

УДК 678.664 +667.613.5

## Деструктивні властивості пінополуретанів на основі екзополісахаридів

Л.А. Марковська, О.Р. Ахранович, О.А. Савельєва, Н.Й. Пархоменко, Т.В. Дмитрієва, Ю.В. Савельєв

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

*Методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) встановлено взаємодію між гідроксилами екзополісахаридів (ксантану і бактерійної целюлози) та уретановими і сечовинними групами пінополуретанів (ППУ), а також діізоціанатом, що приводить до появи нової структурної організації, властивості якої залежать від природи екзополісахариду та способу його введення в реакційну суміш при синтезі ППУ. Показано, що введення екзополісахаридів у структуру ППУ надає здатності до деструкції при інкубуванні в ґрунт, ініціює процеси фрагментації та приводить до збільшення її швидкості.*

**Ключові слова:** пінополіуретани, екзополісахариди, деструктивні властивості, взаємодія.

### Вступ.

Полімерні матеріали на відміну від багатьох природних полімерів після виконання своїх функцій не знищуються під дією агресивних факторів довкілля, а продовжують існувати у вигляді довгоживучих відходів, що спричиняє непоправні збитки живій природі [1].

У навколишньому середовищі синтетичні полімери піддаються впливу різних природних факторів, таких як кислотний і лужний гідроліз, у тому числі за участю продуктів метаболізму мікроорганізмів (МО), окиснення, тепло- та механічні навантаження, [2–4]. Мікроорганізми, а саме плісняві гриби, є головними біологічними системами, які здійснюють руйнування хімічно стійких полімерних сполук, попереджуючи накопичення «мертвих» залишків у біосфері [5, 6].

Обов'язковою умовою здатності до деградації полімеру є введення ланок природних сполук у структуру макромолекули полімеру, що сприяє фрагментації та подальшому її розкладанню.

Завдяки наявності глікозидних зв'язків полісахариди можуть легко піддаватись ферментативному розщепленню з утворенням моносахаридів, які є джерелом живлення для МО, що й визначило можливість використання полісахаридів при створенні деградуючих полімерів [7, 8].

У роботах [9, 10] показано, що пінополіуретани (ППУ), в структуру макролацюга яких вбудовані дисахариди, набувають здатності до деградації за умов навколишнього середовища. Введення реакційно-здатних полісахаридів (ПС) у макроланцюг ППУ також забезпечує здатність до деструкції цих ППУ під дією різних факторів навколишнього середовища, таких як підвищена вологість і температура, кисле та

лужне середовище, грибів роду *Aspergillus* і *Penicillium*, після завершення терміну їх використання [11].

Метою цієї роботи є дослідження впливу екзополісахаридів на деструкцію пінополіуретанів за умов навколишнього середовища методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС).

### Експериментальна частина.

При синтезі ППУ використовували: етер поліоксипропіленгліколь ПОПГ-5003 молекулярної маси 5000; естер П-7 молекулярної маси 500; 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанат (ТДІ); каталізатори – октоат олова (ОО) і трис-(диметиламінометил)фенол (УП-606/2); стабілізатори піни – блок-кополімер полідиметилсилоксану і оксидів алкіленів (КЕП-2) та вазелінове масло; мікробні полісахариди (екзополісахариди) – сухий (нативний) ксантан, ксантан у вигляді 15 %-вого водного гелю та кріогенно подрібнену нативну бактерійну целюлозу (БЦ) (позаклітинний полімер  $\beta$ -1,4-глюкан, ступінь полімеризації 3750–6000), яка отримана культивуванням симбіозу *Medusomyces gisevii* J. Lindau.

Спінювання здійснювали за рахунок діоксиду вуглецю, що виділяється при взаємодії діізоціанату з водою через стадію утворення та розкладу карбамінової кислоти.

Таким чином, синтезовано ППУ із вмістом 2 % нативної бактерійної целюлози, ППУ із вмістом 12,5 % нативного ксантану та ППУ із вмістом 200 мас. ч. ксантану у вигляді 15 %-вого водного гелю, в яких вміст сухого ксантану становить 23 % за розрахунком на сухий залишок відповідно.

Як об'єкт порівняння використовували ППУ без вмісту екзополісахаридів (ППУ-матриця).

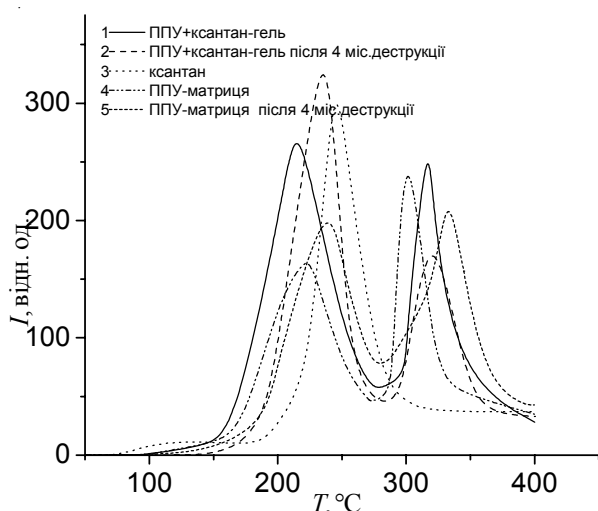


Рис. 1. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції для зразків: ППУ-матриця та ППУ із вмістом ксантан-гелю (КС-гель) до і після 4-х місячної деструкції в ґрунті

#### Методи досліджень.

Дослідження деградації ППУ здійснювали у відповідності з методикою, що дає змогу моделювати процеси, які відбуваються за природних умов [12]. Досліджувані зразки інкубували в контейнери з ґрунтом (рН = 7,3; відносна вологість 60 %,  $T = 12-25$  °С) 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 [13]. Швидкість деградації контролювали за втратою маси зразків через визначені проміжки часу.

Дослідження процесу термічної деструкції та ідентифікацію складу летких продуктів зразків ППУ проводили методом ПМС. Були проведені дослідження змін, що відбуваються в ППУ при введенні різних екзополісахаридів, а також після експозиції в ґрунті. Для дослідження використовували установку, що складається з мас-спектрометра МХ-1321, який дає змогу визначати компоненти газових сумішей в діапазоні масових чисел 1–4000, і комірки для лінійного програмованого піролізу в області температур 25–400 °С. Зразок поміщали в комірку, яку вакуумували за тиску  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па протягом 30 хв. за температури 25 °С. Заданий тиск витримували і під час експерименту. Швидкість нагрівання становила  $6 \pm 1$  °С/хв. Точність визначення температури зразка  $\pm 1$ °. Для зменшення інерційності піролізу досліджуваних зразків проводили в тонкостінних ампулах за безперервного відкачування летких продуктів. Інтенсивність виділення летких продуктів у складі виражали в умовних одиницях [14].

#### Результати дослідження та їх обговорення.

Використовуючи метод ПМС нами було досліджено процес термічної деструкції ППУ-матриці і ППУ із вмістом екзополісахаридів та ідентифіковано склад летких продуктів, проаналізовано зміни, які відбуваються в ППУ при введенні різних екзополісахаридів (ЕПС) [14].

Таблиця 1. Імовірні структури іонних фрагментів і питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах термодеструкції ППУ-матриці до і після експозиції в ґрунті

m/z	Іонний фрагмент	Інтенсивність (I), ум. од.			
		ППУ- матриця			
		Зразок до дослідження		Зразок після дослідження	
		220 °С (50 піків)	320 °С (100 піків)	239 °С (50 піків)	330 °С (50 піків)
17	ОН	-	-	-	-
18	H <sub>2</sub> O	-	3759	-	2974
28	CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5826	8418	8359	11690
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CHO	-	9362	-	5719
31	CH <sub>3</sub> O, CH <sub>2</sub> OH	-	5992	-	4186
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH	-	12288	-	8443
43	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	25658	-	13460
44	CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>2</sub> CHOH	-	8471	-	15032
45	CH <sub>3</sub> CHOH, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> H	4437	20367	9511	25074
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	-	-	-	9967
59	CH <sub>3</sub> OCO, CH <sub>3</sub> OCHCH <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH, CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	22970	-	8037
60		-	-	-	-
121	NH-[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NH <sub>2</sub>	3808	-	8220	-
122	NH <sub>2</sub> -[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NH <sub>2</sub>	4110	-	9197	-
147	NH-[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NCO	20294	-	24973	-
148	NH <sub>2</sub> -[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NCO	35916	-	50348	-
173	N-[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NHCOO	3610	-	6480	3373
174	OCN-[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NCO	19064	-	31666	-

Аналіз температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції ППУ-матриці показує, що його повний термічний розклад відбувається в дві стадії, яким відповідають максимуми на температурній залежності інтенсивності виділення летких продуктів в області температур 220 °С для першої стадії і 320 °С – для другої (рис. 1).

Це підтверджує наявність у ППУ двох блоків: жорсткого, що містить уретанові і сечовинні групи, та гнучкого – олігоефірного. На першій стадії відбувається руйнування жорсткого блоку, про що свідчать зареєстровані в мас-спектрі ППУ-матриці за  $T=220$  °С леткі продукти з масовими числами (в порядку зменшення їхньої питомої інтенсивності):  $m/z=148, 147, 174, 122, 121$  і  $173$  (табл. 1). Деструкція ППУ-матриці на другій стадії відбувається з більшим, ніж на першій стадії, іонним струмом, тобто, фрагментації ППУ-матриці в більшій мірі піддається жорсткий блок. За  $T=320$  °С в мас-спектрі переважають більш легкі леткі продукти деструкції олігоефірної складової ППУ-матриці ( $m/z=29, 31, 41, 43, 44$  і  $59$ ). Іонні фрагменти з  $m/z=28$  і  $45$  наявні на обох стадіях розкладання. Після експозиції в ґрунті потягом 4-х міс. втрата маси зразком ППУ-матриця становить 0,15 %, двостадійний характер термічного руйнування не змінився (рис. 1). Спостерігаються ті ж два максимуми на температурних залежностях загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції. Але при цьому температурні максимуми розк-

ладу зміщуються в область більш високих температур: на 19 °С на першій стадії і на 10 °С – на другій (табл. 1). Це може бути результатом перебігу в процесі експозиції в ґрунті реакцій, що приводять до «зшивання» макромолекул ППУ. Також змінилась інтенсивність загального іонного струму: на першій стадії вона збільшилась, а на другій зменшилась. Це говорить про те, що фрагментації при експозиції в ґрунті в більшій мірі піддається гнучкий блок ППУ-матриці.

Аналіз температурної залежності загального іонного струму, що характеризує виділення летких продуктів термодеструкції екзополісахариду ксантану (КС), показав, що його повний термічний розклад відбувається у вузькому інтервалі температур з максимальною інтенсивністю за  $T=243$  °С (рис. 1). Характерною для розкладу нативного КС є наявність іонів з  $m/z=17$  і  $60$ , які відсутні при розкладанні ППУ-матриці, ППУ/КС-гель і ППУ/КС-нат. (табл. 2, 3).

Введення КС у вигляді водного гелю в ППУ-матрицю не змінює двостадійного характеру кривої іонного струму виділення летких продуктів і не впливає на температуру максимуму розкладання на першій стадії, але на 3 °С зменшує температуру максимуму розкладання на другій (табл. 2). На кривих температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції ППУ/КС-гель відсутні піки, які відповідають руйнуванню КС (рис. 1). Цей факт свідчить про те, що введення КС у вигляді водного гелю в ППУ

Таблиця 2. Імовірні структури іонних фрагментів і питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах термодеструкції ксантану (КС) та ППУ+23 % КС (15% гель) до і після експозиції в ґрунті

$m/z$	Іонний фрагмент	Інтенсивність ( $I$ ), ум. од.				
		КС натив. 243 °С (100 піків)	ППУ+КС-гель23% до дослідження		ППУ+КС-гель23% після дослідження	
			220 °С (100 піків)	317 °С (100 піків)	230 °С (100 піків)	320 °С (100 піків)
17	ОН	25797	-	-	-	-
18	$C_2H_5, CHO$	68702	-	7972	-	6811
28	$CO, C_2H_4$	49763	-	7359	-	7496
29	$C_2H_5, CHO$	4887	-	11037	-	18006
31	$CH_3O, CH_2OH$	4158	-	7126	-	8007
41	$C_3H_5, C_2H_2NH$	931	-	16048	-	16238
43	$C_2H_5N, C_3H_7$	26433	-	33037	-	35780
44	$CO_2, CH_3CHO, CH_2CHOH$	95213	15504	13378	4701	12467
45	$CH_3CHOH, CH_2CH_2OH, CH_2OCH_3, CO_2H$	18908	6868	27349	5227	27340
55	$C_4H_7$	-	-	-	-	3824
59	$CH_3OCO, CH_3OCHCH_3, (CH_3)_2COH, CH_2OC_2H_5$	-	-	29394	-	28347
60	$OCHCH_2OH$	15117	-	-	-	-
121	$NH-[C_6H_3(CH_3)]-NH_2$	-	15677	-	31435	-
122	$NH_2-[C_6H_3(CH_3)]-NH_2$	-	17772	-	35049	-
147	$NH-[C_6H_3(CH_3)]-NCO$	-	52395	-	64791	-
148	$NH_2-[C_6H_3(CH_3)]-NCO$	-	97574	-	114536	-
173	$N-[C_6H_3(CH_3)]-NHCOO$	-	-	-	14730	-
174	$OCN-[C_6H_3(CH_3)]-NCO$	-	25022	-	75632	-

Таблиця 3. Імовірні структури іонних фрагментів і питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах термодеструкції ксантану (КС) та ППУ+12,5% КС нативного до і після експозиції в ґрунті

m/z	Іонний фрагмент	Інтенсивність (I), ум. од.				
		КС натив. 243 °С (100 піків)	ППУ+12,5% КС нативний до дослідження		ППУ+ 12,5% КС нативний після дослідження	
			240 °С (100 піків)	320 °С (100 піків)	234 °С (100 піків)	320 °С (100 піків)
17	ОН	25797	-	-	-	-
18	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CHO	68702	21532	7246	-	7293
28	CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	49763	10842	6623	-	10138
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CHO	4887	-	10063	-	24551
31	CH <sub>3</sub> O, CH <sub>2</sub> OH	4158	-	6919	-	11288
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH	931	-	13929	-	23249
43	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	26433	5844	29834	-	50744
44	CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>2</sub> CHOH	95213	26502	13503	-	16778
45	CH <sub>3</sub> CHOH, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> H	18908	6881	23909	7653	38987
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	-	-	-	-	-
59	CH <sub>3</sub> OCO, CH <sub>3</sub> OCHCH <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH, CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	25751	-	41811
60	OCHCH <sub>2</sub> OH	15117	-	-	-	-
121	NH-[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NH <sub>2</sub>	-	10595	-	14441	-
122	NH <sub>2</sub> -[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NH <sub>2</sub>	-	12815	-	16584	-
147	NH-[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NCO	-	21949	-	32486	-
148	NH <sub>2</sub> -[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NCO	-	40400	-	61411	-
173	N-[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NHCOO	-	-	-	8658	-
174	OCN-[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]-NCO	-	17653	-	40876	-

приводить до утворення внутрішньо- і міжмолекулярного водневого зв'язування між гідроксилами КС-гель та уретановими і сечовинними групами ППУ, а також до хімічної взаємодії ксантану з діізоціанатом.

Інтенсивність загального іонного струму ППУ/КС-гель на першій стадії в 2 рази вища, ніж ППУ-матриці, що свідчить про зміну співвідношення жорсткого та гнучкого блоків у зв'язку зі збільшенням кількості сечовинних груп, оскільки КС вводиться в реакційну суміш у вигляді водного гелю. Збільшується число іонних фрагментів, які рееструються в мас-спектрі ППУ/КС-гель, у порівнянні з мас-спектром ППУ-матриці. Це свідчить про більший ступінь фрагментації макромолекул ППУ/КС-гель, тобто, відбувається ініціювання процесів деструкції при введенні КС-гель у ППУ.

Експозиція в ґрунті зразка ППУ/КС-гель приводить до збільшення температури максимуму розкладання на 10 °С в порівнянні з його вихідним зразком для першої і на 3 °С – для другої стадії процесу (рис. 1, табл. 2). Порівняльний аналіз складу летких продуктів термодеструкції ППУ/КС-гель до і після витримання в ґрунті (табл. 2) показує, що фрагментації в більшій мірі піддається гнучкий блок і в меншій мірі жорсткий. На другій стадії процесу збільшується кількість продукту з  $m/z = 28$ . Після експозиції в ґрунті значно зменшується питома інтенсивність виділення продуктів з  $m/z = 18$  і 44, характерних для процесу термодеструкції натив-

ного КС, що також може бути підтвердженням хімічної взаємодії КС з діізоціанатом. Втрата маси зразком ППУ/КС-гель після 1 міс. експозиції в ґрунті становить 25,6%, що перевищує фактичний вміст КС-гель у зразку і до 4-х міс. досягає 42,9%. Отже, введення КС-гелю ініціює деградацію ППУ.

Введення КС у нативному вигляді в ППУ-матрицю також не змінює двостадійного характеру кривої іонного струму виділення летких продуктів, але збільшує температуру максимуму розкладання на першій стадії на 20 °С і не впливає на температуру максимуму розкладання на другій (рис. 2, табл. 3). На кривих температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції ППУ/КС-нат. також відсутні піки, які відповідають руйнуванню КС-нат. (рис. 2), що доказує наявність хімічної взаємодії КС-нат. з діізоціанатом, а також внутрішньо- і міжмолекулярного водневого зв'язування між гідроксилами КС-нат. та уретановими і сечовинними групами ППУ, саме тому деструкції жорсткого блоку передують руйнування водневих зв'язків, що й відображається в підвищенні температури максимуму термодеструкції ППУ/КС-нат.

Деструкція ППУ/КС-нат. вих. на другій стадії відбувається з більшим, ніж на першій стадії, іонним струмом виділення летких продуктів, тобто, фрагментації ППУ/КС-нат. вих. у більшій мірі піддається жорсткий блок. Інтенсивність загального іонного струму

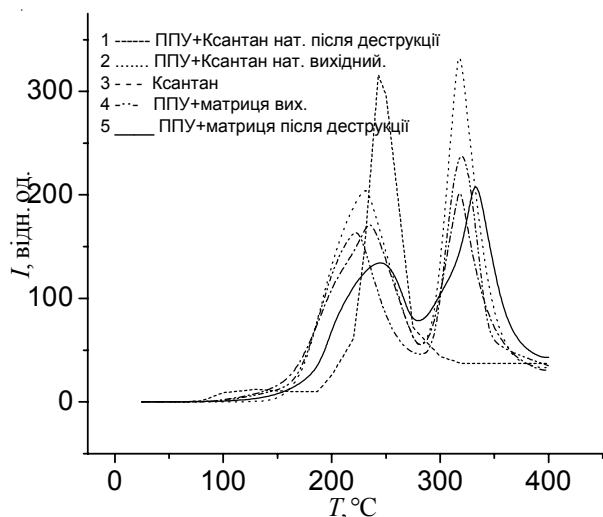


Рис. 2. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції для зразків: ППУ-матриця та ППУ з вмістом ксантану нативного (КС-нат.) до і після 4-х місячної деструкції в ґрунті

ППУ/КС-нат. вих. і на першій і на другій стадіях збільшується в порівнянні з ППУ-матрицею, збільшується число іонних фрагментів, які реєструються в мас-спектрі ППУ/КС-нат., у порівнянні з мас-спектром ППУ-матриці. Це свідчить про більший ступінь

фрагментації макромолекул ППУ/КС-нат., тобто, введення в ППУ ксантану в нативному вигляді також ініціює процес деструкції.

Експозиція в ґрунті зразка ППУ/КС-нат. приводить до зменшення температури максимуму розкладу на  $6^\circ\text{C}$  у порівнянні з його вихідним зразком для першої і не впливає на температуру максимуму розкладу другої стадії процесу (рис. 2). Порівняльний аналіз складу летких продуктів термодеструкції ППУ/КС-нат. до і після витримування в ґрунті (табл. 3, рис. 2) показує, що фрагментації піддаються жорсткий і гнучкий блоки тому, що інтенсивність загального іонного струму зменшилась на першій і на другій стадіях, але в більшій мірі фрагментації піддається жорсткий блок. Іонні фрагменти летких продуктів термодеструкції ППУ/КС-нат. вих. з  $m/z = 18, 28$  і  $44$  наявні на обох стадіях розкладання. Після експозиції в ґрунті іонні фрагменти летких продуктів з  $m/z = 18, 28$  і  $44$  наявні тільки на другій стадії процесу термодеструкції і питома інтенсивність їх виділення збільшується в порівнянні з його вихідним зразком. Відсутність у мас-спектрі ППУ/КС-нат. після експозиції в ґрунті на першій стадії іонних фрагментів з  $m/z = 18, 28$  і  $44$ , характерних для процесу термодеструкції нативного КС, може бути доказом хімічної взаємодії КС з дізоціанатом. Цей факт свідчить про більший ступінь фрагментації жорсткого блоку ППУ/КС-нат.

Таблиця 4. Імовірні структури іонних фрагментів і питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах термодеструкції бактерійної целюлози (БЦ) та ППУ+2 % БЦ нативної до і після експозиції в ґрунті

$m/z$	Іонний фрагмент	Інтенсивність ( $I$ ), ум. од.				
		БЦ натив. $290^\circ\text{C}$ (100 піків)	ППУ+2 % БЦ нативної до дослідження		ППУ+2 % БЦ нативної після дослідження	
			$220^\circ\text{C}$ (50 піків)	$320^\circ\text{C}$ (100 піків)	$220^\circ\text{C}$ (100 піків)	$320^\circ\text{C}$ (100 піків)
17	ОН	8279	-	-	-	-
18	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{CHO}$	42287	-	5109	-	5396
28	$\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$	20932	-	7751	-	6919
29	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{CHO}$	12185	-	8631	-	8835
31	$\text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_2\text{OH}$	19010	-	5921	-	5795
41	$\text{C}_3\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_2\text{NH}$	-	-	12660	-	13258
43	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}, \text{C}_3\text{H}_7$	21049	5844	27764	-	29232
44	$\text{CO}_2, \text{CH}_3\text{CHO}, \text{CH}_2\text{CHOH}$	32311	26502	9787	-	9453
45	$\text{CH}_3\text{CHOH}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{CO}_2\text{H}$	4371	6881	20301	7397	21132
55	$\text{C}_4\text{H}_7$	4815	-	-	-	-
59	$\text{CH}_3\text{OCO}, \text{CH}_3\text{OCHCH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{COH}, \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	-	-	21928	-	24447
60	$\text{OCHCH}_2\text{OH}$	3862	-	-	-	-
121	$\text{NH}-[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]-\text{NH}_2$	-	11296	-	12260	-
122	$\text{NH}_2-[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]-\text{NH}_2$	-	12763	-	14384	-
147	$\text{NH}-[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]-\text{NCO}$	-	28704	-	32325	-
148	$\text{NH}_2-[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]-\text{NCO}$	-	53069	-	56669	-
173	$\text{N}-[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]-\text{NHCOO}$	-	6809	-	9162	-
174	$\text{OCN}-[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]-\text{NCO}$	-	31689	-	41766	-

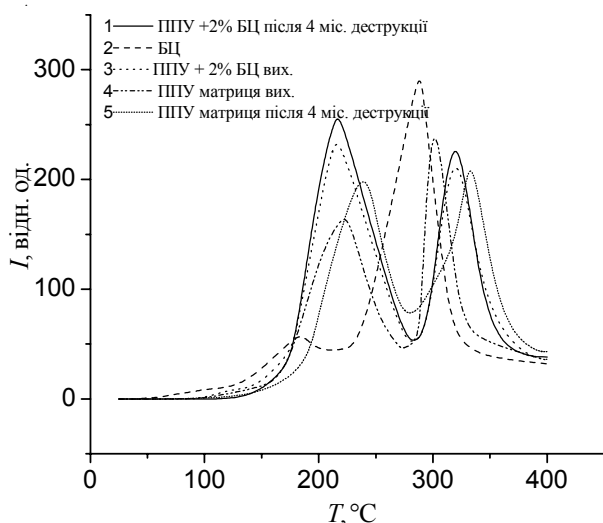


Рис. 3. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції для зразків: ППУ-матриця та ППУ з вмістом нативної бактерійної целюлози (БЦ-нат.) до і після 4-х місячної деструкції в ґрунті

Втрата маси зразком ППУ-КС-нат. після 1 міс. експозиції в ґрунті становить 11,5% і до 4-х міс. досягає 16,8%. Отже, введення КС-нат. ініціює процес деградації ППУ.

Досліджено процес термічної деструкції ППУ/БЦ у нативному вигляді та ідентифіковано склад летких продуктів, проаналізовано зміни, які відбуваються в ППУ із вмістом екзополісахариду бактерійної целюлози (рис. 3, табл. 4). Результати дослідження показали, що введення у нативному вигляді БЦ у ППУ не змінює двостадійного характеру кривої іонного струму виділення летких продуктів і не впливає на температуру максимумів розкладання як на першій стадії, так і на другій стадії щодо ППУ-матриці (табл. 4). Деструкція ППУ/БЦ-нат. на другій стадії відбувається з меншим, ніж на першій

стадії іонним струмом, тобто, фрагментації ППУ/БЦ-нат. у більшій мірі піддається гнучкий блок. На кривих температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції ППУ/БЦ-нат. відсутні піки, які відповідають руйнуванню БЦ-нат. (рис. 3), що може бути доказом утворення внутрішньо- і міжмолекулярного водневого зв'язування між гідроксилами БЦ-нат. і уретановими та сечовинними групами ППУ, а також хімічної взаємодії БЦ-нат. з діізоціанатом.

Експозиція в ґрунті зразка ППУ/БЦ-нат. не впливає на температури максимуму розкладання в порівнянні з його вихідним зразком як для першої, так і другої стадії процесу (рис. 3). Порівняльний аналіз питомої інтенсивності летких продуктів термодеструкції ППУ/БЦ-нат. до і після витримання в ґрунті показує, що інтенсивність загального іонного струму виділення летких продуктів збільшилась на першій і на другій стадіях (рис. 3). Після експозиції в ґрунті фрагментації ППУ/БЦ-нат. у більшій мірі піддається також гнучкий блок тому, що його деструкція на другій стадії відбувається з меншим, ніж на першій стадії, іонним струмом. Втрата маси зразком ППУ/БЦ-нат. (2%) після 4-х міс. експозиції в ґрунті становить 0%. Отже, введення БЦ-нат. за таких умов не ініціює процес деградації ППУ.

#### Висновки.

На основі отриманих методом ПМС результатів можна зробити висновок, що введення в ППУ екзополісахаридів як у вигляді водних гелів, так і в нативному вигляді внаслідок внутрішньо- і міжмолекулярного водневого зв'язування між гідроксилами екзополісахаридів та уретановими і сечовинними групами ППУ, а також ковалентного зв'язування з діізоціанатом приводить до появи нової структурної організації, відмінної від структури вихідного ППУ, що надає здатності до деструкції при інкубуванні у ґрунт, ініціює процеси фрагментації та приводить до зростання її швидкості.

## Література

1. Anastas P., Warner J. Green Chemistry: Theory and Practice. London: Oxford University Press, 1998. - 144 p.
2. Singh B., Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – 93, № 3. - P. 561-584.
3. Lu D.R., Xiao C.M., Xu S.J. Starch-based completely biodegradable polymer materials // Express Polymer Letters. – 2009. – 3, № 6. – P. 366–375.
4. Зезин А. Б. Полимеры и окружающая среда // Соросовский образов. журн. – 1996. – № 2. – С. 57–64.
5. Howard G. Biodegradation of polyurethane: a review // Internat. Biodeterioration & Biodegradation. – 2002. – № 49. – P. 245–252.
6. Sivan A. New perspectives in plastic biodegradation // Current Opinion in Biotechnology. – 2011. – 22, № 3. – P. 422-426.
7. 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 Polym. – 2007. – 67, № 4. – P. 576–585.
8. Рожнова Р.А., Замуліна Л.І., Галатенко Н.А. Синтез та дослідження структури нового лактозовмісного мономеру 2,4-толуїлен-ді-уретанолактози // Полімер. журн. – 2004. – 26, № 2. – С. 83-85.
9. Пат. 37345 Україна, МПК<sup>8</sup> C08G18/08, C08K3/34, C08K5/03, C08K5/06 Пінополіуретановий матеріал / Савельєв Ю.В., Марковська Л.А., Савельєва О.О., Пархоменко Н.Й. - Опубл. 25.11.2008. - Бюл. № 22.
10. Савельєв Ю.В., Янович І.В., Марковська Л.А., Ахранович О.Р., Савельєва О.А., Робота Л.П.

Створення нових лактозовмісних пінополіуретанів, здатних до деградації в навколишньому середовищі // Доп. НАН України. – 2011. - № 7. – С. 138-142

11. Пат. 68668 Україна, МПК<sup>8</sup> C08 J9/08, C08 K 3/34, C08 K 5/03, C08 K 5/06. Пінополіуретановий матеріал // Ю.В. Савельєв, І.В. Янович, Л.А. Марковська, О.Р. Ахранович – Опубл. 10.04.2012. - Бюл. № 7.

12. Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П.,

Власова Г.М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов // Биотехнология. – 2005. - № 4. – С. 47-54.

13. Бабьева И.П., Зенова Г.М. Биология почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 320 с.

14. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. – 280 с.

Надійшла до редакції 27 липня 2015 р.

## Деструктивные свойства пенополиуретанов на основе экзополисахаридов

Л.А. Марковская, Е.Р. Ахранович, О.А. Савельева, Н.И. Пархоменко, Т.В. Дмитриева, Ю.В. Савельев

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

*Методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС) установлено взаимодействие между гидроксилами экзополисахаридов (ксантана и бактериальной целлюлозы) и уретановыми и мочевиными группами пенополиуретанов (ППУ), а также диизоцианатом, что приводит к появлению новой структурной организации, свойства которой зависят от природы экзополисахаридов и способа его введения в реакционную смесь при синтезе ППУ. Показано, что введение экзополисахаридов в структуру ППУ придает способность к деструкции при инкубировании в почве, инициирует процессы фрагментации и приводит к увеличению ее скорости.*

**Ключевые слова:** пенополиуретаны, экзополисахариды, деструктивные свойства, взаимодействие.

## Destructive properties of exopolysaccharides based polyurethanes

L.A. Markovskaya, E.R. Akhranovich, O.A. Savelyeva, N.I. Parkhomenko, T.V. Dmitrieva, Yu.V. Savelyev

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

*Interaction between exopolysaccharide hydroxyls (xanthan and bacterial cellulose) and urethane and urea groups of PUF as well as diisocyanate has been elucidated by PMS method. This interaction results in new structure formation defined by exopolysaccharide nature and by the method of its insertion into reaction mixture during the PUF synthesis. It has been shown that the insertion of exopolysaccharides into the PUF structure imparts the ability to degrade when incubated into a soil, initiates the processes of fragmentation and leads to the rise of its velocity.*

**Key words:** foam polyurethanes, exopolysaccharides, destructive properties, interaction.