



УДК 678.664:678.049.4

В. В. Бойко, Л. В. Кобріна, С. В. Рябов, В. І. Бортницький,
В. О. Віленський, член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

Особливості хімічної будови уретанвмісних полімерів, отриманих із використанням ріпакового поліолу

Досліджено особливості хімічної будови уретанвмісних полімерів, синтезованих із використанням гідроксильованої ріпакової олії (поліолу). Показано, що отримані високомолекулярні сполуки є сегментованими поліуретанами, термодеструкція яких відбувається у дві стадії: на першій розкладаються жорсткі блоки, утворені діізоціанатами, а на другій – поліолльні фрагменти. Аналіз термограм дає змогу встановити температуру руйнування полімеру і, відповідно, визначити температурну область його експлуатації.

Останнім часом у полімерній хімії для синтезу реакційноздатних мономерів як вихідну сировину використовують рослинні олії [1, 2], що забезпечує отримання нетоксичних матеріалів, здатних до біодеструкції, та сприяє розв'язанню однієї з глобальних проблем сьогодення – зменшенню забруднення навколишнього середовища полімерними відходами.

Раніше в науковій публікації [3] був описаний синтез реакційноздатних поліолів ріпакової олії та показана можливість отримання уретанвмісних продуктів на їх основі.

Мета даної роботи – дослідження особливостей хімічної будови уретанвмісних полімерів, синтезованих з використанням гідроксильованої ріпакової олії (поліолу).

Експериментальна частина. За об'єкти дослідження брали зразки уретанвмісних полімерів, які синтезували з ізоціанатного форполімеру (ІФП) на основі олігооксипропіленгліколю (ММ 1052) й 2,4-толуїлендіізоціанату (2,4-ТДІ) у співвідношенні 1 : 2 та поліолу гідроксильованої ріпакової олії (ПРО) (рис. 1) як подовжувача полімерного ланцюга з додаванням 2,4-ТДІ (табл. 1). ІФП синтезували за стандартною методикою [4]. Паралельно

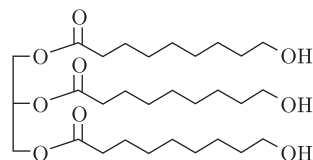


Рис. 1. Схема гідроксильованої ріпакової олії (поліолу)

© В. В. Бойко, Л. В. Кобріна, С. В. Рябов, В. І. Бортницький, В. О. Віленський, Ю. Ю. Керча, 2014

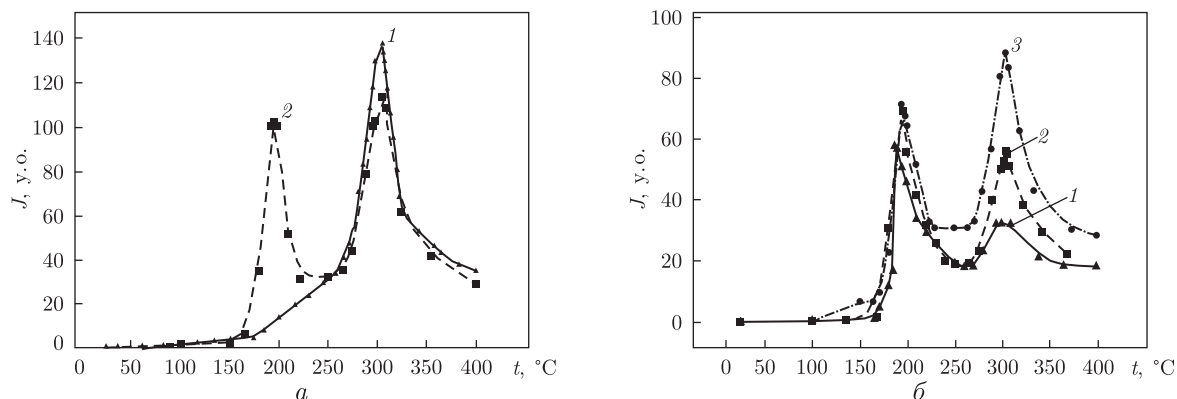


Рис. 2. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції. а – Зразки: ПРО (крива 1), ПРО-ТДІ (крива 2); б – зразки: 1 (крива 1), 2 (крива 2), 4 (крива 3)

досліджували полімер ПРО-ТДІ, отриманий реакцією поліпрієднання між ПРО й 2,4-ТДІ у мольному співвідношенні 76,3 : 23,7%.

Особливості хімічної будови та складу синтезованих уретанвмісних полімерів визначали методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) на мас-спектрометрі МХ-1321 відповідно методики, описаної в роботі [5]. Паралельно досліджували зразок ПРО. Мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів [6, 7].

Результати та їх обговорення. Термограму загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції ПРО демонструє крива 1 на рис. 2, а, яка має один максимум при 300 °С. У мас-спектрі ПРО реєструється (при $t = 300$ °С) 71 леткий компонент із загальним іонним струмом (J) 129 у.о. (табл. 2).

Виходячи з хімічної будови (див. рис. 1) та мас-спектра зразка ПРО, можна визначити *десять іонних фрагментів* із найбільшою інтенсивністю виділення при піролізі при 300 °С (табл. 3).

Так, першим за інтенсивністю є леткий продукт з $m/z = 18$ (вода), далі іонний фрагмент з $m/z = 43$ (CH_2CHO – кінцеві групи молекул ПРО), вуглеводні леткі з $m/z = 55$ (C_4H_7), $m/z = 41$ (C_3H_5), $m/z = 67$ (C_5H_7 , можливо $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), $m/z = 57$ (C_4H_9), $m/z = 29$ (C_2H_5 й CHO), $m/z = 69$ ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$), $m/z = 81$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$) та $m/z = 44$ (CO_2). У мас-спектрі реєструється також леткий фрагмент з $m/z = 155$ ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2$).

Термограма зразка ПРО-ТДІ (див. криву 2 на рис. 2, а), отриманого шляхом тверднення поліолу 2,4-ТДІ, відрізняється наявністю двох максимумів термодеструкції в інтервалі температур, °С: 160–225 та 275–350. Така крива відповідає термограмам сегментованих поліуретанів (СПУ) [8, 9] і свідчить про наявність у структурі полімеру ПРО-ТДІ двох блоків:

Таблиця 1. Кількісний вміст реагуючих компонентів при синтезі уретанвмісних полімерів з використанням ріпакового поліолу

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

жорсткого, побудованого з ланцюгів 2,4-ТДІ, та гнучкого поліольного [10]. Звертає на себе увагу повільний перехід від першого максимуму до другого, що може підтверджувати двофазну модель морфології сегментованих поліуретанів. Згідно з цією моделлю, область, яка складається з дізоціанатних блоків, і область, що містить олігоетерні блоки, напівнеперервні та взаємно перекриваються [10].

На першій стадії термодеструкції зразка ПРО-ТДІ при 200 °С у мас-спектрі реєструються 50 іонних фрагментів із загальним іонним струмом виділення летких продуктів $J = 100$ у.о. (див. табл. 2). На цій стадії за аналогією з іншими СПУ [8, 9] розкладаються жорсткі дізоціанатні блоки, про що свідчать дані табл. 4. Найінтенсивніше виділяється продукт з $m/z = 44$ (CO_2), а також газоподібні компоненти, що утворені, вочевидь, при деструкції дізоціанатних фрагментів синтезованих сполук, а саме: леткі фрагменти з $m/z = 148$ ($\text{OCN-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-NH}_2$), $m/z = 147$ ($\text{OCN-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-NH}$), $m/z = 122$ ($\text{OCN-C}_6\text{H}_8$), $m/z = 121$ ($\text{OCN-C}_6\text{H}_7$), $m/z = 28$ (CO), $m/z = 18$ (H_2O), $m/z = 106$ ($\text{ON-C}_6\text{H}_4$), $m/z = 119$ ($\text{OCN-C}_6\text{H}_5$), $m/z = 149$ ($\text{OCN-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-NH}_2$). Крім того, в мас-спектрі

Таблиця 2. Температура розкладання, загальний іонний струм та кількість іонних фрагментів при піролізі уретанвмісних полімерів

Об'єкт дослідження	$t, ^\circ\text{C}$		$J, \text{ у. о.}$		$n, \text{ о.}$	
	стадія		стадія		стадія	
	1	2	1	2	1	2
ПРО	300	—	129	—	71	—
ПРО-ТДІ	200	310	100	108	50	59
Зразки:						
1	190	300	56	31	43	35
2	198	300	66	49	47	42
3	190	300	79	42	53	39
4	195	300	71	80	38	48
5	200	310	76	71	47	43

Таблиця 3. Інтенсивність виділення іонних фрагментів при розкладанні ПРО, ПРО-ТДІ та зразків при 300–310 °С

Об'єкт дослідження	$m/z/I \cdot 10^4, \text{ у. о.}$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПРО	18	43	55	41	67	57	29	69	81	44
	1,57	1,10	0,92	0,81	0,80	0,66	0,51	0,50	0,50	0,46
ПРО-ТДІ	18	43	55	41	44	57	67	69	81	29
	1,13	0,87	0,76	0,65	0,61	0,49	0,41	0,39	0,37	0,34
Зразки:										
1	18	43	44	41	55	57	29	59	17	69
	0,86	0,44	0,42	0,32	0,22	0,22	0,20	0,17	0,14	0,12
2	18	44	43	41	57	59	29	17	69	27
	1,17	0,73	0,63	0,52	0,35	0,35	0,31	0,21	0,19	0,19
3	18	43	44	41	57	55	29	59	69	17
	0,92	0,54	0,50	0,39	0,32	0,26	0,25	0,21	0,17	0,15
4	18	43	44	41	55	57	29	69	71	27
	1,06	0,69	0,55	0,49	0,49	0,40	0,30	0,23	0,21	0,20
5	18	43	44	41	55	57	69	29	17	71
	0,97	0,61	0,49	0,46	0,42	0,35	0,23	0,20	0,20	0,19

Примітка. Тут i в табл. 4: над рискою — молекулярна маса іонного фрагмента (масове число); під рискою — умовна інтенсивність іонного фрагмента (в мас-спектрі).

Таблиця 4. Інтенсивність виділення іонних фрагментів при розкладанні ПРО-ТДІ та зразків при 190–200 °С

Об'єкт дослідження	$m/z/I \cdot 10^4$, у. о.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПРО-ТДІ	<u>44</u> 3,10	<u>148</u> 2,57	<u>147</u> 1,60	<u>122</u> 0,65	<u>121</u> 0,63	<u>28</u> 0,37	<u>18</u> 0,35	<u>106</u> 0,34	<u>119</u> 0,24	<u>149</u> 0,24
Зразки										
1	<u>148</u> 1,80	<u>44</u> 1,38	<u>147</u> 1,80	<u>174</u> 0,67	<u>18</u> 0,39	<u>106</u> 0,21	<u>28</u> 0,18	<u>145</u> 0,18	<u>149</u> 0,15	<u>173</u> 0,15
2	<u>148</u> 2,13	<u>44</u> 1,67	<u>147</u> 1,32	<u>174</u> 0,74	<u>18</u> 0,46	<u>106</u> 0,27	<u>28</u> 0,21	<u>149</u> 0,20	<u>145</u> 0,19	<u>119</u> 0,19
3	<u>44</u> 3,11	<u>148</u> 2,78	<u>147</u> 1,74	<u>174</u> 0,74	<u>121</u> 0,42	<u>122</u> 0,40	<u>18</u> 0,39	<u>106</u> 0,37	<u>28</u> 0,36	<u>149</u> 0,26
4	<u>44</u> 2,00	<u>148</u> 1,67	<u>147</u> 1,09	<u>122</u> 0,41	<u>121</u> 0,39	<u>18</u> 0,32	<u>106</u> 0,22	<u>28</u> 0,22	<u>174</u> 0,20	<u>149</u> 0,15
5	<u>44</u> 2,89	<u>148</u> 1,95	<u>147</u> 1,26	<u>18</u> 0,45	<u>122</u> 0,34	<u>121</u> 0,33	<u>174</u> 0,31	<u>28</u> 0,29	<u>106</u> 0,26	<u>119</u> 0,18
									ТДІ	
									ТДІ	

в незначній кількості реєструється 2,4-ТДІ ($m/z = 174$) та леткий фрагмент із $m/z = 173$ (2,4-ТДІ-Н⁺).

На другій стадії термодеструкції полімеру ПРО-ТДІ руйнується поліольна частина, про що свідчить ідентичність його мас-спектра при 310 °С з мас-спектром ПРО при 300 °С (див. табл. 3). При цьому спостерігається зменшення питомої інтенсивності летких компонентів у мас-спектрі полімеру ПРО-ТДІ порівняно з мас-спектром вихідного зразка ПРО в середньому на 73%, що є дуже близьким до масової частки поліолу в ПРО-ТДІ (76,3%).

Термограми загального іонного струму летких компонентів, що утворюються при розкладанні зразків 1, 2, 4, демонструє рис. 2, б. Аналогічні термограми були отримані і для інших досліджуваних зразків полімерів. Як видно з рисунка, полімери є сегментованими поліуретанами, термодеструкція яких відбувається в дві стадії. Слід відзначити, що показники загального іонного струму та кількості іонних фрагментів, утворених при температурі максимального виділення летких продуктів на обох стадіях, для всіх зазначених зразків нижчі, ніж для полімеру ПРО-ТДІ (див. табл. 2), що, вочевидь, пов'язано з міцнішими внутрішньо- і міжмолекулярними водневими зв'язками в зразках 1–5. Чітко простежується залежність показників загального іонного струму від співвідношення діізоціанатної та поліольної складових у досліджуваних полімерах. Наприклад, для зразка 1, в якому масова частка ПРО становить лише 32,8%, показник струму при 300 °С у 3,5 раза менший порівняно з полімером ПРО-ТДІ (див. табл. 2). Склад іонних фрагментів, які реєструються у мас-спектрах зразків 1–5, загалом мало відрізняється від складу іонних фрагментів зразка ПРО й полімеру ПРО-ТДІ (див. табл. 3, 4). Проте на першій стадії (при 190–200 °С) термодеструкції всіх зразків з форполімером, крім ПРО-ТДІ, зі значною інтенсивністю виділяються леткі фрагменти з $m/z = 174$ (2,4-ТДІ) і $m/z = 173$ (2,4-ТДІ-Н⁺). Цей результат є цілком очікуваним, оскільки вміст 2,4-ТДІ у цих полімерах вищий, ніж у зразку ПРО-ТДІ, та свідчить про точність методу ПМС.

1. Шевченко В. В., Баранцова А. В., Грищенко В. К., Бусько Н. А. Синтез реакційноздатних олігомерів з функціональними групами та полімерів на основі рослинних олій // Полім. журн. – 2011. – 33, № 2. – С. 159–164.

2. Raquez J.-M., Deléglise M., Lacrampe M.-F., Krawczaka P. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review // *Progr. Polym. Sci.* – 2010. – **35**. – P. 487–509.
3. Віленський В. О., Керча Ю. Ю., Дмитрієва Т. В. та ін. Дослідження реакційноздатних напівпродуктів поліепоксидів і поліуретанів на основі ріпакової олії // *Полімер. журн.* – 2011. – **33**, № 2. – С. 165–170.
4. Ярошенко В. В., Греков А. П., Хелемская Г. В. Поверхностные явления в полимерах. – Київ: Наук. думка, 1976. – 150 с.
5. Рябов С. В., Бойко В. В., Бортницький В. І. та ін. Мас-спектрометричне дослідження одержаних у водному середовищі комплексів включення силілуваного похідного β -циклодекстрину з органічними сполуками // *Укр. хім. журн.* – 2009. – **75**, № 11. – С. 58–62.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1976. – 541 с.
7. Каталог сокращенных масс-спектров. – Новосибирск: Наука, 1981. – 187 с.
8. Рябов С. В., Бойко В. В., Кобрин Л. В. и др. Исследование и свойства полиуретановых композитов, наполненных полисахаридами // *Высокомолек. соединения. Сер. А.* – 2006. – **48**, № 8. – С. 1448–1461.
9. Бойко В. В., Рябов С. В., Кобрин Л. В. и др. Процессы биодegradации сегментированных полиуретанов // *Укр. хім. журн.* – 2007. – **73**, № 7. – С. 51–60.
10. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. – Киев: Наук. думка. – 1979. – 224 с.

*Институт хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 19.06.2014

**В. В. Бойко, Л. В. Кобрин, С. В. Рябов, В. І. Бортницький,
В. А. Віленський, член-корреспондент НАН України Ю. Ю. Керча**

Особенности химического строения уретансодержащих полимеров, полученных с использованием рапсового полиола

Исследованы особенности химического строения уретансодержащих полимеров, синтезированных с использованием гидроксильированного рапсового масла (полиола). Показано, что полученные высокомолекулярные соединения являются сегментированными полиуретанами, термодеструкция которых происходит в две стадии: на первой разлагаются жесткие блоки, образованные диизоцианатами, а на второй – полиольные фрагменты. Анализ термограмм позволяет установить температуру разрушения полимера и, соответственно, определить температурную область его эксплуатации.

**V. V. Boiko, L. V. Kobrina, S. V. Riabov, V. I. Bortnitsky, V. O. Vilensky,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine Yu. Yu. Kercha**

Features of the chemical structure of urethane-containing polymers prepared on the base of rapeseed polyol

Features of the chemical structure of urethane-containing polymers synthesized on the base of hydroxylated rapeseed oil (polyol) are examined. Analysis of the results shows that the macromolecular compounds obtained are segmented polyurethanes, whose thermal degradation occurs in two stages: hard blocks are destroyed at the first stage, while the polyol part (soft blocks) decomposes at the second stage, allowing one to identify the temperature area of the polymer destruction and, thus, its temperature region of operation.