

В.В. Бойко, Л.В. Кобріна, С.В. Рябов, В.І. Бортницький

ВПЛИВ УФ-ОПРОМІНЕННЯ, ТЕМПЕРАТУРИ ТА ВОЛОГИ НА УРЕТАНОВМІСНІ ПОЛІМЕРИ, ОДЕРЖАНІ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІОЛУ НА ОСНОВІ ГІДРОКСИЛЬОВАНОЇ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Досліджено вплив УФ-опромінення, температури та вологості на структуру уретановмісних полімерів, синтезованих із використанням поліолу на основі гідроксильованої ріпакової олії (ПРО) за допомогою методу піролітичної мас-спектрометрії (ПМС). Для всіх досліджуваних полімерів після витримання у кліматермокамері спостерігається двостадійна термодеструкція, що підтверджує двофазову сегментальну структуру зразків. Пік максимального виділення летких компонентів на обох стадіях для всіх зразків зсувається у високотемпературний бік. Показано, що структурні перетворення зумовлюють зміну параметрів термодеструкції зразків в залежності від вмісту ПРО. При мінімальному вмісті ПРО в полімері кількість іонних фрагментів зменшується, розширюється температурний інтервал розкладання діізоціанатних блоків. Встановлено, що найефективнішими з погляду біодеградабельності є полімери, що містять понад 50% природновідновлюваної складової. Так при їх термодеструкції спостерігається збільшення показника загального іонного струму на обох стадіях, що може свідчити про послаблення зв'язків у всій полімерній матриці.

Ключові слова: поліуретан, гідроксильована ріпакова олія, термодеструкція, біодеградація, поліол.

Вступ

Проблема утилізації пластикових виробів після закінчення терміну їх експлуатації наразі стоїть дуже гостро, оскільки синтетичні полімери нездатні розкладатися під дією природних чинників. Одним зі способів одержання біодеградабельних полімерних матеріалів є залучення до їх синтезу природновідновлюваної сировини, наприклад рослинних олій [1–3]. У попередній роботі [4] наведено результати дослідження особливостей хімічної будови уретановмісних полімерів, одержаних із використанням поліолу на основі гідроксильованої ріпакової олії (ПРО).

Фізичними факторами, що зумовлюють деструкцію полімерів у навколишньому середовищі, є сонячне світло (УФ-опромінення), температура та вологість. Тому для визначення деградабельних властивостей синтезованих із використанням ПРО уретановмісних полімерів досліджували вплив зазначених факторів на зміни структурної будови цих полімерів.

Експериментальна частина

Об'єкти дослідження: зразки уретановмісних полімерів, які синтезували з ізоціанатного

форполімеру (ІФП), одержаного з олігооксипропіленгліколю (ООПГ, ММ 1052) і 2,4-толуїлендіізоціанату (2,4-ТДІ) у співвідношенні 1:2, за методикою [5], та поліолу на основі ріпакової олії (ПРО) як подовжувача полімерного ланцюга з додаванням 2,4-ТДІ (табл. 1).

Таблиця 1

Кількісний вміст реагуючих компонентів при одержанні уретановмісних полімерів із використанням ПРО

Номер зразка	Вміст ПРО в реакційній суміші, мас.%	Кількість 2,4-ТДІ на 1 моль ІФП, моль
1	32,8	1,0
2	40,7	0,5
3	45,8	1,0
4	52,8	2,0
5	60,5	4,0

Зразки опромінювали в кліматермокамері (КТК) при $T=35^{\circ}\text{C}$, вологості 90%, максимальному опроміненні $0,24\text{ mW}/\text{cm}^2$ протягом 115 діб.

Зразки досліджували за допомогою методу піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) на мас-

спектрометрі МХ-1321 у відповідності з методикою, описаною в роботі [6]. Для обробки мас-спектрів легких продуктів термодеструкції застосовували комп'ютерну програму, яка дає змогу реєструвати інтенсивність кожного газоподібного продукту за розміром інтегральної площі під відповідним піком. Вивчали температурну залежність інтенсивності виділення легких продуктів термодеструкції досліджуваних об'єктів – загального іонного струму ЗІС (J) та склад іонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків. Інтенсивність (I) виділення окремих легких продуктів – іонних фрагментів (ІФ) відображали в умовних одиницях. Мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів [7,8].

Результати та їх обговорення

У попередній роботі [4] було показано, що одержані уретановмісні полімери є сегментованими поліуретанами, термодеструкція яких відбувається в дві стадії: на першій стадії розкладаються жорсткі діізоціанатні блоки, на другій – руйнується поліольний фрагмент зразків.

На рис. 1–5 наведено криві температурної залежності загального іонного струму виділення легких продуктів термодеструкції (термограми піролізу) досліджуваних зразків до (крива 1) та після (крива 2) витримування в КТК.

Як видно з наведених термограм піролізу, для всіх досліджуваних полімерів після витримування у КТК спостерігається двостадійна термодеструкція, що підтверджує двохфазову сегментальну структуру зразків. Пік максимального виділення легких компонентів на обох стадіях для всіх зразків зсувається у високотемпературний бік (рис. 1–5, табл. 2).

Слід відзначити, що при мінімальному вмісті ПРО в полімері (32,8 мас.%, зразок 1) пік максимального виділення легких компонентів

на обох стадіях зсувається на 40°C в бік високих температур, кількість іонних фрагментів зменшується, знижується на 23% показник загального іонного струму (табл. 2), розширюється температурний інтервал розкладання діізоціанатних блоків на ~80°C (рис. 1). Можна припустити, що під дією УФ-опромінення відбувається зміцнення хімічної структури зразка 1 за рахунок доотвердження системи.

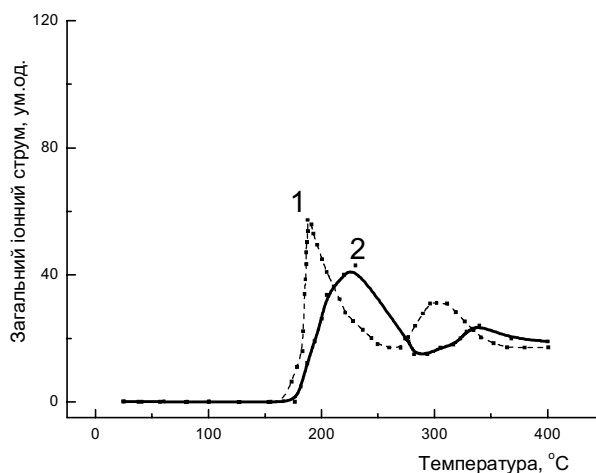


Рис. 1. Температурна залежність загального іонного струму виділення легких продуктів термодеструкції зразка 1

При мінімальному вмісті 2,4-ТДІ (0,5 моль, зразок 2) після витримування в КТК загальний іонний струм на першій стадії зростає на 57,5%, збільшується кількість іонних фрагментів на 8 од. Цей факт може свідчити про те, що під дією УФ-опромінення у зразку 2 зменшується міцність міжмолекулярних зв'язків у жорстких діізоціанатних блоках. На рис. 2 видно, що при

Таблиця 2
Температура розкладання (Т), загальний іонний струм (J) та кількість іонних фрагментів (п) при піролізі уретановмісних полімерів до та після витримування в КТК

Номер зразка	1 стадія		2 стадія		1 стадія		2 стадія		1 стадія		2 стадія	
	до	після	до	після	до	після	до	після	до	після	до	після
	Т, °С				J, ум. од.				п, од.			
	ΔТ, °				ΔJ, %				Δп, од.			
1	129	230	300	340	56	43	31	24	43	25	35	23
	+40		+40		-23%		-23%		-18		-12	
2	198	213	300	330	66	104	49	39	47	55	42	40
	+15		+30		+58%		-20%		+8		-2	
3	190	200	300	330	79	63	42	61	53	51	39	41
	+10		+30		-20%		+45%		-2		+2	
4	195	200	300	320	71	87	80	84	38	46	48	44
	+5		+20		+23%		+5%		+8		-4	
5	200	210	310	320	76	97	71	85	47	52	43	41
	+10		+10		+28%		+20%		+5		-2	

термодеструкції поліольної складової показник J знижується на 20% і зменшується на 2 од. кількість летких продуктів у мас-спектрі при $T=330^{\circ}\text{C}$. Такі зміни можна віднести на рахунок процесів окиснення [9], які зумовлюють руйнування гнучкого блоку і послаблення водневих зв'язків у жорсткому блоці полімеру.

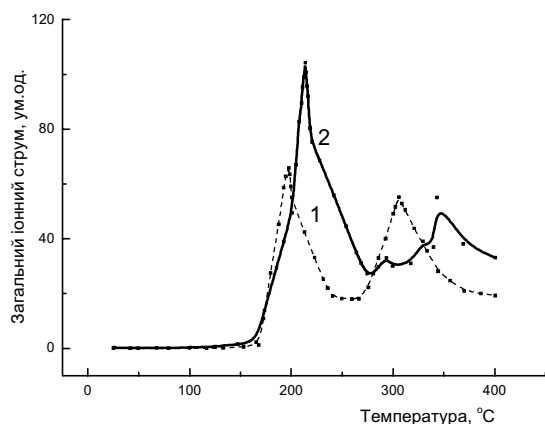


Рис. 2. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразка 2

Після УФ-опромінення зразка 3, який містить 1 моль 2,4-ТДІ та 45,8 мас.% ПРО, показник ЗІС на першій стадії зменшується на 20%, а на другій – зростає на 45%. Це, ймовірно, пов'язано зі зміцненням зв'язків у жорстких діізоціанатних блоках, і, навпаки, з послабленням їх у поліольній складовій досліджуваного уретановмісного полімеру.

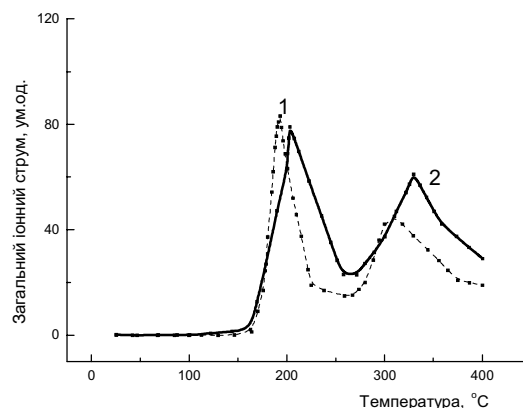


Рис. 3. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразка 3

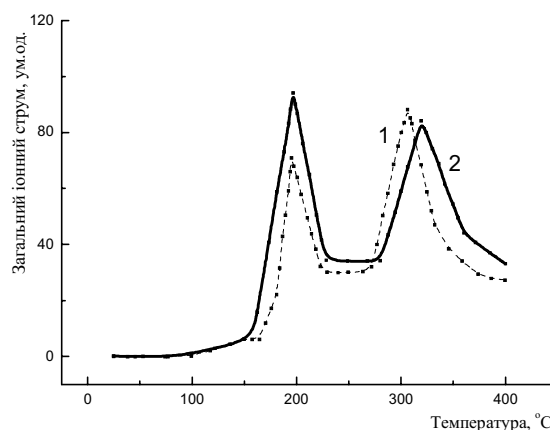


Рис. 4. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразка 4

Таблиця 3

Інтенсивність виділення 10-ти іонних фрагментів ($I \cdot 10^4$, ум. од.) при розкладанні зразків 1–5 у температурному інтервалі $190\text{--}230^{\circ}\text{C}$ до та після витримки в КТК

Номер зразка	m/z	$I \cdot 10^4$, ум. од.									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	T=190°C	1,80	1,38	1,80	0,67	0,39	0,21	0,18	0,18	0,15	0,15
	T=230°C	0,53	0,57	0,37	0,53	0,30	0,04	0,05	0,13	0,01	0,08
2	T=198°C	2,13	1,67	1,32	0,74	0,46	0,27	0,21	0,20	0,19	0,19
	T=213°C	2,35	1,65	1,55	1,14	0,48	0,33	0,3	0,21	0,37	0,28
3	T=190°C	3,11	2,78	1,74	0,74	0,42	0,40	0,39	0,37	0,36	0,26
	T=200°C	2,21	1,96	1,19	0,59	0,29	0,29	0,05	0,26	0,31	0,17
4	T=195°C	2,00	1,67	1,09	0,41	0,39	0,32	0,22	0,22	0,20	0,15
	T=200°C	2,54	2,03	1,27	0,56	0,53	0,32	0,30	0,31	0,17	0,18
5	T=200°C	2,89	1,95	1,26	0,45	0,34	0,33	0,31	0,29	0,26	0,18
	T=210°C	1,88	2,73	1,73	0,47	0,47	0,46	0,71	0,35	0,37	0,31

Інтенсивність виділення 10-ти іонних фрагментів ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, ум.од.) при розкладанні зразків 1–5 у температурному інтервалі (300–340)°C до та після до та після витримання в КТК

Номер зразка	m/z	m/z / I · 10 ⁴ , ум. од.									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	m/z	18	43	44	41	55	57	29	59	17	69
	T=300°C	0,86	0,44	0,42	0,32	0,22	0,22	0,20	0,17	0,14	0,12
	T=340°C	0,61	0,34	0,32	0,24	0,21	0,15	0,09	0,06	0,09	0,08
2	m/z	18	44	43	41	57	59	29	17	69	27
	T=300°C	1,17	0,73	0,63	0,52	0,35	0,35	0,31	0,21	0,19	0,19
	T=330°C	1,15	0,57	0,67	0,49	0,35	0,18	0,26	0,21	0,20	0,18
3	m/z	18	43	44	41	57	55	29	59	69	17
	T=300°C	0,92	0,54	0,50	0,39	0,32	0,26	0,25	0,21	0,17	0,15
	T=330°C	1,25	0,69	0,57	0,56	0,39	0,46	0,25	0,18	0,22	0,23
4	m/z	18	43	44	41	55	57	29	69	71	27
	T=300°C	1,06	0,69	0,55	0,49	0,49	0,40	0,30	0,23	0,21	0,20
	T=320°C	0,79	0,76	0,43	0,51	0,48	0,41	0,28	0,27	0,19	0,20
5	m/z	18	43	44	41	55	57	69	29	17	71
	T=310°C	0,97	0,61	0,49	0,46	0,42	0,35	0,23	0,20	0,20	0,19

Для зразків 4 та 5 із вмістом ПРО в полімері понад 50% після витримання в КТК спостерігається збільшення показника J на обох стадіях термодеструкції, що може свідчити про послаблення зв'язків у всій полімерній матриці.

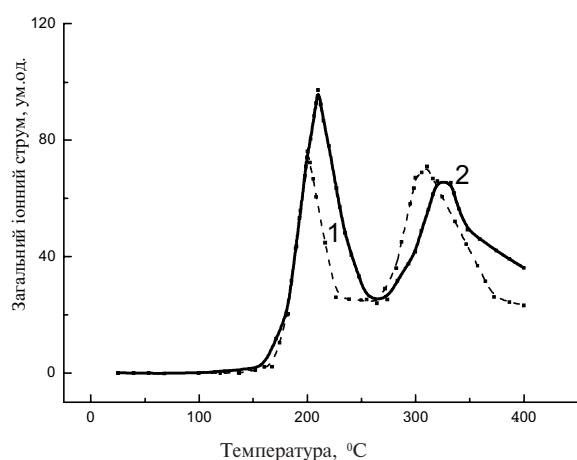


Рис. 5. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразка 5

У відповідності зі змінами показника загального іонного струму виділення летких компонентів змінюється й їх питома інтенсивність, що видно з табл. 3 та 4 (позначка m/z – масове число, або молекулярна маса іонного фрагмента).

Висновки

Таким чином, з аналізу результатів мас-спектрометричного дослідження уретановмісних полімерів, синтезованих із використанням природновідновлюваної складової, впливає, що під

дією фізичних чинників у кліматермокамері відбуваються перетворення в полімерній матриці, внаслідок чого змінюються параметри термодеструкції. Виходячи з мети цього дослідження можна зробити висновок, що найбільш придатними з погляду деградабельності в навколишньому середовищі будуть поліуретанові композиції, які містять понад 50% ПРО.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Синтез реакційно здатних олігомерів з функціональними групами та полімерів на основі рослинних олій / Шевченко В.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А. // Полім. журн. – 2011. – Т.33. – № 2. – С.159-164.
2. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review / Raquez J.-M., Deliglisea M., Lacrampea M.-F., Krawczaka P. // Progress in Polymer Science. – 2010. – Vol.35. – P.487-509.
3. Дослідження реакційно здатних напівпродуктів поліепоксидів і поліуретанів на основі ріпакової олії / Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Дмитрієва Т.В. та ін. // Полім. журн. – 2011. – Т.33. – № 2. – С.165-170.
4. Особливості хімічної будови уретанвмісних полімерів, одержаних із використанням ріпакового поліолу / Бойко В.В., Кобріна Л.В., Рябов С.В., Бортницький В.І., Віленський В.О., Керча Ю.Ю. // Доповіді НАН України. – 2014. – № 11. – С.116-120.
5. Ярошенко В.В., Греков А.П., Хелемская Г.В. Поверхностные явления в полимерах. – К.: Наук. думка, 1976. – 150 с.
6. Мас-спектрометричне дослідження одержаних у водному середовищі комплексів включення сілілірованого похідного в-циклодекстрину з органічними сполуками / Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницький В.І. та ін. // Укр. хім. журн. – 2009. – Т.75. – № 11. – С.58-62.

7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1976. – 541 с.

8. Каталог сокращенных масс-спектров. – Новосибирск: Наука. – 1981. – 187 с.

9. Васнев В.А. Биоразлагаемые полимеры // Высокомолекуляр. соед. Сер. Б. – Т.39. – № 12. – 1997. – С.2073-2086.

Надійшла до редакції 30.09.2015

THE INFLUENCE OF UV RADIATION, TEMPERATURE AND MOISTURE ON URETHANE POLYMERS PREPARED USING POLYOL OF THE BASIS OF HYDROXYLATED RAPESEED OIL

V.V. Boyko, L.V. Kobrina, S.V. Riabov, V.I. Bortnitsky
Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine,
Kyiv, Ukraine

The influence of UV radiation, temperature and humidity on the change in the structure of the polymers synthesized using polyol on the basis of hydroxylated rapeseed oil by pyrolysis mass spectrometry (ICP) is studied in the paper. Two-stage thermal destruction is observed for all investigated polymers, which confirms the two-phase segmental structure of samples after heat chamber. The peak of the maximum emission of volatile components is shifted to the higher temperature region in both steps for all samples. The analysis of the results shows that the structural transformations cause changes in the parameters of the samples thermal degradation depending on the content of polyol. At a minimum content of polyol in the polymer the amount of ionic fragments decreases and the temperature range of the decomposition of diisocyanate units becomes wider. It is shown that the polyurethane compositions containing more than 50% of polyol are the most suitable from the viewpoint of their easy biodegradation. Thus, the total ion current increases in both stages of the samples thermal degradation that may indicate weakening of the bonds in the polymer matrix.

Keywords: polyurethane; hydroxylated rapeseed oil; thermal destruction; biodegradation; polyol.

REFERENCES

1. Shevchenko V.V., Barantsova A.V., Grishchenko V.K., Busko N.A. Syntez reaktsiino zdatnykh oligomeriv z funktsional'nymy grupamy ta polimeriv na osnovi roslynnykh olii [Synthesis of reactionary oligomers with functional groups and polymers on the basis of vegetable oils]. *Polimernyi Zhurnal*, 2011, vol. 33, no. 2, pp. 159-164. (in Ukrainian).

2. Raquez J.-M., Deleglise M., Lacrampe M.-F., Krawczak P. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: a critical review. *Progress in Polymer Science*, 2010, vol. 35, pp. 487-509.

3. Vilensky V., Kercha Yu., Dmitrieva T., Goncharenko L., Bortnitsky V., Glieva G. Doslidzhenn'ya reaktsiino zdatnykh napivproduktiv poliepoksydiv i poliuretaniv na osnovi ripakovoy oliyi [Study on reactive stocks of polyepoxy and polyurethanes on the basis of rapeseed oil]. *Polimernyi Zhurnal*, 2011, vol. 33, no. 2, pp. 165-164. (in Ukrainian).

4. Boiko V., Kobrina L., Riabov S., Bortnitsky V., Vilensky V., Kercha Yu. Osoblyvosti khimichnoyi budovy uretanvismnykh polimeriv, oderzhanykh iz vykorystann'ям ripakovogo polioliu [Features of the chemical structure of urethane polymers prepared on the basis of rapeseed polyol]. *Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukrainy*, 2014, no. 11, pp. 116-120. (in Ukrainian).

5. Yaroshenko V.V., Grekov A.P. Khelemskaya G.V., *Poverkhnostnye yavleniya v polimerakh* [Surface phenomena in polymers.]. Naukova Dumka, Kyiv, 1976. 150 p. (in Russian).

6. Riabov S., Boiko V., Bortnitsky V. Mas-spektrometriчне doslidzhenn'ya oderzhanykh u vodnomu seredovyshchi kompleksiv vkl'yuchenn'ya sililirovanogo pokhidnogo β -tsyklodekstrynu z organichnyimi spolukamy [Mass-spectrometric studies of inclusion complexes of silylation derivative of β -cyclodextrin with organic compounds obtained in the aqueous environment]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2009, vol. 75, no. 11, pp. 58-62. (in Ukrainian).

7. Gordon A.J., Ford R.A., *The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques, and references*. Wiley, New York, 1972. 541 p.

8. Sidel'nikov V.N., Gur'yanova L.V., Utkin V.A., Malakhov V.V., Kolchin A.M., *Katalog sokrashchennykh mass-spektrov* [Short catalogue of mass spectra.]. Nauka, Novosibirsk, 1981. 187 p. (in Russian).

9. Vasnev V.A. Biorazlagaemye polimery [Biodegradable polymers]. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B*, 1997, vol. 39, no. 12, pp. 2073-2086. (in Russian).