

УДК 678.664+577.114

10.15407/polymerj.40.04.270

## Нові пінополіуретани на основі природновідновлюваних сполук різної структури: дослідження (біо)деградації

Ю.В. Савельєв, Л.А. Марковська, О.Р. Ахранович, О.О. Савельєва, Н.Й. Пархоменко, С.М. Остапюк

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, м. Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Синтезовані нові екологічно чисті пінополіуретани (ППУ) з високим (до 63 %) вмістом природновідновлюваних сполук – дисахариду лактози, рицинової олії (РО) та екзополісахариду ксантану. Введення в структуру ППУ природних сполук значно прискорює процеси деградації. Для полімерів, що містять у структурі РО, спостерігається ефект (біо)детеріорації. При введенні в структуру ППУ також ксантану відмічений синергічний ефект дії обох рослинних компонентів на характер цього процесу, при цьому внесок останнього визначальний і саме він активує процес (біо)деградації. В ППУ на основі лактози та РО деструкція відбувається шляхом руйнування сечовинних груп, а в ППУ з вмістом РО та ксантану процесу деградації макромолекули по сечовинних групах передують процесу руйнування слабких хімічних, водневих зв'язків. Процес (біо)деградації протягом 6-ти місячного інкубування в ґрунті за природних умов відбувається з більшою швидкістю, ніж за модельних – до 59 та 36 % відповідно. За модельних умов значним чином превалюють процеси деградації ППУ шляхом гідролізу, у результаті чого утворюються аміносполуки. У ґрунті, за сприятливіших умов життєдіяльності мікроорганізмів (МО), активуються ферментативні хімічні перетворення і, головним чином, відбувається біодеградація ППУ. Про це свідчить поява в ґрунті значної кількості органічних кислот як результату життєдіяльності МО. Отже різний ступінь біо-, гідро- або термо(світло)навантаження визначає характер деградації полімерних матеріалів.*

**Ключові слова:** пінополіуретани, природновідновлювані сполуки, властивості, (біо)деградація.

Сукупність різних факторів, зліт цін на нафту, підвищення інтересу у всьому світі до відновлюваних ресурсів, зростання занепокоєння у зв'язку з викидами парникових газів, особлива увага до утилізації відходів породжує зацікавленість у полімерах, що здатні деградувати в умовах довкілля, та в ефективних способах їх виробництва.

Обов'язковою умовою деградабельності полімеру є введення ланок з природних сполук у структуру макромолекули полімеру, що сприяє фрагментації і подальшому її розкладанню та є одним з найефективніших методів боротьби з забрудненням навколишнього середовища полімерними відходами.

Головними біологічними системами, які здійснюють руйнування полімерних сполук, є мікроорганізми (МО), а саме плісняві гриби [1, 2]. Саме вони здатні руйнувати широкий спектр хімічно стійких сполук, тим самим повертаючи головні поживні елементи у глобальні цикли та попереджуючи накопичення «мертвих» залишків у біосфері.

Відновлювані природні ресурси – практично невичерпне джерело сполук, використання яких як вихідних компонентів для отримання полімерних матеріалів

(ПМ) зумовлено можливістю їх хімічної модифікації [3, 4].

Рослинні олії [5–11], оліго- та полісахариди [12], будучи нетоксичними природними сполуками та такими, що сприяють (біо)деградабельним процесам, з майже невичерпними поновлюваними запасами, і завдяки наявності різноманітних функціональних груп є благодатним матеріалом для хімічної модифікації та отримання на їх основі різноманітних матеріалів.

Авторами [13] створено пінополіуретановий матеріал, що містить у структурі рослинні олії (РО) та від 1 до 4 % полісахаридів (ПС) (натрій альгінат, гідроксіетилцелюлозу, що вводились у реакційну суміш як 10 %-ві гелі, натрій карбоксиметилцелюлозу – як 5 %-вий гель). Наявність у макромолекулі ППУ РО та ковалентно зв'язаного ПС приводить до синергічного ефекту (дії), що активує процес деградації – різко збільшується втрата маси зразками ППУ/РО/ПС і після 12 міс. інкубації в ґрунті вона становить 57,03–66,89 %.

Представлений пінополіуретановий матеріал (ППУМ) [14] має високий вміст (50–68 %) природновідновлюваних компонентів рослинного (рослинні олії (РО)) і мікробного (екзополісахариди – ксантан натив-

ний ( $K_c$ ), ксантан-гель ( $K_r$ ), бактерійна целюлоза (БЦ) походження, що забезпечує екологічну чистоту, ресурсозберігаючу технологію і має здатність до деструкції під дією факторів навколишнього середовища після закінчення терміну його використання, величина якої за втратою маси після 10-ти місячного інкубування в ґрунті становить 43 % (ППУМ/РО/ $K_c$ ), 40 % (ППУМ/РО/ $K_r$ ) і 15,45 % (ППУМ/РО/БЦ).

Метою роботи є створення нових екологічно чистих полімерних матеріалів з високим вмістом природно-відновлюваних компонентів різної природи (дисахаридів, екзополісахаридів і рослинних олій) задля часткової заміни нафтохімічної сировини при збереженні притаманних ППУ експлуатаційних властивостей та здатних до (біо) деградації за природних умов, у тому числі методом компостування, після закінчення терміну їх експлуатації.

#### Об'єкти дослідження.

Об'єктами дослідження були синтезовані пінополіуретани, отримані на основі етерів молекулярної маси від 800 до 5000, естерів молекулярної маси від 500 до 2200, оловоорганічного та амінного каталізаторів, стабілізаторів піни (вазелинового масла та блок-кополімеру полідиметилсилоксану і оксидів алкіленів (КЕП-2)), води, модифікатора (ксантану у вигляді 15 %-вого водного гелю ( $K_c$ )) та ізоціанатні компоненти – синтезовані прекурсорні на основі 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату (ТДІ) і дисахариду лактози (Л) за мольного співвідношення ТДІ:Л = 4:3 або рицинової олії за мольного співвідношення ТДІ:РО = 3:1.

Отримано пінополіуретани: ППУ<sub>М1</sub> (матриця на основі П-2200, Л-3003), ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub> (із вмістом лактози 28,6 %), ППУ<sub>М2</sub> (матриця на основі П-7, Л-5003), ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>45</sub> (із вмістом рицинової олії 45 %), ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>30</sub>/ $K_c$ <sub>33</sub> (із вмістом рицинової олії 30 % і ксантан-гелю 15 %-вого – 33 %).

Дослідження структури ППУ проводили методом ІЧ-спектроскопії із застосуванням інфрачервоного спектрометра з Фур'є-перетворенням "Тензор-37" (FT-IR-Spectrometer "Tensor-37").

Процес деградації отриманих ППУ за природних умов вивчали згідно з [15] протягом 1–3–6 місяців. Дослідження деградації за модельних умов проводили відповідно до методики, яка дає змогу моделювати процеси, що відбуваються за природних умов [16,17]. Для дослідів був використаний ґрунт (чорнозем), відібраний на території м. Києва. Біологічну активність ґрунту, в мікрофлорі якого були ідентифіковані гриби родів *Rhizopus*, *Aspergillus* і *Penicillium*, визначали за інтенсивністю розкладання лляного полотна за методом Мішустіна, Вострова і Петрової [18]. Показник біологічної активності ґрунту становив 34,6 %, вміст гігроскопічної вологи – 12,6 %, золи – 9,9 %, рН = 7,25.

#### Результати дослідження та їх обговорення.

Методом ІЧ-спектроскопії проведені дослідження структури синтезованих зразків ППУ вихідних та після

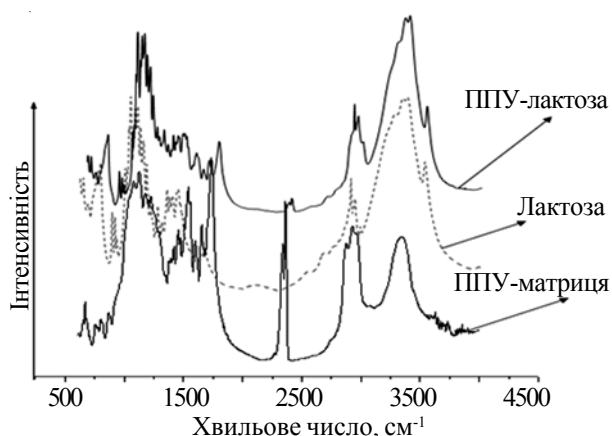


Рис. 1. ІЧ-спектри ППУ<sub>М1</sub>, ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub> та лактози 6-ти місячного інкубування їх у ґрунті за природних і модельних умов.

Дослідження структури пінополіуретанів, у склад яких вбудовано ланки дисахариду лактози, подані на рис. 1. У спектрі ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub> в області 3600–3000  $cm^{-1}$  відмічаються зміни відносно спектра ППУ<sub>М1</sub>, а саме: з'являються смуги коливань, характерні для лактози: 3528, 3380 і 3340  $cm^{-1}$ . В області валентних коливань СН-груп, 2180–3000  $cm^{-1}$ , спостерігається накладення піків, що характерні для ППУ<sub>М1</sub> і ППУ<sub>М1</sub>/Л. В області 1800–1500  $cm^{-1}$  проявляються коливання уретанової групи (смуги амід І і амід ІІ), однакові як для ППУ<sub>М1</sub>, так і для ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub>, тобто реакція уретаноутворення в обох ППУ проходила за однаковим механізмом. Невеликі зміни спостерігаються в області 1500–1300  $cm^{-1}$ , деформаційних коливань СН-груп, де проявляються смуги як ППУ<sub>М1</sub>/Л, так і ППУ<sub>М1</sub>, що також може свідчити про те, що лактоза в пінополіуретані ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub> хімічно зв'язана.

Спектри вихідних зразків ППУ<sub>М1</sub> і ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub> та зразків після 6-ти місячного інкубування в ґрунті за природних умов ППУ<sub>М1</sub>/Д<sub>6</sub> і ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub>/Д<sub>6</sub> відповідно, наведені на рис. 2. Спектр вихідного зразка ППУ<sub>М1</sub> в

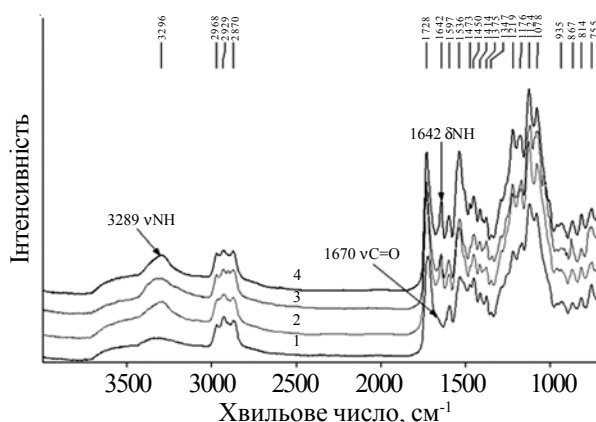


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідних пінополіуретанів на основі ППУ<sub>М1</sub> і після деградації (ППУ<sub>М1</sub>/Д) за природних умов: 1 – ППУ<sub>М1</sub>; 2 – ППУ<sub>М1</sub>/Д; 3 – ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub> і 4 – ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub>/Д

області  $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ , валентних коливань вільних NH-груп, характеризується широкою смугою з максимумом  $3289\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, крива 1). Після 6-ти місячного інкубування зразка ППУ<sub>М1</sub>/Д<sub>6</sub> спостерігається збільшення інтенсивності смуги валентних коливань NH-груп (з максимумом  $3289\text{ см}^{-1}$ ), що свідчить про можливість утворення нових NH<sub>2</sub>-груп. В області  $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  деформаційних коливань NH-зв'язків різних груп NH і NH<sub>2</sub> в спектрі вихідного ППУ<sub>М1</sub> наявні дві смуги з максимумами  $1537$  і  $1598\text{ см}^{-1}$  та смуга  $1670\text{ см}^{-1}$  – валентних коливань С=О сечовинних груп, які наявні у спектрі зразків як ППУ<sub>М1</sub>, так і ППУ<sub>М1</sub>/Д<sub>6</sub>. У спектрі ППУ<sub>М1</sub>/Д<sub>6</sub> з'являється смуга з максимумом  $1642\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає деформаційним коливанням NH<sub>2</sub>-групи, тобто очевидно, деструктивні процеси при інкубуванні в ґрунті за природних умов відбуваються в ППУ<sub>М1</sub> шляхом руйнування сечовинних груп. В області  $2700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , валентних коливань С–Н-зв'язків груп СН, СН<sub>2</sub> і СН<sub>3</sub> (ППУ<sub>М1</sub>/Д<sub>6</sub>) спостерігається перерозподіл інтенсивності смуг  $2972$ ,  $2925$  і  $2870\text{ см}^{-1}$ . В підтвердження цього відбувається також перерозподіл інтенсивності смуг деформаційних коливань С–Н-зв'язків груп СН і СН<sub>2</sub> в області  $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ . В області  $1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ , характерних валентних коливань С–О-зв'язку різних груп (смуга  $1229\text{ см}^{-1}$  – валентні коливання С–О-зв'язку естерної групи, смуга  $1108\text{ см}^{-1}$  – валентні коливання С–О-зв'язку етерної групи), змін немає (рис. 2 криві 1, 2). В спектрі ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub> в області  $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  валентних коливань вільних NH-груп, а також в області валентних коливань СН-зв'язків різних груп ( $2700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , рис. 2, крива 3) такі ж зміни, як і в спектрі вихідного зразка ППУ<sub>М1</sub>. Смуга деформаційних коливань NH<sub>2</sub>-групи з максимумом  $1642\text{ см}^{-1}$  є в спектрі вихідного ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub> і в збільшеному вигляді вона спостерігається в спектрі ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub>/Д<sub>6</sub>, тобто деструкція ППУ<sub>М1</sub>/Л<sub>29</sub>

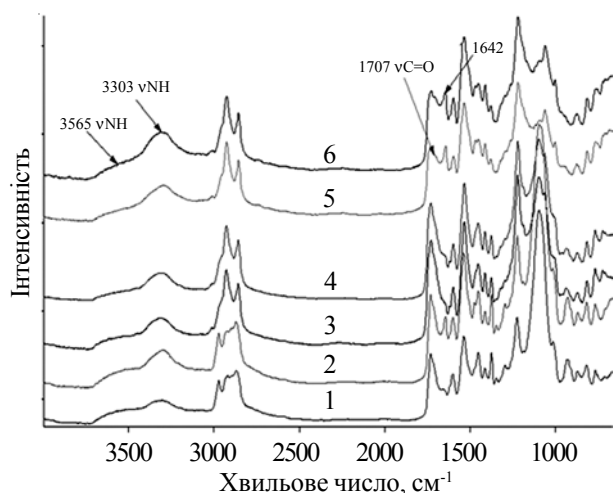


Рис. 3. ІЧ-спектри вихідних пінополіуретанів на основі ППУ<sub>М2</sub> і після деградації (ППУ<sub>М2</sub>/Д) за природних умов: 1 – ППУ<sub>М2</sub>; 2 – ППУ<sub>М2</sub>/Д; 3 – ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>45</sub>; 4 – ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>45</sub>/Д; 5 – ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>30</sub>/Кс<sub>45</sub>; 6 – ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>30</sub>/Кс<sub>45</sub>/Д

при інкубуванні в ґрунті за природних умов відбувається також шляхом руйнування сечовинних груп (рис. 2, крива 4) з утворенням нових NH<sub>2</sub>-груп. В області  $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  відбувається перерозподіл деформаційних коливань СН-зв'язків груп СН і СН<sub>2</sub> аналогічно спектру вихідного ППУ<sub>М1</sub>, а в області  $1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  відбувається збільшення смуги  $1221\text{ см}^{-1}$  – валентних коливань С–О-зв'язку естерної групи та з'являється смуга  $1035\text{ см}^{-1}$  первинних коливань С–ОН-груп, а також відбувається перерозподіл інтенсивності смуг  $1125$  і  $1078\text{ см}^{-1}$  С–О–С-груп лактози.

Спектр вихідного зразка ППУ<sub>М2</sub> в області  $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  валентних коливань NH-груп характеризується широкою смугою з максимумом  $3301\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, крива 1). Після 6-ти місячного інкубування в ґрунті за природних умов спостерігається збільшення інтенсивності смуги валентних коливань NH-груп (максимум  $3301\text{ см}^{-1}$ ), що пояснюється утворенням нових NH<sub>2</sub>-груп (рис. 3, крива 2). В спектрі з'являється смуга з максимумом  $1646\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає деформаційним коливанням NH<sub>2</sub>-групи, тобто очевидно, що деструктивні процеси при інкубуванні в ґрунті за природних умов відбуваються в ППУ<sub>М2</sub> також шляхом руйнування сечовинних груп. В області  $2700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  валентних коливань С–Н-зв'язків груп СН, СН<sub>2</sub> і СН<sub>3</sub> після 6-ти місячного інкубування ППУ<sub>М2</sub> в ґрунті за природних умов зникла малоінтенсивна смуга  $2919\text{ см}^{-1}$ , а з'являється теж малоінтенсивна смуга з максимумом  $1474\text{ см}^{-1}$  деформаційних коливань С–Н-зв'язків груп СН і СН<sub>2</sub>. В області  $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , характерних валентних коливань С–О-зв'язку різних груп, змін немає.

У спектрах вихідного зразка ППУ<sub>М2</sub>/РО і зразка ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>45</sub>/Д<sub>6</sub>, після 6-ти місячного інкубування в ґрунті за природних умов (рис. 3, криві 3, 4) спостерігаються незначні зміни. В спектрі вихідного зразка ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>30</sub>/Кс<sub>33</sub> (рис. 3, крива 5) з'являється смуга валентних коливань С=О уретанових груп з максимумом  $1703\text{ см}^{-1}$  як результат взаємодії NCO-груп ізоціанатного компонента з OH-групами ксантану. Смуга  $1642\text{ см}^{-1}$  уширюється в область великих частот з появою плеча  $1663\text{ см}^{-1}$ , профіль смуги NH з максимумом  $1535\text{ см}^{-1}$ , що характеризує уретанові групи, не змінився. В спектрі зразка ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>30</sub>/Кс<sub>33</sub>/Д<sub>6</sub> після 6-ти місячного інкубування в ґрунті за природних умов (рис. 3, крива 6) смуга валентних коливань С=О уретанових груп з максимумом  $1703\text{ см}^{-1}$  збільшилась, а смуга з максимумом  $1642\text{ см}^{-1}$  (валентні коливання С=О уретаносечовинних груп) змістилась в область з максимумом  $1646\text{ см}^{-1}$  і уширилась з появою плеча  $1660\text{ см}^{-1}$ . Тобто змінився профіль смуг  $1500\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , які відповідають за валентні коливання С=О різних груп, що пов'язано з руйнуванням слабких хімічних зв'язків, а також зміною структури ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>30</sub>/Кс<sub>33</sub> внаслідок деструкції водневих зв'язків. У порівнянні з вихідним зразком ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>30</sub>/Кс<sub>33</sub> в спектрі ППУ<sub>М2</sub>/РО<sub>30</sub>/Кс<sub>33</sub>/Д<sub>6</sub> (рис. 3, криві 5, 6) спостерігається посилення

Таблиця 1. Визначення деградації ППУ на основі природновідновлюваних сполук різної структури після 6-ти місячної інкубації в ґрунті за природних умов

Ч.ч.	ППУ	Втрата ваги, %			рН ґрунту після дослідження*		
		1 міс.	3 міс.	6 міс.	1 міс.	3 міс.	6 міс.
1	ППУ <sub>М1</sub>	0,1	1,1	1,15	6,79	6,47	6,26
2	ППУ <sub>М1/Л29</sub>	30,0	31,23	33,01	6,57	6,54	6,49
3	ППУ <sub>М2</sub>	0,1	0,57	0,62	6,51	6,45	6,32
4	ППУ <sub>М2/РО45</sub>	7,51	12,82	15,69	6,68	6,66	6,58
5	ППУ <sub>М2/РО30/Кс33</sub>	21,9	57,7	58,54	6,47	6,46	6,57

\* - рН ґрунту до проведення дослідження становить 7,25

інтенсивності смуги з максимумом 3303 см<sup>-1</sup> і відбувається уширення в області великих частот з максимумом 3565 см<sup>-1</sup>, тобто з'являється більше слабозв'язаних або вільних (неасоційованих) валентних коливань NH-груп. В ІЧ-спектрах відмічається посилення інтенсивності смуги з максимумом 1642 см<sup>-1</sup> (деформаційні коливання NH<sub>2</sub>-групи або валентні коливання С=О уретаносечовинних груп), уширення в області великих частот – 3000–3700 см<sup>-1</sup> (валентних коливань вільних NH-груп), 2700–3000 см<sup>-1</sup> (валентних коливань С–Н-зв'язків різних груп), перерозподіл складних дублетних смуг з максимумами 1634 і 1707 см<sup>-1</sup> валентних коливань С=О сечовинних груп у смуги з максимумами 1727 і 1703 см<sup>-1</sup>. Це свідчить про те, що в зразках ППУ<sub>М2/РО30/Кс33/Д6</sub> процесу деградації макромолекули по сечовинних групах передре процес руйнування слабких хімічних, водневих зв'язків.

Для оцінки здатності ППУ на основі природновідновлюваних сполук різної структури деградувати за умов довкілля досліджено їх поведінку за модельних і натурних умов. Визначення деградації ППУ з фрагментами природних сполук різної структури в основному ланцюзі після 6-ти місячної інкубації в ґрунті за природних умов показало (табл. 1), що після 6-ти місячного інкубування в ґрунті втрата маси зразками ППУ<sub>М1/Л29/Д6</sub> перевищує втрату маси зразком ППУ<sub>М1</sub> у 28,7 раза, а показники деградації зразків ППУ<sub>М2/РО30/Кс33/Д6</sub> перевищують цей показник для ППУ<sub>М2</sub> в 94,4 раза відповідно. Деструктивні процеси в ППУ/РО, як демонструє табл. 1, проходять значно повільніше, ніж в ППУ<sub>М2/РО30/Кс33</sub> і втрата маси ППУ<sub>М2/РО45/Д6</sub> після 6-ти місячного інкубування в ґрунті перевищує цей

показник для ППУ<sub>М2</sub> в 25 разів.

Поступове зниження рН у бік збільшення кислотності ґрунту протягом усього періоду інкубування свідчить про наявність в ньому органічних кислот у результаті життєдіяльності мікроорганізмів (МО) (табл. 1), що визначає процес переважно як біодеградацію.

Проведено порівняльний аналіз показників деградації ППУ після 6-ти місячного інкубування в ґрунті за природних умов (табл. 1) з відповідними показниками деградації за модельних умов (табл. 2). Дослідженнями встановлено, що процес деградації протягом 6-ти місячної інкубації в ґрунті за природних умов відбувається з більшою швидкістю, ніж за модельних умов, наприклад деградація ППУ<sub>М2/РО30/Кс33/Д6</sub> після 6-ти місячного інкубування в ґрунті за природних умов, у 1,5 раза перевищує цей показник деградації ППУ<sub>М2/РО30/Кс33</sub> за модельних умов, показник деградації ППУ<sub>М1</sub> за природних умов в 7,2 раза перевищує показник деградації ППУ<sub>М1</sub> за модельних умов, а процес деструкції ППУ<sub>М2/Д6</sub> відбувається в 3,9 раза швидше, ніж за модельних умов (табл. 2).

#### Висновки.

Синтезовані нові екологічно чисті та економічно доцільні пінополіуретани з високим (до 63 %) вмістом природновідновлюваних сполук – дисахариду лактози, екзополісахариду ксантану або рицинової олії задля часткової заміни нафтохімічної сировини при збереженні притаманних пінополіуретанам експлуатаційних властивостей та надання полімерам здатності до (біо)-деградації після закінчення терміну їх використання.

Введення природних сполук в структуру ППУ значно прискорює процеси деградації полімерів. Для

Таблиця 2. Визначення деградації ППУ на основі різних природновідновлюваних сполук різної структури після 6-ти місячної інкубації в ґрунті за модельних умов

Ч.ч.	ППУ	Втрата ваги, %			рН ґрунту після дослідження*		
		1 міс.	3 міс.	6 міс.	1 міс.	3 міс.	6 міс.
1	ППУ <sub>М1</sub>	0,1	0,15	0,16	7,09	7,12	7,21
2	ППУ <sub>М1/Л29</sub>	27,0	29,47	31,24	7,01	7,06	7,11
3	ППУ <sub>М2</sub>	0,1	0,14	0,16	7,11	7,15	7,22
4	ППУ <sub>М2/РО45</sub>	7,58	12,69	15,38	7,05	7,20	7,30
5	ППУ <sub>М2/РО30/Кс33</sub>	20,5	35,5	38,7	7,17	7,25	7,40

\* - рН ґрунту до проведення дослідження становить 7,25

полімерів, що містять у структурі рослинну олію, спостерігається ефект (біо)детеріорації. При введенні в структуру ППУ також екзополісахариду відмічено синергічний ефект дії обох рослинних компонентів на характер цього процесу, і вклад останнього визначальний і саме він активує процес (біо)деградації.

ІЧ-спектральними дослідженнями структури зразків ППУ вихідних та після 6-ти місячного інкубування в ґрунті за природних умов встановлено, що в ППУ на основі лактози та рицинової олії деструктивні процеси відбуваються шляхом руйнування сечовинних груп, а в ППУ з вмістом рицинової олії та ксантану процесу деградації макромолекули по сечовинних групах передує процес руйнування слабких хімічних, водневих зв'язків.

Процес (біо)деградації протягом 6-ти місячного інкубування в ґрунті за природних умов відбувається з

більшою швидкістю, ніж за модельних – до 59 та 36 % відповідно. Зростання значення рН ґрунту, після тривалого інкубування за модельних умов, пов'язане, значним чином, з превалюванням процесів гідролізу, що приводять до появи аміносполук у результаті процесів деградації. В ґрунті за природних умов утворюються більш сприятливі умови для життєдіяльності МО, активуються ферментативні хімічні перетворення і відбувається, головним чином, біодеградація ППУ. Істотне зниження рівня рН ґрунту протягом періоду інкубування зразків ППУ свідчить про появу в ґрунті значної кількості органічних кислот у результаті життєдіяльності мікроорганізмів. Отже різні ступені біо-, гідро- або термо(світло)навантаження визначають характер деградації полімерних матеріалів і разом з конструюванням макромолекули поліуретану є інструментом управління цього процесу.

## Література

1. Howard G. Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation.*, 2002, 49:245-252. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00051-3](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00051-3)
2. Sivan A. New perspectives in plastic biodegradation. *Current Opinion in Biotechnology.*, 2011, 22 (3): 422-426. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.01.013>
3. Buchholz K., Seibel J. Industrial carbohydrate biotransformation. *Carbohydrate Research.*, 2008, no.343:1966-1979. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.02.007>
4. Raquez J.-M., Deleglise M., Lacrampe M.-F., Krawczak P. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in Polym. Sci.*, 2010, 35(4): 487-509. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001>
5. Trakarnpruk W., Porntangitlikit S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. *Renewable Energy.*, 2008, 33 (7):1558-1563. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.08.003>
6. Yu Y.-S., Yo W., Wasche A. Chemical composition, functional properties, and bioactivities of rapeseed-protein isolates. *Food Chemistry*, 2008, 107 (1):32-39. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.07.061>
7. Alonso J. S. J., Sastreb J.A.L., Romero-Avilab C., Lypeza E. A note on the combustion of blends of diesel and soya, sunflower and rapeseed vegetable oils in a light boiler. *Biomass and Bioenergy.*, 2008, 32 (9): 880-886.
8. Corcuera M. A., Rueda L., Fernandez d'Arilas B., Arbelaiz A., Marieta C., Mondragon I., Eceiza A. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. *Polymer Degradation and Stability.*, 2010, 2175-2184.
9. Mileo P.C., Mulinari D.R., Baptista C.A.R.P., Rocha G.J.M., Goncalves A.R. Mechanical behaviour of polyurethane from castor oil reinforced sugarcane straw cellulose composites. *Procedia Engineering.*, 2011, 10:2068-2073.
10. Chang C.-W., Lu T. Natural castor oil based 2-package waterborne polyurethane wood coatings. *Progress in Organic Coatings.*, 2012, 75(4): 435-443. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.06.013>
11. Oprea S. Dependence of fungal biodegradation of PEG/castor oil-based polyurethane elastomers on the hard-segment structure. *Polymer Degradation and Stability.*, 2010, 95(12):2396-2404. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.013>
12. Galgali P., Agashe M., Varma J. Sugar-linked biodegradable polymers: regio-specific ester bonds of glucose hydroxyls in their reaction with maleic anhydride functionalized polystyrene and elucidation of the polymer structures formed. *Carbohydrate Polymes.*, 2007, 67(4):576-585. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.035>
13. Savelyev Yu.V., Markovska L.A. Sposib oderzhannia pinopoliuretaniv, zdatnykh do dehradatsii. Ukrainian Patent 106843. October 10, 2014.
14. Savelyev Yu.V., Markovska L.A., Akhranovich O.R., Savelyeva O. O., Parkhomenko N. I. Pinopoliuretanovy material. Ukrainian Patent 114849 March 27, 2017.
15. Ermolovych O.A., Makarevych A.V., Honcharova E.P., Vlasova H.M. Metodyi otsenky byorazlaheemosty polymernykh materyalov. *Byotekhnolohyia.*, 2005, no. 4:47-54.
16. Grima S., Bellon-Maurel V., Feuilloley P., Francoise S. Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations. *Journal of Polymers and the Environment.*, 2000, 8(4): 183-195. <https://doi.org/10.1023/A:1015297727244>
17. GOST 9.060-75. Edinaya sistema zaschityi ot korrozii i

stareniya. Metod laboratornyh ispytaniy na ustoychivost k mikrobiologicheskomu razrusheniyu. Moscow: Izd-vo standartov, 1975:10.

18. *Mishustin E. N.* Mikrobiologiya. Moscow: Agropromizdat, 1987: 368.

*Надійшла до редакції 13 серпня 2018 р.*

## **Новые пенополиуретаны на основе природно возобновляемых соединений различной структуры: исследование (био)деградации**

*Ю.В. Савельев, Л.А. Марковская, Е.Р. Ахранович, О.А. Савельева, Н.И. Пархоменко, С.Н. Остапюк*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Синтезированы новые экологически чистые пенополиуретаны (ППУ) с высоким (до 63 %) содержанием природно возобновляемых соединений – дисахарида лактозы, касторового масла (КМ) и экзополисахарида ксантана. Введение в структуру ППУ природных соединений значительно ускоряет процессы деградации. Для полимеров, содержащих в структуре КМ, наблюдается эффект (био)детериорации. При введении в структуру ППУ также ксантана отмечен синергический эффект обеих растительных компонентов на характер процесса, при этом вклад последнего является определяющим и именно он активизирует процесс (био)деградации. В ППУ на основе лактозы и КМ деструкция происходит путем разрушения мочевиновых групп, а в ППУ на основе КМ и ксантана процессу деградации макромолекулы по мочевиновым группам предшествует процесс разрушения слабых химических, водородных связей. Процесс (био)деградации на протяжении 6-ти месячного инкубирования в грунте в природных условиях происходит с большей скоростью, чем в модельных – до 59 и 36 % соответственно. В модельных условиях значительным образом преобладают процессы деградации ППУ путём гидролиза, в результате чего появляются аминокислоты. В грунте, при более благоприятных условиях жизнедеятельности микроорганизмов (МО), активизируются ферментативные химические превращения и, главным образом, происходит биодegradация ППУ. Об этом свидетельствует появление в грунте значительного количества органических кислот как результата жизнедеятельности МО. Таким образом, разная степень био-, гидро- или термо(свето)нагрузки определяет характер деградации полимерных материалов.*

**Ключевые слова:** пенополиуретаны, природно возобновляемые соединения, структура, свойства, деструкция, (био)деградация.

## New Polyurethane Foams Based On Naturally Renewable Compounds Of Various Structures: A Study Of (Bio) Degradation

*Yu. V. Saveliev, L. A. Markovskaya, E. R. Akhranovich, O. A. Savelyev, N. I. Parkhomenko, S. N. Ostapyuk*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*New environmentally friendly polyurethane foams (PUF) were synthesized with a high, up to 63 %, content of naturally renewable compounds - lactose disaccharide, castor oil, xanthan exopolysaccharide. Introduction to the structure of PUF natural compounds significantly accelerates the processes of degradation. For polymers containing in the structure of castor oil, the effect of (bio) determination is observed. With the introduction of xanthan exopolysaccharide into the PUF structure, a synergistic effect of both plant components on the nature of this process is noted, while the contribution of the latter is decisive and it is this which activates the (bio) degradation process. In PU-based lactose and castor oil, destruction occurs through the destruction of urea groups, and in PU-based castor oil and xanthan, the degradation of the macromolecule in urea groups is preceded by the destruction of weak chemical, hydrogen bonds. The process of (bio) degradation during the 6-month incubation in the ground in natural conditions occurs at a faster rate than in the model - up to 59 and 36 %, respectively. Under model conditions, the processes of degradation of polyurethane foam by hydrolysis prevail in a significant way, as a result of which amino compounds appear. In the ground, under more favorable conditions of vital activity of microorganisms (MO), enzymatic chemical transformations are activated and, mainly, PUR biodegradation occurs. This is evidenced by the appearance in the earth of a significant amount of organic acids as a result of the life activity of MO. Thus, a different degree of bio-, hydro-, thermo (light) load determines the nature of the degradation of polymeric materials.*

**Keywords:** polyurethane foams, naturally renewable compounds, structure, properties, destruction, (bio)degradation.