



УДК 692+678.71

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПІНОПОЛІУРЕТАНІВ

Студ. Рачинська О.В. гр. МГПП-18,
Науковий керівник проф. Будаш Ю.О.,
проф. Плаван В.П.

Київський національний університет технологій та дизайну

Пінополіуретани (ППУ) знайшли застосування у всіх сферах суспільного життя. Виробництво виробів з ППУ перевищує їх утилізацію. Актуальним постає питання створення деградабельних за умов навколишнього середовища ППУ матеріалів.

Мета і завдання. Мета – аналіз методів одержання пінополіуретанів (ППУ) здатних до біодеградації. Завдання – обґрунтування складу та параметрів одержання біодеградабельних ППУ.

Об'єкт та предмет дослідження. Об'єктом є процес одержання ППУ. Предметом є технологічні особливості надання ППУ здатності до біодеградації за рахунок природних модифікаторів.

Результати досліджень. ППУ – різновид високоеластичних полімерних матеріалів, з коміркуватою структурою. Традиційно, основними речовинами для синтезу ППУ є полііоли та ізоціанати різного складу. Можливість введення на стадії синтезу різних функціональних сполук, а саме природних полісахаридів (ПС), або рослинних олій (РО), є ефективним шляхом зміни їх структури, механічних властивостей та здатності до біодеградації.

Останнім часом значна увага приділяється використанню відходів сільськогосподарського виробництва і садівництва, деревообробної промисловості, для виробництва ППУ. Підготовка сировини в основному зводиться до зрідження, тобто переведення у рідку фазу целюлози, геміцелюлози та лігніну. Для зменшення вартості ППУ до залишків деревини додають кукурудзяний крохмаль. Співвідношення целюлоза/крохмаль також впливає на фізичні властивості отриманих зразків. ППУ виготовлений із зрідженого крохмалю сам по собі дуже крихкий, але має високу міцність при стисканні і модуль пружності. ППУ з більш високим вмістом целюлози демонструє нижчу міцність та модуль пружності, але має більш високу стійкість [1].

Результати досліджень авторів [2-3] свідчать про біодеградацію ППУ, які синтезовані з полііолу, що містить 30% зрідженої кори, а також ППУ з полііолу, що додатково містить 15% кукурудзяного крохмалю. Випробування зразків на здатність до біодеградації виявили втрату їх ваги протягом 6 місяців. Обидва зразки показали втрату ваги більше 15-20%. В той же час, змін в контрольному зразку ППУ, в якому відсутні природні модифікатори, майже немає.

Альгінати - лінійні ПС природного походження, що являють собою співполімери β -D-мануронової і α -L-гулууронової кислот, які добувають з коричневих водоростей. Авторами [4] синтезовано ППУ з використанням натрій альгінату (Na-Ал) в суміші з синтетичними полііолами та 1,6-гексаметилендіізоціанату. Отримані ППУ еластичні, мають структуру закритих пор круглої або дещо витягнутої форми. Утворення уретанових зв'язків між натрій альгінатом і діізоціанатом доведено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Такі ППУ, завдяки покращеній гідрофільності, використовуються для покриття ран як штучні замінники шкіри, що має велике значення для швидкого загоєння ран.

Авторами [5] запропоновано синтез ППУ, що містить у складі основного ланцюга фрагменти лактози, сахарози або мальтози введені в ППУ у складі ізоціанатних форполімерів



(ІФП). Синтез проводили у дві стадії. Перша стадія полягала в синтезі ІФП з кінцевими NCO-групами. Друга стадія – отримання ППУ з використанням синтезованих вуглеводородних ІФП. Вміст дисахаридів (ДС) в ППУ, синтезованих на основі даного ІФП складає 28,6% мас. Отримані ППУ на основі ДС мають не тільки біодеградабельні але й антисептичні властивості. Вони можуть знайти застосування в медичній практиці як біологічно активні матеріали, що здатні розкладатися в умовах навколишнього середовища після закінчення строку їх використання.

Синтез ППУ на основі полісахаридів (ПС), який запропоновано в [5], проводиться шляхом введення водних гелів ПС у реакційну суміш поряд з синтетичними поліолами. Важливим фактором при створенні даних матеріалів є кількість ПС, введеного до складу ППУ. Концентрація ПС напряму впливає на структуру та властивості отриманих на їх основі ППУ, а відповідно і на їх здатність піддаватись процесам деградації в умовах навколишнього середовища. Спінювання ППУ відбувається за рахунок карбондіоксиду, що виділяється під час реакції ізоціанатних груп з водою. Таким способом отримано ППУ з вмістом ПС від 2 до 16 %, для натрій альгінату (Na-Ал), від 2 до 8 % для крохмалю (Кр) й гідроксиетилцелюлози (ГЕЦ) та від 1 до 8 % для натрійкарбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ) в перерахунку на сухий залишок.

Введення ПС в ППУ у вигляді водних гелів [5] привів до появи нової структурної організації, внаслідок ковалентного зв'язування ПС з ізоціанатом. Введення до складу ППУ природних ПС впливає на їх здатність до гідролітичної деструкції, ініціює процес фрагментації та прискорює деградацію під дією агресивних умов навколишнього середовища. З метою збільшення вмісту складової природного походження та гідрофільності, а отже, і здатності до деградації в умовах довкілля, було синтезовано ППУ, що одночасно містять у складі основного макроланцюга рослинні олії, гідроксилвмісні реакційноздатні олігомери (ГРО), і ПС. РО являють собою тригліцериди вищих жирних кислот. Синтез ППУ-РО-ПС проводили у дві стадії. Перша стадія – синтез ІФП на основі толуїлендіізоціанату (ТДІ) та рицинової олії (КО) або ГРО. Друга – аналогічна синтезу ППУ-ПС, однак замість ТДІ використовували ІФП. Таким способом були отримані ППУ, що одночасно містять від 2 до 4 % мас. гідроксиетилцелюлози та 45% мас. КО або 24% мас. ГРО. ППУ на основі РО мають важливе значення через відносну простоту підготовки вихідної сировини, відмінні властивості отриманих виробів та універсальність їх застосування при виробництві фільтрів, покриттів, пластирів, герметиків, та інших виробів.

Висновки. Виконано порівняльний аналіз методів одержання біодеградабельних ППУ. На основі аналітичного аналізу запропоновано введення вуглеводів та рослинних олій в макромолекули поліуретанів як промоутерів деградації. Показано, що використання на стадії їх синтезу різних природних модифікаторів дозволяє отримувати ППУ з контрольованою здатністю до біодеградації.

Ключові слова: пінополіуретан, біодеградація, полісахариди, дисахариди.

ЛІТЕРАТУРА

1. Dr. Yulin Deng, Dr. Jeff Empie, Dr. Jeff Hsieh. A Study of Cellulose Based Biodegradable Foams and Sponges. April 11, 2005.
2. Ge, J., Zhong, W., Guo, Z., Li, W., Sakai, K. Jour. Of Appl. Poly. Sci. Biodegradable Polyurethane Materials from Bark and Starch. I. Highly Resilient Foams. v. 77, 2575-2580, 2000.
3. Lee, S., Teramoto, Y., Shiraishi, N. Jour. Of Appl. Poly. Sci. Biodegradable Polyurethane Foam From Liquefied Waste Paper and Its Thermal Stability, Biodegradability, and Genotoxicity. v. 83, 1482-1489, 2002.
4. O.-J. Kwon, S.-T. Oh, S.-D. Hydrophilic and flexible polyurethane foams using Sodium alginate as polyol: effects of PEG molecular weight and cross-linking agent content on water absorbency: Lee. Fibers and Polymers. – 2007. – Vol. 8, № 4. – P. 347-355.
5. Янович І.В. Структурно-модифіковані функціональні еластичні пінополіуретани на основі вуглеводів та олій природного походження. Автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.06; Київ, 2012.