

10. Deasy Clara, Michele Sister. A study of the oxidative degradation of gelatine and collagen by aqueous hydrogen peroxide solutions /Journal of the American Leather Chemists Association, 1965. – Vol.60. – №11. – p. 665-674.
11. Deasy Clara. Degradation of collagen by metal ion-hydrogen peroxide systems / Journal of the American Leather Chemists Association, 1967. – Vol. 62. – №4. – p. 258-269.
12. Целлюлоза и ее производные. Т.1 /Под ред. Н. Байкльза, Л. Сегала. – М.: Мир, 1974. – С. 10-29.
13. Михайлов А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. – М: Гизлегпром. – 1953. – С. 397-626.

Надійшла 09.07.2010

УДК 678.664+667.613.5

ДЕГРАДУЮЧІ ПІНОПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ ЛАКТОЗИ

І.В. ЯНОВИЧ, О.Р. АХРАНОВИЧ, Л.А. МАРКОВСЬКА, Ю.В. САВЕЛЬЄВ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Синтезовано деградуючі пінополіуретани на основі природного вуглеводу – лактози, досліджено процеси деструкції синтезованих пінополіуретанів та досліджено характер взаємодії ізоціанатного та вуглеводного компонентів у складі ізоціанатних прекурсорів, які використовуються при синтезі пінополіуретанів

Розвиток хімічної промисловості викликав появу багатьох синтетичних матеріалів, стійких до умов навколишнього середовища. Як наслідок, після закінчення строку експлуатації такі матеріали перетворюються на «полімерне сміття». Традиційними напрямками утилізації полімерних матеріалів є рециклінг, спалювання та захоронення у ґрунт, але кожен з них має свої недоліки. Високі вимоги екологічної безпеки, пред'явлені до полімерів, викликають необхідність використовувати нові методи утилізації полімерних відходів, шляхом їх розкладання під дією різних біотичних і абіотичних факторів довкілля. Наслідком впливу абіотичних факторів є кислотний і лужний гідроліз, окиснення, фотодеструкція; біотичних – гідроліз за участю продуктів метаболізму мікроорганізмів та ферментативний гідроліз та окиснення [1]. Це, в свою чергу, спрямовує науковців на розробку нових синтетичних матеріалів, що здатні руйнуватися в умовах навколишнього середовища.

Здатність полімерів руйнуватися залежить від ряду їх структурних характеристик, найбільш важливими з яких є хімічна структура полімеру, молекулярна маса, розгалуженість макроланцюга (наявність та природа бокових груп), надмолекулярна структура.

Більшість синтетичних полімерів, навіть при їхньому захороненні в ґрунт, вимагають для розкладання дуже тривалого терміну, що може тривати десятиліттями. В той час природні сполуки - вуглеводи (дисахариди, полісахариди, зокрема целюлоза, крохмаль, хітин та інші) протягом кількох місяців розкладаються з утворенням низькомолекулярних сполук безпечних для людини і природи.

Введення до синтетичного полімеру природного компонента уможливує поєднання необхідних механічних властивостей та, гіпотетично, здатності до деградації [2].

Використання вуглеводів для виготовлення на їх основі полімерних матеріалів у цьому відношенні є актуальним, оскільки вони є відновлюваними в природі, відносно недорогими, часто є відходами при виробництві інших продуктів, здатні швидко розкладатись.

Нові ПУ-матеріали на основі вуглеводів можна отримати кількома шляхами: модифікація природних полісахаридів методами полімераналогічних перетворень; використання їх у сумішах з синтетичними полімерами; введення ланок з природних сахаридів у структуру макромолекули полімеру [3]. Введення ланок з природних вуглеводів у структуру макромолекули полімеру приводить до дефрагментації та подальшого її розкладання, що є одним з найефективніших методів боротьби із забрудненням навколишнього середовища полімерними відходами.

Об'єкти та методи досліджень

Для синтезу модельної сполуки використовували: моногідрат лактози - комерційний продукт (Merck) попередньо висушений до сталої маси при температурі 135°C для видалення кристалізаційної води, фенілізоціанат (ФІЦ) – комерційний продукт (Aldrich), диметилформаїд (ДМФА) – попередньо очищений згідно [3].

Для синтезу пінополіуретанів використовували: поліетери – поліоксипропіленгліколи (Л) молекулярної маси від 2500 до 5003 та поліестери: П-2200 - продукт сополіконденсації адипінової кислоти, 1,4 – бутандіолу і триметилпропану з молекулярною масою 2200 (“Радикал”, Україна), П-7 – продукт сополіконденсації гліцерину, диетиленгліколю і адипінової кислоти (“Радикал”, Україна), ПДА-800 - продукт поліконденсації адипінової кислоти і 1,4 – бутандіолу з молекулярною масою 800 (“Краситель”, Україна). Толуїлендіізоціанат (суміш 2,4 та 2,6 – ізомерів) (ТДІ) (“Окахим”, Росія) очищений вакуумною перегонкою. Каталізатори - октоат олова, діазобіциклооктан (ДАБКО) (“Балтийская мануфактура”, Росія) та трис-(диметиламінометил)фенол (УП-606/2) (“Химэкс Лимитед”, Росія). Стабілізатори піни: КЕП-2 - блок-співполімер полідиметилсілоксану та алкиленоксидів (“Оргсинтез”, Росія) та вазелінове масло – комерційний продукт (“Медхим”, Росія).

Дослідження методом ІЧ-спектроскопії синтезованої модельної сполуки реєстрували на спектрометрі TENSOR-37 (Tensor FTIR, Bruker) в області 600-4000 cm^{-1} при температурі: 18(\pm 1)°C. Зразки вивчалися у вигляді порошка, запресованого у таблетку КВг.

Дослідження методами ^1H ПМР-спектроскопії. Спектри ^1H ПМР знімали з разрешением 500 МНz. Для проведення експерименту готували розчин зразка у DMSO-d₆. Вивчалися спектри вихідних компонентів та модельної системи. Аналізували наявність сигналів залишків вихідних компонентів. А також сигнали протонів груп, які утворилися в результаті реакції вихідних компонентів.

Визначення молекулярномасового розподілу модельної сполуки визначали методом ексклюзійної хроматографії на рідинному хроматографі IC-8800 використовуючи у якості еталону розчин полістиролу в ДМФА. Для визначення ММР використовували бімодальні колонки CN-Zorbax.

Дослідження ППУ щодо наявності природної контамінації і відношення пліснявих грибів до вологості повітря та вологості субстрату проводили методами експериментальної мікології [4], дослідження дії пліснявих грибів на зразки пінополіуретанів згідно [5].

Постановка завдання

Метою роботи було створення деградуючих пінополіуретанів на основі природних вуглеводів на підставі дослідження характеру взаємодії ізоціанатного та вуглеводного компонентів у складі

ізоціанатних прекурсорів та дослідження процесів деструкції синтезованих пінополіуретанів.

Результати та їх обговорення

Для дослідження характеру взаємодії ізоціанатного та вуглеводного компонентів у складі ізоціанатних прекурсорів, що використовуються при отриманні ППУ, було синтезовано модельну систему на основі лактози, як одного з доступних природних дисахаридів. Модельну сполуку отримували за реакцією лактози з фенілізоціанатом (мольне співвідношення 1:2) у мінімальній кількості диметилформаміду. Реакцію проводили при температурі 75 °С протягом 60 хв. Перебіг реакції уретаноутворення контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп ($\nu_{\text{NCO}} = 2260 \text{ см}^{-1}$) - до досягнення повної конверсії. Продукт реакції очищали від непрореагованого вуглеводу шляхом переосадження в дистильовану воду. Після промивання модельну сполуку сушили у вакуумній шафі до сталої ваги при температурі 65 °С.

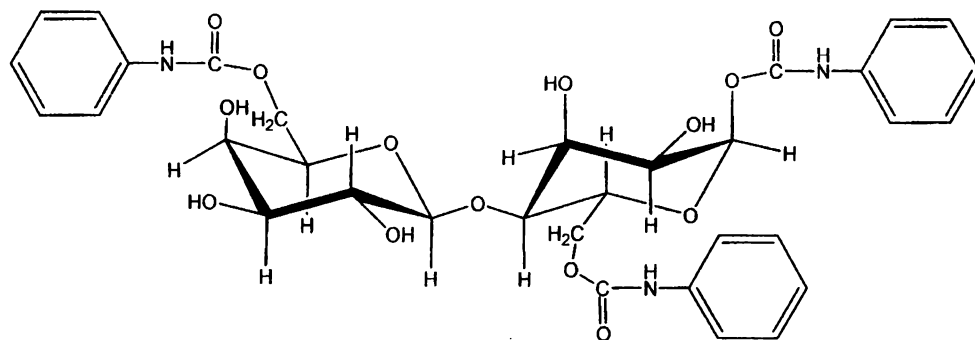
Отримана сполука являє собою білий дрібнокристалічний порошок, добре розчинний в етанолі, ДМФА, ДМСО, ацетоні, етилацетаті, сірчаному ефірі, діоксані, МЕК. Нерозчинний в воді, гексані, хлороформі, толуолі. Вихід продукту реакції становить 64,4 %.

Склад і структуру отриманої лактозовмісної модельної сполуки вивчали за допомогою ПМР- та ІЧ-спектроскопії. Порівняння ІЧ-спектрів синтезованої моделі і вихідного вуглеводу показало, що спільним для них є наявність інтенсивної смуги поглинання в області гідроксильних груп $3200\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$ і відмінним - наявність смуги 1729 см^{-1} , що характеризує валентні коливання C=O уретанових груп і смуги 1548 см^{-1} , що характеризує деформаційні коливання NH – груп.

ПМР ^1H -спектри вуглеводвмісної модельної сполуки містить чіткі сигнали, що відрізняє їх від вихідних вуглеводів. Сигнали в області 7-8,5 м.д. відповідають резонансу ароматичних протонів, поглинання в області 8,5-10 м.д. NH-групи свідчить про присутність уретанової групи.

Дані досліджень молекулярно-масового розподілу свідчать про утворення суміші ди-, три-, чотири- та п'ятизаміщених сполук.

Хімічна структура тризаміщеної лактозовмісної модельної сполуки зображена на рисунку.



Хімічна структура тризаміщеної лактозовмісної модельної сполуки

Таким чином, участь у реакції уретаноутворення не лише первинних, а й вторинних гідроксильних груп лактози сприятиме утворенню розгалуженої структури, що є додатковим чинником структуроутворення пінополіуретанів.

Синтез пінополіуретанів (ППУ) проводили у дві стадії, згідно [6]:

- а) синтез прекурсорів на основі толуїлендіізоціанату та лактози (ТДІ+Л);
- б) синтез ППУ, в складі яких є прекурсор (ТДІ+Л).

а) у реактор загрузали лактозу та додавали 2,4(2,6)-ТДІ в мольному співвідношенні 1:2, відповідно, і інтенсивно перемішували при температурі 60° С 90 хвилин. Одержаний прекурсор (ТДІ+Л), що містить 12,1 % кінцевих ізоціанатних груп (теор. знач. % NCO груп = 11,86) з молекулярною масою 708 г/моль, охолоджували до кімнатної температури при перемішуванні;

або в реактор загрузали лактозу і ТДІ у молярному співвідношенні 1:2 та додавали каталізатор октоат олова (Т = 60-62 °С, τ = 80 хв.). Після зменшення кількості вільних NCO-груп в реакційній суміші вдвічі до отриманого діізоціанату додавали лактозу у молярному співвідношенні 2:1 (Т = 60-62 °С, τ = 60 хв.). Кількість вільних NCO-груп контролювали титриметричним методом. Реакцію закінчували, коли кількість NCO-груп досягне теоретично розрахованого значення.

б) в широкогорлий реактор вносили воду, додавали каталізатори піноутворення та уретаноутворення, стабілізатори піни і перемішували.

До отриманої суміші додавали суміш поліптеру та поліестеру.

Після перемішування і одержання гомогенної суміші додавали прекурсор (ТДІ+Л), перемішували до появи піни (2-3 хв.), після чого заливали у форми.

Склад синтезованих ППУ наведено в табл.1

Таблиця 1. Склад пінополіуретанів, мас. ч.

№ зразку	П-2200	П-7	ПДА-800	Л-3003	Л-5003	Л-2502	УП-606/2	ДАБ-КО	ТДІ	Прекурсор (ТДІ +Л)	
										ТДІ : Л-2:1	ТДІ : Л-4:3
1	+	-	-	+	-	-	-	+	-	96,0	-
2	+	-	-	+	-	-	+	-	-	96,0	-
3	+	-	-	+	-	-	-	+	-	-	240,8
4	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	240,8
5	-	+	-	-	-	+	+	-	-	381	-
6	-	-	+	-	+	-	+	-	-	-	443
7	+	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-

* - для всіх зразків як каталізатор використовують октоат олова, як стабілізатор піни КЕП-2 та вазелінове масло, як піноутворювач – воду.

Для встановлення здатності до деструкції під дією різних деструктивних факторів навколишнього середовища ППУ, запропонованого складу, було досліджено наявність природної контамінації і відношення пліснявих грибів до вологості повітря та вологості субстрату, а також досліджено дію пліснявих грибів на зразки ППУ. Результати досліджень наведено в табл.2.

Таблиця 2. Визначення деструкції ППУ матеріалу з різним вмістом прекурсору (ТДІ+Л) в кислому та лужному середовищах після 30-ти добової витримки

№ зразку ППУ	Значення деструкції ППУ матеріалу після 30-ти добової витримки в різних середовищах, % мас.					
	Деструкція під впливом природної контамінації		Деструкція під впливом природної контамінації та вологості камери		Деструкція під впливом природної контамінації та живильного середовища	
	0,1 н розчин КОН	0,1 н розчин НСІ	0,1 н розчин КОН	0,1 н розчин НСІ	0,1 н розчин КОН	0,1 н розчин НСІ
1	20,66	22,96	7,96	12,59	17,2	22,96
2	20,69	22,91	8,32	13,24	18,2	23,15
3	26,34	26,54	29,93	28,71	35,65	28,65
4	26,42	26,57	29,95	28,76	35,66	28,69
5	20,58	22,97	8,43	13,56	18,43	23,89
6	26,78	26,64	30,12	29,56	36,67	29,34
7	0,5	1,0	5,08	3,4	5,15	3,49

Було встановлено, що перед початком дослідження на всіх зразках ППУ є у наявності по одній спороздатній колонії пліснявих грибів (1-2 мм у діаметрі), з якої виділено та ідентифіковано *Penicilium cyclopium*. У вологій камері на зразках ППУ відмічено збільшення колонії і життєздатність пліснявих грибів зберігалась до кінця дослідження. На живильному середовищі без додаткового інфікування зразки ППУ заросли пліснявими грибами однаково (3 - 4 бали), життєздатність колоній також зберігалась. Всі зразки ППУ спочатку заростали *Penicilium cyclopium*, а потім *Aspergillus niger*.

Для визначення деструкції синтезованих ППУ під дією різних деструктивних факторів навколишнього середовища вихідні зразки ППУ, зразки ППУ, що витримувались у вологій камері та на живильному середовищі, занурювались в 0,1н розчин КОН, 0,1н розчин НСІ і витримувались при температурі 36,6 – 37,0 °С протягом 30 діб.

Показано, що введення в ППУ прекурсору (ТДІ+Л) у мольному співвідношенні ТДІ:Л =2:1 приводить до 20,66-23,89 % мас. деструкції, а введення прекурсору (ТДІ+Л) в мольному співвідношенні ТДІ:Л = 4:3 приводить до 26,34-36,41 % мас. деструкції в порівнянні з ППУ без лактози (ППУ-матриця) 0,5-5,15 % мас. Структуру отриманих ППУ з різним вмістом лактози досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Для цього із ППУ-матриці та ППУ на основі прекурсору (ТДІ+Л) (ППУ-лактоза) за допомогою кульового подрібнювача у криогенних умовах були отримані порошки, з яких потім пресували таблетки та знімали ІЧ-спектри. Порівняння отриманих спектрів показало присутність у спектрі ППУ-лактоза характерних смуг як ППУ-матриці, так і лактози, що свідчить про включення молекул лактози в макроланцюг.

Висновки

Проведені дослідження показали, що створення макромолекули з введенням фрагментів визначеної функціональності - це шлях одержання матеріалів із заданими властивостями.

Так, ППУ синтезовані на основі суміші поліптерів, поліестерів та ТДІ, в складі яких є прекурсор (ТДІ+Л) у мольному співвідношенні 2:1 і 4:3, відповідно, набувають здатність до деструкції під дією різних деструктивних факторів навколишнього середовища, а саме: а) тривалої дії підвищених вологості (до 87% відн.) та температури (37°C); б) пліснявих грибів (переважно роду *Aspergillus* і *Penicilium* - найбільш активних біодеструкторів); в) 0,1н розчину КОН і 0,1н розчину НСІ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Савельєв Ю.В., Веселов В.Я., Сухорукова С.А., Брикова О.М. Гібридні полімерні системи поліуретан-полісахарид / Вопр. хімії и хим. технологии. – 2003. - № 6. - С. 100-103.
2. Singh B., Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation / Polymer Degradation and Stability - 2008, V. 93, - P. 561-584.
3. Общий практикум по органической химии. – Изд.: Мир, 1965. - 678 с.
4. Методы экспериментальной микологии. Справочник. - К.: Наук.думка, 1989. - 540 с.
5. ГОСТ 9. 048 - 9.053-75 (91). Материалы и изделия. Методы испытания на микробиологическую устойчивость.
6. Патент України № 37345, МПК C08G18/08, C08K3/34, C08K5/03, C08K5/06 Пінополіуретановий матеріал / Савельєв Ю.В., Марковська Л.А., Савельєва О.О., Пархоменко Н.Й. - 2008.- Бюл. № 22.

Надійшла 07.07.2010