

Ю. В. Савельєв, Л. А. Марковська, О. Р. Ахранович,
О. О. Савельєва, Н. Й. Пархоменко, Л. П. Робота

Біодеградуючі пінополіуретани на основі природно відновлювальних компонентів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

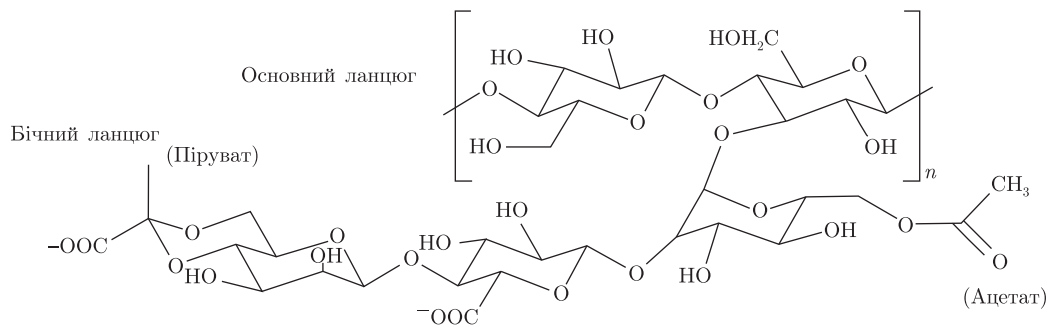
Синтезовані нові полімерні матеріали з використанням продуктів біотехнологічного походження — екзополісахаридів (ЕПС) ксантану і бактеріальної целюлози з масовим вмістом останніх від 2 до 50% із збереженням основних функціональних властивостей ППУ-матриці. Показано, що спосіб введення ЕПС до реакційної суміші при синтезі пінополіуретанів (ППУ) та його природа істотно впливають на структуру та систему міжмолекулярних взаємодій в ППУ, що є фактором регулювання функціональних властивостей цих полімерів.

Традиційні напрями утилізації полімерних матеріалів (вторинна переробка, спалювання або захоронення) не можуть бути використані повсюдно в силу багатьох їх недоліків і обмежень [1]. Отримання біодеградуючих полімерів забезпечується введенням до синтетичного полімеру природного компонента [2]. Вбудовування в архітектуру макромолекули природних сполук, “слабких ланцюгів” значно прискорює її деградацію та є перспективним методом надання макромолекулам здатності до руйнування [3]. Так, введення природних дисахаридів у макроланцюг при створенні пінополіуретанів (ППУ) ініціює процес деструкції під дією різних факторів навколишнього середовища [4, 5]. У роботі [6] запропоновано спосіб отримання деградуючих ППУ, у склад яких вводять природні полісахариди, що мають не менше двох реакційоздатних функціональних груп на елементарну комірку.

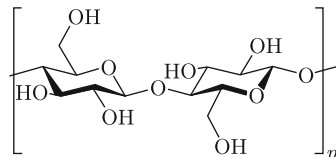
Мета даного дослідження — створення нових полімерних матеріалів поліфункціонального призначення, здатних до деградації під впливом факторів навколишнього середовища після закінчення терміну їх експлуатації з використанням продуктів біотехнологічного походження, що мають ряд переваг відносно полісахаридів рослинного походження, найважливішими з яких є кліматична та сезонна незалежність.

Пінополіуретани отримували на основі: етерів поліоксипропіленгликолю ММ від 2500 до 5003 (ПОПГ-2500, ПОПГ-3003, ПОПГ-3603–2П, ПОПГ-5003); естерів ММ 500, 800 й 2200 (П-7, ПДА-800, П-2200); 2,4(2,6)-толуїдендізоціанату (ТДІ): $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NCO})_2$; каталізаторів: октоата олова (ОО) і *трис*-(диметиламінометил)фенолу (УП-606/2); кремнієорганічного стабілізатора піни — блок-кополімеру полідиметилсилоксану й оксидів алкіленів (КЕП-2) і вазелінового масла; продуктів біотехнологічного походження — екзополісахаридів (ЕПС): ксантану (Кс) — Xanthan gum from *Xanthomonas campestris* (“Sigma”) ($\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29}$)_n, ММ 2000000–50000000, що використовували в сухому (нативному) стані та у вигляді 15% водного гелю, формула якого

© Ю. В. Савельєв, Л. А. Марковська, О. Р. Ахранович, О. О. Савельєва, Н. Й. Пархоменко, Л. П. Робота, 2015



та кріогенно подрібненої бактеріальної целюлози (БЦ) (позаклітинний полімер β -1,4-глюкан, ступінь полімеризації 3750–6000), отриманої культивуванням симбіозу *Medusomyces gisevii* J. Lindau, формула якого



Пінополіуретани отримували змішуванням поліефірного компонента: суміш поліетерів і поліестерів ММ 500–5000, ОО, Н₂О, УП-606/2, вазелінового масла, КЕП-2 й ЕПС з ізоціанатним компонентом ТДІ. Спінювання здійснювалося за рахунок діоксиду вуглецю, що виділяється при взаємодії діізоціанату (ТДІ) з водою через стадію утворення та розкладу карбамінової кислоти.

Таким чином, синтезовано ППУ з масовим вмістом 2–8% БЦ(нативна) (ППУ/БЦ(нативна)), ППУ з масовим вмістом 12,5–50% сухого Кс(нативний) (ППУ/Кс(нативний)) і ППУ на основі ксантану у вигляді 15% водного гелю (ППУ/Кс(гель)) з масовим вмістом сухого Кс 23–51,2%. Об'єктом порівняння є ППУ без вмісту ЕПС (ППУ-матриця).

Наявність у пінополіуретанів на основі екзополісахаридів (ППУ/ЕПС) хімічного зв'язку між ЕПС і ТДІ встановлювали методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) на мас-спектрометрі МХ-1321, згідно з публікацією [7].

Було визначено: фізико-механічні властивості, руйнівну напругу при розтяганні на розривній машині FU-1000 (Німеччина) [8], вологопоглинання і паропроникність [9].

Дослідження деградації ППУ здійснювали аналогічно методики [10], яка дозволяє моделювати процеси, що відбуваються в природних умовах. Зразки інкубували в контейнери з ґрунтом (рН 7,3; відносна вологість 60%, температура 12–25 °С) на термін від 30 до 120 діб. Аналіз мікрофлори ґрунту показав наявність грибів родів *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*. Біологічну активність ґрунту встановлювали за інтенсивністю розкладання лляного полотна [11]. Використаний ґрунт мав середню біологічну активність: втрата маси лляного полотна після 30-денної витримки становила 34,6%. Швидкість деградації контролювали за втратою маси зразків через певні проміжки часу.

Дію кислої та лужної середовищ визначали, витримуючи зразки ППУ в 0,1 н. розчинах НСІ й КОН відповідно впродовж 60-ти діб при 20–22 °С.

Аналіз температурної залежності загального іонного струму, що характеризує виділення летких продуктів термодеструкції ЕПС ксантану, показав, що його повний термічний розклад відбувається у вузькому інтервалі температур з максимальною інтенсивністю при 243 °С (крива 1 — Кс(нативний) на рис. 1, а). Крива 2 температурної залежності

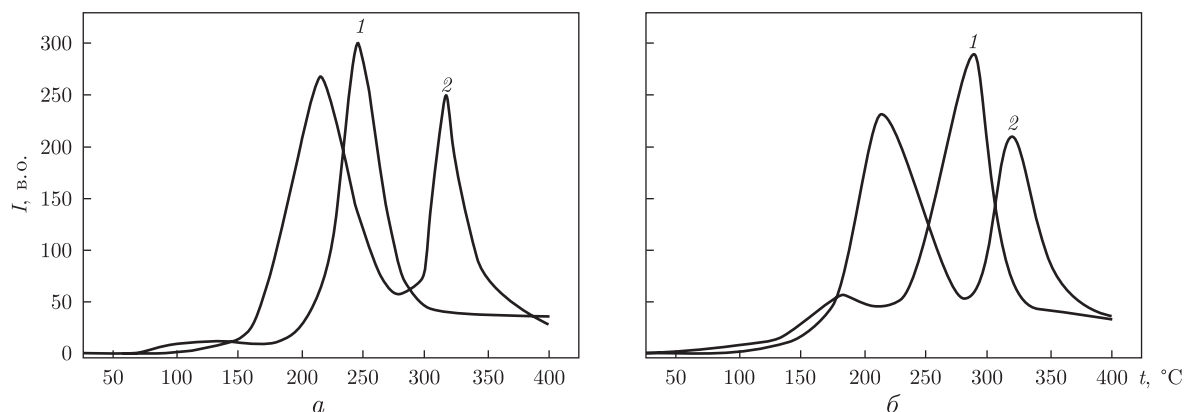


Рис. 1. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції: *a* — Кс(нативний) і ППУ/Кс(гель) (15%) відповідно криві 1 і 2; *б* — БЦ(нативна) і ППУ/БЦ(нативна) відповідно криві 1 і 2

загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції ППУ/Кс(гель) показує, що його повний термічний розклад відбувається в дві стадії з відповідними максимумами на температурній залежності інтенсивності виділення летких продуктів в області температур 220 °С для першої стадії та 317 °С — для другої, тобто пік, який відповідає руйнуванню Кс, відсутній.

На кривій 2 температурної залежності загального іонного струму (рис. 1, б) виділення летких продуктів термодеструкції ППУ/БЦ з максимумами в області температур 220 і 320 °С пік розкладання БЦ(нативна) при 290 °С також відсутній (див. криву 1). Таким чином, на основі отриманих методом ПМС даних можна зробити висновок, що введення ЕПС у ППУ як у стані водних гелів, так і в нативному приводить до утворення внутрішньо- і міжмолекулярного водневого зв'язування між гідроксилами ЕПС й ТДІ, а також уретановими і сечовинними групами ППУ.

Результати дослідження фізико-механічних властивостей синтезованих ППУ/ЕПС демонструє табл. 1, з якої видно, що введення ЕПС ксантану в ППУ у нативному стані або в стані гелю по-різному впливає на міцність отриманого ППУ. Введення в ППУ ксантану у вигляді 15% гелю приводить до значного зменшення руйнівної напруги ППУ. Міцність ППУ/Кс(нативний) навіть дещо збільшується в порівнянні з контрольним зразком

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості пінополіуретану

Зразок	Руйнівна напруга, МПа	Паропроникність, мг/(см ² · год)	Вологопоглинання, %
ППУ-матриця	0,230	4,35	0,03
ППУ + Кс(гель) 23%	0,070	4,25	1,60
ППУ + Кс(гель) 37%	0,065	4,36	1,84
ППУ + Кс(гель) 51%	0,058	4,50	2,30
ППУ + Кс(нативний) 12,5%	0,250	4,25	1,30
ППУ + Кс(нативний) 25%	0,255	4,52	1,45
ППУ + Кс(нативний) 37,5%	0,264	5,21	1,51
ППУ + Кс(нативний) 50,0%	0,285	6,00	1,54
ППУ + БЦ(нативна) 2%	0,240	4,58	0,37
ППУ + БЦ(нативна) 4%	0,250	5,23	0,38
ППУ + БЦ(нативна) 8%	0,259	5,03	0,38

ППУ-матриця (ППУ, що не містить ЕПС). Значно збільшується вологопоглинання і паропроникність ППУ із введенням Кс(нативний) і Кс(гель). Міцність ППУ/БЦ зростає із збільшенням кількості введеної БЦ(нативна), підвищується вологопоглинання і паропроникність.

Для дослідження деградації ППУ/ЕПС було піддано впливу різних факторів, що моделюють процеси навколишнього середовища: дії кислого та лужного середовищ та інкубування в ґрунт. Втрату маси зразками ППУ/Кс(гель) після впливу різних деструктивних факторів демонструє табл. 2, згідно даних якої бачимо, що внаслідок дії цих середовищ та інкубації в ґрунті зразки ППУ/Кс(гель) деградують значно більше, ніж зразок ППУ-матриця. Показано, що вже через 30 діб інкубації в ґрунті втрата маси зразками ППУ/Кс(гель) перевищує фактичний вміст Кс у ППУ. Втрата маси зразком ППУ-матриця після 4-місячної інкубації в ґрунті незначна (0,15%), а зразками ППУ/Кс(гель) становить 42,90–77,11%, ППУ/Кс(нативний) (25, 37,5, 50%) — 43,90, 45,7, 53,15%, ППУ/БЦ (2–8%) — 0% (див. табл. 2). Внаслідок дії кислого та лужного середовищ впродовж 60-ти діб відбувається фрагментація (руйнування) зразків ППУ/Кс(гель), а для зразків ППУ/Кс(нативний) (25, 37,5, 50%) втрата маси становить 21,0, 21,60, 30,9% та 9,65, 22,77, 31,0% відповідно (див. табл. 2). ППУ, що модифіковані 2 й 4% БЦ(нативна) після дії цих середовищ, мають більш низьку здатність до деградації в порівнянні з ППУ-матрицею, яка підвищується із збільшенням концентрації введеної нативної БЦ у ППУ і при вмісті 8% БЦ(нативна) в ППУ втрата маси становить 3,06 й 5,45% відповідно. Ці показники у 1,6 й 2,8 разів перевищують втрату маси зразком ППУ-матриця для відповідних умов.

Таким чином, створенні нові полімерні матеріали з використанням продуктів біотехнологічного походження — екзополісахаридів Кс і БЦ з масовим вмістом останніх від 2 до 50% із збереженням основних функціональних властивостей ППУ-матриці. Введення ЕПС у ППУ як у стані водних гелів, так і у нативному приводить до утворення внутрішньо- і міжмолекулярного водневого зв'язування між гідроксилами ЕПС і ТДІ, а також уретановими і сечовинними групами ППУ. ППУ, що модифіковані екзополісахаридом ксантаном як нативним, так і в стані гелю, є деградабельними в умовах навколишнього середовища. При цьому втрата маси полімерного зразка значно перевищує вміст Кс у ППУ/Кс, тобто ЕПС ініціює за цих умов процес деградації полімерів. Введення БЦ(нативна) в ППУ за певних

Таблиця 2. Визначення деградації пінополіуретану

Зразок	Втрата маси після 60 діб гідролізу (20 °С), %		Втрата маси після витримки в ґрунті, %			
	0,1 н. розчин НСІ	0,1 н. розчин КОН	1 міс. інкубації	2 міс. інкубації	3 міс. інкубації	4 міс. інкубації
ППУ-матриця	1,92	1,96	0,0	0,0	0,00	0,15
ППУ + Кс(гель) 23%	26,0	9,24	25,60	35,4	38,50	42,90
ППУ + Кс(гель) 37%	33,0	18,4	53,50	55,20	58,3	60,70
ППУ + Кс(гель) 51%	Фрагмент.	Фрагмент.	46,00	66,09	71,70	76,90
ППУ + Кс(нативний) 12,5%	8,25	7,93	11,50	12,30	14,80	16,80
ППУ + Кс(нативний) 25%	21,0	9,65	22,20	23,50	31,17	43,30
ППУ + Кс(нативний) 37,5%	21,60	22,77	40,50	43,50	44,27	45,70
ППУ + Кс(нативний) 50%	30,9	31,0	42,50	52,10	52,23	53,15
ППУ + БЦ(нативна) 2%	0,24	0,20	0	0	0	0
ППУ + БЦ(нативна) 4 %	0,98	0,61	0	0	0	0
ППУ + БЦ(нативна) 8%	3,06	5,45	0	0	0	0

умов ініціює процес деградації під дією кислого та лужного середовищ, але не ініціює процес деградації ППУ за умов інкубації в ґрунті.

Таким чином, спосіб введення ЕПС до реакційної суміші при синтезі ППУ та його природа істотно впливають на структуру та систему міжмолекулярних взаємодій в ППУ, що є фактором регулювання функціональних властивостей цих полімерів.

Роботу виконано в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва” на 2012–2016 рр.

1. Shah A. A., Hasan F., Hameed A. et al. Biological degradation of plastics: a comprehensive review // Biotechnol. Adv. – 2008. – No 26. – P. 246–265.
2. Савельєв Ю. В., Веселов В. Я., Сухорукова С. А. та ін. Гібридні полімерні системи поліуретан полісахарид // Вопр. хімії и хім. технології. – 2003. – 25, № 6. – С. 100–103.
3. Varma A. J., Kennedy J. F., Galgali P. Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: a review // Carbohydrate Polym. – 2004. – 56, No 4. – P. 429–445.
4. 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. – Заявл. 09.03.2006; Опубл. 25.11.2008, Бюл. № 22.
5. 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.
6. Пат. 68668 Україна, МПК⁸ C 08 J 9/08, C 08 K 3/34, C 08 K 5/03, C 08 K 5/06. Пінополіуретановий матеріал / Ю. В. Савельєв, І. В. Янович, Л. А. Марковська, О. Р. Ахранович. – Заявл. 12.07.2011; Опубл. 10.04.2012, Бюл. № 7.
7. Хмельницький Р. А., Лукашенко І. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – Москва: Химия, 1980. – 280 с.
8. ГОСТ 29088–91. Материалы полимерные ячеистые эластичные. Определение условной прочности и относительного удлинения при разрыве.
9. ГОСТ 22900–78. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропрооницаемости и влагопоглощения.
10. Ермолович О. А., Макаревич А. В., Гончарова Е. П., Власова Г. М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов / Биотехнология. – 2005. – № 4. – С. 47–54.
11. Бабьева И. П., Зенова Г. М. Биология почв. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 320 с.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 23.07.2014

**Ю. В. Савельєв, Л. А. Марковская, Е. Р. Ахранович, О. А. Савельєва,
Н. И. Пархоменко, Л. П. Робота**

Биодеградирующие пенополиуретаны на основе природно возобновляемых компонентов

Синтезированы новые полимерные материалы с использованием продуктов биотехнологического происхождения — экзополисахаридов (ЭПС) ксантана и бактериальной целлюлозы с массовым содержанием последних от 2 до 50% при сохранении основных функциональных свойств ППУ-матрицы. Показано, что способ введения ЭПС в реакционную смесь при синтезе пенополиуретанов (ППУ) и его природа существенно влияют на структуру и систему межмолекулярных взаимодействий в ППУ, что является фактором регулирования функциональных свойств этих полимеров.

**Yu. V. Savelyev, L. A. Markovskaya, E. R. Akhranovich, O. A. Savelyeva,
N. I. Parkhomenko, L. P. Robota**

Biodegradable polyurethane foams based on naturally renewable components

New polymeric materials have been synthesized, by using natural products of the biotechnological origin – exopolysaccharides: xanthane and bacterial cellulose. Their contents are about 2–50 wt%. The basic functional properties of the polyurethane foam (PUF) matrix were not changed with increase of the natural compound content. It is shown that the method of incorporation of exopolysaccharides (EPS) into the reaction mixture, as well as the EPS origin, has a significant effect on the structure and intermolecular interactions in PUFs, allowing one to adjust the functional properties of these polymers.