



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.177>

UDC: 541.64:678.02

LIUDMYLA ROBOTA* (ORCID: 0000-0001-5463-4816), **OLENA AKHRANOVYCH**** (ORCID: 0000-0002-5112-2329), **OLEKSANDRA BRYKOVA** (ORCID: 0000-0003-1652-9323), **YURII SAVELIEV** (ORCID: 0000-0003-3356-9087)

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48 Kharkivske Highway, Kyiv 02155, Ukraine,

*e-mail: L49robota@gmail.com

**e-mail: elena_akh@ukr.net

POLYURETHANE BASED ON MODIFIED SOYBEAN OIL

New polyurethanes with more than 70 % plant-derived polyol content were prepared using soybean polyol (SP) as a diisocyanate extender castor oil precursor, and aqueous dispersions using SP (1 and 5 wt.%) mixed with polyoxytetramethylene glycol (PF) as the polyester component. Soybean polyols reactive in urethane formation reactions were obtained by hydroxy functionalization of epoxidized soybean oil (ESO) with diethanolamine without the use of a catalyst. Comparative IR spectroscopic studies of their structure with the structure of the starting materials revealed incomplete amidation of ESO with preservation of the glycerol backbone and incomplete hydroxylation of oxirane fragments of ESO, leading to the formation of a mixture of polyols of appropriate composition and structure, which are chemically diethanolamidoamines of fatty acids of soybean oil (DEAAHSO). The physical-mechanical properties, water absorption level and resistance to alkaline and acidic environments of the polyurethanes obtained were studied as a function of SP content and the nature of diisocyanate. An increase in the SP content (0.1–0.75 wt.%) in PU based on hexamethylene diisocyanate (HDI) is accompanied by a decrease in both tensile strength from 8.3 to 3.2 MPa and elasticity with an increase in water absorption from 0.4 to 2.6%. The weight loss of PU with the increase of SP content in its composition decreases both in alkaline and acidic environments. Compared to PU based on HDI, its analog based on toluene diisocyanate (TDI) with a similar content (2.5 wt.%) of soybean polyol has improved properties due to the effect of the nature of the isocyanate and, according to the results of an IR spectroscopic study, an increased level of intermolecular association of its polar fragments. The tensile strength is 3.5 times higher than the analog and is 19.9 MPa with a 3.2-fold reduction in elasticity, and water absorption is 50% lower with no weight loss in aggressive environments. The film-forming, aggregation-stable aqueous PU dispersions containing 1–5 wt.% of soybean polyol in the oligomeric diol were prepared. The particle size of the dispersed phase increased from 74 to 212 nm with increasing SP content from 1 to 5%, and the tensile strength at 1 wt.% content increased almost twofold compared to the matrix and is 13.1 MPa. An increase in the SP content from 1 to 5 wt.% contributes to a decrease in water absorption, which is 2.4 times greater than that of the matrix and amounts to 6.4 wt.%, which may be a consequence of a disruption of the intermolecular interaction level. At the same time, the stability increases in the alkaline environment and decreases in the acidic environment. The factor regulating the level of hydrophobicity of the films surface made on the basis of IPU is the presence in their composition of amidoamines of fatty acids of soybean oil, the content of which is manifested by an increase in the indicators of contact angles of surface wetting, which are 64–67° in comparison with the matrix, where the indicator is 39°.

Keywords: epoxidized soybean oil, castor oil, amidation, lineoyl diethanolamide, polyurethanes, anionic aqueous dispersion.

УДК: 541.64:678.02

Людмила Робота*, Олена Ахранович**, Олександра Брикова, Юрій Савельєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

*e-mail: L49robota@gmail.com

Цитування: Robota Liudmyla, Akhranovych Olena, Brykova Oleksandra, Saveliev Yurii. Polyurethane based on modified soybean oil. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 3: 177–185. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.177>

© Publisher PH "Akadempriodyka" of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

**e-mail: elena_akh@ukr.net

ПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОЇ СОЄВОЇ ОЛІЇ

Створено нові поліуретани за вмісту понад 70 мас. % поліолів рослинного походження, де соєвий поліол (СП) є подовжувачем діізоціанатного прекурсора рицинової олії, та водні дисперсії, де СП (1 і 5 мас. %) у суміші з поліокситетраметиленгліколем (ПФ) використано в складі поліефірного компонента. Реакційноздатні в реакціях уретаноутворення соєві поліоли отримано шляхом гідроксифункціоналізації епоксидованої соєвої олії (ЕСО) діетаноламіном без використання каталізатора. Порівняльними ІЧ-спектроскопічними дослідженнями їхньої структури зі структурою вихідних речовин з'ясовано неповне амідування ЕСО зі збереженням гліцерольного каркасу і неповне гідроксилювання оксиранових фрагментів ЕСО, що зумовлює утворення суміші поліолів відповідних складу й структури, які є за хімічною природою діетаноламідоамінами жирних кислот соєвої олії (ДЕААЖСО). Досліджено фізико-механічні властивості, рівень водопоглинання та стійкість щодо лужного та кислотного середовищ створених поліуретанів залежно від вмісту СП і природи діізоціанату. Збільшення вмісту СП (0,10–0,75 мас. %) у ПУ на основі гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) супроводжується зниженням як міцності при розриві з 8,3 до 3,2 МПа, так і еластичності при зростанні водопоглинання з 0,4 до 2,6 %. Втрата маси ПУ при збільшенні вмісту СП у їх складі зменшується як у лужному, так і в кислому середовищах. Порівняно з ПУ на основі ГМДІ його аналог на основі толуїлендіізоціанату (ТДІ) має поліпшені властивості за аналогічного вмісту (2,5 мас. %) соєвого поліолу, що зумовлено впливом природи ізоціанату і, згідно з результатами ІЧ-спектроскопічного дослідження, підвищеним рівнем міжмолекулярної асоціації його полярних фрагментів. Міцність при розриві перевищує міцність аналога в 3,5 рази і становить 19,9 МПа при зменшенні еластичності в 3,2 рази, а водопоглинання менше на 50 % без втрати маси в агресивних середовищах. Створено плівкотвірні агрегативно стійкі ПУ водні дисперсії за вмісту 1–5 мас. % соєвого поліолу в складі олігомерного діолу. Розмір частинок дисперсної фази зі зростанням вмісту СП від 1 до 5 мас. % зростає з 74 до 212 нм, а міцність при розриві за вмісту 1 мас. % зростає майже удвічі порівняно з матрицею і становить 13,1 МПа. Збільшення вмісту СП від 1 до 5 мас. % сприяє зменшенню водопоглинання, яке порівняно з матрицею більше у 2,4 рази і становить 6,4 %, що може бути наслідком порушення рівня міжмолекулярної взаємодії. При цьому стійкість у лужному середовищі зростає, а в кислотному знижується. Фактором регулювання рівня гідрофобності поверхні плівок, створених на основі ПУ, є наявність в їхньому складі амідоамінів жирних кислот соєвої олії, вміст яких проявляється зростанням показників контактних кутів змочування поверхні, які становлять 64–67° порівняно з матрицею, де вказаний показник 39°.

Ключові слова: епоксидована соєва олія, рицинова олія, амідування, діетаноламіноамід лінолеат, поліуретани, аніоноактивна водна дисперсія.

Вступ

Останнім часом спостерігається істотна зацікавленість створенням вискоєфективних поліуретанових матеріалів з використанням відновлюваних ресурсів. Такі поліуретани (ПУ) порівняно з традиційними аналогами на основі нафтопродуктів більш екологічні. Велика увага приділяється науковим дослідженням, спрямованим на розроблення технологій синтезу ПУ-матеріалів на водній основі, за низького вмісту розчинників або ж без них. Впровадження більш екологічних шляхів є кроком до досягнення мети сталого й відновлюваного розвитку [1].

Епоксидована соєва олія завдяки своїм властивостям (термічній стабільності, хімічній

стійкості та екологічності) є одним з універсальних відновлюваних продуктів для заміни нафтохімічних складників у синтезі поліуретанових матеріалів. Обсяг ринку епоксидованої соєвої олії у 2024 р. оцінюється в 505,76 млн доларів з подальшим зростанням до 760,14 млн доларів до 2032 р. [2].

Епоксидовану соєву олію (ЕСО) використовують безпосередньо як пластифікатор, стабілізатор при виробництві труб, пластику, штучної шкіри, кабельної ізоляції та інших продуктів. Альтернативними шляхами застосування ЕСО є синтез поліолів для виробництва поліуретанів і водних аніоноактивних поліуретанових дисперсій реакцією переетерифікації та розкриття оксиранового кільця [3], селективним амідуванням і розкриттям

оксиранового кільця аміноспиртами за м'яких умов, без розчинників і каталізаторів, трансамідуванням діетаноламіном із отриманням діетаноламідів жирних кислот [4].

Поліуретани широко використовують для виробництва різноманітних матеріалів завдяки їх універсальності, регульованій хімічним складом, що дає змогу коригувати властивості залежно від кінцевого застосування, а введення в макроланцюг ПУ похідних ЕСО є одним з можливих способів регулювання рівня гідрофобності їхньої поверхні [5], що зумовлює стійкість у агресивних хімічних середовищах.

Водні поліуретанові дисперсії завжди були в епіцентрі індустрії покриттів завдяки механічним, адгезивним властивостям і низькій вартості. Для уникнення викидів летких органічних сполук при отриманні складників ППУ нафтохімічного походження [6, 7] дослідники використовують широкий спектр ресурсів на біологічній основі та можливості хімії поліуретанів задля досягнення вимог відновлюваності й екологічності з метою адаптувати властивості матеріалів на біологічній основі до викликів сьогодення.

Тому актуальні розробки щодо модифікування рослинних олій і створення реакційноздатних складників на їх основі для синтезу поліуретанових матеріалів і водних дисперсій.

Мета нашого дослідження – створення нових поліуретанів і водних поліуретанових дисперсій з використанням як гідроксильних складників отриманих нами реакційноздатних соєвих поліолів у реакціях уретаноутворення та дослідження їх впливу, залежно від вмісту, на властивості отриманих матеріалів.

Експериментальна частина

Матеріали. Епоксидована соєва олія (ЕСО) (Туреччина): оксиранове число 6,2 %, кислотне число 0,77 мг КОН/г, йодне число 2,5 мг/100 г; рицинова олія (РО) (Індія): кислотне число 1,59, число омилення 180,48, йодне число 84,9; діетаноламін хч (ДЕА) (Sigma-Aldrich); триетиламін хч (ТЕА) (Merck); 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанат 80:20 (Sigma-Aldrich) і 1,6-гексаметилендіізоціанат (Merck). Для синтезу водних поліуретанових дисперсій використано поліокситетраметиленгліколь (ПФ) молекулярної маси 1000 (Merck); диметилпропіонова кис-

лота (Sigma-Aldrich) – носій іонних центрів, дистильована вода. Як розчинник використовували ацетон чда (ПП «ТЕХПРОМЗБУТ», Україна) очищений та свіжоперегнаний.

Синтез діетаноламідоамінів жирних кислот соєвої олії (ДЕААЖСО) здійснювали таким способом: 80 г ЕСО змішували з 40 г ДЕА в круглодонній колбі (250 мл). Температуру розчину підтримували на рівні 80–85 °С і перемішували при нагріванні протягом 7 год. Після перебігу реакції розчину давали охолонути до кімнатної температури. Затим непрореагований ДЕА й утворений гліцерин відганяли протягом щонайменше 4 год за $T=130\text{--}190$ °С під вакуумом. Продукт реакції – в'язка рідина помаранчевого кольору.

Синтез поліуретанів (ПУ) на основі функціоналізованої соєвої олії виконували в дві стадії: на першій отримували макродіізоціанат (МДІ) на основі рицинової олії (РО) та гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) або толуїлендіізоціанату (ТДІ); на другій подовжували МДІ продуктом гідроксилування ЕСО – ДЕААЖСО.

У реактор завантажували РО і змішували з ГМДІ або ТДІ за мольного співвідношення $\text{ОН:NCO} = 1:3$ (тривалість реакції 30 хв, $T = 80$ і 50 °С для ГМДІ та ТДІ відповідно). Вміст ізоціанатних груп у МДІ визначали зворотним титруванням методом амінного еквівалента з подальшим подовженням МДІ ДЕААЖСО за мольного співвідношення компонентів 1,0:0,1; 1,0:0,5 чи 1,00:0,75 для МДІ на основі ГМДІ та 1,00:0,55 для МДІ на основі ТДІ.

Полімерні плівки формували за кімнатної температури на тефлонових підкладках з подальшим сушінням у термошафі за $T=65$ °С та у вакуумній сушильній шафі за $T=55$ °С до сталої ваги.

Синтез іономерних поліуретанів (ІПУ) на основі функціоналізованої соєвої олії

Для отримання водних поліуретанових дисперсій як поліольну складову нами було використано суміш ДЕААЖСО з поліокситетраметиленгліколем (ПФ-1000) за масового співвідношення компонентів 1:99 та 5:95, діізоціанатною складовою слугував ГМДІ. На другій стадії синтезу отриманий МДІ послідовно подовжували диметилпропіоновою кислотою (ДМПК) і водою. Карбоксильні групи фрагментів ДМПК переводили в сольову форму дією триетиламіну (ТЕА). Отриманий

розчин диспергували у воді з подальшим видаленням ацетону. Методом обернення фаз були отримані опалесцентні дисперсії, на основі яких формували полімерні плівки за кімнатної температури на тефлонових підкладках з подальшим сушінням у термошафі за $T=60-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ та у вакуумній сушильній шафі за тієї ж температури до сталої ваги.

Методи дослідження

ІЧ-спектри були зняті на ІЧ-Фур'є-спектрометрі Tensor-37 (Bruker, Німеччина) в діапазоні частот $500-4000\text{ см}^{-1}$ методом БППВВ.

Водопоглинання визначали за різницею ваги (попередньо видаливши надлишок води фільтрувальним папером) сухих плівок до й після їх занурення в воду на 24 год.

Водопоглинання (W , ваг обчислювали за формулою:

$$W (\%) = [(W_w - W_d) / W_d] 100 \%,$$

де: W_w і W_d – вага плівок у вологому та сухому стані відповідно.

Руйнівну напругу при розтязі (σ) та відносне подовження в момент розриву (ϵ) вимірювали за стандартною методикою на розривній машині FU-1000 (Німеччина).

Для дослідження процесів гідролітичної деструкції в кислому й лужному середовищах синтезовані ПУ відомої ваги занурювали в 0,1 н розчини хлоридної кислоти й калій гідроксиду та витримували в термостаті за температури $36-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 днів. Затим зразки сушили до сталої ваги і виконували контрольне зважування.

Гідрофобність отриманих плівок вивчали способом вимірювання статичного контактного кута змочування води (θ_p) методом «крапля на пластину». За допомогою цифрової камери-окуляра отримували мікросвітлини п'ятьох крапель після досягнення ними рівноважної форми. Отримані знімки обробляли за допомогою програмного пакета обробки зображень ImageJ [8]. Значення θ_p обчислено за допомогою алгоритму DropSnake [9], реалізованого в плагіні Drop Shape Analysis.

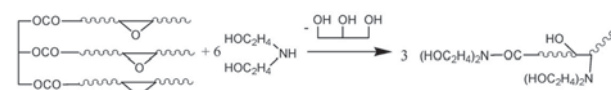
Результати дослідження та їх обговорення

Відомим методом гідроксилування епоксидованих рослинних олій є аміноліз гідро-

ксиалкіламінами за наявності каталізатора 2-етилгексоксиду титану (0,1 мас. %) [10]. При гідроксилуванні епоксидованих рослинних олій діетаноламіном відбувається як аміноліз гліцеридних фрагментів, так і гідроксилування оксиранових фрагментів [11].

Нами проведено амідування ЕСО діетаноламіном без використання каталізатора, активного щодо гліцеридних фрагментів олії, з метою отримання реакційноздатних поліолів і синтезу на їх основі ПУ і водних дисперсій за вмісту «зелених» поліолів й встановлення їх впливу на основні властивості отриманих матеріалів.

Умовна схема реакції взаємодії ЕСО з ДЕА з утворенням діетаноламідоамінів жирних кислот соєвої олії (ДЕААЖСО) може бути подана так:



Продукт реакції є поліолом, а за складом – сумішшю ДЕААЖСО– діетаноламідоамінінолеатом (за найбільшого вмісту у складі соєвої олії лінолевої кислоти).

Проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження отриманого за умов проведення реакції продукту гідроксилування ЕСО.

Зміни в ІЧ-спектрах можуть бути зумовлені двома процесами: амідуванням естерних

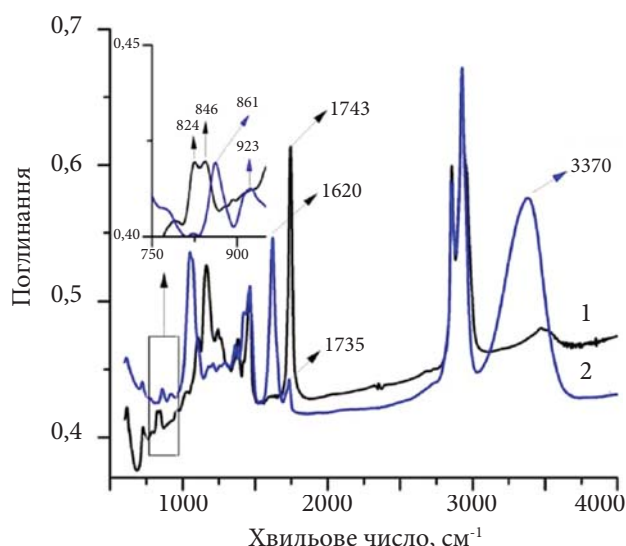


Рис. 1. ІЧ-спектри досліджуваних сполук: 1– ЕСО та 2 – ДЕААЖСО

фрагментів тригліцеридів олії з утворенням гідроксильованих третинних амідів, що містять первинні гідроксили, та гідроксильованням оксиранових фрагментів ЕСО з їх розкриттям активними атомами водню аміногрупи ДЕА з утворенням вторинних гідроксильованих груп і гідроксильованих фрагментів третинних амінів з первинними гідроксильованими групами.

Інтенсивна смуга характеристичних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ за 1743 см^{-1} підтверджує наявність естерних фрагментів у тригліцеридах ЕСО, характерний для яких діапазон частот $1750\text{--}1735 \text{ см}^{-1}$, тоді як наявна у спектрі ДЕААЖСО смуга малої інтенсивності за 1735 см^{-1} може вказувати на неповне амідкування ЕСО та на часткове збереження гліцерольного каркаса. Поява нової інтенсивної смуги за 1620 см^{-1} в ДЕААЖСО свідчить про утворення третинного амиду, для яких характеристична смуга валентних коливань в інтервалі частот $1670\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$. Зміщення цієї смуги в низькочастотну ділянку може свідчити про асоціювання третинного амиду, що відповідає літературним даним [12].

У спектрі ДЕААЖСО (рис. 1, крива 2) порівняно з вихідною ЕСО (рис. 1, крива 1) наявні зміни в частині оксиранового фрагмента, для якого характеристичний діапазон симетричних за $1260\text{--}1240 \text{ см}^{-1}$ та асиметричних за $950\text{--}860$ і $865\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ валентних коливань.

У ІЧ-спектрі отриманого продукту смуги малої інтенсивності за 1296 і 1211 см^{-1} можна віднести до валентних симетричних коливань епоксидних груп у різному алкільному оточенні. Дуплет асиметричних валентних коливань оксиранового кільця ЕСО (рис. 1, спектр 1) за 824 см^{-1} в ДЕААЖСО проявляється двома смугами за 923 та 861 см^{-1} . Зміщення смуги поглинання епоксидних груп в отриманому продукті у високочастотну ділянку може бути спричинене асоціацією епоксидних оксигенів з вторинними гідроксилами, утворення яких є наслідком амінування оксиранових фрагментів за неповної конверсії.

Широка сильна смуга в ІЧ-спектрі ДЕААЖСО в інтервалі $1100\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ з максимумом за 1061 см^{-1} , відсутня в ЕСО, може відповідати валентним коливанням $\nu(\text{C}\text{--}\text{O})$ зв'язку як первинних, так і вторинних ОН-груп в отриманому продукті. Для первинних

спиртів, утворених унаслідок амідкування, характеристичний діапазон $1075\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$, а для вторинних (наслідок амінування оксиранових груп) – $1125\text{--}1030 \text{ см}^{-1}$. В ЕСО смуги 1163 та 1106 см^{-1} підтверджують наявність алифатичних $\nu_{\text{C-O-C}}$ фрагментів, для яких характеристичний інтервал частот $1150\text{--}1060 \text{ см}^{-1}$. Вказаний інтервал у ДЕААЖСО перекривається валентним коливанням $\nu(\text{C}\text{--}\text{O})$ спиртів. Третинні аміни, утворені внаслідок гідроксилкіламінування епоксидних груп, не мають характеристичних смуг поглинання.

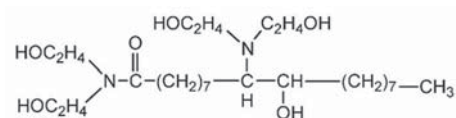
Широка інтенсивна смуга в ІЧ-спектрі отриманого продукту в інтервалі частот $3500\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ з максимумом за 3370 см^{-1} може відповідати внутрішньо- та міжмолекулярно-асоційованим $\nu(\text{O}\text{--}\text{H})$ групам отриманих поліолів.

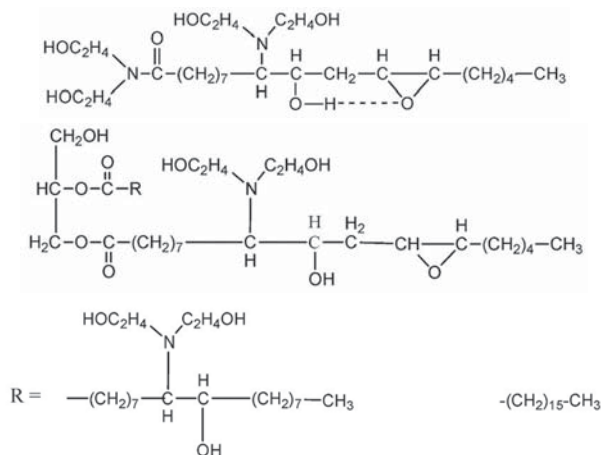
Отже за умов амідкування ЕСО діетаноламіном відбувається як часткове збереження гліцерольного каркаса з рівнем конверсії естерних фрагментів близько 88 %, виходячи з сумарної інтенсивності смуг естерних та амідних груп у ДЕААЖСО, так і неповна конверсія оксиранових фрагментів ЕСО, що підтверджено порівняльним ІЧ-спектроскопічним дослідженням. Отже продуктом реакції є діетаноламідоаміни жирних кислот соєвої олії – ДЕААЖСО.

У складі ДЕААЖСО можуть бути продукти як трансамідкування, так і неповного амідкування – моно- й дигліцериди з неповною конверсією оксиранових фрагментів. Виходячи з найвищого вмісту лінолевої кислоти у складі СО (51–57 мас. %) порівняно з олеїноюю (23–29 мас. %), стеариноюю (4,5–7,3 мас. %), ліноленовою (3–6 мас. %) і пальмітиноюю (2,5–6,0 мас. %) кислотами, переважним складником отриманого продукту є діетаноламідомінолінолеати.

Отже при гідроксильованні ЕСО ДЕА кінцевими фрагментами продукту реакції є реакційоздатні гідрофільні ОН-групи третинних діетаноламідів і третинних діетаноламінів, а також гідрофобні алифатичні фрагменти третинних амідів вищих жирних кислот СО.

Структури ймовірних переважних складників отриманого продукту можуть бути подані формулами:





У результаті взаємодії ГМДІ-вмісного похідного РО з соєвим поліолом, вміст якого становив 1,0; 2,5 та 5,0 мас. %, щодо діізоціанатного прекурсора отримано плівкотвірні ПУ, що містили 69–72 мас. % «зелених» поліолів.

Схема синтезу поліуретанів подана на рис. 2.

На рис. 3 подано ІЧ-спектри отриманих ПУ, які свідчать про наявність уретанових фрагментів і перерозподіл інтенсивності смуг поглинання відповідними зв'язками, що зумовлено вмістом складників і рівнем їх асоціації залежно від стеричних перешкод.

В ІЧ-спектрах отриманих ПУ наявні всі характеристичні смуги поглинання структурних груп. Для ПУ на основі ГМДІ це відповідні коливання: $\nu(\text{C}=\text{O})$ уретанових груп за 1741 см^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ уретанової групи за 1247 см^{-1} , $\nu(\text{NH})_{\text{асоц}}$ груп із максимумом за $3341\text{--}3327 \text{ см}^{-1}$, деформаційні коливання NH-груп за 1526 см^{-1} – вільних від водневих зв'язків. Поглинання за 1692 см^{-1} можуть характеризувати вільні та асоційовані водневими зв'язками валентні коливання Амід-I третинних амідів.

Про підвищену асоціацію полярних фрагментів у ПУ на основі ТДІ свідчить зміщення характеристичних валентних коливань у низькочастотний діапазон порівняно з ПУ на основі ГМДІ $20\text{--}30 \text{ см}^{-1}$: смугу поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ уретанових груп спостерігали за 1718 см^{-1} , валентні коливання C–O уретанової групи – за 1220 см^{-1} , максимум валентних коливань $\nu(\text{NH})_{\text{асоц}}$ – за 3310 см^{-1} , смуга вільних від водневих зв'язків $\delta(\text{NH})$ -груп наявна за 1532 см^{-1} .

Досліджено фізико-механічні характеристики, водопоглинання, стійкість до кислотного і лужного гідролізу ПУ (табл.1) залежно від вмісту подовжувача та природи діізоціанатної

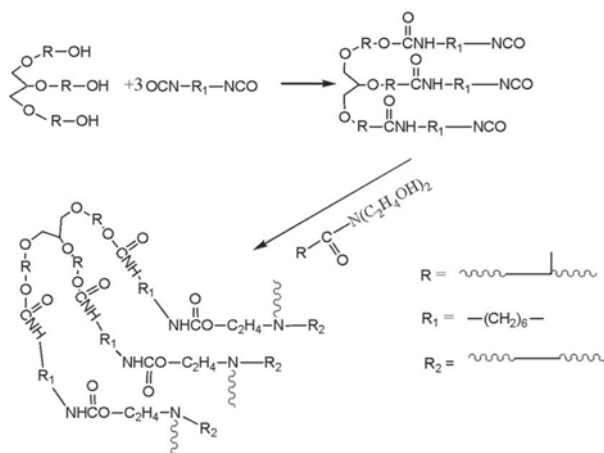


Рис. 2. Схема синтезу поліуретану форполімерним методом з ДЕААЖСО як подовжувачем

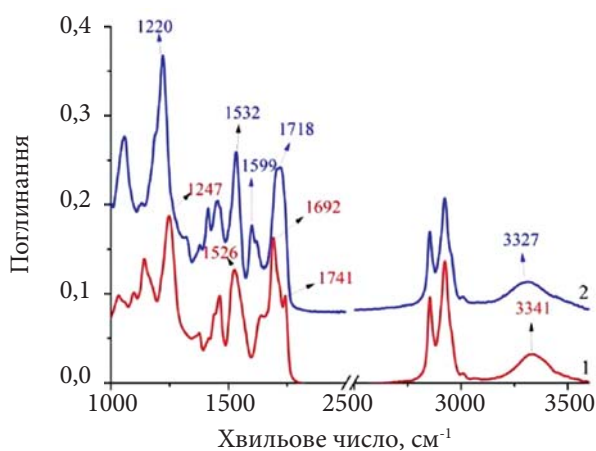


Рис. 3. ІЧ-спектри досліджуваних поліуретанів: 1 – ПУ(РО:ГМДІ):ДЕААЖСО; 2 – ПУ(РО:ТДІ):ДЕААЖСО

складової.

Отже за вмісту у складі ПУ 0,10 мас. % ДЕААЖСО міцність при розриві становить 8,3 МПа, а за вмісту 0,75 мас. % ДЕААЖСО значення цього показника знижується до 3,2 МПа при зменшенні відносного подовження від 98 до 47 %. Аналогічну залежність має й рівень водопоглинання створених поліуретанів, який підвищується зі збільшенням вмісту соєвого поліолу, що може бути наслідком зниження рівня міжмолекулярної взаємодії, зумовленої сумішшю поліольних складників різної структури в отриманому продукті реакції.

Рівень стійкості в кислотному і лужному середовищах ПУ на основі ГМДІ за вмісту ДЕААЖСО 0,1–0,5 мас. % становить 2,6–1,1 % при підвищеній стійкості в кислотному

Таблиця 1. Вміст і фізико-механічні властивості ПУ плівок

Склад і мольне співвідношення компонентів	Вміст відновлюваної сировини	σ , МПа	ϵ , %	W, % 24 год	Гідроліз КОН/НСІ
РО:ГМДІ : ДЕААЖСО [1:3]:0,10	68,8	8,3	98	0,4	2,6 / 2,5
РО:ГМДІ : ДЕААЖСО [1:3]:0,50	69,8	5,5	80	1,0	1,1 / 1,1
РО:ГМДІ : ДЕААЖСО [1:3]:0,75	71,6	3,2	47	2,6	1,3 / 0,6
РО:ТДІ : ДЕААЖСО [1:3]:0,55	69,5	19,9	25	0,6	0 / 0

середовищі за вмісту 0,75 мас. % ДЕААЖСО у складі ПУ.

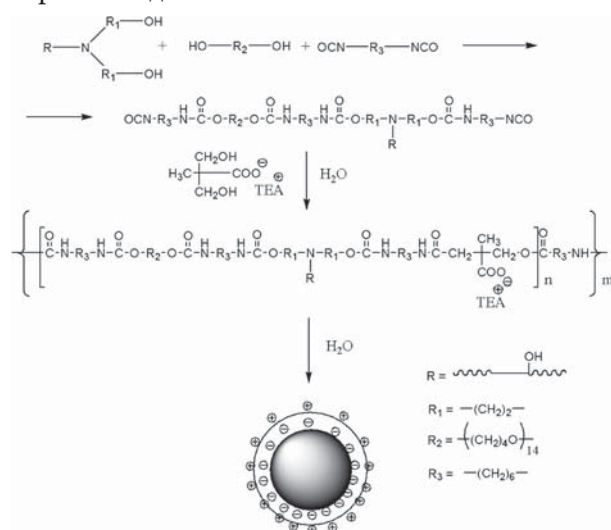
Порівняно з ПУ на основі ГМДІ аналог на основі ТДІ має в 3,5 раза підвищену міцність при розриві, яка за аналогічного вмісту соєвого поліолу становить 19,9 МПа, при зниженні відносного видовження в 3,2 раза, зменшенні водопоглинання на 50 % та при підвищеній гідролітичній стійкості в лужному й кислому середовищах без втрати маси протягом місяця.

Причиною цього є зниження міжмолекулярної взаємодії в ПУ на основі ГМДІ, зумовлене наявністю аліфатичного фрагмента в його структурі та зниженою реакційною здатністю ГМДІ в реакціях уретаноутворення, зокрема й щодо вторинних ОН-груп у складі ДЕААЖСО.

Водні поліуретанові дисперсії на основі ДЕААЖСО було синтезовано аналогічно ВДПУ на основі діетаноламиду жирних кислот конопляної олії [13], де як поліольну складову нами використано суміш ДЕААЖСО з поліокситетраметиленгліколем за масового співвідношення компонентів 1:99 і 5:95.

За умов синтезу ізоціанатного форполімеру ($T=70\text{ }^\circ\text{C}$) реакціоздатними в реакціях уретаноутворення є первинні гідроксильні групи ДЕААЖСО.

Схему синтезу водної поліуретанової дисперсії наведено нижче:



Досліджено структуру отриманих зразків пліткових матеріалів методом ІЧ-спектроскопії.

Для синтезованих ІПУ (рис. 4) спостерігали всі характеристичні смуги поліуретанів: валентні коливання $\nu(\text{C}=\text{O})$ уретанових груп в оточенні діольних складників (оліготетраетиленгліколю, ДЕААЖСО та ДМПК) за частот 1687–1702 cm^{-1} , асиметричні валентні коливання $\nu(\text{COO})$ уретанової групи 1236–1244 cm^{-1} і симетричні $\nu(\text{COC})$ за 1104 cm^{-1} , валентні коливання $\nu(\text{NH})_{\text{асоц}}$ груп із максимумом за 3359–3314 cm^{-1} , деформаційні $\delta(\text{NH})_{\text{вільн}}$ за 1537 cm^{-1} .

У спектрах синтезованих ІПУ наявні смуги за 1049 і 997 cm^{-1} , що свідчить про δОН первинних ОН-груп, які прописуються в діапазоні 1075–1000 cm^{-1} . Широки смуги за 1244 та 1236 cm^{-1} також можуть бути результатом валентних коливань $\nu\text{C-O}$ зв'язку С-ОН фрагмента, які прописуються в діапазоні частот 1320–1210 cm^{-1} .

Створені дисперсії, що містять у своєму складі 0,67– 3,3 мас. % гідроксилвмісних похідних соєвої олії, характеризуються агрегативною стійкістю понад 12 місяців. Розмір дисперсної фази ІПУ залежить від вмісту

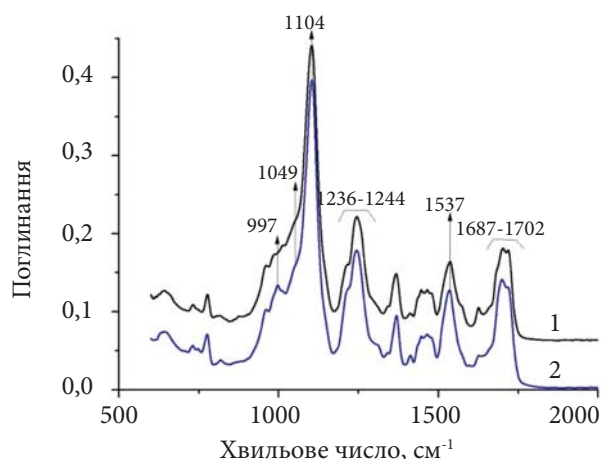


Рис. 4. ІЧ-спектри пліткових ІПУ за вмісту 1,0 і 5,0 мас. % ДЕААЖСО (1, 2 відповідно)

Таблиця 2. Склад і фізико-механічні властивості ППУ дисперсій та плівок

Співвідношення ПОТМГ:ДЕААЖСО, мас. %	Вміст природних сполук мас. %	Статичний контактний кут змочування водою, θ_{H_2O}	Властивості				
			$r_{сер}$, нм	σ , МПа	ϵ , %	W, % 24 год,	Гідроліз КОН/НСІ, втрата маси, %
99:1	0,67	67	74	13,1	1730	10,9	2,60 : 2,90
95:5	3,30	64	212	9,3	1288	6,4	0,00 : 2,20
ППУ-матриця	–	39	71	7,3	1470	2,6	0,10 : 0,22

ДЕААЖСО і зростає від 74 до 212 нм при збільшенні його вмісту

Колоїдно-хімічні властивості дисперсій і фізико-механічні властивості плівкових матеріалів ППУ наведено в табл. 2.

Міцність при розриві плівок ППУ за вмісту 1 мас. % ДЕААЖСО, яка становить 13,1 МПа, зростає в 1,8 раза щодо ППУ-матриці, що може бути зумовлено просторовою структурою ПУ внаслідок збереження гліцерольного каркасу ДЕААЖСО. Збільшення вмісту ДЕААЖСО до 5 мас. % підвищує показник міцності при розриві в 1,3 раза щодо ППУ-матриці, але залишається меншим щодо ППУ за вмісту 1 мас. % ДЕААЖСО (табл. 2). Схожу картину спостерігали і для показника відносного подовження. При збільшенні вмісту СП від 1 до 5 мас. % водопоглинання зменшується, але вище порівняно з матрицею у 2,4 раза і становить 6,4 %, що може бути наслідком впливу порушення рівня міжмолекулярної взаємодії в ДЕААЖСО-вмісних ППУ, зумовленої складом СП. За вмісту 5 мас. % ДЕААЖСО немає втрати маси в лужному середовищі, що можна розглядати як фактор підвищення стійкості ППУ вказаного складу, тоді як стійкість у кислотному середовищі на порядок менша порівняно з матрицею.

Статичний контактний кут змочування (θ) є важливим показником гідрофобно-гідрофільних властивостей поверхні полімерних плівок, тому ми вивчали його для плівок ДЕААЖСО-вмісних ППУ. Відомо, що для гідрофільної поверхні контактний кут змочування менший 90° , а для гідрофобної поверхні – більший.

За результатами дослідження (табл. 2) контактний кут змочування плівок ППУ-матриці становить 39° . При введенні ДЕААЖСО в матрицю показники контактних кутів змочування зростають порівняно з матрицею в 1,3–1,7 раза і становлять 67 – 64° . Таким чином наявність ДЕААЖСО у структурі ППУ є фактором регулювання рівня гідрофобності поверхні плівок

створених матеріалів, що може бути зумовлено структурою соєвого поліолу як просторового сегмента.

Висновки

Створено нові поліуретани, що містять понад 70 мас. % поліолів рослинного походження, зокрема соєві поліоли, отримані шляхом гідроксифункціоналізації епоксидованої соєвої олії, та нові плівкотвірні агрегативно стійкі іономерні водні дисперсії, які містять соєві поліоли у складі олігомерного діолу.

Досліджено вплив вмісту соєвого поліолу та природи діізоціанатної складової на структуру і властивості ПУ. При подовженні ТДІ-рициновомісного прекурсора соєвим поліолом створено ПУ з підвищеним рівнем фізико-механічних властивостей, зниженим водопоглинанням і підвищеною стійкістю до лужних і кислотних середовищ. Міцність при розриві перевищує міцність ПУ на основі ГМДІ в 3,5 раза при зменшенні еластичності в 3,2 раза та на 50 % менше водопоглинання без втрати маси в агресивних середовищах.

Створено плівкотвірні агрегативно стійкі ППУ водні дисперсії, що містять 1,0 або 5,0 мас. % соєвого поліолу у складі олігомерного діолу. Розмір дисперсної фази зростає з 74 до 212 нм зі збільшенням вмісту соєвого поліолу. Міцність при розриві плівкового матеріалу за вмісту 1,0 мас. % соєвого поліолу зростає майже удвічі порівняно з матрицею і становить 13,1 МПа. Збільшення вмісту соєвого поліолу до 5,0 мас. % супроводжується зменшенням водопоглинання, яке порівняно з матрицею більше у 2,4 раза і становить 6,4 %, що є наслідком порушення міжмолекулярної взаємодії; стійкість у лужному середовищі при цьому зростає, а в кислотному – знижується.

Наявність соєвого поліолу у складі ППУ сприяє підвищенню показників контактних

кутів змочування плівкових матеріалів порівняно з матрицею в 1,3–1,7 рази і становить 52–67°, що є фактором регулювання рівня гідрофобності поверхні плівок створених ІПУ.

REFERENCES

1. *Kaikade D.S., Sabnis A.S.* Recent Advances in Polyurethane Coatings and Adhesives Derived from Vegetable Oil-Based Polyols. *J Polym Environ*, 2023, **31**: 4583–4605. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02920-z>.
2. Epoxidized Soybean Oil Market Share, Size, Trends, Industry Analysis Report, By Raw Material (Soybean Oil, Hydrogen Peroxide, Others); By Application; By End- Use Industry; By Region; Segment Forecast, 2024–2032 <https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/epoxidized-soybean-oil-market>.
3. *Stradolini P., Gryczak M., Petzhold C. L.* Polyols from castor oil (*Ricinus communis*) and epoxidized soybean oil (*Glycine max*) for application as a lubricant base. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2024, **101**, no. 3: 321–334. <https://doi.org/10.1002/aocs.12749>.
4. *Moser B. R., Cermak S. C., Doll K. M., Kenar J. A., Sharma B. K.* A review of fatty epoxide ring opening reactions: Chemistry, recent advances, and applications. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2022, **99**, 10: 801–842. <https://doi.org/10.1002/aocs.12623>.
5. *deLuna M. S.* Recent Trends in Waterborne and Bio-Based Polyurethane Coatings for Corrosion Protection. *Adv. Mater. Interfaces*. 2022, **9**: 2101775. <https://doi.org/10.1002/admi.202101775>.
6. *Harsh P., Prakash M.* Fundamental insight into anionic aqueous polyurethane dispersions. *Adv. Indust. Eng. Polym. Research*, 2020, **3**, 3:102–110. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.003>.
<https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.003>.
7. *Yin L., Zhang B., Tian M., Ning N., Wang W.* Synthesis and applications of bio-based waterborne polyurethane, a review. *Prog. Org. Coat.* 2024, **186**: 108095. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108095>.
8. *Schneider C. A.* NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods*. 2012, **9**, no. 7: 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
9. *Stalder A. F., Kulik G., Sage D.* A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*. 2006, **286**, no. 1–3: 92–103. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.03.008>.
10. Pat. 8097739 USA, B2 C07C 231/00. Process for the manufacture of natural oil hydroxylates. N Luo, T Newbold. Publ.17.01.2012.
11. *Musik M., Bartkowiak M., Milchert E.* Advanced Methods for Hydroxylation of Vegetable Oils, Unsaturated Fatty Acids and Their Alkyl Esters. *Coatings*. 2022, **12**, 1:13. <https://doi.org/10.3390/coatings12010013>.
12. *Paraskar P.M., Kulkarni R.D.* Synthesis of isostearic Acid/Dimer fatty acid-based polyesteramide polyol for the development of green polyurethane coatings. *J. Polym. Environ.* 2020, **29**: 54–70. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01849-x>.
13. *Robota L., Akhramovych O., Brykova O., Honchar O., Saveliev Y.* Polyurethanes based on modified hemp oil. *Polimernyi Zhurnal*, 2024, **46**, 2: 119–126. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.02.119>.

Received 08.11.2024