doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.11.076>

УДК 678.664:547.456.61

**Т.В. Травінська, О.М. Брикова, Ю.В. Савельєв,
Є.В. Лебедєв**, академік НАН України

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

E-mail: travinskaya-tamara@rambler.ru

Аніоноактивні поліуретани з підвищеним вмістом відновлюваної сировини

Аніоноактивні поліуретани, здатні до деградації за умов довкілля, було синтезовано на основі модифікованих реакційноздатних олігомерів, отриманих реакцією гліцеролізу пальмової та соєвої олій без використання шкідливих реагентів, а також натуральної рицинової олії та екзополісахариду ксантану. Масова частка вмісту натуральних компонентів у синтезованих поліуретанах становить 70 %. Досліджено взаємозв'язок компонентного складу ксантанвмісних поліуретанів на основі різних рослинних олій та колоїдно-хімічних властивостей дисперсій, фізико-механічних, термічних властивостей плівок і їх здатності до деградації.

Ключові слова: аніоноактивні поліуретани, ксантан, рослинні олії, деградація.

Різні класи поліуретанових еластомерів: лінійні, термопластичні, пористі, а також ливарні та ін., знайшли застосування в багатьох галузях економіки як покриття, клеї, волокна, конструкційні елементи, медичні пристрої тощо [1].

Поліуретани (ПУ) характеризуються широким спектром фізико-механічних властивостей та високою хімічною стійкістю. Особливий інтерес викликають іономерні термопластичні ПУ на водній основі, які завдяки їх екологічній безпеці, високим колоїдно-хімічним, фізико-механічним і технологічним властивостям, зокрема гідрофільному характеру, є потенційно деградуючими і такими, що дає змогу доводити їх властивості до конкретних вимог користувачів.

Ключем до різноманітності ПУ є природа та молекулярні характеристики реагентів, а саме поліолу й ізоціанату. Поліолі, які застосовують у виробництві ПУ в даний час, як правило, мають нафтохімічне походження. У зв'язку з виснаженням запасів нафтосировини та підвищенням її вартості останім часом набуває сили тенденція до використання більш стабільної, екологічно безпечної сировини, що означає відмінну можливість для застосування як поліолів або виготовлення останніх з поновлюваної сировини, такої як рослинні олії, які поступово завойовують ринок ПУ [2–5]. Для створення ПУ найширше використовується рицинова олія (РО), оскільки вона має у своєму складі гідроксильні групи [6]. Протягом

останніх років розроблено способи хімічної модифікації рослинних олій. Це відкрило шлях для отримання функціональних гідроксилвмісних похідних рослинних олій, які використовують як поліоли в синтезі ПУ [7–9].

Найдешевша і найпоширеніша серед рослинних олій у світі, у тому числі в Україні, це пальмова олія (ПО), яка рекламується не лише як харчовий продукт, а й як відновлювана сировина для промислового виробництва поліолів і ПУ [10]. ПО складається з ~ 95 % тригліцеридів та інших компонентів, таких як дигліцериди, і характеризується збалансованою насиченістю (~50/50 % насичених/ненасичених вуглеводнів). Однак через відносно високий рівень насичення ПО важче піддається хімічній модифікації порівняно з сильно ненасиченими оліями, наприклад соєвою олією (СО) [11].

Часто в процесі модифікування рослинних олій утворюються побічні продукти реакції, що вимагає додаткових енергетичних затрат на їх видалення та очищення готового продукту [12]. Логічнішим є метод отримання гідроксилвмісних реакційноздатних олігомерів на основі рослинних пальмової та соєвої олій реакцією гліцеролізу. Це дає змогу уникнути використання шкідливих реагентів і передбачає безвідходне отримання гідроксилвмісних реакційноздатних олігомерів.

Вміст природного компонента та гідрофільність полімеру, як було показано раніше [13], значно впливають на його здатність до деградації за умов довкілля.

Метою дослідження було створення аніоноактивних поліуретанів (АПУ) з підвищеним вмістом складової природного походження, що одночасно містять у складі макроланцюга збільшену кількість рослинної олії (функціоналізованих пальмової та соєвої і немодифікованої рицинової), а також ксантану (Кс), позаклітинного полісахариду бактерії *Xanthomonas campestris*. Введення таких складових замість їх “нафтохімічних аналогів” за нормальних умов використання поліуретанових матеріалів може спричинити як деяке зниження їхніх експлуатаційних властивостей, так і їх підвищення, але в обох випадках сприятиме процесу деградації ПУ-матеріалів за умов довкілля після закінчення терміну їх використання. Все це гарантує отримання екологічно безпечних і економічно доцільних плівкотвірних АПУ, що здатні до деградації, у тому числі методом компостування.

Водну дисперсію іономерного ПУ з вмістом 45 % (мас.) рицинової олії (АПУ/РО₄₅) отримували аналогічно [13].

Ксантанвмісний іономерний поліуретан АПУ/РО₄₅/Кс₂₅ було синтезовано на базі АПУ/РО₄₅ шляхом введення Кс у вигляді сухого порошку (“Sigma”, (C₃₅H₄₉O₂₉)_n, ММ 2000000–50000000) у кількості 25 % сухого залишку на стадії подовження ланцюга [14].

Гідроксилвмісні реакційноздатні олії (ГРО) отримували реакцією гліцеролізу пальмової та соєвої олій за надлишку гліцерину в середовищі сухого аргону ($T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 45\text{ хв}$, каталізатор — СаО). Продукти реакції розчиняли в діетиловому ефірі, промивали розчином НСІ і дистильованою водою. Розчини гідроксилвмісних рослинних олій (в подальшому ПО та СО) сушили над безводним Na₂SO₄ до повного видалення розчинника [15]. Було отримано АПУ на основі ПО та СО з вмістом 45 % (мас.) олії (АПУ/ПО₄₅, АПУ/СО₄₅) і АПУ на основі цих ГРО та Кс (АПУ/ПО₄₅/Кс₂₅, АПУ/СО₄₅/Кс₂₅). Сумарний вміст природних компонентів становить 70 %.

Як об’єкт порівняння синтезовано АПУ-матрицю, що не містить натуральних компонентів. Властивості отриманих дисперсій та плівок наведено в табл. 1.

У зразках АПУ, синтезованих на основі РО і модифікованих ПО та СО як компонентів олігомерної складової, виявлено збільшення розмірів частинок ($r_{\text{сер}}$) дисперсій порівняно з АПУ-матрицею. Середній розмір частинок в АПУ/РО₄₅ становить 587 нм, в АПУ/ПО₄₅ — 127 нм, в АПУ/СО₄₅ — 228 нм. Це пояснюється відмінністю стеричних розмірів молекул олій, які розташовуються в послідовності: РО > ПО > СО, що певною мірою впливає на розмір частинок дисперсій.

Зазначимо, що таке збільшення розміру частинок не впливає на стійкість дисперсій і, отже, на формування плівок. Вочевидь, гідрофобні вуглеводневі ланцюжки рослинних олій зумовлюють пухку структуру міцел, збільшуючи їх розмір, у результаті чого макромолекули АПУ, розвертаючись, спричиняють підвищення ступеня дисоціації своїх іоногенних груп, що перешкоджає агрегації частинок. Введення Кс у макромолекулярний ланцюг приводить до подальшого збільшення розміру частинок за рахунок великих стеричних розмірів молекул Кс. рН дисперсій на основі модифікованих і немодифікованої рослинних олій зсувається в лужний діапазон внаслідок участі залишків кислотних груп олій у реакціях солеутворення з ТЕА. Після введення Кс рН дисперсій дещо знижується за рахунок наявності в Кс значної кількості кислих піровиноградних циклів.

Міцність (σ) та еластичність (ϵ) плівок на основі підвищеного вмісту рослинних олій погіршується порівняно з АПУ-матрицею (див. табл. 1) внаслідок порушення системи водневого асоціювання, пов'язаного з утворенням просторової полі(естер)уретанової структури, що підтверджується даними ІЧ спектроскопії [13], а саме: смуга поглинання асоційованих карбонілів перевищує таку в неасоційованих і на смугі $\nu(\text{C—O—C})$ з'являється низькочастотне плече, що свідчить про водневе асоціювання гнучкосегментної складової АПУ з вільними ОН-групами олій.

З введенням Кс в олієвмісні АПУ значно підвищуються міцнісні показники плівок незалежно від природи рослинної олії. У випадку АПУ/РО₄₅/Кс₂₅ міцність плівки підвищується в 3,7 раза, а порівняно з АПУ-матрицею — в 3,2 раза. Для АПУ/ПО₄₅/Кс₂₅ ці показники вищі в 3,1 і 1,7 раза відповідно, а для АПУ/СО₄₅/Кс₂₅ — в 2,8 і 2 рази. Причина цього полягає в підсиленні міжмолекулярних взаємодій: в ІЧ спектрах спостерігається перерозподіл інтенсивності смуг зв'язків асоційованих і неасоційованих С=О-груп за рахунок

Таблиця 1. Властивості водних дисперсій і плівок

Вміст природних сполук в АПУ				Властивості дисперсій		Властивості плівок				
ПО, %	РО, %	СО, %	Кс, %	$r_{\text{сер}}$, нм	рН	σ , МПа	ϵ , %	W, %	Гідроліз КОН/НCl, %	Втрата маси в ґрунті, %
—	—	—	—	71	7,84	7,3	1470	2,6	0,10/0,22	3,0
—	45	—	—	315	8,74	6,2	836	4,9	10,7/1,3	5,1
—	45	—	25	594	7,98	23,1	—	323	*/6,8	93,2
45	—	—	—	127	8,12	4,1	493	198	16,4/2,8	10,3
45	—	—	25	534	7,42	12,7	61	291	**/7,2	78,2
—	—	45	—	228	8,23	5,2	270	168	14,1/1,9	9,4
—	—	45	25	568	8,13	14,3	60	292	**/6,3	82,3

* Зразки плівок зруйнувалися частково. ** Повне руйнування плівок.

їх асоціювання водневим зв'язком з ОН-групами Кс. Втрата еластичності Кс-вмісними плівковими матеріалами зумовлена зниженням питомої ваги гнучкосегментної частини в їх складі та стеричними перешкодами жорстких об'ємних молекул Кс. У разі значного підвищення вмісту Кс у полімерних системах плівки стають жорсткими і крихкими, що в ряді випадків не дало можливості виміряти їх відносне подовження.

Водопоглинання визначається ступенем гідрофобності/гідрофільності поверхні полімеру та щільністю пакування його макромолекул. Водопоглинання плівок (W , за 24 год), що містять Кс, незалежно від типу рослинної олії, значно перевищує цей показник АПУ-матриці за рахунок наявності вільних полярних фрагментів у їх складі (карбоксильних і гідроксильних), що надає зразкам підвищеної гідрофільності, а отже, і здатності до розкладання за умов довкілля.

Результати кислотного та лужного гідролізу в модельних середовищах показали вплив збільшеного вмісту модифікованих ПО і СО в макроланцюзі АПУ на підвищену схильність зразків до лужного гідролізу (див. табл. 1), а наявність Кс у цих зразках обумовлює навіть фрагментацію плівок. Втрата маси в результаті кислотного гідролізу Кс-вмісних плівок також перевищує ці показники олієвмісних плівок і значною мірою АПУ-матриці, що свідчить про підвищену схильність Кс-вмісних плівок до розкладання за природних умов завдяки вбудовуванню Кс у структуру АПУ. Втрата маси при інкубуванні зразків у ґрунт на 6 міс. досягає максимального значення 93,2 % у випадку використання Кс і немодифікованої РО олії, що в 1,3 раза перевищує сумісний вміст цих природних компонентів у полімері. У зразках АПУ/ПО₄₅/Кс₂₅ і АПУ/СО₄₅/Кс₂₅ втрата маси становить 78,2 і 82,3 % відповідно, що також вище загального вмісту природних складових. Тобто спостерігається синергійний ефект прискорення процесу деградації. Відбувається фрагментування полімеру, до структури якого включені природні компоненти, а не вимивання незв'язаної з макроланцюгом речовини.

З метою оцінки впливу підвищеного вмісту поновлюваної природної сировини на термічні властивості АПУ було проведено термогравіметричні дослідження отриманих зразків на прикладі РО та ПО шляхом динамічного термогравіметричного аналізу на дериватографі системи Паулік—Паулік—Ердеї в атмосфері повітря зі швидкістю зростання температури 10 °С/хв у інтервалі температур $T_{\text{кімн}}$ — 800 °С. Наважки АПУ в керамічному тиглі становили 100 мг. Чутливість каналів: ДТГ — 1 мкВ, ТГ — 500 мкВ. Дані наведено на рисунку і в табл. 2.

Таблиця 2. Дані термоокиснювальної деструкції

Зразок	Температура та втрата маси (%) зразком, °С					T_m , °С	Втрата маси за T_m , %	$T_{\text{п}}$, °С	T_z , °С
	5 %	10 %	20 %	50 %	80 %				
АПУ	269	306	359	411	435	415	54	245	572
АПУ/РО ₄₅	279	315	356	413	441	417	54	250	578
АПУ/ПО ₄₅	236	271	319	413	444	(319)424	(20)60	196	584
АПУ/РО ₄₅ /Кс ₂₅	218	249	289	411	454	(258)418	(12)56	100	660
АПУ/ПО ₄₅ /Кс ₂₅	216	247	275	414	457	(256)418	(13)53	113	700

Криві диференціального термогравіметричного аналізу ТГ (1, 2, 3) та ДТГ (1', 2', 3'): а – АПУ (1), АПУ/РО₄₅ (2), АПУ/РО₄₅/Кс₂₅ (3); б – АПУ (1), АПУ/ПО₄₅ (2), АПУ/ПО₄₅/Кс₂₅ (3)

Наявність РО в макроланцюзі майже не впливає на хід кривої втрати маси (ТГ) порівняно з АПУ-матрицею, навіть трохи підвищує термостійкість на початковій стадії деградації (див. рисунок, а, криві 1, 2). У свою чергу, за наявності в макроланцюзі ПО (див. рисунок, б, криві 1, 2) значно знижується температура початку деградації, а саме на 49 °С, і прискорюється втрата маси на першій стадії в інтервалі температур 200–400 °С (див. табл. 2). Так, зразок АПУ/ПО₄₅ втрачає 5, 10 і 20 % маси при температурах, нижчих порівняно з АПУ-матрицею та АПУ/РО₄₅ у середньому на 38, 39 і 38,5 °С відповідно. При температурі максимальної швидкості деградації (T_m) зразки АПУ-матриці та АПУ/РО₄₅ втрачають 54 % маси (415, 417 °С), тоді як АПУ/ПО₄₅ – 60 % (424 °С) (див. рисунок, а, б, криві ДТГ 1', 2'). Також про прискорення швидкості деградації АПУ/ПО₄₅ свідчить поява на кривій ДТГ додаткового піка при температурі 319 °С, який відсутній на дериватограмах АПУ-матриці й АПУ/РО₄₅.

За наявності Кс, незалежно від типу рослинної олії, значно знижується термостійкість як АПУ/РО₄₅/Кс₂₅, так і АПУ/ПО₄₅/Кс₂₅ (див. рисунок, криві 3'). При температурі до 280 °С швидкість термоокиснювальної деградації АПУ пропорційна швидкості дифузії кисню до об'єму полімеру, що, в свою чергу, визначається ступенем щільності його макромолекул. Наявність у Кс великої кількості гідроксильних груп спричиняє зниження щільності пакування макромолекул і, відповідно, температури початку деградації (T_n) Кс-вмісних полімерів порівняно з АПУ-матрицею на 145 і 132 °С, а порівняно з АПУ/РО₄₅ і АПУ/ПО₄₅ – на 150 і 83 °С відповідно (див. табл. 2).

У температурному інтервалі 60–150 °С Кс-вмісні зразки інтенсивно втрачають масу за рахунок втрати сорбційної води. З підвищенням температури процес деградації прискорюється і оліє/ксантанвмісні зразки втрачають 5, 10 та 20 % маси за умов значно нижчих температур порівняно з АПУ-матрицею, АПУ/РО₄₅ і АПУ/ПО₄₅ (див. табл. 2). Про прискорення процесів деградації на першій стадії (200–350 °С) свідчить і поява на кривих ДТГ (див. рисунок, криві 3') додаткових піків 258 °С (АПУ/РО₄₅/Кс₂₅) і 256 °С (АПУ/ПО₄₅/Кс₂₅). За умов впливу цих температур зразки втрачають 12 і 13 % маси відповідно. Отже, проведені термічні дослідження підтверджують зниження термостійкості оліє/ксантанвмісних

зразків, що є додатковим важелем впливу натуральних компонентів на здатність полімерів деградувати за умов довкілля після закінчення терміну їх використання.

Проведені дослідження показали, що використання природних компонентів дає можливість регулювати властивості кінцевого полімеру. Так, наявність Кс підвищує міцнісні характеристики плівок порівняно з АПУ-матрицею на основі традиційної нафтосировини в 2,8 раза (АПУ/РО₄₅/Кс₂₅) та в 1,7 і 1,9 раза (АПУ/СО₄₅/Кс₂₅ і АПУ/ПО₄₅/Кс₂₅) відповідно. Результати гідролітичних досліджень у модельних середовищах виявили, що втрата маси в лужному середовищі олієвмісних АПУ значно вища порівняно з АПУ-матрицею. Що стосується зразків з двома природними компонентами — рослинними оліями і Кс, то вони взагалі зруйнувалися внаслідок лужного гідролізу.

Отже, створено аніоноактивні поліуретани з підвищеним до 70 % вмістом поновлюваної сировини, а саме модифікованих пальмової та соєвої і немодифікованої рицинової природних олій та екзополісахариду ксантану, що дає змогу, по-перше, контролювати їхні експлуатаційні властивості залежно від призначення і, по-друге, певною мірою знизити використання нафтосировини, що сприятиме покращенню стану довкілля за рахунок здатності цих систем до розкладання під впливом факторів навколишнього середовища після закінчення терміну їх використання.

Таким чином, регулюючи природу та вміст поновлюваної сировини, можна контролювати властивості і процеси деградації екологічно безпечних і економічно доцільних біодеградуючих і здатних до компостування плівкотвірних іономерних ПУ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ionescu M. Polyester polyols for elastic polyurethanes. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005. P. 263–294.
2. Philipp C., Eschi S. Waterborne polyurethane wood coatings based on rapeseed fatty acid methyl esters. *Prog. Org. Coat.* 2012. **74**, Iss. 4. P. 705–711. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.028>
3. Miao S., Wang P., Su Z., Zhang S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials: a review. *Acta Biomater.* 2014. **10**, № 4. P. 1692–1704. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.040>
4. Williams C.K., Hillmyer M.A. Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews. *Polym. Rev.* 2008. **48**, Iss. 1. P. 1–10. doi: <https://doi.org/10.1080/15583720701834133>
5. Petrović Z.S. Polyurethanes from vegetable oils. *Polym. Rev.* 2008. **48**, Iss. 1. P. 109–155. doi: <https://doi.org/10.1080/15583720701834224>
6. Szycher M. Rigid polyurethane foams. *Szycher's handbook of polyurethanes*. Boca Raton: CRC Press, 1999. P. 257–308
7. Zhang C., Garrison T.F., Madbouly S.A., Kessler M.R. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Prog. Polym. Sci.* 2017. **71**. P. 91–143. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>
8. Desroches M., Escouvois M., Auvergne R., Caillol S., Boutevin B. From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products. *Polym. Rev.* 2012. **52**, Iss. 1. P. 38–79. doi: <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.640443>
9. Alagi P., Choi Y.J., Hong S.C. Preparation of vegetable oil-based polyols with controlled hydroxyl functionalities for thermoplastic polyurethane. *Eur. Polym. J.* 2016. **78**. P. 46–60. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.003>
10. Ong A.S., Goh S.H. Palm oil: a healthful and cost-effective dietary component. *Food Nutr. Bull.* 2002. **23**, №1. P. 11–22. doi: <https://doi.org/10.1177/156482650202300102>
11. Ferreira G.R., Braquehais J.R., Silva W.N., Machado F. Synthesis of soybean oil-based polymer lattices via emulsion polymerization process. *Ind. Crop. Prod.* 2015. **65**. P. 14–20. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.042>

12. Старух Г.Н., Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В. Переэтерификация рапсового масла глицерином на основных оксидах. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2010. **1**, № 2. С. 194–199.
13. Травінська Т.В., Брикова О.М., Савельєв Ю.В. Деградуєчі іономерні поліуретани на основі рослинної олії та полісахариду: отримання та властивості. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2016. № 12. С. 82–89. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.12.082>
14. Травинская Т.В., Брыкова А.Н., Бортницкий В.И., Савельев Ю.В. Получение и свойства (био)разлагаемых иономерных полиуретанов на основе ксантана. *Полімер. журн.* 2014. **36**, № 2. С. 393–400.
15. Янович И.В., Ахранович Е.Р., Марковская Л.А., Бортницкий В.И., Дмитриева Т.В., Савельев Ю.В. Пенополиуретаны на основе природных полисахаридов: масс-спектрометрические исследования. *Полімер. журн.* 2012. **34**, № 1. С. 68–74.

Надійшло до редакції 07.08.2018

REFERENCES

1. Ionescu, M. (2005). Polyester polyols for elastic polyurethanes. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes (pp. 263-294), Shawbury: Rapra Technology Limited.
2. Philipp, C. & Eschig, S. (2012). Waterborne polyurethane wood coatings based on rapeseed fatty acid methyl esters. *Prog. Org. Coat.*, 74, Iss. 4, pp. 705-711. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.028>
3. Miao, S., Wang, P., Su, Z. & Zhang, S. (2014). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials: a review. *Acta Biomater.*, 10, No. 4, pp. 1692-1704. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.040>
4. Williams, C. K. & Hillmyer, M. A. (2008). Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews. *Polym. Rev.*, 48, Iss. 1, pp. 1-10. doi: <https://doi.org/10.1080/15583720701834133>
5. Petrović, Z. S. (2008). Polyurethanes from vegetable oils. *Polym Rev.*, 48, Iss. 1, pp. 109-155. doi: <https://doi.org/10.1080/15583720701834224>
6. Szycher, M. (1999). Rigid polyurethane foams. Szycher's handbook of polyurethanes (pp. 257-308), Boca Raton: CRC Press.
7. Zhang, C., Garriso, T. F., Madbouly, S. A. & Kessler, M. R. (2017). Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Prog. Polym. Sci.*, 71, pp. 91-143. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>
8. Desroches, M., Escouvois, M., Auvergne, R., Caillol, S. & Boutevin, B. (2012). From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products. *Polym. Rev.*, 52, Iss. 1, pp. 38-79. doi: <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.640443>
9. Alagi, P., Choi, Y. J. & Hong, S. C. (2016). Preparation of vegetable oil-based polyols with controlled hydroxyl functionalities for thermoplastic polyurethane. *Eur. Polym. J.*, 78, pp. 46-60. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.003>
10. Ong, A. S. & Goh, S. H. (2002). Palm oil: a healthful and cost-effective dietary component. *Food Nutr. Bull.*, 23, No. 1, pp. 11-22. doi: <https://doi.org/10.1177/156482650202300102>
11. Ferreira, G. R., Braquehais, J. R., Silva, W. N. & Machado, F. (2015). *Ind. Crop. Prod.*, 65, pp. 14-20. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.042>
12. Starukh, G. N., Levytska, S. I., Shistka, D. V. & Brei, V. V. (2010). Transesterification of rapeseed oil by glycerol over basic oxides. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 1, No. 2, pp. 194-199 (in Russian).
13. Travinskaya, T. V., Brykova, A. N. & Savelyev, Yu. V. (2016). Degradable ionic polyurethanes based on vegetable oil and polysaccharide: preparation and properties. *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 12, pp. 82-89 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.12.082>
14. Travinskaya, T. V., Brykova, A. N., Bortnitsky, V. I. & Savelyev, Yu. V. (2014). Preparation and properties of (bio)degradable ionomeric polyurethanes based on xanthan. *Polim. Zhurn.*, 36, No. 4, pp. 393-400 (in Russian).
15. Yanovych, I. V., Akhranovych, O. R., Markovska, L. A., Bortnitskii, V. I., Dmitrieva, T. V. & Savelyev, Yu. V. (2012). Polyurethane foams based on natural polysaccharides: thermal mass spectrometry. *Polim. Zhurn.*, 34, No. 1, pp. 68-74 (in Russian).

Received 07.08.2018

Т.В. Травинская, А.Н. Брыкова,
Ю.В. Савельев, Е.В. Лебедев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
E-mail: travinskaya-tamara@rambler.ru

АНИОНОАКТИВНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Анионоактивные полиуретаны, разлагающиеся в условиях окружающей среды, синтезированы на основе модифицированных реакционных олигомеров, полученных реакцией глицеролиза пальмового и соевого масел без использования вредных реагентов, а также натурального касторового масла и экзополисахарида ксантана. Массовая доля содержания натуральных компонентов в синтезированных полиуретанах составляет 70 %. Исследована взаимосвязь компонентного состава ксантансодержащих полиуретанов на основе различных растительных масел и коллоидно-химических свойств дисперсий, физико-механических, термических свойств пленок и их способности к деградации.

Ключевые слова: анионоактивные полиуретаны, ксантан, растительные масла, деградация.

T.V. Travinskaya, A.N. Brykova,
Yu.V. Savelyev, E.V. Lebedev

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: travinskaya-tamara@rambler.ru

ANION-ACTIVE POLYURETHANES WITH INCREASED CONTENT OF RENEWABLE RAW MATERIALS

Anionic polyurethanes (APU) degradable under environmental conditions have been synthesized on the basis of modified reactive oligomers produced by the glycerolysis reaction of palm (PO) and soybean (SO) oils without the use of harmful reagents, as well as natural castor oil (CO) and exopolysaccharide Xanthan (Xa). The mass fraction of natural components in synthesized polyurethanes amounts 70 %. The relationship between the component composition of Xa-containing polyurethanes on the basis of different vegetable oils and colloidal-chemical properties of dispersions, physico-mechanical and thermal properties of the films, and their ability to the degradation have been investigated.

Keywords: anion-active polyurethanes, xanthan, vegetable oils, degradation.