

УДК 678.664+667.613.5

Пенополиуретаны на основе природных полисахаридов: масс-спектрометрические исследования

И.В. Янович, Е.Р. Ахранович, Л.А. Марковская, В.И. Бортницкий, Т.В. Дмитриева, Ю.В. Савельев

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

Методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС) исследованы процессы термодеструкции пенополиуретана (ППУ) и ППУ на основе природных полисахаридов (ПС). Введение ПС в ППУ в виде водных гелей приводит к появлению химической связи между ПС и диизоцианатом. Установлены отличительные особенности процесса термодеструкции ППУ и ППУ на основе природных ПС до и после экспонирования образцов в почве.

Ключевые слова: пенополиуретан, полисахарид, пиролитическая масс-спектрометрия, фрагментация, деградация.

Одним из приоритетных направлений полимерной химии является создание экологически безопасных полимерных материалов. Поиск новых альтернативных видов сырья для производства полимеров базируется на принципах “зеленой химии” [1]. Одним из важнейших требований, предъявляемых к таким материалам, является способность деградировать по окончании срока использования под влиянием факторов окружающей среды. В работах [2, 3] описаны смесевые композиции на основе синтетических полимеров и легкоразрушаемых в естественных условиях природных соединений, а также смесевые композиты [4], полученные путем термического формирования.

Новые полиуретановые материалы на основе углеводов получают несколькими путями: модификацией природных ПС методами полимераналогичных превращений; смешиванием их с синтетическими полимерами, введением фрагментов природных сахаридов в структуру макромолекулы полимера. Ранее нами синтезированы новые ППУ, в которых дисахариды химически включены в структуру макроцепи [5]. Показано, что введение дисахаридов в макроцепь при создании ППУ инициирует процесс деструкции под действием различных факторов окружающей среды, таких как повышенная влажность и температура, кислотная и щелочная среда, грибов рода *Aspergillus* и *Penicillium* [6].

Данная работа посвящена изучению структурных изменений, происходящих в ППУ, содержащих ПС, а также изучению изменений состава данных ППУ в процессе деградации под действием условий окружающей среды методом пиролитической масс-спектрометрии.

Экспериментальная часть

Объекты

Для синтеза ППУ использовали: простой полиэфир – полиоксипропиленгликоль с молекулярной массой 3003; сложный полиэфир П-2200 – продукт сополиконденсации адипиновой кислоты, 1,4-бутандиола и триметилпропана с молекулярной массой 2200. Толуилendiизоцианат (смесь 2,4- и 2,6-изомеров) (ТДИ) очищенный вакуумной перегонкой. Катализаторы – октоат олова и трис-(диметиламинометил)фенол (УП-606/2). Стабилизаторы пены: КЭП-2 – блоксополимер полидиметилсилоксана и алкиленоксидов и вазелиновое масло.

Из многообразия природных ПС нами были выбраны натрий альгинат (Na-Ал), крахмал (Кр) и натрий карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ). ПС вводили в реакционную смесь в виде водных гелей, с концентрацией 10 % (Na-Ал и Кр) и 5 % (Na-КМЦ). Таким образом были получены ППУ с содержанием ПС 8 % в расчете на сухой остаток. В качестве объекта сравнения нами был выбран ППУ, в составе которого нет ПС (ППУ-матрица). Вспенивающим компонентом во всех случаях выступала вода.

Методы исследований

Исследование деградации ППУ проводили согласно методике, которая позволяет моделировать процессы, происходящие в природных условиях [7]. Исследованные образцы экспонировали в контейнеры с почвой (рН = 7,3; относительная влажность 60 %, $T = 12-25$ °C) на срок до 360 суток. Степень деградации определяли по потере массы образцами. Определение микрофлоры почвы показало присутствие грибов семейств *Rhizopus*, *Aspergillus* и *Penicillium*. Используемая почва имела среднюю биологическую активность,

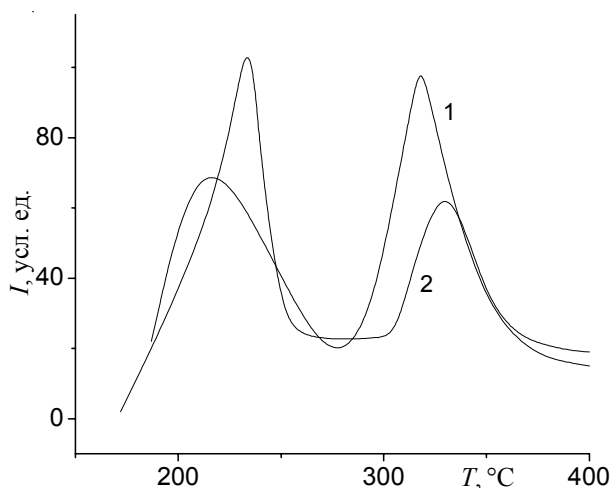


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции ППУ-матрица: 1 – исходный образец; 2 – образец после экспонирования в почве (12 мес.)

потеря массы льняным полотном (целлюлоза) после 30-суточной выдержки в ней составила 34,6 % [8].

Используя метод ПМС был изучен процесс термической деструкции ППУ и идентифицирован состав летучих продуктов [9]. Были проанализированы изменения, происходящие в ППУ при введении различных ПС, а также после экспонирования их в почве. Состав летучих продуктов и интенсивность их выделения при пиролизе исследуемых пенополиуретанов изучали на масс-спектрометре МХ-1321, обеспечивающем 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-спектрометра. Все соединительные коммуникации, включая вакуумный вентиль, обогревались до температуры, предотвращающей конденсацию на них продуктов пиролиза. Изучали температурную зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции. Образцы нагревали до температуры 400 °С при программированной скорости $6,0 \pm 0,1$ град/с. Точность определения температуры образца ± 1 °С. Для уменьшения инерционности пиролиз исследуемых образцов проводили в тонкостенных ампулах при непрерывной откачке летучих продуктов. Интенсивность выделения летучих продуктов в составе выражали в условных единицах.

Результаты и их обсуждение

Анализ температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов деструкции ППУ-матрица показывает, что его полное термическое разложение происходит в две стадии, которым соответствуют максимумы на температурной зависимости интенсивности выделения летучих продуктов в области температур 210 °С для первой стадии и 320 °С – для второй (рис. 1, кривая 1). Это подтверждает наличие двух блоков в пенополиуретане: жесткого, содержащего уретановые и мочевиные группы, и гибкого – олигоэфирного. На первой стадии происходит разложение жесткого блока, о чем свидетельствуют регистрируемые в масс-спектре ППУ-матрицы при 210 °С летучие продукты с массовыми числами (в порядке уменьшения их удельной интенсивности): $m/z = 148, 174, 147, 145$ и 173 (табл. 1). Деструкция ППУ-матрицы на второй стадии проходит с большим, чем на первой стадии ионным током. При температуре 320 °С в масс-спектре преобладают более легкие летучие продукты деструкции олигоэфирной составляющей ППУ-матрицы ($m/z = 29, 31, 41, 43$ и

Таблица 1. Вероятные структуры ионных фрагментов и удельная интенсивность их выделения в масс-спектрах термодеструкции ППУ-матрица до и после экспонирования в почве (12 мес.)

m/z	Ионный фрагмент	Интенсивность (I), усл. ед.			
		Образец до испытания		Образец после испытания	
		210 °С (55 пиков)	320 °С (35 пиков)	237 °С (74 пика)	330 °С (52 пика)
18	H ₂ O	286	203	262	298
29	C ₂ H ₅ , CHO	-	416	-	378
31	CH ₃ O, CH ₂ OH	-	252	-	240
41	C ₃ H ₅ , C ₂ H ₂ NH	-	456	-	494
43	C ₂ H ₅ N, C ₃ H ₇	-	1000	134	1000
44	CO ₂ , CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	193	312	222	349
45	CH ₃ CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ OCH ₃ , CO ₂ H	581	735	570	756
59	CH ₃ OCO, CH ₃ OCHCH ₃ , (CH ₃) ₂ CON, CH ₂ OC ₂ H ₅	-	657	-	882
145		271	-	215	-
147	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	612	-	613	-
148	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	1000	-	1000	-
173	N-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NHCOO	242	-	231	-
174	OCN-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	981	-	805	-

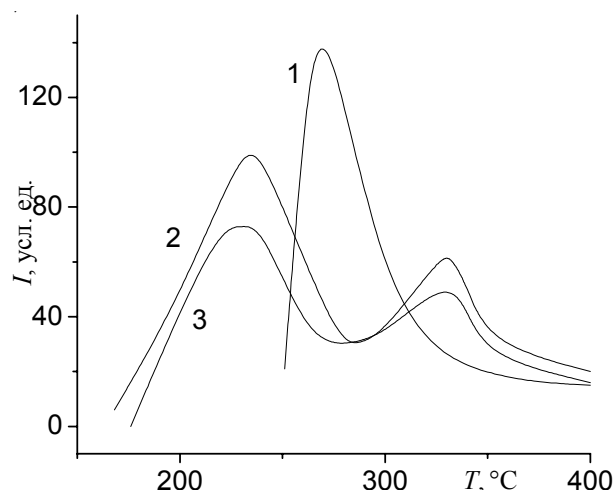


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции для образцов: 1 – Кр; 2 – ППУ-Кр (8 %) исходный; 3 – ППУ-Кр (8 %) после экспонирования в почве (12 мес.)

59). Ионные фрагменты с $m/z = 18, 44$ и 45 присутствуют на обеих стадиях разложения.

После экспонирования в почве на протяжении 12 мес. потеря массы образцом ППУ-матрица составила 2,49 %, двухстадийный характер термического разложения не изменился (рис. 1, кривая 2). Наблюдаются те же два максимума на температурных зависимостях общего ионного тока выделения летучих продуктов термодеструкции. Но при этом температурные максимумы разложения сдвигаются в область более высоких температур: на 27 °C на первой стадии и на 10 °C – на второй. Это может быть следствием протекания в процессе экспонирования в почве реакций, приводящих к «сшиванию» макромолекул ППУ. Также изменилась интенсивность общего ионного тока: на первой стадии она увеличилась, а на второй уменьшилась. Это свидетельствует о том, что фрагментации при экспонировании в почве в большей степени подвержен гибкий блок ППУ.

Анализ температурной зависимости общего ионного тока, характеризующего выделение летучих продуктов термодеструкции ПС, показал, что полное термическое разложение каждого из них происходит в узком диапазоне температур с максимальной интенсивностью при температуре 270 °C для Кр (рис. 2, кривая 1), 226 °C для Na-Ал (рис. 3, кривая 1) и 253 °C для Na-КМЦ (рис. 4, кривая 1). Следует отметить, что на кривых температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов термодеструкции ППУ с ПС отсутствуют пики, отвечающие разложению Кр (рис. 2, кривая 2) и Na-КМЦ (рис. 4, кривая 2), а для Na-Ал отмечается существенный сдвиг и уменьшение интенсивности (рис. 3, кривая 2). Это может служить доказательством их химического взаимодействия с диизоцианатом.

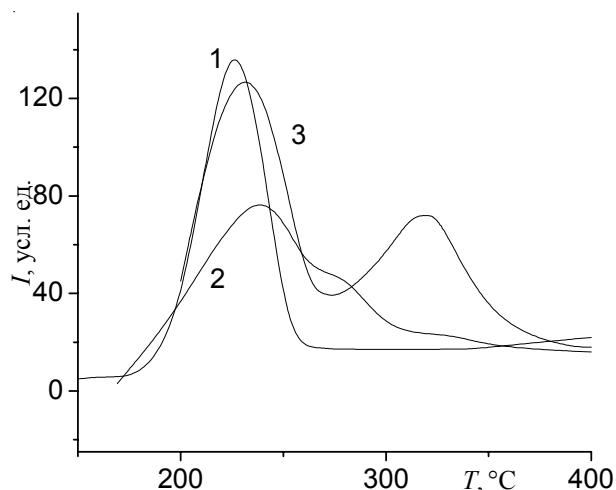


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции для образцов: 1 – Na-Ал; 2 – ППУ-Na-Ал (8 %) исходный; 3 – ППУ-Na-Ал (8 %) после экспонирования в почве (12 мес.)

Введение Кр в ППУ не изменяет двухстадийный характер кривой ионного тока выделения летучих продуктов, но увеличивает температуру максимума разложения на 30 и на 20 °C на первой и второй стадии соответственно. Введение Кр в ППУ приводит к образованию внутри- и межмолекулярного водородного связывания между OH-группами Кр и уретановыми и мочевиными группами ППУ, именно поэтому деструкции жесткого блока предшествует разрушение водородных связей, что и отражается в повышении температуры деструкции. В отличие от ППУ-матрицы интенсивность общего ионного тока на первой стадии примерно в 1,5 раза выше, чем на

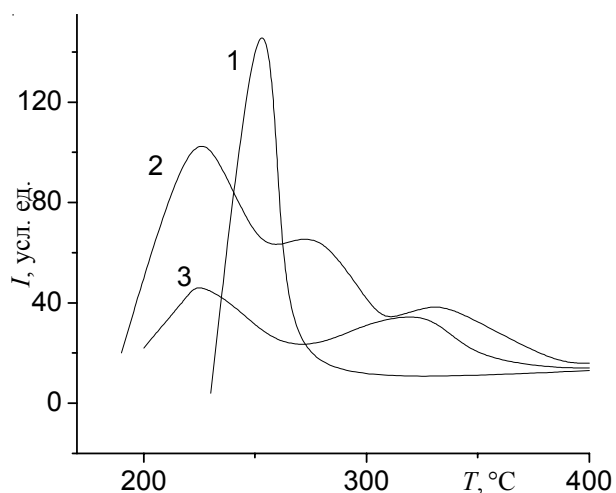


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции для образцов: 1 – Na-КМЦ; 2 – ППУ-Na-КМЦ (8 %) исходный; 3 – ППУ-Na-КМЦ (8 %) после экспонирования в почве (12 мес.)

Таблица 2. Вероятные структуры ионных фрагментов и удельная интенсивность их выделения в масс-спектрах термодеструкции Кр и ППУ-Кр (8 %) до и после экспонирования в почве (12 мес.)

<i>m/z</i>	Ионный фрагмент	Интенсивность (<i>I</i>), усл. ед.				
		Кр 270 °С (63 пика)	ППУ-Кр (8 %) до испытания		ППУ-Кр (8 %) после испытания	
			240 °С (87 пиков)	340 °С (52 пика)	230 °С (55 пиков)	330 °С (36 пиков)
17	ОН	212	-	-	-	-
18	C ₂ H ₅ , CHO	1000	340	691	265	579
28	CO, C ₂ H ₄	-	-	-	-	420
29	C ₂ H ₅ , CHO	227	-	-	-	-
31	CH ₃ O, CH ₂ OH	299	-	-	-	-
41	C ₃ H ₅ , C ₂ H ₂ NH	-	-	493	-	322
43	C ₂ H ₅ N, C ₃ H ₇	310	-	723	-	467
44	CO ₂ , CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	304	-	755	-	620
45	CH ₃ CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ OCH ₃ , CO ₂ H	-	338	1000	392	1000
55	C ₄ H ₇	-	-	564	-	400
59	CH ₃ OCO, CH ₃ OCHCH ₃ , (CH ₃) ₂ CONH, CH ₂ OC ₂ H ₅	-	-	452	-	260
60	OCHCH ₂ OH	282	-	-	-	-
121	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	249	-	198	-
122	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	263	-	205	-
147	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	571	-	574	-
148	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	1000	-	1000	-
174	OCN-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	573	-	585	-

второй, что свидетельствует об изменении соотношения жесткого и гибкого блоков в связи с увеличением количества мочевиновых связей, поскольку Кр вводится в реакционную систему в виде водного геля. Увеличивается число ионных фрагментов, которые регистрируются в масс-спектре ППУ-Кр, по сравнению с масс-спектром ППУ-матрица: в 1,6 раза больше для первой стадии (87 против 55) и в 1,5 раза больше для второй стадии (52 против 35). Это свидетельствует о большей степени фрагментации макромолекул ППУ-Кр, т.е. иницировании процессов деструкции при введении Кр в ППУ.

В табл. 2 представлены вероятные структуры ионных фрагментов и удельная интенсивность их выделения при термическом разложении ППУ-Кр. Как видно, в продуктах разложения ППУ-Кр практически полностью отсутствуют характерные для нативного Кр ионы с $m/z = 17$, 29, 31 и 60 (ионы с $m/z = 18$, 43 и 44 характерны также и для ППУ-матрицы и могут быть продуктами разложения олигоэфирной составляющей). Сравнение результатов, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что введение Кр оказывает влияние на состав и удельную интенсивность выделения летучих продуктов термодеструкции. Отсутствуют ионные фрагменты с $m/z = 44$, 145 и 173 на первой стадии и с $m/z = 29$ и 31 на второй стадии, но появляются летучие продукты с $m/z = 121$ и 122 на первой и с $m/z = 55$ на второй стадиях. Удельная интенсивность выделения ионного фрагмента с $m/z = 174$,

идентифицированного нами как ТДИ, уменьшается почти в 2 раза. Приведенные факты свидетельствуют о наличии химически связанного Кр, приводящего к активации процесса фрагментации макромолекул ППУ.

Экспонирование в почве образца ППУ-Кр приводит к уменьшению температуры максимума разложения на 10 °С по сравнению с его исходным образцом как для первой, так и для второй стадий процесса (рис. 2, кривая 3). Сравнительный анализ состава летучих продуктов термодеструкции ППУ-Кр до и после выдержки в почве (табл. 2) показывает, что дегградация в большей степени затрагивает гибкий блок и в меньшей мере жесткий. На второй стадии процесса в значительном количестве появляется продукт с $m/z = 28$. После экспонирования в почве заметно уменьшается удельная интенсивность выделения продуктов с $m/z = 18$, 43 и 44, характерных для процесса термодеструкции нативного Кр, что также может служить подтверждением химического взаимодействия Кр с диизоцианатом. Также значительно (~ в 1,5 раза) уменьшается общее число ионных фрагментов. Потеря массы образцом ППУ-Кр (8 %) уже после 1 мес. экспонирования в почве составляет 14,54 %, что значительно превышает фактическое содержание Кр в образце и к 12 мес. достигает 33,91 %. Таким образом, введение Кр инициирует дегградацию ППУ.

Введение Na-Ал в ППУ вызывает смещение пиков на кривой термодеструкции ППУ-Na-Ал (рис. 3,

Таблица 3. Вероятные структуры ионных фрагментов и удельная интенсивность их выделения в масс-спектрах термодеструкции Na-Ал и ППУ-Na-Ал (8 %) до и после экспонирования в почве (12 мес.)

m/z	Ионный фрагмент	Интенсивность (I), усл. ед.				
		Na-Ал 226 °C (32 пика)	ППУ-Na-Ал (8 %) до испытания		ППУ-Na-Ал (8 %) после испытания	
			240 °C (67 пиков)	280 °C (33 пика)	240 °C (63 пика)	320 °C (34 пика)
16	O	95	-	-	-	-
17	ОН	226	-	-	-	-
18	C ₂ H ₅ , CHO	839	384	434	192	227
27	C ₂ H ₃	-	-	155	-	187
28	CO, C ₂ H ₄	405	168	132+75	186	179+65
43	C ₂ H ₅ N, C ₃ H ₇	179	-	137+12	-	230
44	CO ₂ , CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	1000	-	393	-	314
45	CH ₃ CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ OCH ₃ , CO ₂ H	77	330	1000	249	1000
55	C ₄ H ₇	-	-	199	-	249
59	CH ₃ OCO, CH ₃ OCHCH ₃ , (CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅	-	-	657	-	-
75	CH(OCH ₃) ₂	-	-	233	-	191
121	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	-	-	233	-
122	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	150	-	246	-
147	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	511	-	569	-
148	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	1000	-	1000	-
174	OCN-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	383	-	645	-

кривая 2) по сравнению с ППУ-матрицей (рис. 1, кривая 1). Температура разложения жесткого блока повышается на 30 °C, а гибкого – понижается на 40 °C, что свидетельствует о наличии более прочных внутри- и межмолекулярных водородных связей в жестком блоке, а также о «разрыхлении» гибкого блока вследствие введения в структуру ППУ объемного блока полисахарида, что облегчает процесс диффузии O₂ в объем полимера.

В табл. 3 представлены вероятные структуры ионных фрагментов и удельная интенсивность их выделения при термическом разложении ППУ-Na-Ал. Как видно, в продуктах разложения ППУ-Na-Ал появляется летучий низкомолекулярный продукт с $m/z = 28$, который отсутствует при разложении ППУ-матрицы. Сравнение результатов, приведенных в табл. 1 и 3, показывает, что введение Na-Ал оказывает влияние на состав и удельную интенсивность выделения летучих продуктов термодеструкции. Отсутствуют ионные фрагменты с $m/z = 44$, 145 и 173 на первой стадии и с $m/z = 29$, 31 и 41 на второй стадии, но появляются летучие продукты с $m/z = 28$ и 122 на первой и с $m/z = 27$, 28, 55 и 75 на второй стадиях. Удельная интенсивность выделения ионного фрагмента с $m/z = 174$ уменьшается почти в 2,6 раза, фрагмента с $m/z = 43$ – в 6,7 раза. Как и в случае с Кр, это свидетельствует о наличии химически связанного Na-Ал.

После экспонирования образца ППУ-Na-Ал в почве на протяжении 12 мес. потеря его массы составила 16,03 %. Температура разложения на первой стадии

не изменяется, а на второй стадии повышается на 40 °C (рис. 3, кривая 3), т.е. отмечается эффект, обратный таковому для систем ППУ-Кр. Сравнительный анализ состава летучих продуктов термодеструкции ППУ-Na-Ал до и после выдержки в почве (табл. 3) показывает, что на первой стадии в большом количестве появляется летучий продукт с $m/z = 121$, в 1,7 раза увеличивается удельная интенсивность выделения продукта с $m/z = 174$ и в 2 раза уменьшается удельная интенсивность выделения продукта с $m/z = 18$. На второй стадии процесса исчезает продукт с $m/z = 59$. Таким образом, введение Na-Ал инициирует деградацию как гибкого, так и жесткого блоков.

Введение Na-КМЦ в ППУ изменяет характер термодеструкции. На кривой температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов деструкции ППУ-Na-КМЦ (рис. 4, кривая 2) четко видны 3 пика интенсивного выделения летучих фрагментов при температуре 220, 280 и 340 °C. Из анализа состава летучих продуктов термодеструкции ППУ-Na-КМЦ (табл. 4) можно сделать вывод о наличии в ППУ химически связанного Na-КМЦ. Так, при температуре 220 °C в основном выделяются продукты термического разложения жесткого блока. Однако исчезают ионные фрагменты с $m/z = 145$ и 173, появляется фрагмент с $m/z = 28$ в сравнении с ППУ-матрицей (табл. 1). При температуре 280 °C в токе ионных фрагментов преобладают легкие продукты термодеструкции, появляются новые летучие с $m/z = 27$, 55 и 75, что свидетельствует о разложении гибкого

Таблица 4. Вероятные структуры ионных фрагментов и удельная интенсивность их выделения в масс-спектрах термодеструкции Na-КМЦ и ППУ-Na-КМЦ (8 %) до и после экспонирования в почве (12 мес.)

<i>m/z</i>	Ионный фрагмент	Интенсивность (<i>I</i>), усл. ед.					
		Na-КМЦ 253 °C (35 пиков)	ППУ-Na-КМЦ (8 %) до испытания			ППУ-Na-КМЦ (8 %) после испытания	
			220 °C (66 пиков)	280 °C (35 пиков)	340 °C (24 пика)	220 °C (38 пиков)	335 °C (22 пика)
17	ОН	226	-	-	-	-	-
18	C ₂ H ₅ , CHO	1000	199	198	970	498	1000
27	C ₂ H ₃	-	-	169	-	-	-
28	CO, C ₂ H ₄	404	150	144+72	197+138	171	173+201
29	C ₂ H ₅ , CHO	-	-	-	192+169	-	284+170
31	CH ₃ O, CH ₂ OH	89	-	-	-	-	-
41	C ₃ H ₅ , C ₂ H ₂ NH	-	-	-	471	-	438
43	C ₂ H ₅ N, C ₃ H ₇	217	-	-	1000	-	722
44	CO ₂ , CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	881	168	374	521	144+27	435+111
45	CH ₃ CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ OCH ₃ , CO ₂ H	80	259	1000	467	419	670
55	C ₄ H ₇	-	-	219	-	-	-
59	CH ₃ OCO, CH ₃ OCHCH ₃ , (CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅	-	-	-	515	-	431
75	CH(OCH ₃) ₂	-	-	210	-	-	-
122	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	-	-	-	154	-
147	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	546	-	-	548	-
148	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	1000	-	-	1000	-
174	OCN-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	346	-	-	603	-

блока.

После экспонирования в почве в течение 12 мес. потеря массы образцом ППУ-Na-КМЦ составила 21,64 %, а данные метода ПМС указывают на глубокие химические изменения в образце. Кривая температурной зависимости интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции образца ППУ-Na-КМЦ после экспонирования в почве имеет характерный для ППУ вид: есть два максимума разложения при температуре 220 и 335 °C (рис. 4, кривая 3). В сравнении с исходным образцом (рис. 4, кривая 2) интенсивность общего ионного тока на первой стадии разложения снижается в 2 раза. Анализ состава летучих продуктов термодеструкции образца ППУ-Na-КМЦ после экспонирования в почве показал, что удельная интенсивность выделения некоторых ионных фрагментов изменилась. На первой стадии разложения удельная интенсивность выделения летучего с $m/z = 174$ увеличилась в 1,7 раза, с $m/z = 45$ в 1,6 раза,

с $m/z = 18$ в 2,5 раза, появился летучий с $m/z = 122$. Отсутствуют ионные фрагменты с $m/z = 27, 55$ и 75, характерные для исходного образца ППУ-Na-КМЦ. Таким образом, можно говорить об иницирующей роли Na-КМЦ в процессе фрагментации ППУ-Na-КМЦ при экспонировании его в почве.

На основании полученных методом ПМС результатов можно сделать вывод, что введение ПС в ППУ в виде водных гелей приводит к появлению новой структурной организации, отличной от структуры исходного ППУ, вследствие появления химической связи между ПС и диизоцианатом. Данные потери массы и метода ПМС указывают на глубокие химические превращения, происходящие в ППУ-ПС, после экспонирования в почве, в отличие от ППУ-матрицы. Наличие в ППУ химически связанных ПС иницирует процессы фрагментации при экспонировании в почве, что приводит к увеличению скорости деградации.

Литература

1. Anastas P., Warner J. Green Chemistry: Theory and Practice. - London: Oxford University Press, 1998. - 144 p.
2. Алексеев В.Л., Кельберг Е.А., Бронников С.В., Евмененко Г.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 2001. - **43**, № 10. - С. 1856-1860.
3. Ермолович О.А., Макаревич А.В. // Полімер. журн. - 2005. - **27**, №3. - С. 174-180.
4. Рябов С.В., Бойко В.В., Кобрина Л.В., Бортницкий В.И., Штомпель В.И., Дмитриева Т.В., Керча Ю.Ю. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 2002. - **44**, № 8. - С. 1448-1461.
5. Пат. 37345 Україна, МПК⁸ C08G18/08, C08K3/34, C08K5/03, C08K5/06 Пінополіуретановий матеріал /

- Савельев Ю.В., Марковська Л.А., Савельева О.О., Пархоменко Н.Й. – Опубл. 25.11.2008. – Бюл. № 22.
6. Савельев Ю.В., Янович И.В., Марковська Л.А., Ахранич О.Р., Савельева О.А., Робота Л.П. // Доп. АН України. – 2011. – № 7. – С. 138-142.
7. Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П., Власова Г.М. // Биотехнология. – 2005. – № 4. – С. 47-54.
8. Бабьева И.П., Зенова Г.М. Биология почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 320 с.
9. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. – 280 с.

Поступила в редакцию 27 января 2012 г.

Пінополіуретани на основі природних полісахаридів: мас-спектрометричні дослідження

І.В. Янович, О.Р. Ахранич, Л.А. Марковська, В.І. Бортницький, Т.В. Дмитрієва, Ю.В. Савельєв

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

Методом піролітичної мас-спектрометрії досліджено процеси термодеструкції ППУ та ППУ на основі природних полісахаридів. Введення полісахаридів у ППУ в вигляді водних гелів приводить до появи хімічного зв'язку між полісахаридами та діізоціанатом. Встановлені відмінні особливості процесів термодеструкції ППУ та ППУ на основі природних полісахаридів до та після витримання зразків у ґрунті.

Ключові слова: пінополіуретан, полісахарид, піролітична мас-спектрометрія, фрагментація, деградація.

Polyurethane foams based on natural polysaccharides: thermal mass-spectrometry

I.V. Yanovych, O.R. Akhranovych, L.A. Markovska, V.I. Bortnitskii, T.V. Dmitrieva and Yu.V. Savelyev

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

Thermal mass-spectrometry has been employed to investigate processes of thermal destruction of polyurethane foam and polyurethane foams based on natural polysaccharides. Leading polysaccharides into polyurethane foam in the form of water gels leads to the chemical bond formation between polysaccharides and diisocyanate. The features of thermal destruction under soil condition for polyurethane foam and polyurethane foams based on natural polysaccharides were determined.

Keywords: polyurethane foam, polysaccharide, thermal mass-spectrometry, fragmentation, degradation.