике, позволяющей моделировать процессы, происходящие в природных условиях [13]. Образцы экспонировали в контейнеры с почвой (рН 7,3; относительная влажность 60%; $t = 12\text{--}25$ °С) на срок от 1 до 12 мес. Определение микрофлоры почвы показало присутствие грибов родов *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*. Используемая почва имела среднюю биологическую активность (Δm льняного полотна после 1 мес. экспонирования в ней $-34,6\%$) [14]. Скорость деградации контролировали по Δm образцов через определенные промежутки времени. Влияние кислой и щелочной сред определяли, выдерживая образцы ППУ в 0,1 н. растворах HCl и KOH (1 мес. при $(37,0 \pm 1)$ °С).

Результаты и их обсуждение. Синтез ППУ на основе природных ПС предполагает сочетание функциональных свойств ППУ со способностью к деградации под воздействием различных природных факторов. Как видно из табл. 1, синтезированные нами ППУ на основе ПС имеют деформационно-прочностные характеристики, сравнимые с этими же характеристиками для ППУ-матрицы. Увеличение количества ПС в ППУ приводит к росту прочности и снижению относительного удлинения образцов. И только в случае использования ГЭЦ эти показатели увеличиваются, что, вероятно, объясняется лучшей стерической доступностью гидроксильных ГЭЦ (по сравнению с другими ПС) в реакциях с NCO-группами и для образования водородных связей. Все использованные нами ПС характеризуются высокой гидрофильностью, поэтому введение их в ППУ, а также увеличение количества введенного ПС закономерно повышает влагопоглощение этих образцов по сравнению с ППУ-матрицей.

Объемный вес и паропроницаемость — важные характеристики ППУ, определяющие направления их применения и напрямую зависящие от морфологических особенностей ячеек. Поэтому нами определены морфологические характеристики ячеек ППУ. Полученные изо-

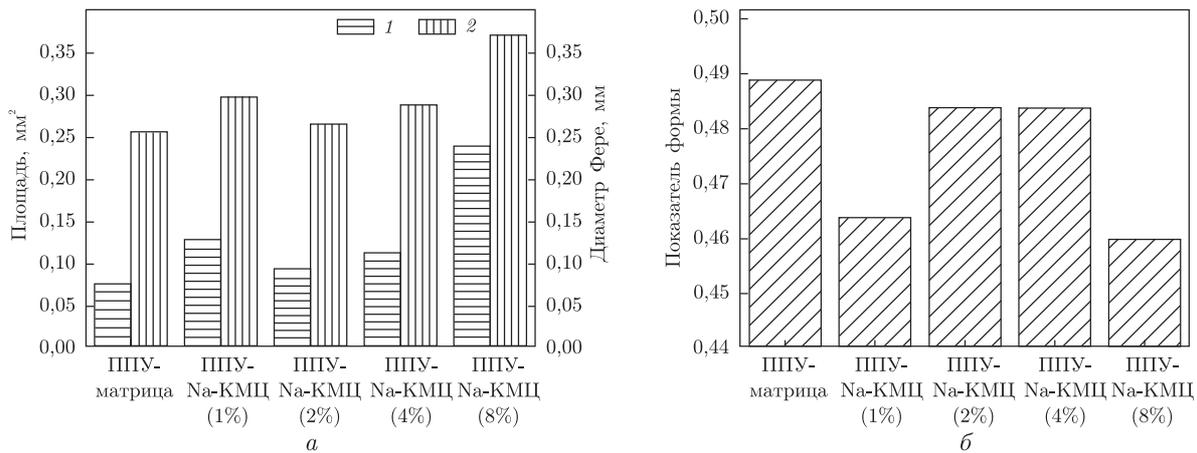


Рис. 1. Диаграммы: а — средние значения площади (1), диаметр Фере (2); б — показатель формы ячеек в ППУ с разным содержанием Na-KMЦ

бражения структуры ячеек образцов ППУ-матрицы, ППУ-Na-KMЦ (от 1 до 8%), а также с 2%-м содержанием различных ПС (Na-Ал, Кр, Na-KMЦ) были обработаны методом компьютерного анализа изображений и в результате определены статистические показатели ячеек.

Из диаграмм средних значений площади и диаметра Фере (рис. 1, а) видно, что введение в ППУ от 1 до 8% Na-KMЦ приводит к росту всех размерных характеристик ячеек. Для ППУ-Na-KMЦ (1%) наблюдается локальный максимум указанных характеристик. Наибольшее среднее значение показателя формы (ПФ) ячеек наблюдается для ППУ-матрицы (см. б на рис. 1). Введение Na-KMЦ уменьшает этот показатель, т. е. увеличивается количество анизометричных ячеек. Для образца ППУ-Na-KMЦ (8%) наблюдаются как наибольшие значения средних размерных характеристик ячеек, так и наименьшие значения ПФ. Показатели объемного веса и паропроницаемости изученных образцов (см. табл. 1) увеличиваются при увеличении размерных характеристик ячеек и уменьшении ПФ.

Таблица 1. Физико-механические показатели полученных ППУ

Образец ППУ	Объемный вес, кг/м ³	Разрушающее напряжение, кПа	Относительное удлинение, %	Влагопоглощение, %	Паропроницаемость, мг/см ² ·ч
ППУ-матрица	48	183,0	139,3	0,027	3,53
ППУ-Na-Ал (2%)	61	150,0	128,3	0,848	5,26
ППУ-Na-Ал (4%)	58	164,0	128,3	0,932	5,56
ППУ-Na-Ал (8%)	60	172,7	124,3	1,682	4,16
ППУ-Na-Ал (16%)	65	175,3	124,0	1,908	4,52
ППУ-Na-KMЦ (1%)	54	158,0	126,3	0,963	4,49
ППУ-Na-KMЦ (2%)	52	160,7	124,3	1,473	4,44
ППУ-Na-KMЦ (4%)	53	168,0	124,3	1,768	4,46
ППУ-Na-KMЦ (8%)	65	178,7	122,0	1,960	5,16
ППУ-Кр (2%)	66	160,0	126,7	1,017	4,95
ППУ-Кр (4%)	67	165,3	123,0	1,188	4,60
ППУ-Кр (8%)	65	175,3	122,3	1,349	5,07
ППУ-ГЭЦ (2%)	51	135,3	118,7	1,090	4,56
ППУ-ГЭЦ (4%)	56	152,7	125,0	1,217	4,46
ППУ-ГЭЦ (8%)	57	171,3	124,7	1,311	4,49

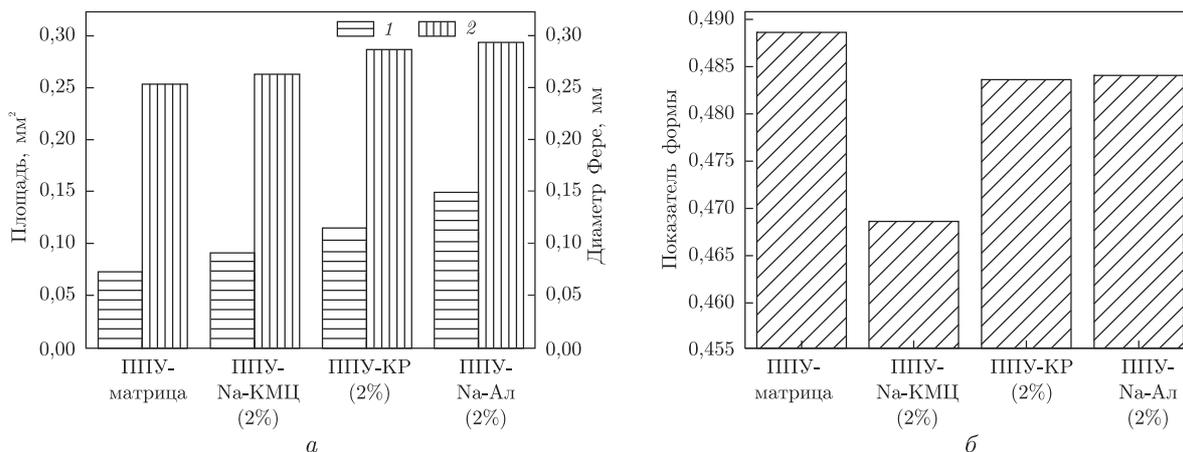


Рис. 2. Диаграммы: *a* — средние значения площади (1), диаметр Фере (2); *б* — показатель формы ячеек в ППУ, модифицированного различными ПС

Из рис. 2, *a* видно, что независимо от типа ПС их введение в ППУ приводит к некоторому увеличению средних размерных характеристик ячеек. В наибольшей степени это проявляется для образца с Na-Ал. Так, в сравнении с ППУ-матрицей, средняя площадь ячеек увеличивается примерно в 2 раза. Наименьшее влияние на размеры ячеек оказывает введение в ППУ Na-КМЦ. Установлено, что все изученные в работе ПС оказывают влияние на форму ячеек ППУ (см. *б* на рис. 2). Их введение приводит к снижению средних значений ПФ ячеек по сравнению с ППУ-матрицей. Наибольшее влияние на форму ячеек оказывает Кр. Его введение уменьшает среднее значение ПФ на 4%, тогда как для Na-КМЦ и Na-Ал снижение ПФ составляет 1%.

Методом ПМС был изучен процесс термической деструкции ППУ и идентифицирован состав ЛП. Анализ кривой температурной зависимости общего ионного тока выделения ЛП деструкции ППУ-матрицы показывает, что ее полное термическое разложение проходит в две стадии: первая — разложение жесткого блока (ЛП с массовыми числами: $m/z = 148$, $m/z = 174$, $m/z = 147$, $m/z = 145$, $m/z = 173$), вторая — гибкого блока ($m/z = 29$, $m/z = 31$, $m/z = 41$, $m/z = 43$, $m/z = 59$). Разложение ПС происходит в узком диапазоне температур. Следует отметить, что на кривых термодеструкции ППУ–ПС отсутствуют пики, отвечающие разложению нативных ПС, а в продуктах термодеструкции практически полностью отсутствуют характерные для их разложения ЛП, но появляются новые фрагменты с $m/z = 121$ и $m/z = 122$. Это может служить доказательством химического взаимодействия ПС с диизоцианатом. Введение ПС в ППУ повышает температуру разложения жесткого блока на 10–30 °С за счет активизации процесса образования внутри- и межмолекулярных водородных связей между гидроксилами ПС и уретановыми, и мочевиными группами ППУ, на разрушение которых требуется дополнительная энергия.

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 экспонировали в почве. Данные Δm образцов ППУ после воздействия различных деструктивных факторов (табл. 2) свидетельствуют о том, что образцы ППУ–ПС деградируют гораздо больше, чем ППУ-матрица. Уже после 1 мес. экспонирования в почве Δm образцов ППУ–ПС превышает фактическое содержание ПС в ППУ. Δm образца ППУ-матрица даже после 12 мес. экспонирования незначитель-

на (2,49%). Наиболее подвержены деградации в условиях почвы образцы ППУ-Кр (2%), ППУ-Кр (8%) и ППУ-На-Ал (2%), Δm которых после 12 мес. экспонирования составила 47,60%, 33,91% и 33,86% соответственно.

Изменения структуры образцов ППУ подверженных кислотному и щелочному гидролизу, экспонированию в почву изучали с помощью ИК спектроскопических исследований. В качестве внутреннего стандарта выбрана полоса колебаний С=C бензольного кольца ($\nu = 1603 \text{ см}^{-1}$). Анализ ИК-спектров показал, что образец ППУ-матрица более стойкий к действию данных факторов — спектры образцов до и после испытаний практически не изменились, в то время как в спектрах образцов ППУ-Кр (8%) наблюдаются изменения. Так, после проведенных испытаний падает интенсивность полосы свободных ν_{NH} и ν_{OH} ($3440\text{--}3610 \text{ см}^{-1}$). Наблюдается незначительное падение интенсивности и смещение в область меньших частот полос связанных ν_{NH} (3320 см^{-1}) (рис. 3). После действия кислой среды происходит незначительное, а после щелочной — большее падение интенсивностей полос амид I ($\nu = 1735 \text{ см}^{-1}$), амид II ($\nu = 1654 \text{ см}^{-1}$) и δ_{NH} ($\nu = 1539 \text{ см}^{-1}$). Аналогичные изменения профиля этих полос характерны и для образцов ППУ-Кр (8%) после экспонирования их в почве, причем с увеличением времени экспонирования изменения имеют более выраженный характер. Снижение интенсивности данных полос поглощения указывает на уменьшение количества уретановых связей под действием как кислой и щелочной сред, так и комплекса условий при экспонировании в почве. Изменение профиля полос после действия внешних факторов наблюдается и в области $\nu_{\text{C-OH}}$ и $\nu_{\text{C-O-C}}$. Так, после действия кислой среды уменьшается интенсивность полос при $\nu = 1080 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 1130 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 1184 \text{ см}^{-1}$. После действия щелочной среды интенсивность данных полос уменьшается еще значительнее. Экспонирование образцов ППУ-Кр (8%) в почве вызывает аналогичные изменения профиля данных полос. Эти изменения становятся более выраженными с увеличением времени экспонирования. На основании изложенного можно сделать вывод о том, что введение Кр инициирует процесс фрагментации ППУ за счет “разрыхления” структу-

Таблица 2. Потеря массы образцами ППУ после действия различных факторов, моделирующих процессы окружающей среды

Образец ППУ	Потеря массы после гидролиза, %		Потеря массы после экспонирования в почве, %				
	0,1 н. раствор HCl	0,1 н. раствор KOH	1 мес.	3 мес.	6 мес.	9 мес.	12 мес.
ППУ-матрица	2,34	8,49	2,13	2,15	2,15	2,42	2,49
ППУ-На-Ал (2%)	16,67	26,12	8,93	16,40	26,38	32,87	33,86
ППУ-На-Ал (4%)	22,52	14,25	4,07	7,82	13,87	14,14	17,09
ППУ-На-Ал (8%)	5,92	17,88	5,21	11,09	13,91	15,26	16,03
ППУ-На-Ал (16%)	8,60	28,80	13,90	18,70	25,77	27,72	28,95
ППУ-На-КМЦ (1%)	6,36	9,03	10,17	10,60	13,80	21,92	22,64
ППУ-На-КМЦ (2%)	6,52	10,55	8,64	10,21	13,54	19,29	20,55
ППУ-На-КМЦ (4%)	5,80	8,67	5,87	8,00	12,27	14,47	19,63
ППУ-На-КМЦ (8%)	6,89	10,91	9,39	13,80	14,66	16,83	21,64
ППУ-Кр (2%)	6,75	9,83	23,45	31,24	40,11	45,81	47,60
ППУ-Кр (4%)	5,64	7,49	11,43	18,42	24,36	24,69	28,63
ППУ-Кр (8%)	11,58	18,06	14,54	19,81	18,58	28,36	33,91
ППУ-Г'ЭЦ (2%)	18,90	29,97	11,45	12,95	16,77	23,83	28,17
ППУ-Г'ЭЦ (4%)	11,24	16,83	14,64	16,02	16,66	17,02	18,58
ППУ-Г'ЭЦ (8%)	14,51	8,02	16,70	19,29	20,15	21,86	24,72

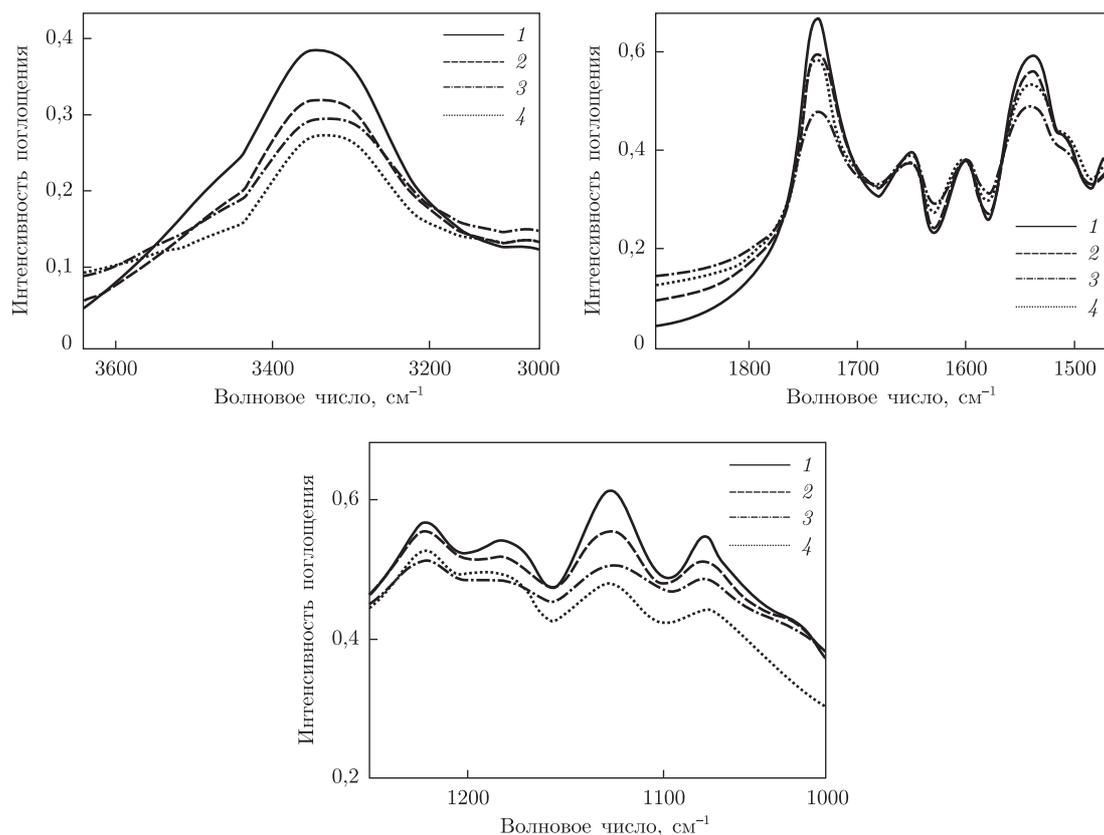


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров исходного ППУ-Кр (8%) (1), после выдержки его в 0,1 н. растворах HCl (2), KOH (3) и 12 мес. экспонирования в почве (4)

ры жесткого блока и облегчения доступа агентов деградации, и, следовательно, ускоряет процессы деградации под действием условий окружающей среды.

Таким образом, получены новые ППУ, в структуру которых встроены химически связанные природные ПС. Введение ПС в структуру ППУ дает возможность сохранить функциональные характеристики ППУ и придать им способность деградировать в условиях окружающей среды по окончании срока их эксплуатации.

1. Declaration on green growth. Meeting of the Council at Ministerial Level, 24–25 June 2009. – Organisation for Economic Co-operation and Development.
2. Siepmann F., Siepmann J., Walther M. et al. Polymer blends for controlled release coatings // J. Controlled release. – 2008. – **125**. – P. 1–15.
3. Клемпнер Д., Сендиджаревич В. Полимерные пены и технология вспенивания. – Санкт-Петербург: Профессия, 2009. – 599 с.
4. Савельев Ю. В., Веселов В. Я., Сухорукова С. А., Брикова О. М. Гібридні полімерні системи поліуретан-полісахарид // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 6. – С. 100–103.
5. Пат. 37345 Україна, МПК C08G18/08, C08K3/34, C08K5/03, C08K5/06 Пінополіуретановий матеріал / Ю. В. Савельєв, Л. А. Марковська, О. О. Савельєва, Н. Й. Пархоменко. – Опубл. 25.11.2008; Бюл. № 22.
6. 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.
7. ГОСТ 409-77. Пластмассы ячеистые и резины губчатые. Метод определения кажущейся плотности. – Введ. 25.07.77.

8. ГОСТ 29088-91. Материалы полимерные ячеистые эластичные. Определение условной прочности и относительного удлинения при разрыве. – Введ. 1.08.91.
9. ГОСТ 22900-78. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропрооницаемости и влагопоглощения. – Введ. 09.01.78.
10. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений. – Москва: Техносфера, 2006. – 1072 с.
11. ImageJ: Image Processing and Analysis in Java. – <http://rsb.info.nih.gov/ij/>.
12. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – Москва: Химия, 1980. – 280 с.
13. Ермолович О. А., Макаревич А. В., Гончарова Е. П., Власова Г. М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов // Биотехнология. – 2005. – № 4. – С. 47–54.
14. Бабьева И. П., Зенова Г. М. Биология почв. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 320 с.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет технологий и дизайна*

Поступило в редакцию 16.02.2012

**Ю. В. Савельев, І. В. Янович, О. Р. Ахранович, Л. А. Марковська,
Ю. О. Будащ, О. О. Савельєва**

Пінополіуретани на основі природних полісахаридів

Синтезовано нові пінополіуретани (ППУ), у структуру яких вбудовані хімічно зв'язані природні полісахариди (ПС). Введення ПС у структуру ППУ дає змогу зберегти функціональні характеристики пінополіуретанів і надати їм здатність деградувати в умовах навколишнього середовища по закінченні терміну їх експлуатації.

**Yu. V. Savelyev, I. V. Yanovych, O. R. Akhranovych, L. A. Markovskaya,
Yu. A. Budash, O. O. Savelyeva**

Polyurethane foams based on natural polysaccharides

New polyurethane foams based on chemically bonded natural polysaccharides are synthesized. The introduction of polysaccharides into the polyurethane foam structure makes it possible to maintain the functional characteristics of a foam and gives them the ability to degrade in the environment at the end of their use.