



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **87490** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 71/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2013 10073	(72) Винахідник(и): Савельєв Юрій Васильович (UA), Марковська Людмила Антоновна (UA)
(22) Дата подання заявки: 13.08.2013	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.02.2014	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, Харківське шосе, 48, м. Київ-160, 02160 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.02.2014, Бюл.№ 3	

(54) ПІНОПОЛІУРЕТАНОВИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ СПОЛУК

(57) Реферат:

Пінополіуретановий матеріал на основі природних сполук містить ізоціанатну та поліольну складові, оловоорганічний каталізатор, стабілізатори піни, природні компоненти, спінюючий агент, амінний каталізатор. Як оловоорганічний каталізатор використовується октоат олова (О.О), як стабілізатори піни - кремнійорганічний блок-співполімер полідиметилсилоксану та алкіленоксидів (КЕП-2), вазелінове масло, як природні компоненти - полісахариди (ПС) - 10 % водний гель гідроксіетилцелюлози (ГЕЦ), 10 % водний гель натрій альгілату (Na-Ал), 5 % водний гель натрій карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ), як спінюючий агент - вода, як амінний каталізатор - діазобіциклооктан (ДАБКО), як поліольна складова - поліестери ММ 500, 800, 2200 та поліптери ММ 3000, 5000. Як ізоціанатна складова використовується ізоціанатний форполімер (ІФП) - продукт взаємодії толуїлендіізоціанату (ТДІ) з гідроксилвмісною рослинною олією (РО) або з гідроксилвмісним реакційноздатним олігомером (ГРО) - продуктом гліцеролізу безгідроксильної РО при співвідношенні NCO/OH=2:1.

UA 87490 U

Корисна модель належить до пінополіуретанів (ППУ), які одержують з діізоціанатів і суміші поліестерів та поліетерів, що можуть знайти застосування в хімічній, медичній, автомобільній, авіаційній, легкій галузях народного господарства та здатні розкладатися в умовах навколишнього середовища після завершення терміну їх використання.

Відомі пінополіуретанові матеріали (ППУМ) з вмістом полісахаридів для покриття ран як штучних замінників шкіри, які містять поліетиленгліколь (ММ=600, 1000, 2000), гліцерин, бутандіол і порошок Na-альгінату, воду і каталізatori та 1,6-гексаметилендіізоціанат [1].

Такі пінополіуретанові матеріали характеризуються високими абсорбційними властивостями і паропроникністю.

Недоліком цих ППУМ є недостатня здатність до деградації в умовах навколишнього середовища після завершення терміну їх використання.

Найбільш близьким до матеріалу, що заявляється, за складом і досягнутими результатами є ППУМ на основі ізоціанатної та поліольної складових, що містить поліольну складову - поліестери та поліетери молекулярної маси 500-5000, амінний каталізатор трис-(диметиламінометил)фенол (УП-606/2), оловоорганічний каталізатор - октоат олова (О.О), ПАР (стабілізатори піни) - блок-співполімер полідиметилсилоксану та алкіленоксидів (КЕП-2) та вазелінове масло, природні компоненти - полісахариди (ПС) та 2,4 - (2,6) - толуїлендіізоціанат (ТДІ) [2].

Відомий пінополіуретановий матеріал (ППУМ) характеризується високими абсорбційними властивостями та здатністю до деградації під дією різних деструкуючих факторів навколишнього середовища після завершення терміну їх використання.

Недоліком цього пінополіуретанового матеріалу є те, що він має недостатньо високі показники деградації в умовах навколишнього середовища.

В основу корисної моделі поставлена задача створення пінополіуретанового матеріалу (ППУМ), що має високу та прискорену здатність до деградації під дією агресивних умов навколишнього середовища після завершення терміну його використання.

Поставлена задача вирішується тим, що пінополіуретановий матеріал на основі природних сполук, що містить ізоціанатну та поліольну складові, оловоорганічний каталізатор - октоат олова (О.О), стабілізатори піни - блок-співполімер полідиметилсилоксану та алкіленоксидів (КЕП-2) та вазелінове масло, природні компоненти - полісахариди (ПС), згідно з корисною моделлю, додатково як спінюючий агент містить воду, як амінний каталізатор містить діазобіциклооктан (ДАБКО), як ізоціанатну складову містить ізоціанатний форполімер (ІФП) - продукт взаємодії ТДІ з гідроксилвмісною рослинною олією (РО) або з гідроксилвмісним реакційноздатним олігомером (ГРО) - продуктом гліцеролізу безгідроксильної РО за співвідношення NCO/OH=2:1 відповідно за такого складу компонентів, мас. ч.:

поліестери ММ 500, 800, 2200	100
поліетери ММ 3000, 5000	25,2-637
каталізatori:	
діазобіциклооктан (ДАБКО)	0,28-1,75
октоат олова (О.О.)	0,4-2,5
кремнійорганічний блок співполімер полідиметилсилоксану та алкіленоксидів (КЕП-2)	2,4-15,0
вазелінове масло	0,5-3,0
вода	1,2-7,5
полісахариди (ПС):	
10 % водний гель гідроксіетилцелюлози (ГЕЦ)	45,0-500,0
10 % водний гель натрій альгінату (Na-Ал)	45,0-250,0
5 % водний гель натрій карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ)	41,0-63,0
рослинні олії (РО)	74,0-1202
ізоціанатний форполімер (ІФП)	186-2090.

Як гідроксилвмісну рослинну олію (РО) містить касторову олію (КО).

Як безгідроксильні РО містить соєву олію (СО), лляну (ЛО), пальмову (ПО).

Вирішення задачі корисної моделі забезпечується складом запропонованого пінополіуретанового матеріалу (ППУМ), який містить РО або ГРО у складі ІФП, що забезпечує повніше включення їх в макромолекулу ППУМ, а також містить реакційноздатні полісахариди у вигляді водних гелів, що забезпечує утворення як ковалентного зв'язку між гідроксилами ПС та ізоціанатами, так і нової системи водневих зв'язків між гідроксилами ПС і функціональними групами ППУ. Наявність в складі одержаного ППУМ вищевказаних факторів, тобто, наявність РО в макромолекулі ППУМ та ковалентнозв'язаного ПС приводить до синергічного ефекту (дії), що активує і прискорює процес деградації та значно збільшує його показники в умовах навколишнього середовища після завершення терміну використання ППУМ.

Використання ізоціанатної складової у вигляді ІФП забезпечує менший ризик випаровування внаслідок збільшеної молекулярної маси, краще змішування компонентів спіненого матеріалу завдяки підвищеній густині та покращені властивості завдяки попередній реакції несумісних компонентів.

Наявність в ППУ хімічно зв'язаних полісахаридів підтверджується даними піролітичної маспектрометрії, де показано, що деструкція ППУ-ПС починається при більш високих температурах, ніж ППУ без вмісту ПС. Це пов'язано з термостабілізуючою роллю ПС в результаті утворення сильної внутрішньо- і міжмолекулярної взаємодії між ОН-групами ПС та уретановими і сечовинними групами ППУ.

Суть корисної моделі пояснюється такими прикладами.

Пінополіуретановий матеріал, запропонованого складу, (мас. ч.) одержують таким чином.

Приклад 1.

В широкогорлий реактор, обладнаний механічною мішалкою за кімнатної температури вносять, мас. ч.: воду (7,5), ДАБКО (1,75), додають [О.О] (2,5) перемішують, вазелінову олію (3), КЕП-2 (15) і знову перемішують. В отриману масу вносять Лапрол-5003 (637) і П-7 (100), перемішують, додають 10 % водний гель ГЕЦ (250). Після перемішування і одержання гомогенної маси додають ІФП на основі КО (2035), перемішують до появи піни (60-150 сек.). Після чого заливають у форми.

Приклади 2-4, 6-9, 11, 12, 14.

Синтез здійснюють аналогічно прикладу 1, за винятком того, що в прикладах 6-9, 11, 12 і 14 додають ІФП на основі ГРО.

Приклади 5к, 10к, 13к, 15к (контрольні).

Синтез здійснюють аналогічно прикладу 1, за винятком того, що в ці приклади не додають полісахариди і отримують ППУ із вмістом тільки рослинних олій.

За прикладами 1-15 отримують пружний дрібнопористий рівномірний пінополіуретановий матеріал.

Склад та співвідношення реагентів пінополіуретанового матеріалу прикладів 1-15 наведені в табл. 1.

ППУМ запропонованого складу випробуваний наступним чином: уявну густину визначали згідно з [3]; руйнівна напруга при розтягуванні та відносне подовження в момент розриву визначалась на розривній машині FU-1000 (Німеччина) згідно з [4]. Зразки ППУ для випробування мали форму дисків ($d=25$ мм, $h=10$ мм), приклеєних паралельними площинами до металевих зразків. Швидкість руху затискача машини - 25 мм/хв., розрив зразків відбувався по ППУ; вологопоглинання і паропроникність визначались згідно з [5].

Дослідження деградації ППУМ здійснювали у відповідності з методикою, що дозволяє моделювати процеси, які відбуваються в природних умовах [6]. Досліджувані зразки інкубували в контейнери з ґрунтом (рН=7.3; відносна вологість 6, 0 %, $T=12-25$ °C) на термін від 30 до 360 діб. Визначення мікрофлори ґрунту показало наявність грибів родів *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*. Біологічну активність ґрунту визначали за інтенсивністю розкладання лляного полотна [7]. Швидкість деградації контролювали за втратою маси зразків через визначені проміжки часу.

Дію кислого та лужного середовищ визначали, витримуючи зразки ППУМ в 0,1 н розчинах HCl та КОН відповідно протягом 30-ти денного терміну за кімнатної температури.

Результати дослідження фізико-механічних властивостей ППУМ, запропонованого складу, наведено в табл. 2. Як показують результати досліджень, зразки, що містять у своєму складі РО, мають достатньо високі показники руйнівної напруги та еластичності, тобто, високі фізико-механічні властивості (табл. 2, №№ 1к, 6к, 11к, 14к). Введення в склад ППУМ тільки 1 і 2 % ПС приводить до значного зменшення руйнівної напруги ППУМ-РО-ПС, що вказує на їхню більшу здатність до деструктивних процесів. Також значно збільшується вологопоглинання і паропроникність ППУМ-РО-ПС, що також сприятиме збільшенню здатності до деградації отриманих ППУ в умовах навколишнього середовища.

Для дослідження деградації ППУМ було піддано впливу різних факторів, що моделюють процеси навколишнього середовища. Для цього зразки ППУМ занурювали в 0,1 н розчини HCl та KOH (вплив кислого та лужного середовищ, відповідно) та інкубували в ґрунт. Ґрунт, що використовувався, мав середню біологічну активність, втрата маси лляного полотна (целюлоза) після 30-ти денної витримки в ньому складала 34,6 %. Втрата маси зразками ППУМ-РО-ПС після впливу різних деструктивних факторів наведена в табл. 3.

Як показують результати досліджень, зразки ППУМ, що містять у своєму складі РО, виявили високу здатність до гідролізу як в кислому, так і в лужному середовищах (табл. 3), показники якого значно збільшуються в ППУМ-РО-ПС.

Результати досліджень (табл. 3) показують, що внаслідок інкубації в ґрунт зразки ППУМ-РО мають високу здатність до деградації в умовах навколишнього середовища. Показано, що введення в склад ППУМ-РО 1, 2 % полісахаридів значно прискорює процес деградації. Вже через 30 днів інкубації в ґрунті втрата маси зразками ППУМ-РО-ПС в 10 разів перевищує фактичний вміст ПС в ППУМ-РО-ПО. Втрата маси зразками ППУМ-РО-ПС після 360-денної інкубації в ґрунті в десять разів перевищує вміст ПС в ППУМ і майже в три рази перевищує вміст РО. Тобто, синергічна дія ПС та РО активує процес деградації - різко збільшується втрата маси зразками ППУМ-РО-ПС і після 12 міс. інкубації в ґрунті вона складає 57,03-66,89 %.

Перевагою ППУМ запропонованого складу в порівнянні з прототипом є те, що наявність РО в макромолекулі одержаного ППУМ та ковалентнозв'язаного ПС приводить до синергічного ефекту (дії), що активує і прискорює процес деградації та значно збільшує його показники в умовах навколишнього середовища після завершення терміну використання ППУМ.

Пінополіуретановий матеріал, запропонованого складу, може застосовуватись в хімічній, медичній, автомобільній, авіаційній, легкій галузях народного господарства, тому що використання матеріалів з регульованим терміном служби, що передбачає присутність в них природних вуглеводів, які забезпечують здатність ППУ до деградації в умовах навколишнього середовища, запобігає накопиченню відходів використаних полімерних (пінополіуретанових) матеріалів.

Таблиця 1

Склад пінополіуретанового матеріалу, мас. ч.

№ зразку	Поліольна складова					Каталізатори		Стабілізатори піни		Всп. агент
	П-7	П-2200	ПДА-800	Л-5003	Л-3003	ДАБКО	О.О	КЕП-2	Ваз. мас.	Вода
1	100	-	-	637	-	1,75	2,5	15	3	7,5
2	100	-	-	637	-	1,75	2,5	15	3	7,5
3	100	-	-	637	-	1,75	2,5	15	3	7,5
4	100	-	-	637	-	1,75	2,5	15	3	7,5
5к	100	-	-	637	-	1,75	2,5	15	3	7,5
6	100	-	-	637	-	1,75	2,5	15	3	7,5
7	100	-	-	637	-	1,75	2,5	15	3	7,5
8	100	-	-	637	-	1,75	2,5	15	3	7,5
9	100	-	-	637	-	1,75	2,5	15	3	7,5
10к	100	-	-	637	-	1,75	2,5	15	3	7,5
11	-	100	-	-	25	0,28	0,4	2,4	0,5	1,2
12	-	100	-	-	25	0,28	0,4	2,4	0,5	1,2
13к	-	100	-	-	25	0,28	0,4	2,4	0,5	1,2
14	-	-	100	189	-	0,5	0,7	4,4	0,9	2,1
15к	-	-	100	189	-	0,5	0,7	4,4	0,9	2,1

Таблиця 1

Склад пінополіуретанового матеріалу, мас. ч.

РО, мас. ч., в ППУ				Ізоціанатна складова				Полісахариди (ПС), мас. ч. водного гелю/ % ПС в ППУ		
				ІФП на основі рослинних олій						
КО 45 %	СО 24 %	ЛО 24 %	ПО 24 %	КО	СО	ЛО	ПО	ГЕЦ	Na-Ал	Na-КМЦ
1202	-	-	-	2035	-	-		250/ 2	-	-
1202	-	-	-	2090	-	-		500/4	-	-
1202	-	-	-	2035	-	-		-	250/2	-
1202	-	-	-	1977	-	-		-	-	63/1
1202	-	-	-	1877	-	-		-	-	-
-	460	-	-	-	1185	-		250/2	-	-
-	460	-	-	-	1210	-		500/4	-	-
-	460	-	-	-	1185	-		-	45/2	-
-	460	-	-	-	1173	-		-	-	45/1
-	460	-	-	-	1160	-		-	-	-
		74	-	-	-	190		45/2	-	-
		74	-	-	-	190	-	-	45/2	-
-	-	74	-	-	-	186		-	-	-
-	-	-	131	-	-	-	331	-	-	41/1
-	-		131	-	-	-	331	-	-	-

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості ППУМ

№ зразку ППУМ	Уявна густина ρ , кг/м ³	Руйнівна напруга, σ , кПа	відносне подовження, ϵ %	Вологопоглинання, %	Паропроникність, мг/см ² *год.
1	79	208,7	121,2	1,344	2,73
2	81	226,0	125,3	1,636	3,04
3	80	228,1	142,3	1,708	3,06
4	77	234,7	147,2	1,721	3,09
5к	76	354,0	136,0	0,351	2,02
6	66	226,0	117,2	1,120	4,27
7	60	238,5	119,8	1,242	4,31
8	61	243,3	121,2	1,188	4,23
9	65	248,4	118,5	1,120	4,19
10к	72	349,3	129,6	0,201	4,06
11	64	224,7	118,5	1,121	4,03
12	59	240,3	118,2	1,211	4,12
13к	71	340,7	128,9	0,216	3,97
14	65	227,3	117,4	1,120	4,24
15к	72	342,0	129,1	0,197	4,09
прототип	61	150,0	128,3	0,848	5,26

Таблиця 3

Визначення деградації ППУМ

№ зразку ППУМ	Втрата маси після гідролізу, %		Втрата маси після витримки у ґрунті, %				
	0,1 н розчин НСІ	0,1 н розчин KOH	1 міс. інкубації	3 міс. інкубації	6 міс. інкубації	9 міс. інкубації	12 міс. інкубації
1	20,02	31,28	19,93	24,44	43,87	64,24	66,89
2	19,01	30,83	22,49	29,74	37,91	46,26	57,03
3	23,60	38,80	23,90	35,70	42,77	56,72	61,95
4	26,52	30,55	22,64	28,21	37,54	48,29	58,55
5к	17,56	20,90	9,58	12,69	15,38	17,87	19,86
6	18,56	29,49	19,99	24,98	38,66	60,83	65,64
7	18,21	29,05	23,03	27,20	40,11	45,81	57,60
8	18,64	29,49	19,43	30,42	43,36	58,69	63,63
9	18,58	29,06	24,54	29,81	38,58	48,36	58,91
10к	13,76	18,30	6,42	8,37	11,27	13,47	16,63
11	18,24	29,83	19,64	26,02	39,66	60,43	65,95
12	18,51	29,02	19,70	29,29	35,25	58,28	64,88
13к	13,24	18,84	6,48	8,57	11,77	13,66	16,45
14	18,92	30,91	21,52	29,21	38,51	47,86	59,94
15к	14,00	17,94	6,32	8,47	11,17	13,39	16,56
прототип	16,67	26,12	8,93	16,40	26,38	32,87	33,86

Джерела інформації:

1. Kwon O.-J., Oh S.-T., Lee S.-D., Lee N.-R., Shin C.-H., Park J.-S. // Fibers and Polymers. - 2007, 8, № 4. - P. 347-355.
2. Патент № 68668 Україна, МПК С 08 J /08, С 08 К 3/34, С 08 К 5/03, С 085/06. Пінополіуретановий матеріал.// Ю.В. Савельєв, І.В. Янович, Л.А. Марковська, О.Р. Ахранович. - Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України. Опубл. 10.04.2012, бюл. № 7 – прототип.
3. ГОСТ 409-77. Пластмассы ячеистые и резины губчатые. Метод определения кажущейся плотности.
4. ГОСТ 29088-91. Материалы полимерные ячеистые эластичные. Определение условной прочности и относительного удлинения при разрыве.
5. ГОСТ 22900-78. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения.
6. Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П., Власова Г.М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов / Биотехнология. - 2005, № 4. - С. 47-54.
7. Бабьева И.П., Зенова Г.М. Биология почв. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. - 320 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Пінополіуретановий матеріал на основі природних сполук, що містить ізоціанатну та поліольну складові, оловоорганічний каталізатор - октоат олова (О.О), стабілізатори піни - кремнійорганічний блок-співполімер полідиметилсилоксану та алкіленоксидів (КЕП-2) та вазелінове масло, природні компоненти - полісахариди (ПС), який **відрізняється** тим, що додатково як спінуючий агент містить воду, як амінний каталізатор містить діазобіциклооктан (ДАБКО), як ізоціанатну складову містить ізоціанатний форполімер (ІФП) - продукт взаємодії ТДІ з гідроксилвмісною рослинною олією (РО) або з гідроксилвмісним реакційноздатним олігомером (ГРО) - продуктом гліцеролізу безгідроксильної РО при співвідношенні NCO/OH=2:1 відповідно, за такого складу компонентів, мас. ч.:
- | | |
|------------------------------|-----------|
| поліестери MM 500, 800, 2200 | 100 |
| поліетери MM 3000, 5000 | 25,2-637 |
| каталізатори: | |
| діазобіциклооктан (ДАБКО) | 0,28-1,75 |
| октоат олова (О.О.) | 0,4-2,5 |

кремнійорганічний блок-співполімер
полідиметилсилоксану та алкіленоксидів (КЕП-2) 2,4-15,0

вазелинове масло 0,5-3,0

вода 1,2-7,5

полісахариди (ПС):

10 % водний гель гідроксіетилцелюлози (ГЕЦ) 45,0-500,0

10 % водний гель натрій альгілату (Na-Ал) 45,0-250,0

5 % водний гель натрій карбоксиметилцелюлози
(Na-KМЦ) 41,0-63,0

рослинні олії (РО) 74,0-1202,0

ізоціанатний форполімер (ІФП) 186-2090.

2. Пінополіуретановий матеріал за п. 1, який **відрізняється** тим, що як гідроксилвмісну рослинну олію (РО) містить касторову олію (КО), як безгідроксильні РО містить соєву олію (СО), лляну (ЛО), пальмову (ПО). 201310073

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601