

**В.В. Бойко, С.В. Рябов, Л.В. Кобрина, Т.В. Дмитриева, В.И. Штомпель, Р.Л. Гайдук, Ю.Ю. Керча**  
**ПРОЦЕССЫ БИОДЕГРАДАЦИИ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

Исследован процесс биодegradации с последующей оценкой деструкции сегментированных полиуретанов различного химического строения при действии на них факторов, моделирующих условия окружающей среды (вода, почва, температура) методами пиролизической масс-спектрометрии, широкоугольного и малоугольного рассеяния рентгеновских лучей. Охарактеризована структура и состав СПУ, их биодegradабельные свойства до и после их экспонирования в почве. Показано, что в сегментированных полиуретанах происходят процессы, приводящие к изменению их химического строения и микрогетерогенной структуры.

При разработке полимерных материалов необходимо учитывать особенности их структуры и характер деструкционных превращений в условиях переработки и эксплуатации. В последнее время в связи со значительным накоплением полимерных отходов актуальным становится изучение способности этих материалов деструктурировать в окружающей среде после истечения срока их эксплуатации. Способность полимеров разрушаться под влиянием микроорганизмов и атмосферных факторов до низкомолекулярных соединений, участвующих в естественном круговороте веществ в природе, определяется термином “биодegradабельность” [1, 2].

Поскольку уретансодержащие полимеры, обладая комплексом ценных физико-химических свойств, широко применяются в различных отраслях промышленности и быту в виде волокон, пленок, каучуков, жестких и эластичных пенопластов, герметиков, лаков и т.п., а отслужившие изделия из полиуретанов, как правило, утилизируются на свалках и полигонах, представляет интерес исследовать биодegradабельные свойства этого класса полимеров.

Цель работы — изучение процесса биодegradации с последующей оценкой деструкции сегментированных полиуретанов различного химического строения при действии на них факторов, моделирующих условия окружающей среды (вода, почва, температура).

Для проведения синтеза СПУ-ГМДИ использовали олигоокситетраметилгликоль (ОТМГ), продукт компании BASF, молекулярная масса ( $M$ ) 1000, перед использованием подвергался сушке в вакууме (5 мм рт.ст.) при  $t=60^\circ\text{C}$ ; 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), производства фирмы Merck,  $n_d=1.4525$  при  $t=20^\circ\text{C}$ ; 1,4-бутандиол,

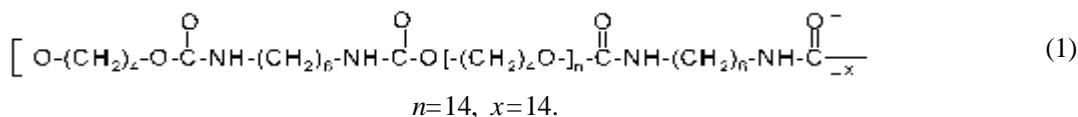
производства фирмы Merck,  $n_d=1.4446$  при  $t=25^\circ\text{C}$ . Растворитель — диметилформамид (ДМФА) — перегоняли непосредственно перед проведением синтеза.

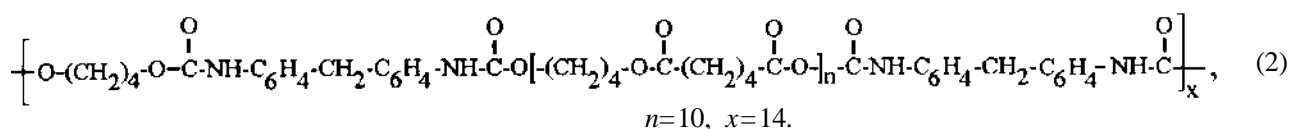
Синтез СПУ выполняли в две стадии по традиционной методике: на первой стадии получали изоцианатный форполимер (ИФП) при мольном соотношении ГМДИ : ОТМГ = 2:1. Реакция проходила при повышенной температуре ( $80\text{—}85^\circ\text{C}$ ) до получения необходимого значения изоцианатного числа — 6.24 ( $\text{NCO}_{\text{теор}}=6.28\%$ ). На второй стадии к ИФП, растворенному в минимальном количестве ДМФА, прибавляли соответствующее количество удлинителя цепи — 1,4-бутандиола. Реакцию проводили при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. СПУ-ГМДИ был получен в виде прозрачной пленки (путем полива на стеклянную пластинку), которую сушили сначала на воздухе при  $t=60^\circ\text{C}$  (24 ч), а затем в вакууме при  $t=70^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

СПУ-ДФМДИ синтезировали в промышленных условиях на основе олигобутиленгликольадипината (ОБГА) ( $M$  2000), дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ) и удлинителя цепи — 1,4-бутандиола по стандартной методике. Полученный образец представляет собой порошок белого цвета, из которого методом компрессионного формования при  $t=150^\circ\text{C}$  получали пленки.

Таким образом, объектами исследования служили: сегментированный полиуретан СПУ-ГМДИ, химическое строение которого представлено на схеме (1) и сегментированный полиуретан СПУ-ДФМДИ (схема (2)).

Исследование процесса биоразложения полиуретанов осуществляли по так называемому методу бактериальной атаки [3]. В соответствии с известной из литературных источников методикой,





позволяющей моделировать процессы, которые происходят в природных условиях [4], образцы помещали в контейнеры с влажной почвой, предназначенной для выращивания растений, и выдерживали в термостате при температуре  $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Известно, что почвам присущ стойкий микробный ценоз, осуществляющий ряд биохимических функций, характер и размеры проявления которого определяются типом почвы [5]. В связи с этим в работе использовали почвы с различным значением pH почвенного раствора: кислую — pH 5.0—5.5; нейтральную — pH 7.0 и щелочную — pH 8.0—10.0. Скорость биодegradации контролировали по потере массы образцов через определенные промежутки времени.

Структуру изучаемых объектов на молекулярном уровне исследовали методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого выполнена по методу Дебая-Шеррера (“на просвет”).

Микрогетерогенную структуру исследовали методом малоугольного рассеяния рентгеновских лучей с помощью рентгеновской камеры КРМ-1.

Все рентгеноструктурные исследования проводили в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, монохроматизированном Ni-фольгой, с использованием щелевой коллимации первичного луча по методу Кратки, геометрические параметры которой удовлетворяют условиям бесконечной высоты первичного рентгеновского луча [6, 7].

Мониторинг процесса биодegradации образцов сегментированных полиуретанов проводили по результатам их термодеструкции методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС). ПМС является информативным методом для характеристики сложных органических объектов, позволяющий оценить особенности строения макромолекул по составу продуктов их деструкции [8]. Состав летучих продуктов и интенсивность их выделения при пиролизе исследуемых объектов изучали с помощью масс-спектрометра МХ-1321. Данный прибор обеспечивает определение компонентов газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1—4000. Откачивание пиролитической ячейки, подключенной к анализатору масс-спектрометра, проводили до давления  $1.33 \cdot 10^{-4}$  Па через вакуумный вентиль и источник ионов масс-спектро-

метра. Все соединительные коммуникации, включая вакуумный вентиль, обогревались до температуры, предотвращающей конденсацию на них продуктов пиролиза. Образцы нагревались до  $400^\circ\text{C}$  при программированной скорости нагрева  $(6 \pm 0.1)^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Точность определения температуры образца составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Для уменьшения инерционности пиролиз исследуемых образцов проводили в тонкостенных ампулах при непрерывной откачке летучих продуктов. Изучалась температурная зависимость изменения интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции. Интенсивность выделения летучих продуктов в составе выражали в условных единицах.

Поверхность образцов исследовали методом многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на приборе UR-20 [9].

Известно [10], что химическое строение и структура полимеров оказывают существенное влияние на их способность к биоразложению. В этой связи сначала была проанализирована структура исследуемых сегментированных полиуретанов.

Как указывалось в экспериментальной части, цепи СПУ-ГМДИ содержат алифатические последовательности, образованные ГМДИ- и ОТМГ-фрагментами. Поскольку ГМДИ относится к симметричным диизоцианатам, а ОТМГ-фрагменты в исходном состоянии способны к кристаллизации, можно ожидать, что в объеме СПУ-ГМДИ, кроме аморфных микрообластей, будут образовываться также и микрообласти с элементами дальнего порядка [11].

Действительно, из представленных на рис. 1 профилей интенсивности широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей (WAXS) видно, что в объеме исходного образца СПУ-ГМДИ (кривая 1) имеются элементы дальнего порядка. На это указывает существование на фоне “аморфного гало” двух маловыразительных дифракционных максимумов с угловым положением  $2\theta_m \approx 20.4^\circ$  и  $24^\circ$ . Следует отметить, что аналогичное угловое положение дифракционных максимумов, характеризующих кристаллическую структуру, наблюдается и для индивидуального ОТМГ с  $M$  1000 [12]. Однако не исключена и кристаллизация жесткоцепных последовательностей, образованных ГМДИ с 1,4-бутандиолом. Таким образом, можно предположить, что образование незначительного ко-

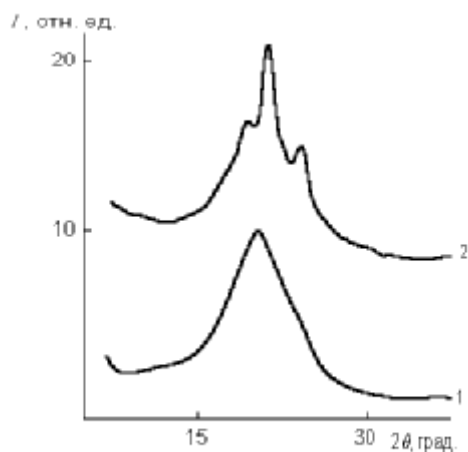


Рис. 1. Профили интенсивности широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей образцами композитов на основе: 1 — СПУ-ГМДИ; 2 — СПУ-ДФМДИ.

личества элементов кристаллической структуры в объеме СПУ-ГМДИ (относительный уровень кристаллизации составляет ~ 5 %) обусловлено алифатическими последовательностями, образованными звеньями ГМДИ и 1,4-БД.

При исследовании структурной организации на надмолекулярном уровне установлено существование в объеме СПУ-ГМДИ периодичности в пространственном расположении микрообластей, отличающихся величиной электронной плотности, о чем свидетельствует наличие интерференционного максимума при  $q_m = 0.36 \text{ nm}^{-1}$  на профиле малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) для данного полимера в исходном состоянии (рис. 2, кривая 1). Поскольку, как отмечалось

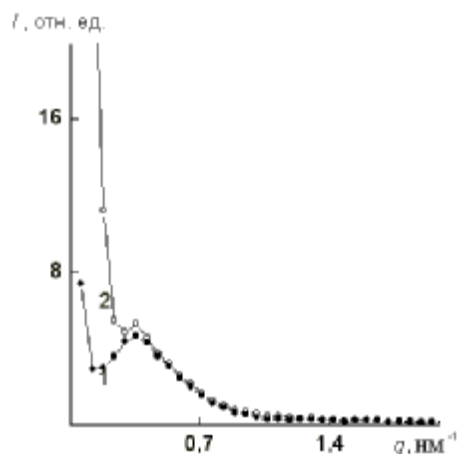


Рис. 2. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) образцами композитов на основе СПУ-ГМДИ: 1 — исходный; 2 — после экспонирования в почве в течение 280 сут.

выше, СПУ-ГМДИ является слабокристаллическим полимером, микрообластями гетерогенности в его объеме могут быть жесткоцепные уретансодержащие домены в гибкоцепной олигоэфирной матрице. Период  $D$  пространственного чередования однотипных по плотности доменов в соответствии с уравнением Брэгга ( $D = 2\pi/q_m$ , где  $q_m$  — положение максимума на профиле рассеяния, представленного в координатах  $I-f(q)$ ), при этом  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ ), составляет 17.4 нм.

Наличие трех интенсивных дифракционных максимумов на профилях WAXS для исходного образца СПУ-ДФМДИ (рис. 1, кривая 2) указывает на то, что этот полиуретан при температуре  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  является также аморфно-кристаллическим, но с более выраженной кристаллической фазой. Из сопоставления значений брэгговского расстояния  $d_{hkl}$  ( $d_{hkl} = 2\pi/q_m$ ) между молекулярными слоями (плоскостями) в кристаллитах гибких блоков исследуемого СПУ со значениями  $d_{hkl}$  для  $\alpha$  и  $\beta$ -модификаций кристаллической структуры ОБГА, по данным работы [13], следует, что в СПУ-ДФМДИ реализуется  $\alpha$ -модификация кристаллической структуры ОБГА-гибкоцепных последовательностей ( $d_{111} = 0.46$ ;  $d_{113} = 0.462$ ;  $d_{021} = 0.36 \text{ nm}$ ).

В отличие от СПУ-ГМДИ надмолекулярная структура СПУ-ДФМДИ характеризуется наличием в объеме областей микрогетерогенности (жестких и гибких доменов), пространственное расположение которых является неупорядоченным. На это указывает линейный характер понижения интенсивности рассеяния исходным образцом СПУ-ДФМДИ и отсутствие максимума ин-

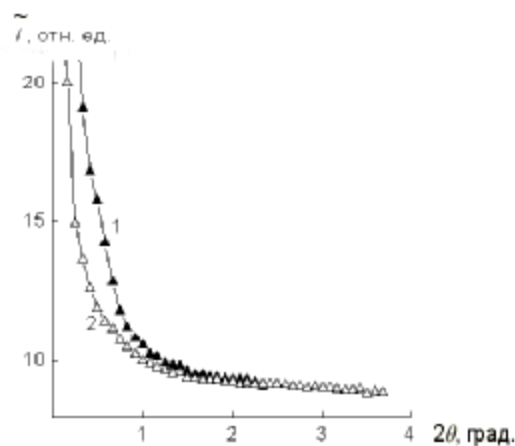


Рис. 3. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами СПУ-ДФМДИ: 1 — исходный; 2 — после экспонирования в почве в течение 280 сут.

тенсивности на профиле SAXS (рис. 3, кривая 1).

Таким образом, СПУ-ГМДИ и СПУ-ДФМДИ отличаются между собой как по степени кристалличности, так и по характеру надмолекулярной структуры.

Существует различие и в характере термического разложения данных сегментированных полиуретанов. Исследование методом ПМС показывает, что термическое разложение СПУ-ГМДИ проходит в три стадии с максимумом выделения летучих продуктов термодеструкции при 150, 230 и 300 °С (рис. 4, кривая 1). Как следует из табл. 1, в масс-спектре указанного полимера при 150 °С регистрируются ионные фрагменты, характерные для 1,4-бутандиола, являющегося удлинителем цепи ( $m/z$  31, 42, 44, 41, 27, 43, 71, 57, 39 [14]).

На второй стадии (230 °С) деструктируют, очевидно, ГМДИ-фрагменты, о чем может свидетельствовать наибольшая интенсивность ионных фрагментов с  $m/z$  43, 44, 42. При 300 °С в масс-спектре СПУ-ГМДИ обнаружены летучие продукты, которые регистрируются в масс-спектре ОТМГ, снятого в аналогичных условиях (табл. 1), в том числе и летучий продукт с  $m/z$  129, кото-

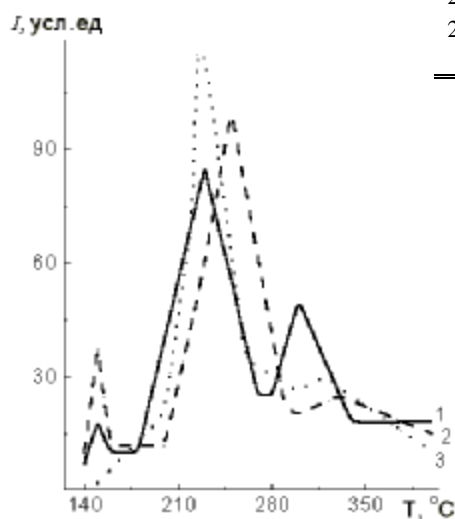


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции для образцов СПУ-ГМДИ: 1 — исходный; 2 — после экспонирования в почве в течение 280 сут.

Т а б л и ц а 1

Вероятные структуры ионных фрагментов и интенсивность их выделения в масс-спектрах термодеструкции олигогликолей и сегментированных полиуретанов

| $m/z$ | Ионный фрагмент   | Интенсивность, $I$ , усл. ед. |                 |      |      |                 |                      |      |
|-------|---|-------------------------------|-----------------|------|------|-----------------|----------------------|------|
|       |   | ОТМГ,<br>330 °С               | СПУ-ГМДИ,<br>°С |      |      | ОБГА,<br>300 °С | СПУ-<br>ДФМДИ,<br>°С |      |
|       |   |                               | 150             | 230  | 330  |                 | 220                  | 290  |
| 17    | ОН  | 156                           | 199             | 130  | 199  | —               | 144                  | —    |
| 18    | H <sub>2</sub> O  | 786                           | 1000            | 646  | 1000 | 300             | 860                  | 403  |
| 27    | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>   | 246                           | —               | 285  | 243  | 460             | 202                  | 313  |
| 28    | CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | —                             | 210             | 439  | 427  | 640             | 136                  | 435  |
| 29    | СНО   | —                             | —               | 270  | 403  | —               | 117                  | —    |
| 31    | СН <sub>2</sub> ОН  | 142                           | 286             | 424  | 122  | 361             | 620                  | 393  |
| 39    | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>   | —                             | —               | 156  | 108  | 355             | ПО                   | 196  |
| 41    | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | 379                           | —               | 948  | 369  | 585             | 370                  | 541  |
| 42    | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>   | 317                           | 141             | 860  | 242  | 744             | 1000                 | 1000 |
| 43    | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , СН <sub>2</sub> СНО                             | 709                           | 129             | 1000 | 547  | 319             | 350                  | 333  |
| 44    | СО <sub>2</sub> , СН <sub>3</sub> СНО   | 236                           | 107             | 925  | 236  | 750             | 995                  | 855  |
| 55    | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | 415                           | —               | 322  | 309  | 1000            | 272                  | 846  |
| 56    | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   | 216                           | —               | 729  | 235  | —               | —                    | —    |
| 57    | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 380                           | —               | 137  | 384  | 276             | 213                  | 123  |
| 71    | СН <sub>2</sub> СНСН <sub>2</sub> СНО   | 1000                          | 101             | 354  | 520  | 257             | 297                  | 329  |
| 73    | ОНССН <sub>2</sub> СНОН   | 642                           | —               | 181  | 315  | —               | —                    | —    |
| 84    | Циклопентанон   | —                             | —               | —    | —    | 330             | —                    | 246  |
| 129   | ОНС(СН <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> СОО  | 171                           | —               | —    | 107  | 249             | 113                  | 154  |
| 208   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> СН <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCО | —                             | —               | —    | —    | —               | 214                  | —    |
| 250   | ДФМДИ   | —                             | —               | —    | —    | —               | 550                  | —    |

рый, согласно [8], присутствует в масс-спектрах других олигогликолей.

На температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов термодеструкции СПУ-ДФМДИ наблюдаются два максимума: первый в области температур 210—220 °С и второй — при 290 °С (рис. 5, кривая 1). Как и в случае с СПУ-ГМДИ, при 210—220 °С происходит разложение жестких диизоцианатных блоков с выделением летучих продуктов, характерных для 1,4-бутандиола, а также продуктов с  $m/z$  208 и 250, относящихся к ДФМДИ [8]. При 290 °С в масс-спектре СПУ-ДФМДИ регистрируются такие же ионные фрагменты, как и в масс-спектре ОБГА, в том числе и продукт с  $m/z$  129, а также с  $m/z$  84, идентифицирующийся как циклопентанон, что соответствует известным литературным данным [8].

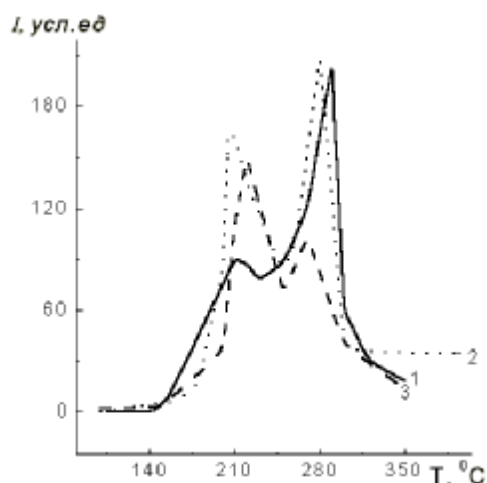


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции для образцов СПУ-ДФМДИ: 1 — исходный; 2 — после экспонирования в почве в течение 56 сут; 3 — в течение 280 сут.

Следует отметить, что характер кривых общего ионного тока выделения летучих продуктов при термодеструкции исследуемых полимеров (рис. 4, 5) хорошо подтверждает установленные ранее [11] закономерности межмолекулярных взаимодействий и структурной организации в сегментированных полиуретанах. Известно, что прочность межмолекулярных связей в жестких блоках ароматических СПУ сравнима с эффектом сшивания цепей химическими связями, тогда как гибкие блоки обладают относительно слабыми межмолекулярными связями. Кроме того, наличие ароматических сегментов, обладающих ограниченными возможностями вращения и изменения конфигурации и придающих полимерным цепям большую жесткость [15], а также большая длина олигогликолевого гибкого фрагмента ( $M_{\text{ОБГА}} 2000$ ), обуславливают, очевидно, тот факт, что первый пик на кривой 1 (рис. 5), относящейся к разложению жестких блоков в СПУ-ДФМДИ, в 2 раза ниже, чем пик термодеструкции гибких блоков. Кроме того, на этой кривой прослеживается плавный переход от первого максимума ко второму, что можно объяснить двухфазной моделью морфологического строения данного полиуретана, в соответствии с которой области жестких доменов (блоков) беспорядочно распределены в гибкой олигоэфирной матрице [11]. В то же время для СПУ-ГМДИ (рис. 4, кривая 1), в макроцепи которого превалирует количество жестких блоков (соотношение ГМДИ к ОТМГ — 2:1) и молекулярная масса олигогликолевой компоненты невысокая

( $M 1000$ ), общая интенсивность выделения газообразных продуктов разложения жестких блоков ( $230^\circ\text{C}$ ) в 1.7 раза больше, чем при термодеструкции гибких блоков ( $300^\circ\text{C}$ ). Для этого СПУ наблюдается четкое разделение между пиками для всех стадий разложения, что может быть следствием упорядоченности в его структуре. Таким образом, видна хорошая корреляция между результатами, полученными с помощью ПМС, и приведенными выше данными рентгеноструктурного анализа.

Основываясь на известных из литературы сведениях о лучшей биоразлагаемости алифатических ПЭФ, ПУ и аморфных полимеров по сравнению с кристаллическими [10, 16] и анализируя полученные результаты, можно было ожидать, что СПУ-ГМДИ является более биodeградебельным, чем СПУ-ДФМДИ. Однако, как видно из рис. 6, скорость потери массы пленки СПУ-ГМДИ (кривая 1) по мере нахождения в почве меньше, чем пленки СПУ-ДФМДИ. После 9 мес экспонирования в почве с нейтральным рН почвенного раствора (рН 7.0) в течение 280 сут масса образца СПУ-ГМДИ уменьшилась приблизительно на 8, СПУ-ДФМДИ — на 20%. По внешнему виду пленка СПУ-ГМДИ не изменилась, в то же время на пленке СПУ-ДФМДИ появились мелкие трещины и изменился цвет.

Результаты малоугловых рентгенографических исследований показывают, что после 280 сут нахождения образцов в почве в надмолекулярной структуре исследуемых полиуретанов произошли изменения. Так, интенсивность проявления интерференционного максимума на профиле рассеяния

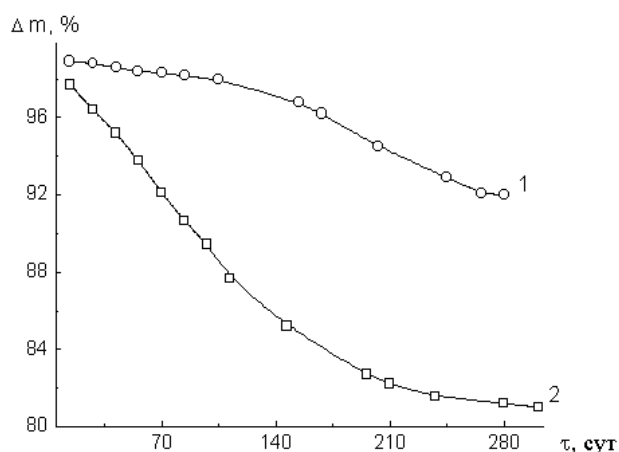


Рис. 6. Относительное уменьшение массы СПУ при экспонировании в почве с рН 7.0: 1 — СПУ-ГМДИ; 2 — СПУ-ДФМДИ.

Т а б л и ц а 2

Максимальные температуры разложения ( $t$ ), общий ионный ток выделения летучих продуктов ( $I$ ), количество летучих фрагментов ( $K$ ) при термодеструкции сегментированных полиуретанов до и после экспонирования в почве

| Параметры                           | СПУ-ГМДИ   |            |            | СПУ-ДФМДИ  |            |
|-------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                     | 1-я стадия | 2-я стадия | 3-я стадия | 1-я стадия | 2-я стадия |
| $t$ , °С до экспонирования          | 150        | 230        | 300        | 220        | 290        |
| $t$ , °С после экспонирования       | 56 сут     | —          | —          | 210        | 280        |
|                                     | 280 сут    | 150        | 250        | 330        | 270        |
| $\Delta t$ , °С                     | 56 сут     | —          | —          | -10        | -10        |
|                                     | 280 сут    | —          | +20        | +30        | —          |
| $I$ , усл. ед. до экспонирования    | 18         | 85         | 50         | 90         | 205        |
| $I$ , усл. ед. после экспонирования | 56 сут     | —          | —          | 162        | 210        |
|                                     | 280 сут    | 37         | 100        | 25         | 150        |
| $\Delta I$ , %                      | 56 сут     | —          | —          | +80        | +2.5       |
|                                     | 280 сут    | +106       | +18        | -50        | +67        |
| $K$ , усл. ед. до экспонирования    | 36         | 69         | 82         | 92         | 108        |
| $K$ , усл. ед. после экспонирования | 56 сут     | —          | —          | 154        | 127        |
|                                     | 280 сут    | 54         | 76         | 55         | 127        |
| $\Delta K$ , %                      | 56 сут     | —          | —          | +67        | +18        |
|                                     | 280 сут    | +50        | +10        | -33        | +38        |

образца СПУ-ГМДИ, экспонировавшегося в почве (рис. 2, кривая 2) выше, чем у исходного образца. Этот факт свидетельствует об увеличении контраста электронной плотности между жесткими и гибкими доменами в СПУ-ГМДИ. Последнее может быть следствием релаксационного характера процессов структурообразования (микрофазового разделения жестких и гибких блоков) в линейном полиуретане [17]. Кроме того, после выдержки в почве для образца СПУ-ГМДИ наблюдается значительная интенсивность рассеяния в области малых значений  $q$  (от 0.06 до 0.2  $\text{nm}^{-1}$ ), что позволяет судить о существовании в его объеме микрообластей гетерогенности, размер которых значительно больше величины жестких и гибких доменов. Это частично находит проявление в значениях диапазона гетерогенности  $l_p$  — структурного параметра, непосредственно связанного с усредненным диаметром микрообластей гетерогенности ( $\langle l_1 \rangle$ ,  $\langle l_2 \rangle$ ) в двухфазной системе [18]:

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

где  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  — объемная доля микрообластей гетерогенности  $i$ -сорта (жестких и гибких доменов в полиуретанах). Проведенная оценка значений  $l_p$

показала, что для исходного СПУ-ГМДИ этот параметр составляет 5.8 нм, а для находившегося в почве — 6.9 нм. Наряду с этим из анализа графиков функции распределения по расстояниям  $p(r)$  [17] исходного и находившегося в почве образцов СПУ-ГМДИ (рис. 7) следует, что жесткие домены в исходном образце имеют форму неоднородного по диаметру цилиндра длиной около 21 нм и диаметром 7.1—7.9 нм. Для образца, выдержанного в почве, определить форму жестких доменов не представляется возможным, по-видимому, вследствие значительной дисперсии по размеру и форме микрообластей гетерогенности.

На профиле SAXS, который относится к пленке СПУ-ДФМДИ, после экспонирования последней в почве (рис. 3, кривая 2), в интервале значений  $q$  от 0.1 до 0.8  $\text{nm}^{-1}$  наблюдается понижение интенсивности рассеяния.

Это может свидетельствовать о понижении уровня микрогетерогенности структуры, то есть уменьшении контраста электронной плотности в объеме СПУ-ДФМДИ.

Таким образом, в результате нахождения образцов в почве микрогетерогенная структура СПУ-ГМДИ переходит из упорядоченного состояния в стохастическое, тогда как неупорядоченная над-

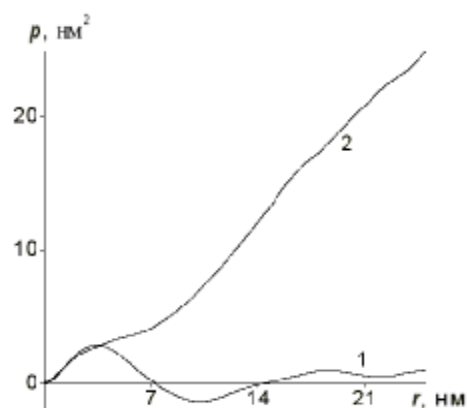


Рис. 7. Графики функции дисперсии по расстояниям образцов СПУ-ГМДИ: 1 — исходный; 2 — после экспонирования их в почве в течение 280 сут.

молекулярная структура исходного СПУ-ДФМДИ становится более упорядоченной.

Следует отметить разницу в термической стабильности исследуемых полиуретанов после нахождения их в почве. Так, для СПУ-ГМДИ наблюдается сдвиг температурного интервала разложения 2-й и 3-й стадии в область более высоких температур, соответственно, на 20 и 30 °С, что может свидетельствовать о повышении термостабильности указанного образца (табл. 2, рис. 4, кривая 2). Для СПУ-ДФМДИ, наоборот, максимальные температуры деструкции как жестких блоков (1-я стадия), так и гибких (2-я стадия) уменьшаются на 10—20 °С, причем чем дольше образец находится в почве, тем больше снижается его термостабильность (табл. 2; рис. 5, кривые 2,3).

Для обоих исследуемых СПУ после их экспонирования в почве в течение 280 сут прослеживается одинаковая тенденция к повышению общего ионного тока выделения летучих продуктов и количества ионных фрагментов при разложении жест-

ких блоков (1-я и 2-я стадии для СПУ-ГМДИ и 1-я стадия для СПУ-ДФМДИ) и снижению указанных показателей при деструкции гибких блоков (табл. 2; рис. 4, кривая 2, рис. 5, кривые 2,3). Соответствующим образом изменяется и удельная интенсивность выделения индивидуальных газообразных продуктов, регистрируемых в масс-спектрах (табл. 3, 4).

Такой характер термодеструкции СПУ связан, очевидно, в первую очередь с разрушением их полиэфирных фрагментов под влиянием внешних факторов (температуры, влаги, рН почвенного раствора) и, как следствие, с ослаблением межмолекулярных взаимодействий в исследуемых полимерах.

Известно [19], что введение простого эфирного кислорода в основную цепь полиуретана понижает его термостойкость и устойчивость к окислению. Поэтому для СПУ-ГМДИ наиболее вероятной является окислительная деструкция с участием простого эфирного кислорода с образованием гидроперекисей, которые в дальнейшем разлагаются, разрушая гибкие блоки полиуретана. В пользу такого механизма свидетельствует идентичный характер кривых температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов термодеструкции пленки СПУ-ГМДИ, находившейся в почве (рис. 4, кривая 2), и пленки, окисленной в термостате при 100 °С в течение 24 ч (рис. 4, кривая 3). Как для одного, так и для другого образца отмечается сдвиг температурного интервала разложения гибких блоков (а для образца после экспонирования в почве — и жестких блоков) в область более высоких температур, то есть термостабильность данных образцов выше, чем исходного СПУ-ГМДИ, по-видимому, из-за уменьшения количества простого эфирного кислорода в цепи полимера. Частичным разрушением олиготетраметиленгликолевых фрагментов можно объяснить и отмеченное выше изменение микрогетерогенной структуры образца СПУ-ГМДИ после выдерживания его в почве.

Разрушение олигобутиленгликольдипинатных блоков в СПУ-ДФМДИ происходит, очевидно, в результате частичного гидролиза сложноэфирных групп [19]. Действительно, как показывают результаты ИК-спектроскопических исследований методом МНПВО, в спектре пленки СПУ-ДФМДИ после экспонирования в почве в течение 8 недель значительно уменьшаются полосы поглощения при  $\nu = 180 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu = 1740 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся, соответственно, к колебаниям С—О— и С=О сложноэфирных групп (рис. 8). Интен-

Т а б л и ц а 3

Состав ( $m/z$ ), удельная интенсивность ( $I$ , усл. ед.) и изменение интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции ( $\Delta$ , %) СПУ-ГМДИ после выдержки в почве

| $m/z$ | 1-я стадия<br>(150 °С) |          | 2-я стадия<br>(250 °С) |          | 3-я стадия<br>(330 °С) |          |
|-------|------------------------|----------|------------------------|----------|------------------------|----------|
|       | $I$                    | $\Delta$ | $I$                    | $\Delta$ | $I$                    | $\Delta$ |
| 17    | 200                    | +0,5     | 132                    | +1,5     | 180                    | -10      |
| 18    | 1000                   | 0        | 708                    | +10      | 1000                   | 0        |
| 27    | 162                    | Н.п.*    | 265                    | -7       | 141                    | -42      |
| 28    | 349                    | +66      | 427                    | -3       | 289                    | -32      |
| 29    | 251                    | Н.п.     | 294                    | +9       | 165                    | -59      |
| 30    | —                      | —        | 288                    | н.п.     | —                      | —        |
| 31    | 694                    | +143     | 432                    | +2       | —                      | —        |
| 39    | —                      | —        | 148                    | -5       | —                      | —        |
| 41    | 179                    | Н.п.     | 940                    | -1       | 227                    | -38      |
| 42    | 344                    | +144     | 741                    | -14      | 199                    | -18      |
| 43    | 379                    | +194     | 1000                   | 0        | 323                    | -41      |
| 44    | 238                    | +122     | 648                    | -30      | 225                    | -5       |
| 55    | 280                    | Н.п.     | 489                    | +52      | 269                    | -13      |
| 56    | —                      | —        | 825                    | +13      | 125                    | -47      |
| 57    | 115                    | Н.п.     | 148                    | +8       | 201                    | -48      |
| 71    | 343                    | +240     | 376                    | +6       | 395                    | -24      |
| 73    | 236                    | Н.п.     | 366                    | +102     | 289                    | -8       |
| 85    | —                      | —        | 381                    | +17      | —                      | —        |

\* Здесь и в табл. 4 н.п. — новый продукт.

Т а б л и ц а 4

Состав ( $m/z$ ), удельная интенсивность ( $I$ , усл. ед.) и изменение интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции ( $\Delta$ , %) СПУ-ДФМДИ после выдержки в почве

| $m/z$ | 1-я стадия     |          |                 |          | 2-я стадия     |          |                 |          |
|-------|----------------|----------|-----------------|----------|----------------|----------|-----------------|----------|
|       | 56 сут, 210 °С |          | 280 сут, 220 °С |          | 56 сут, 280 °С |          | 280 сут, 270 °С |          |
|       | $I$            | $\Delta$ | $I$             | $\Delta$ | $I$            | $\Delta$ | $I$             | $\Delta$ |
| 17    | 104            | 17       | —               | —        | —              | —        | —               | —        |
| 18    | 514            | -40      | 338             | -61      | 300            | -26      | 294             | -27      |
| 27    | 224            | +10      | 183             | -9       | 444            | +42      | 237             | -24      |
| 28    | 188            | +38      | 181             | +33      | 277            | -36      | 239             | -45      |
| 29    | 244            | +109     | 106             | -9.4     | —              | —        | —               | —        |
| 31    | 722            | +21      | 679             | +9.5     | 558            | +42      | 351             | -11      |
| 39    | 138            | +25      | 111             | +1       | 282            | +44      | 141             | -28      |
| 41    | 420            | +14      | 356             | -4       | 652            | +21      | 500             | -8       |
| 42    | 817            | -18      | 1000            | 0        | 781            | -22      | 1000            | 0        |
| 43    | 270            | -23      | 292             | -17      | 388            | +17      | 267             | -20      |
| 44    | 1000           | +0.5     | 828             | -17      | 1000           | +17      | 719             | -16      |
| 54    | —              | —        | —               | —        | 228            | Н.п.     | 125             | Н.п.     |
| 55    | —              | —        | 240             | -12      | 944            | 12       | 544             | -36      |
| 57    | —              | —        | 180             | -15      | 129            | +5       | —               | —        |
| 71    | 339            | +14      | 298             | 0        | 379            | +15      | 256             | -22      |
| 72    | 153            | Н.п.     | 104             | Н.п.     | 248            | Н.п.     | 150             | Н.п.     |
| 84    | —              | —        | —               | —        | 319            | +30      | 175             | -29      |
| 129   | —              | —        | 180             | +59      | 187            | +22      | 157             | +2       |
| 132   | 133            | Н.п.     | 111             | Н.п.     | —              | —        | —               | —        |
| 208   | 286            | +34      | 238             | +11      | —              | —        | —               | —        |
| 221   | 126            | Н.п.     | 118             | Н.п.     | —              | —        | —               | —        |
| 224   | 150            | Н.п.     | 102             | Н.п.     | —              | —        | —               | —        |
| 250   | 548            | -0.4     | 576             | +5       | —              | —        | —               | —        |

сивность полосы поглощения при  $\nu = 1560 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к деформационным колебаниям NH-групп уретановых фрагментов, незначительна и практически одинакова как до, так и после выдержки образца в почве.

Закономерности механизма деструкционных процессов, происходящих в СПУ-ДФМДИ, хорошо прослеживаются по изменению термического разложения образцов, выдержанных в почве разное время. Снижение концентрации сложноэфирных групп приводит к уменьшению водородных связей на границе раздела жестких диизоцианатных доменов с гибкой матрицей, образованной олигоэфирными блоками. В результате этого, вероятно, на кривой температурной зависимости интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции образца, находившегося в почве 8 недель (рис. 5, кривая 2), наблюдается четкое раз-

деление между 1-й и 2-й стадиями разложения, в отличие от исходного ПУ, для которого, как указывалось выше, отмечается плавный переход от 1-го максимума ко 2-му (рис. 5, кривая 1). Одновременно ослабевают межмолекулярные взаимодействия и внутри самих блоков, что находит свое отражение в увеличении общего ионного тока выделения газообразных продуктов почти в 2 раза при 210 °С и незначительном (~3 %) — при 290 °С (табл. 2). В масс-спектре этого образца обнаруживается на 72 и 19 ионных фрагментов больше, соответственно, на 1-й и 2-й стадиях разложения. По сравнению с масс-спектром исходного СПУ-ДФМДИ уменьшается удельная интенсивность выделения газообразных фрагментов с  $m/z$  17 и 18, но возрастает таковая других ионных фрагментов (табл. 4). В масс-спектрограмме появляются пики, соответствующие массовым числам  $m/z$ : 72, 132, 221, 224 — при 210 °С и  $m/z$ : 54, 72 — при 280 °С.

После 280 сут общий ионный ток выделения газообразных продуктов на стадии разложения диизоцианатных блоков (рис. 5, кривая 3) уменьшается на 13 % по сравнению с кривой 2, оставаясь при этом в 1.7 раза больше, чем для исходного образца. Общий ионный ток выделения летучих продуктов, связанных с олигоэфир-

ной матрицей (270 °С), снижается в 2 раза. Соответственно уменьшается как количество ионных фрагментов, так и их удельная интенсивность (табл. 4). Наблюдаемые изменения, очевидно, являются результатом дальнейшего разрушения гибкоцепных фрагментов и соответствующего ослабления межмолекулярных взаимодействий в СПУ-ДФМДИ. Гидролиз аморфной части гибкоцепных блоков данного СПУ приводит также, как показывают данные РСА, к упорядочению его микрогетерогенной структуры.

Известно [5], что в природе почвообразование неразрывно связано с жизнедеятельностью микроорганизмов, принимающих активное участие в трансформации минеральных и, особенно, органических компонентов. Численность микроорганизмов в почве зависит от pH почвенного раствора. Кислые и щелочные почвы характеризуются бо-



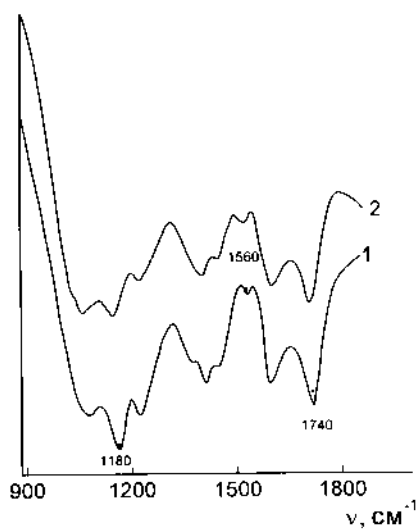


Рис. 8. ИК-спектры МНПВО образцов ПУ-ДФМДИ до и после экспонирования их в почве в течение 4 недель: 1 — исходный; 2 — после экспонирования в почве.

лее низкой биогенностью, по сравнению с нейтральными, а щелочная среда также способствует снижению численности микроорганизмов. Из литературных источников известно о влиянии плесневых грибов на полиуретаны со сложноэфирными группами [20]. Поэтому можно предположить, что на СПУ-ДФМДИ оказывает разрушающее действие также биологический фактор почвы, тем более, что в почве с нейтральным рН почвенного раствора выделено 6 видов грибов (*Alter-*

*naria alternate*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium notatum*, *Penicillium sp.*). В этой связи интересно отметить, что в начальный период экспонирования в почве (до 112 сут) наибольшая потеря массы наблюдается для СПУ-ДФМДИ, помещенного именно в почву с нейтральным рН. Но, начиная с 18-й недели, в большей степени начинают терять массу образцы, находившиеся в почве с рН 8.0—10.0, а после 30-ти недель — и образцы, помещенные в кислую почву. Потеря их массы после экспонирования в течение 300 сут составила приблизительно 21 и 31 % соответственно, против 19 % для образцов, помещенных в нейтральную почву.

О химических процессах, протекающих в СПУ-ДФМДИ под влиянием рН среды, свидетельствуют результаты ПМС. Как видно из рис. 9, пики на температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов, характеризующие разложение жестких блоков в области 220—250 °С, для образцов, находившихся в кислой и щелочной средах в течение 280 сут, ниже, чем в нейтральной. Наблюдаемое явление можно, очевидно, объяснить началом разрушения жестких блоков под воздействием рН почвы. Данное предположение подтверждается тем, что образцы СПУ-ДФМДИ после воздействия кислой и щелочной почвы не только изменили свой цвет, но и стали хрупкими.

Таким образом, под воздействием условий, обеспечиваемых методикой эксперимента (почва,

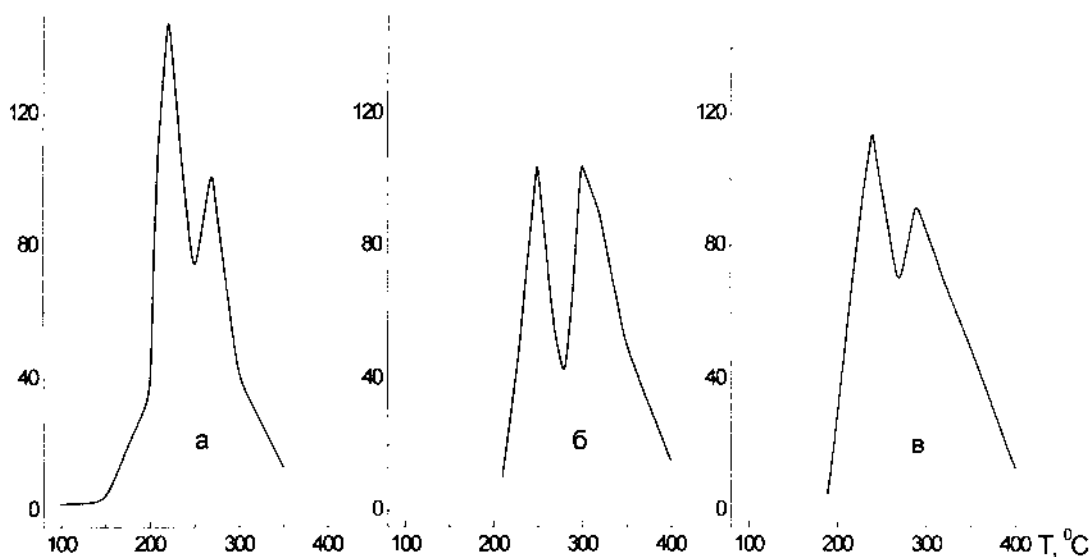


Рис. 9. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции СПУ-ДФМДИ после 280 сут его экспонирования в почве с разным рН: а — 7.0; б — 10.0; в — 5.0–5.5.

влага, температура), в сегментированных полиуретанах происходят процессы, приводящие к изменению их химического строения и микрогетерогенной структуры. В начальный период разложению ароматического полиуретана со сложноэфирными звеньями способствуют микроорганизмы почвы, в дальнейшем (после 120 сут экспонирования) превалирующее значение приобретает рН почвенного раствора, а после 300 сут выдержки в щелочной и кислой почвах образцы данного полиуретана разрушаются на отдельные фрагменты. После нейтральной почвы на образцах СПУ-ДФМДИ появляются трещины, в то время как образец алифатического полиуретана остается практически без изменения, то есть СПУ, состоящий из ароматических диизоцианатных и сложноэфирных олигогликолевых фрагментов, разрушается в почве быстрее, чем СПУ-ГМДИ, содержащий в своем составе простые эфирные группы.

Авторы выражают благодарность Э.З. Коваль за проведенные микробиологические исследования.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено сегментовані поліуретани (СПУ) різної хімічної будови під впливом факторів, які моделюють умови навколишнього середовища (грунт, волога, температура). Методами піролітичної мас-спектрометрії, рентгенографічних досліджень і моніторингу зміни маси зразків показано, що під дією згаданих вище чинників в СПУ відбуваються процеси, які приводять до зміни його будови та мікрогетерогенної структури. Встановлено, що при експонуванні ароматичного СПУ з естерними групами у ґрунті терміном до 120 діб його руйнуванню сприяють мікроорганізми, а в подальшому переважаюче значення має рН ґрунту — після 300 діб витримки в лужному або кислому ґрунті зразок СПУ руйнується на окремі фрагменти.

**SUMMARY.** In the research presented, an investigation of a segmented polyurethanes (SPU) with a different chemical structure influenced by factors, modelling of the environmental conditions (water, soil, temperature) was conducted. It was shown using pyrolytic mass-spectrometry, WAXS and SAXS methods and monitoring of samples' weight loss that under the influence of above-mentioned environmental factors in the SPU occur processes, resulting

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

to changing its micro heterogeneous structure. It is established that SPU having ester links in its structure and being exposed in soil for 120 days is predominantly attacked by microorganisms, then the main active factor appears to be soil' pH value — after 300 days in soil with alkaline or acid solution SPU a sample is decomposed into separate fragments.

1. Calmon-Decriaud A., Bellon-Maurel V., Silvestre F. // *Adv. Polym. Sci.* -1998. -**135**, № 207. -P. 3245—3256.
2. *Biodegradable Plastics and Polymers* / Eds. Y. Doi, K. Fukuda. -Amsterdam: Elsevier, 1994.
3. Ioannis S. Arvitoyannis // *J.M.S. -Rev. Macromol. Chem. Phys.* -1999. -**39**, № 2. -P. 205—215.
4. Thakore I.M., Desai S., Sarawade B.D., Devi S. // *Europ. Polymer J.* -2001. -**37**. -P. 151—156.
5. *Почвы Украины и повышение их плодородия* / Под ред. Н.И. Полулана. -Киев: Урожай, 1998. -Т. 1.
6. Kratky O., Pilz I., Shmitz P.J. // *J. Colloid and Interface Sci.* -1966. -**21**, № 1. -P. 24—27.
7. Kratky O., Leopold H. // *Makromol. Chem.* -1964. -№ 75. -P. 69—72.
8. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. *Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений.* -М.: Химия, 1980.
9. *Инфракрасная спектроскопия полимеров* / Под ред. И. Деханта. -М.: Химия, 1976.
10. Васнев В.А. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* -1997. -**39**, № 12. -С. 2073—2086.
11. Керча Ю.Ю. *Физическая химия полиуретанов.* - Киев: Наук. думка, 1979.
12. Виленский В.А., Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // *Высокомолекуляр. соединения. А.* -1985. -**27**, № 5. -С. 1079—1083.
13. Minke R., Blackwell J. // *J. Macromol. Sci. Pt B.* -1979. -**16**, № 3. -P. 407—411.
14. Сидельников В.Н., Гурьянов Л.В., Уткин В.А., Малахов В.В. // *Каталог сокращенных масс-спектров.* - Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1981.
15. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. *Структура и свойства полиуретанов.* -Киев: Наук. думка, 1970.
16. Милицкова Е. А., Потанов И. И. // *Научные и экологические аспекты окруж. среды.* -2000. -№ 4. -С. 66—69.
17. Штомпель В.И. *Дис. ... докт. хим. наук.* -Киев, 2003.
18. Perret R., Ruland W. // *Kolloid Z.-Z. Polymere.* -1971. -№ 247. -S. 835—843.
19. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. *Химия полиуретанов.* -М.: Химия, 1968.
20. Rei N.M. // *J. Coat. Fabr.* -1978. -**8**, № 1. -P. 21—29.

Поступила 06.06.2006