



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.01.041>

УДК 678.8 : 547.4

**В.В. БОЙКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
ORCID: 0000-0002-5527-0468

**С.В. РЯБОВ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
e-mail: sergii.riabov@gmail.com  
ORCID: 0000-0003-2996-3794

**Л.В. КОБРИНА,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
e-mail: kobrina.larisa@gmail.com  
ORCID: 0000-0001-6801-0801

**Т.В. ДМИТРІЄВА,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
ORCID: 0000-0002-3526-8395

**В.І. БОРТНИЦЬКИЙ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
ORCID: 0000-0003-4954-6533

## **МЕТОД ПІРОЛІТИЧНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ У ДОСЛІДЖЕННІ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ**

*Узагальнено результати дослідження методом піролітичної мас-спектрометрії процесів деградації у навколишньому середовищі полімерних матеріалів, розроблених на основі поліолефінів і сегментованих поліуретанів з різними функціональними добавками. Охарактеризовано структуру та склад композитів вихідних і після експонування їх у ґрунті, кліматермокамері та дії мікроорганізмів (бактерій, дріжджів).*

**Ключові слова:** біодеградабельні полімерні матеріали, піролітична мас-спектрометрія, поліолефін, поліуретан.

### **Вступ**

Проблема забруднення навколишнього середовища полімерними відходами ставить перед спеціалістами полімерного матеріалознавства завдання розробки композицій з необхідними експлуатаційними характеристиками протягом всього терміну їх використання – з одного боку та біодеградабельними властивостями – з іншого. Під терміном «біодеградабельні (біодеструктивні) властивості» розуміють погіршення фізичних і хімічних показників, зниження

молекулярної маси полімеру аж до утворення низькомолекулярних продуктів, у тому числі  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , та біомаси під впливом різних природних чинників (гідроліз, окиснення, фотодеструкція, дія мікроорганізмів) за аеробних та анаеробних умов згідно з ISO/DIS 17088 та ASTM D 6400; ці характеристики відповідають критеріям біологічної деструкції та розкладання в компості (EU:EN 13432/EN 14995, US:ASTM D-6400, ISO 17088). Принципи та основні шляхи формування біодеградабельних полімерів (БДП) і біодеградабельних

Цитування: Бойко В.В., Рябов С.В., Кобріна Л.В., Дмитрієва Т.В., Бортницький В.І. Метод піролітичної мас-спектрометрії у дослідженні біодеградабельності полімерних матеріалів. *Полімерний журнал*. 2021. № 1. С. 41–53. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.01.041>

полімерних матеріалів (БПМ) наведено в роботах [1–5].

Вивчення процесів, які відбуваються під час біодеградації під впливом різних чинників, важливе й актуальне з погляду перспективи пошуку нових підходів до створення біодеградабельних матеріалів і вдосконалення вже існуючих.

Важливою характеристикою процесу деструкції БПМ є швидкість. Для її оцінювання найчастіше досліджують:

- зміну кольору, появу дефектів і нальоту на поверхні полімерного матеріалу (візуальне спостереження);

- зміну лінійних розмірів і маси зразків за одиницю часу;

- зміну середньої молекулярної маси та молекулярно-масового розподілу полімеру, з якого виготовлено зразки (зазвичай методом зольгель аналізу та гель-проникної хроматографії);

- зміну концентрації продуктів деструкції шляхом оцінювання сумарного об'єму виділених газоподібних сполук (переважно  $\text{CO}_2$ ), концентрації виділеного мономеру чи продуктів деструкції конкретного полімеру, зміну рН, газопоглинання (переважно  $\text{O}_2$ ). Цей метод дає надійніші результати за умови повної деструкції досліджуваного зразка;

- зміну фізико-механічних характеристик полімерних плівок чи волокон, підданих деградації;

- зміну температурних характеристик БДП (температур плавлення і склування).

Зміни структурних параметрів фіксують за допомогою різноманітних методів: сканувальної електронної мікроскопії; ІЧ- та ЯМР-спектроскопії; фотоелектронної рентгенівської спектроскопії; рентгеноструктурного аналізу; диференціальної сканувальної калориметрії; вимірюванням контактного кута змочування тощо.

Досить інформативним методом для характеристики складних органічних об'єктів є метод піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), який дає змогу оцінювати особливості молекулярної будови сполук за складом продуктів їх термодеструкції [6]. За допомогою цього методу можна визначити ступінь міцності зв'язків, що існують між структурними одиницями полімеру, механізм і кінетику їх розкладу, вплив часу, температури та інших параметрів

на швидкість деструкції, склад продуктів деструкції [7].

Метою цього огляду є узагальнення результатів дослідження розроблених нами біодеградабельних матеріалів за допомогою методу ПМС.

Дослідження проводили на мас-спектрометрі МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000. Перед випробуванням зразки вакуумували впродовж 30 хв. за температури  $25 \pm 1$  °С безпосередньо у комірці мас-спектрометра. Піролітичну комірку, підключену до аналізатора спектрометра, відкачували до тиску  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па через вакуумний вентиль і джерело іонів мас-спектрометра. Всі з'єднувальні комунікації, включаючи вакуумний вентиль, прогрівали до температури, яка запобігає конденсації на них продуктів піролізу. Зразки нагрівали до  $T = 400$  °С за програмованої швидкості нагрівання  $6 \pm 1$  °С/хв. Точність визначення температури зразка  $\pm 1$  °С. Для зменшення інерційності піроліз досліджуваних зразків проводили в тонкостінних ампулах з безперервним відкачуванням газоподібних продуктів. Маса зразків становила від 0,10 до 0,25 мг.

Мас-спектри летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження обчислювали за допомогою комп'ютерної програми, яка дає змогу реєструвати інтенсивність виділення кожного газоподібного продукту за інтегральною площею під відповідним піком. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних об'єктів (загальний іонний струм  $I$ ), яку відображали у вигляді термограм, а також склад іонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків. Інтенсивність ( $I$ ) виділення окремих летких продуктів – іонних фрагментів (ІФ) – позначали в умовних одиницях.

Отримані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами, наведеними в каталогах [8, 9].

### **Метод ПМС при дослідженні композицій на основі карболанцюгових полімерів**

Здебільшого синтетичні полімери, особливо карболанцюгові, які містять в основному

Таблиця 1. Зміна показників максимального загального іонного струму досліджуваних композитів ПЕ з метало-комплексами пектину після витримування у КТК і у ґрунті

Об'єкти дослідження			
90 % ПЕ+	97 % ПЕ+	95 % ПЕ+	99,5 % ПЕ+
10 % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	3 % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	5 % $\text{MnSO}_4$	0,5 % $\text{MnSO}_4$
Вихідні зразки			
260 ( $T=404^\circ\text{C}$ )	274 ( $T=410^\circ\text{C}$ )	278 ( $T=407^\circ\text{C}$ )	260 ( $T=410^\circ\text{C}$ )
Після витримування у КТК			
256 ( $T=410^\circ\text{C}$ )	256 ( $T=405^\circ\text{C}$ )	228 ( $T=410^\circ\text{C}$ )	290 ( $T=402^\circ\text{C}$ )
Зміна показника $J$ після витримування у КТК ( $\Delta J$ ), %			
-1,5	-6,6	-18,0	+11,5
Після витримування у ґрунті			
318 ( $T=407^\circ\text{C}$ )	460 ( $T=408^\circ\text{C}$ )	260 ( $T=410^\circ\text{C}$ )	308 ( $T=410^\circ\text{C}$ )
Зміна показника $J$ після витримування у ґрунті ( $\Delta J$ ), %			
+22,3	+67,9	-6,9	+18,5

ланцюзі тільки атоми карбону (наприклад поліолефіни – поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП)), не здатні до біодеструкції і можуть зберігатися в навколишньому середовищі багато років. Натомість природні полімери та їх синтетичні аналоги розкладаються мікроорганізмами та їхніми ферментами на низькомолекулярні сполуки (гумати), які споживаються вищими рослинами та тваринами. Тому одним із напрямів створення БПМ є введення в поліолефіни добавок природних полімерів, таких

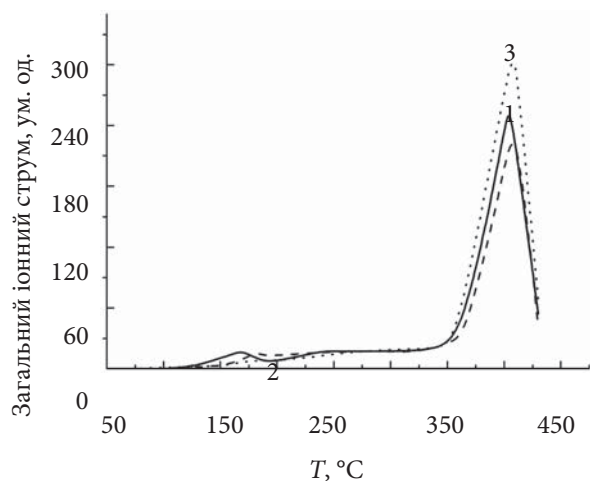


Рис. 1. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції композитів ПЕ з комплексом пектин- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (10 %): вихідний (1), після витримування у КТК і у ґрунті (2, 3 відповідно)

як крохмаль, целюлоза, хітин, хітозан, які є живильним середовищем для мікроорганізмів. Іншим способом посилення деструкції полімерів є наповнення поліолефінів, зокрема ПЕ, солями металів (заліза, кобальту, хрому, марганцю, нікелю) зі змінним ступенем окиснення. При переробці у таких композитах утворюються гідропероксидні групи, які під дією світла розпадаються, ініціюючи ланцюговий процес руйнування полімеру [10].

У роботі [11] методом ПМС досліджували поліетиленові композити, модифіковані комплексами металів цинку, кобальту, марганцю з пектином. Вибір пектину як полімерної основи комплексів зумовлений його апріорною біодеградабельністю й доступністю сировини: це природний полісахарид, утворений залишками галактуронової кислоти, який отримують у промисловості з цитрусових і яблучних вищавок та жому цукрового буряка. Зв'язування іонів металів відбувається за рахунок карбоксильної групи в молекулі пектину.

Зразки композитів у вигляді плівок піддавали дії УФ-опромінення та температури у кліматермокамері (КТК) і закопували в універсальний ґрунт з рН 7.

Всі зразки з металокомплексами пектину в процесі піролізу розкладаються в діапазоні температур 350 – 425 °C; на спектрах фіксуються однакові за формою термограми, як для вихідного ПЕ, але з різними показниками загального іонного струму (рис. 1, табл. 1).

Як видно з табл. 1, введення в ПЕ комплексних добавок пектин- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  або пектин- $\text{MnSO}_4$  призводить до незначного зменшення показників термодеструкції після витримування

у КТК і, навпаки, до збільшення після витримування у ґрунті. Такі результати можуть свідчити про неістотний вплив факторів КТК (УФ-опромінення, тепло) на стан полімерного

Таблиця 2. Значення в екстремальних точках термограм температури розкладання, загального іонного струму та кількості іонних фрагментів при піролізі зразків вихідних і після інкубації в культурах *Ps. den.* та *Y. Lipolytica*

Об'єкт дослідження Склад, % мас.	T, °C		J, ум. од.		K, од.	
	вихідні	після інкубації	вихідні	після інкубації	вихідні	після інкубації
<b>Зразок 1:</b> поліетилен – 94,0 аміновм. сполука – 3,0 орг. сіль заліза – 3,0	370	370	207	214	49	50
			$\Delta J, \%$ +3,4		$\Delta K, \text{од.}$ +1	
<b>Зразок 2:</b> поліетилен – 93,0; аміновмісна сполука – 3,0; орг. сіль кобальту – 3,0; орг. кислота – 1,0	370	370	215	185	59	46
			$\Delta J, \%$ -14,0		$\Delta K, \text{од.}$ -13	
<b>Зразок 3:</b> поліетилен – 93,0; аміновмісна сполука – 3,0; орг. сіль міді – 3,0; орг. кислота – 1,0	367	370	240	180	64	42
			$\Delta J, \%$ -25,0		$\Delta K, \text{од.}$ -22	
<b>Зразок 4:</b> поліетилен – 93,0; аміновмісна сполука – 3,0; орг. сіль цинку – 3,0; орг. кислота – 1,0	366	363	226	181	61	53
			$\Delta J, \%$ -20,0		$\Delta K, \text{од.}$ -8	
<b>Зразок 5:</b> поліетилен – 93,0; аміновмісна сполука – 3,0; орг. сіль міді – 3,0; омилена біоолія – 1,0	367	370	239	231	59	48
			$\Delta J, \%$ -3,3		$\Delta K, \text{од.}$ -11	
<b>Зразок 6:</b> поліетилен – 96,5; аміновмісна сполука – 2,0; орг. сіль кобальту – 1,0; омилена біоолія – 0,5	370	366	202	258	52	55
			$\Delta J, \%$ +27,7		$\Delta K, \text{од.}$ +3	
<b>Зразок 7:</b> поліпропілен – 95,0; орг. сіль кобальту – 1,0; природний полісахарид – 3,0	370	370	203	268	51	57
			$\Delta J, \%$ +32,0		$\Delta K, \text{од.}$ +6	
<b>Зразок 8:</b> поліпропілен – 94,0; аміновмісна сполука – 5,0; омилена біоолія – 1,0	366	370	197	284	51	62
			$\Delta J, \%$ +44,2		$\Delta K, \text{од.}$ +11	
<b>Зразок 9:</b> поліпропілен – 95,0; аміновмісна сполука – 3,0; орг. сіль цинку – 1,0	357	362	201	228	45 (364 °C)	52 (366 °C)
			$\Delta J, \%$ +13,4		$\Delta K, \text{од.}$ +7	

композиту; натомість під дією вологи та мікроорганізмів ґрунту полімерна матриця руйнується набагато швидше. Варто зауважити, що помітніші зміни спостерігаються для композитів з меншим вмістом метало-комплексів пектину (до 3 %). Комплекс пектин- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ефективніший за комплекс пектин- $\text{MnSO}_4$ .

Одним із головних чинників руйнування матеріалів у довіклі є дія мікроорганізмів, грибів, бактерій тощо, тому доцільно докладніше проаналізувати вплив цих культур на біодеструкцію полімерів.

Вплив бактерій *Pseudomonas denitrificans* (*Ps. den.*) на ПЕ, модифікований біодеградабельними добавками, вивчали в роботі [12], а у роботі [13] наведено результати впливу культури дріжджів-аскоміцетів *Yarrowia lipolytica* (*Y. lipolytica*) на деструкцію композитів на основі ПЕ та ПП.

Вибір як об'єктів дослідження бактерій роду *Pseudomonas* зумовлений їх широким розповсюдженням у природі. Вони зустрічаються в повітрі, ґрунті, морських і прісних водоймах, стічних водах тощо [14]. У багатьох природних середовищах проживання ці бактерії є основними агентами, відповідальними за аеробну мінералізацію органічного матеріалу. Більшість органічних субстратів, які дисимілюються денітрифікуючими бактеріями за аеробних умов, окиснюються цими організмами і за анаеробних умов, при цьому акцептором електронів слугують азотні сполуки [15].

Важливою особливістю виду дріжджів-аскоміцетів *Y. lipolytica* є їхня здатність із високою швидкістю утилізувати субстрати найрізноманітнішого складу (нафтові парафіни, грубі гідролізати біомаси, промислові стоки), накопичуючи при цьому велику кількість біомаси [16].

При виборі добавок для модифікації до уваги брали передусім наявність функціональних груп, здатних розкладатися під дією УФ-опромінювання або/і мікроорганізмів, враховували їх доступність, вартість і токсичність. Як прискорювачі деструкції досліджували аміновмісні сполуки (азот поживний для бактерій) та металоокисневмісні сполуки (фотоактивуюча дія).

Зразки у вигляді плівок інкубували в бактеріальній культурі *Ps. den.* (зразки 1–5) і у дріжджах-аскоміцетах *Y. lipolytica* (зразки 6–9) протягом 1 міс.

Всі термограми піролізу досліджуваних зразків як вихідних, так і після інкубації в культурах *Ps. den.* і *Y. lipolytica* характеризуються наявністю одного максимуму терморозкладання в інтервалі температур від 300 до 400 °С, як і для вихідного ПЕ (рис. 1).

Аналіз основних параметрів термодеструкції об'єктів дослідження, наведених у табл. 2, показує, що для зразка 1, який містить аміновмісну сполуку та органічну сіль заліза, за незмінної температури максимального виділення летких компонентів (370 °С) їх кількість і загальний іонний струм після інкубації в культурі *Ps. den.* зростають. Збільшується і питома інтенсивність виділення окремих іонних фрагментів від 10 до 30 %, що, очевидно, може бути наслідком послаблення міцності зв'язків у поліетиленовій матриці. Натомість для зразків модифікованого ПЕ, до складу яких крім аміновмісної добавки та органічної солі металу входить органічна кислота (зразки 2–4), після інкубації в *Ps. den.* спостерігається зменшення показника *J* на 14, 25 і 20 % відповідно. Зменшується й кількість іонних фрагментів, які рееструються в мас-спектрах зразків 2–4. Можливо, завдяки введенню у склад композитів додатково органічної кислоти або омиленої біоолії створюється більш придатне для цього виду мікроорганізмів поживне середовище. Це підтверджується втратою 51–56 % маси інкубованих зразків, порівняно з вихідними, та значною зміною зовнішнього вигляду зразків (пошкоджена поверхня, наліт).

Стосовно композитів, інкубованих у дріжджах-аскоміцетах *Y. lipolytica* (зразки 6–9), після інкубації показники термодеструкції в екстремальній точці термограми зростають, найпомітніше для зразка 8, який містить 5 % мас. аміновмісної сполуки (табл. 2). Цей композит демонструє й найбільше зростання показника питомої інтенсивності виділення всіх іонних фрагментів, що рееструються в його мас-спектрі за температури максимального терморозкладання (табл. 2). Істотно зростають показники термодеструкції і для композиту, у склад якого замість аміновмісної сполуки введено природний олігосахарид (зразок 7). Отже, під дією дріжджів міцність полімерної матриці значно зменшується.

Аналіз результатів дослідження методом ПМС [12, 13] показав різну дію мікроорганізмів

на композити поліолефінів, модифіковані біодеградабельними добавками. За місяць інкубації бактеріями *Ps. den.* спостерігається руйнування досліджуваних зразків БПМ (втрата маси, зменшення показників ПМС), у той же час під впливом дріжджів-аскоміцетів *Y. lipolytica* міцність полімерної матриці значно зменшується (маса зразків майже не змінюється, а показники ПМС зростають).

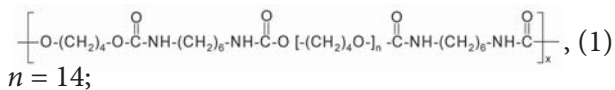
Отже, за даними методу ПМС для створення БПМ на основі карбонанцюгових полімерів у композити доцільно вводити в невеликих кількостях добавки природних полімерів, аміновмісні сполуки та органічні солі металів (кобальту або міді).

### Метод ПМС при дослідженні уретанвмісних полімерів і композицій на їх основі

Серед синтетичних полімерів одне з чільних місць посідають уретанвмісні полімери, зокрема сегментовані поліуретани (СПУ), які завдяки комплексу цінних фізико-хімічних властивостей широко використовуються в різних галузях промисловості та в побуті у вигляді волокон, плівок, еластомерів, жорстких й еластичних пінопластів, герметиків, лаків тощо, а відпрацьовані вироби з них здебільшого накопичуються на звалищах і полігонах. З метою пошуку способів ефективного розкладання цих матеріалів методом ПМС проведено дослідження процесів біодеградації СПУ різної хімічної будови під дією факторів, які моделюють умови довкілля (вода, ґрунт, тепло) [17].

Об'єктами дослідження було обрано:

– аліфатичний СПУ на основі олігоокситетраметиленгліколю (ОТМГ) та 1,6-гексаметилендіізоціанату (СПУ-ГМДІ) і подовжувача ланцюга 1,4-бутандіолу хімічної будови:



– ароматичний СПУ на основі олігобутиленглікольадипінату (ОБГА) та дифенілметандіізоціанату (ДФМДІ) (СПУ-ДФМДІ) і подовжувача ланцюга 1,4-бутандіолу хімічної будови:

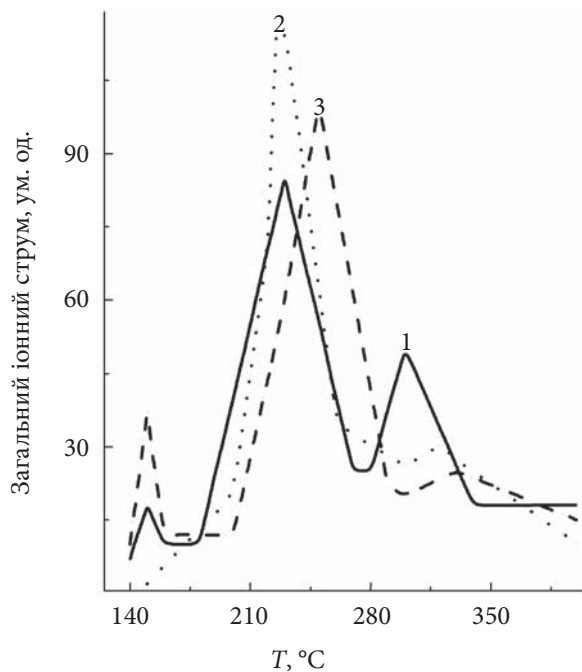
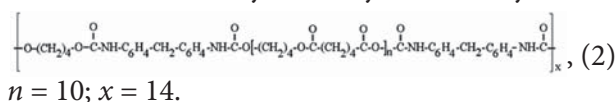


Рис. 2. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції для зразків СПУ-ГМДІ: вихідного (1); після експонування у нейтральному ґрунті 56 і 280 діб (2, 3 відповідно)

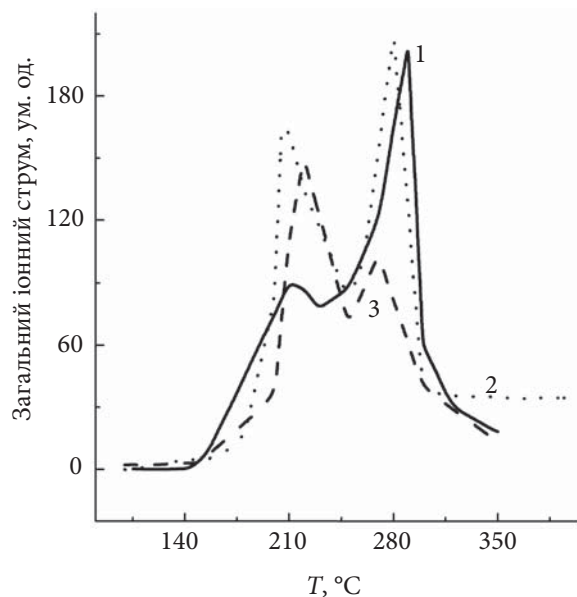


Рис. 3. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції для зразків СПУ-ДФМДІ: вихідного (1); після експонування у нейтральному ґрунті 56 і 280 діб (2, 3 відповідно)

Процес біорозкладання СПУ досліджували методом так званої бактеріальної атаки [18, 19],

поміщаючи контейнери зі зразками у вологому ґрунті в термостат за температури  $37 \pm 2$  °С. У роботі використовували ґрунт з різним рН ґрунтового розчину: кислий рН 5,0–5,5; нейтральний рН 7,0 і лужний рН 8,0–10,0.

Аналіз результатів дослідження, наведених у роботі [17], показав, що під впливом умов, що забезпечувалися методикою експерименту, в СПУ відбуваються процеси, які приводять до зміни хімічної будови та мікрогетерогенної структури. Про це свідчить порівняння відповідних термограм на рис. 2 і 3. Отже, зсуваються температурні інтервали розкладання діізоціанатних та олігоетерних блоків СПУ; простежується тенденція до підвищення загального іонного струму й кількості іонних фрагментів при деструкції жорстких блоків і до зменшення цих показників при розкладанні гнучких блоків; відповідним чином змінюється питома інтенсивність виділення індивідуальних легких продуктів, що реєструються в мас-спектрах.

У роботі [17] автори дослідили вплив кислотності ґрунту і тривалості витримування в ньому зразків і показали, що істотніші зміни в мас-спектрах спостерігаються для ароматичного СПУ-ДФМДІ, ніж для аліфатичного СПУ-ГМДІ. Виявлено, що в початковий період мікроорганізми ґрунту сприяють деструкції ароматичного поліуретану з естерними групами, далі (після 120 діб експонування) переважного впливу набуває рН ґрунтового розчину, а після 300 діб витримування в лужному чи кислому ґрунтах зразки СПУ розкладаються на окремі фрагменти. Після дії ґрунту з нейтральним рН на зразках СПУ-ДФМДІ з'являються тріщини, натомість зовнішній вигляд зразків СПУ-ГМДІ залишається практично незмінним. Тобто СПУ, який складається з ароматичних діізоціанатних та естерних фрагментів, розкладається в ґрунті ефективніше, ніж СПУ з етерними групами в ланцюзі.

Одним зі шляхів синтезу уретанвмісних БДП є використання реакційноздатних мономерів, отриманих з природної сировини, зокрема з рослинних олій [20, 21].

У роботах [22, 23] описано синтез реакційноздатних поліолів на основі ріпакової олії (ПРО), показано можливість отримання уретанвмісних продуктів на їх основі та досліджено особливості хімічної будови синтезованих

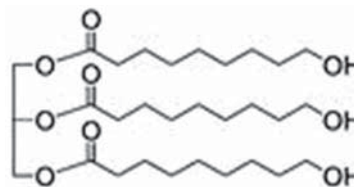


Рис. 4. Поліол на основі ріпакової олії

поліуретанів, у тому числі методом ПМС.

Поліол на основі ріпакової олії схематично зображено на рис. 4.

Уретанвмісні полімери синтезували з ізоціанатного форполімеру, отриманого з олігооксипропіленгліколю (ММ 1052) і 2,4-толуїлендіізоціанату за співвідношення 1:2, та ПРО як подовжувача полімерного ланцюга з додаванням 2,4-ТДІ.

Аналіз термограм загального іонного струму виділення легких компонентів деструкції досліджуваних продуктів (рис. 5) та їх мас-спектрів показав, що синтезовані високомолекулярні сполуки є сегментованими поліуретанами, термодеструкція яких відбувається за дві стадії: на першій стадії термодеструкції (175–250 °С) розкладаються жорсткі діізоціанатні блоки, на другій стадії термодеструкції (275–325 °С) руйнується поліольна частина зразків. Як видно з рис. 5, зі збільшенням вмісту ПРО в реакційній суміші показник загального іонного струму в екстремальній точці термограми на другій стадії помітно зростає.

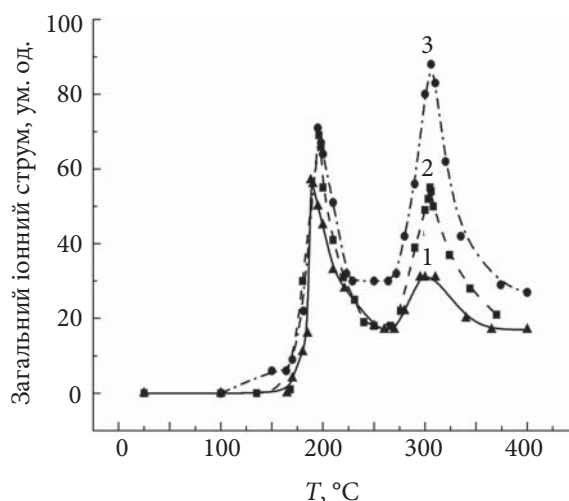


Рис. 5. Температурна залежність загального іонного струму виділення легких продуктів термодеструкції зразків із вмістом ПРО в реакційній суміші: 32,8 (1); 40,7 (2) і 52,8 % мас. (3)

Таблиця 3. Максимальна температура, загальний іонний струм виділення летких продуктів, кількість іонних фрагментів при термодеструкції СПУ-ГМДІ та ПУ- $\beta$ -ЦД вихідних і після витримання у ґрунті

Об'єкт дослідження	T, °C		I, ум.од.		K, од.	
	вихідні	після ґрунту	вихідні	після ґрунту	вихідні	після ґрунту
СПУ-ГМДІ	150	150	18	37	36	54
	230	250	85	100	69	76
	300	330	50	25	82	55
ПУ- $\beta$ -ЦД-5	250	270	75	30	55	51
	320	330	36	17	57	37
ПУ- $\beta$ -ЦД-10	260	270	71	55	47	63
	330	330	35	35	37	46
ПУ- $\beta$ -ЦД-25	260	270	60	90	57	50
	320	340	25	44	42	37
ПУ- $\beta$ -ЦД-50	270	280	120	120	62	89
	340	350	35	40	39	72

Результати, отримані методом ПМС, дають змогу визначити області руйнування синтезованих уретанвмісних полімерів і відповідно температурний інтервал експлуатації СПУ, отриманих з використанням природної складової.

Нові технічні можливості отримання уретанвмісних полімерів з певними функціональними властивостями та біодеградабельністю відкриваються при структурно-хімічній модифікації їх циклодекстринами (ЦД).

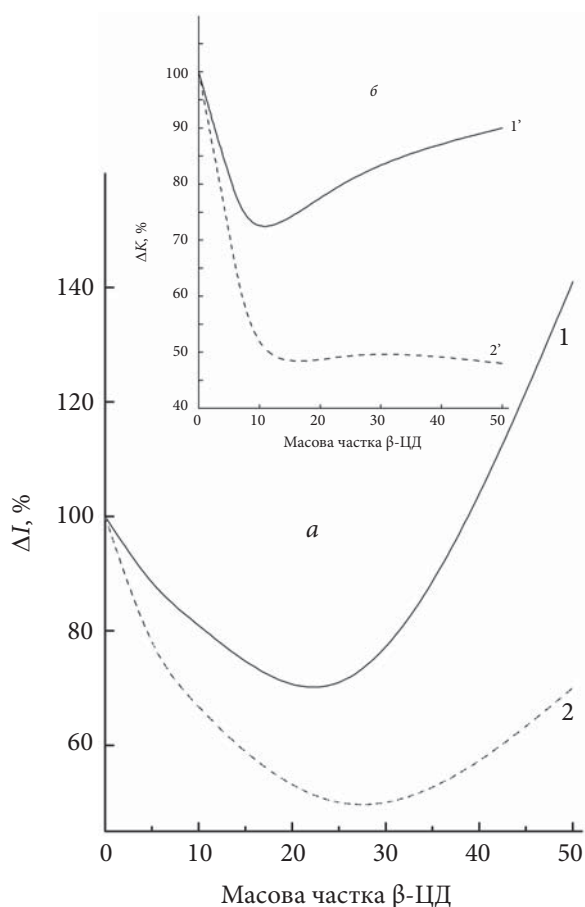
Циклодекстрини – циклічні олігомери D-глюкози, які є продуктами ферментативного гідролізу крохмалю (другого за поширеністю полісахариду в природі). Спочатку ЦД були надзвичайно дорогими, але в 1970-х роках шляхом генної інженерії були ізольовані високоспецифічні ферменти – глюкозилтрансферази (Cyclomaltodextrin glucanotransferase), які виявилися придатними до майже селективного отримання ЦД з крохмалю, що дало змогу значно знизити їх вартість і зробило нативні ЦД багатотоннажними доступними продуктами [24].

Методом ПМС було досліджено структурні особливості поліуретану ПУ- $\beta$ -ЦД, отриманого з використанням ізоціанатного форполімеру (ІФП) і  $\beta$ -ЦД як подовжувача та зшиваючого агента ланцюгів макромолекул СПУ [25]. ІФП синтезували з олігоокситетраметиленгліколю (ОТМГ) та 1,6-гексаметилендіізоціану (1,6-ГМДІ) за мольного співвідношення ОТМГ:1,6-ГМДІ = 1:2. Частку  $\beta$ -ЦД варіювали від 2,5 до 50,0 % мас. відносно маси ІФП. Для порівняння

досліджували базовий СПУ-ГМДІ з подовжувачем 1,4-бутандіолом. Для визначення біодеградабельності зразки ПУ- $\beta$ -ЦД і СПУ-ГМДІ поміщали в ґрунт з рН ґрунтового розчину 7,5 згідно з методикою [19].

Як показали результати ПМС, на відміну від базового СПУ-ГМДІ, термічний розклад якого відбувається за три стадії (рис. 2, крива 1), на термограмах усіх досліджуваних ПУ- $\beta$ -ЦД спостерігаються два інтервали виділення летких продуктів: при розкладанні жорстких сегментів за температури 250–270 °C та гнучких блоків за T = 320–340 °C. Слід зазначити, що порівняно з базовим СПУ-ГМДІ в усіх ПУ- $\beta$ -ЦД максимума зсуваються у високотемпературну область. Наочно це видно з табл. 3, в якій наведено основні показники, що характеризують процес термодеструкції СПУ-ГМДІ та ПУ- $\beta$ -ЦД. Так, температура розкладу жорстких і гнучких блоків ПУ- $\beta$ -ЦД підвищується на 20 °C за вмісту  $\beta$ -ЦД 5 % мас. і на 40 °C – при введенні 50 % мас. цієї макроциклічної сполуки. Це може свідчити про вищу термостабільність тих поліуретанів, які містять як подовжувач ланцюгів макромолекули  $\beta$ -ЦД, ніж тих, що 1,4-бутандіол. Водночас спостерігається цікава залежність для показників загального струму (I) виділення летких продуктів та їх кількості (K), що утворюються під час термодеструкції ПУ- $\beta$ -ЦД, від вмісту  $\beta$ -ЦД в останніх (рис. 6). При введенні та поступовому зростанні масової частки  $\beta$ -ЦД у складі ПУ- $\beta$ -ЦД до 25 % мас. показники I та K зменшуються на стадії розкладу як жорстких, так і гнучких блоків.





**Рис. 6.** Зміна загального іонного струму виділення (а) та кількості летких продуктів (б) термодеструкції ПУ-β-ЦД відносно показників базового СПУ-ГМДІ (100 %): розкладання жорстких (230–270 °С) (1, 1') і гнучких блоків (300–340 °С) (2, 2')

При переході до концентрації β-ЦД від 25 до 50 % мас. згадані показники зростають. Особливо помітне таке зростання спостерігається для ПУ-50 за температури розкладу жорстких блоків (рис. 6, крива 1). Аналогічні результати отримано й після витримування зразків у ґрунті.

Встановлена методом ПМС екстремальна залежність параметрів термодеструкції ПУ-β-ЦД від кількості введеного при синтезі β-ЦД добре корелює з виявленою методом рентгеноструктурного аналізу екстремальною залежністю мікрогетерогенного стану їх структури; крива проходить через максимум, коли концентрація β-ЦД у складі ПУ досягає 15 % мас. [26]. Отримані результати дали змогу зробити висновок, що як подовжувач ланцюгів макромолекул поліуретану бере участь лише 15 % мас. β-ЦД у реакційній масі, а надлишок β-ЦД починає

виділятися в окрему фазу. Цей процес особливо виразний при досягненні концентрації 50 % мас. β-ЦД в об'ємі ПУ. Виходячи з цього, значне зростання інтенсивності виділення летких продуктів при термодеструкції ПУ-50 за  $T = 270$  °С і зростання кількості іонних фрагментів (табл. 3, рис. 6) можна пояснити розкладанням надлишку β-ЦД у вихідному стані за  $T = 260$  °С з утворенням 104 од. летких компонентів і з показником загального іонного струму  $J = 460$  ум. од.

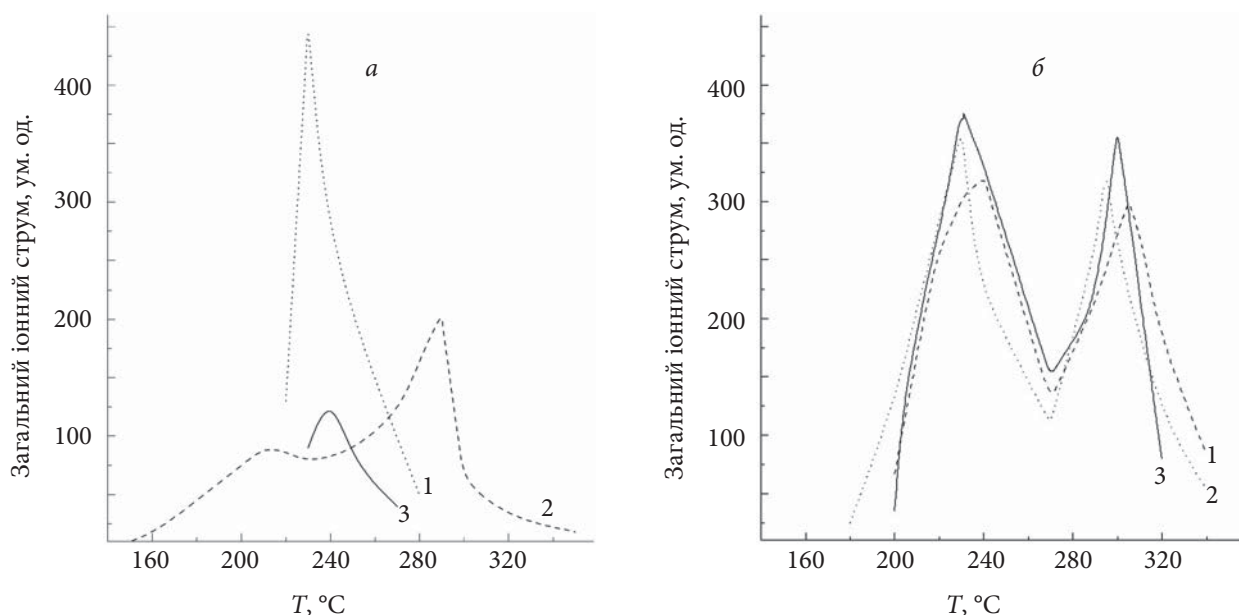
Отже, дослідження методом ПМС показало, що поліуретани, які містять у своїх ланцюгах від 2,5 до 15,0 % мас. β-ЦД, відзначаються вищими термостабільністю і стійкістю до комплексного впливу тепла, вологи та мікроорганізмів ґрунту. Це дає можливість створювати нові матеріали з підвищеною стійкістю до природних факторів. Введення надлишку β-ЦД (понад 25,0 % мас.) дає змогу розробляти біодеградабельні матеріали.

На відміну від наведених прикладів, у роботах [27–29] досліджували композити СПУ-ДФМДІ на основі сегментованого поліуретану з добавками природних полісахаридів (крохмалю, декстрину чи хітозану). Ці природні сполуки найбільш перспективні завдяки притаманній їм здатності до біодеструкції, великим запасам сировини та відновлюванню в природі.

Вміст крохмалю та декстрину в зразках варіювали від 5,0 до 50,0 % мас., а хітозану – від 5,0 до 25,0 % мас., тому що введення більшої кількості цього компонента не давало можливості отримати якісні однорідні плівки. Зразки поміщали в контейнери з вологим ґрунтом для вирощування рослин з рН 7,5. Контейнери витримували в термостаті за температури  $37 \pm 2$  °С протягом 56 і 280 діб відповідно.

Аналіз температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції полісахаридів показав, що повний термічний розклад кожного з них відбувається у вузькому діапазоні температур з максимальною інтенсивністю за  $T = 230$  °С для крохмалю та декстрину і 240 °С для хітозану (рис. 7а, криві 1, 3).

Склад летких продуктів у мас-спектрах полісахаридів дуже близький: реєструються 66 од. крохмалю і 63 од. декстрину. Однаковим є й максимальне масове число  $m/z = 144$  у



**Рис. 7.** Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: *а* – вихідних зразків крохмалю (1); СПУ-ДФМДІ (2) і хітозану (3); *б* – до експонування в ґрунті сумішей СПУ-ДФМДІ+ 25 % мас. крохмалю (1); декстрину (2) і хітозану (3)

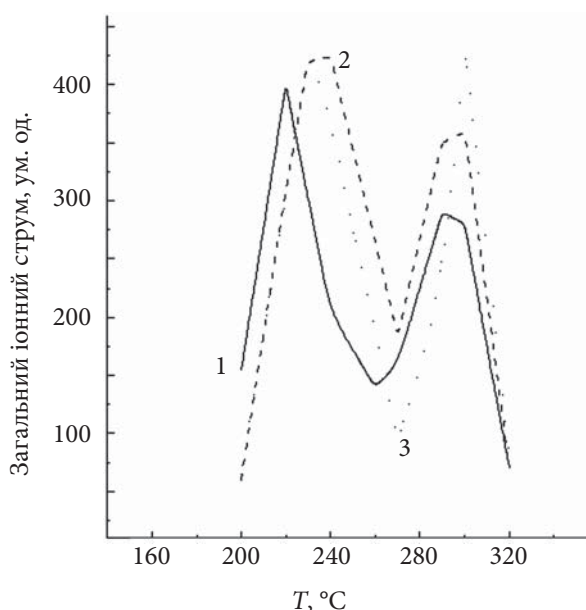
мас-спектрах цих сполук; також у всіх спектрах реєструється леткий продукт з  $m/z = 60$  ( $\text{OCHCH}_2\text{OH}$ ), який ідентифікується, з огляду на структурну формулу крохмалю й декстрину, як оксіцтовий альдегід. Мас-спектр хітозану складається з 50 іонних фрагментів з максимальним  $m/z = 109$ . Слід відзначити, що другий за інтенсивністю після води ( $m/z = 18$ ) іонний фрагмент має  $m/z = 17$  і для хітозану може бути ідентифікований як  $\text{OH}^-$  або  $\text{NH}_3$ . Враховуючи, що енергія зв'язку  $\text{ROH} - 103$  ккал/моль, а  $\text{RNH}_2 - 91$  ккал/моль [8], при термодеструкції хітозану більш імовірним є утворення аміаку.

Як було показано вище, термічний розклад СПУ-ДФМДІ відбувається за дві стадії: з розкладанням жорстких блоків (ланцюги ДФМДІ та 1,4-бутандіолу) на першій стадії й гнучких блоків (ОБГА) – на другій (рис. 3 і 7, крива 2).

Термічний розклад поліуретанових композитів, наповнених 25 % мас. полісахаридів, також відбувається за дві стадії (рис. 7б). Але порівняно з СПУ-ДФМДІ початок інтенсивного розкладу композитів зміщено у високотемпературну область, що може свідчити про підвищення їх термостабільності порівняно з вихідним поліуретаном. Показники загального іонного струму виділення летких продуктів на обох стадіях термодеструкції композитів порівняно з СПУ-ДФМДІ зростають,

залишаючись при цьому нижчими, ніж у вихідних крохмалю та декстрину, але вищими, ніж у хітозану.

Аналіз результатів ПМС, наведений у роботі [29], дає змогу констатувати, що при введенні крохмалю або декстрину в СПУ-ДФМДІ



**Рис. 8.** Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції після експонування в ґрунті зразків: СПУ-ДФМДІ+ 25 % мас. крохмалю (1); декстрину (2) і хітозану (3)

утворюються двокомпонентні системи, в яких згадані полісахариди слугують неактивними наповнювачами, які, втім, істотно впливають на міжмолекулярну взаємодію в гнучких і жорстких блоках поліуретанової матриці.

Особливості термічного розкладу СПУ-хітозанового композиту є результатом складних структурних перетворень, які відбуваються в системі під впливом хітозану як наповнювача, а також імовірної хімічної взаємодії функціональних груп хітозану та поліуретану [28, 29].

Після експонування в ґрунті характер термічного розкладу композитів не змінився (рис. 8). Спостерігаються ті ж два максимуми на кривих температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції. Але при цьому для композиту з крохмалем обидва максимуми зсуваються в низькотемпературну область: на 20 °С на першій стадії та на 15 °С – на другій, що може свідчити про зниження термостабільності зразка після витримування його в ґрунті. Для композитів з декстрином і хітозаном максимальна температура розкладання на обох стадіях залишається незмінною. Для всіх композитів загальний іонний струм на першій стадії розкладання порівняно з вихідними зразками зростає на 25 % (крохмаль), 18 % (декстрин) і 13 % (хітозан). На цій стадії зростає й кількість іонних фрагментів для композитів з крохмалем і декстрином на 30 і 24 од. відповідно. При термодеструкції композиту з хітозаном кількість іонних фрагментів на першій стадії не змінюється. На другій стадії розкладання загальна інтенсивність виділення летких продуктів для композиту з крохмалем трохи зменшилася, а для композитів з декстрином і хітозаном зросла, причому для хітозану істотно – на 45 %.

Аналіз мас-спектрів зразків композитів після експонування в ґрунті показав, що на першій стадії розкладання для всіх композитів спостерігається значне підвищення інтенсивності виділення ДФМДІ ( $m/z = 250$ ). Натомість зменшується інтенсивність виділення води ( $m/z = 18$ ), зникає характерний для цих полісахаридів леткий продукт з  $m/z = 60$ , а композит

з хітозаном розкладається без утворення аміаку ( $m/z = 17$ ). Зменшується інтенсивність виділення летких продуктів на другій стадії термодеструкції.

Отже, на підставі аналізу даних ПМС можна припустити, що під впливом умов, які забезпечуються методикою роботи, в поліуретанових композитах, наповнених полісахаридами, відбуваються такі процеси:

1. Дегідратація зразків, про що свідчить зниження інтенсивності леткого продукту з  $m/z = 18$ .

2. Утворення полімерних фрагментів з меншою молекулярною масою. Це підтверджує підвищення інтенсивності виділення летких продуктів на першій стадії розкладання.

3. Деструкція гнучких блоків ПУ-матриці за рахунок гідролізу естерних груп олігоестерної матриці СПУ, як видно зі зменшення інтенсивності виділення летких продуктів на другій стадії термодеструкції.

4. Зменшення в композитах з крохмалем і декстрином вмісту природних наповнювачів (зникнення в мас-спектрах леткого компонента з  $m/z = 60$ ).

5. Загалом за ступенем деградації після експонування у ґрунті досліджуваних композити можна розташувати в ряду СПУ+хітозан > СПУ+крохмаль > СПУ+декстрин.

## Висновки

Використання методу піролітичної мас-спектрометрії при розробці БПМ на основі різних полімерів дає змогу:

- вибрати склад композитів і визначити оптимальну кількість біодеградабельних добавок;

- визначити області руйнування нових матеріалів, отриманих з використанням природної складової, і відповідно температурний інтервал їх експлуатації;

- оцінити структурно-хімічні процеси, що відбуваються в полімерній матриці під впливом різних факторів (температура, волога, дія мікроорганізмів).

REFERENCES

1. Handbook of Biodegradable Polymers / Ed *Catia Bastioli*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin / Boston, 2020: 572. ISBN: 9781501519215.
2. Market study on Bio-based Polymers in the World Capacities, Production and Applications: Status Quo and Trends towards 2020 / Eds *A. S.Mirabal, L. Scholz, M. Carus*. Nova-Institut GmbH, 2013: 362.
3. *Vasnev V.A.* Biodegradable polymers. *VMS*, 1997, **39**, no. 12: 2073–2086.
4. *Suvorova A. I., Tyukova I .S., Trufanova E. I.* Biodegradable starch-based polymeric materials. *RUSS CHEM REV*, 2000, **69**, no. 5: 451–459. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n05ABEH000505>.
5. *Kobrina L. V., Riabov S. V., Kercha Yu. Yu.* Principles and ways of forming biodegradable polymeric materials. *Composite polymeric materials*, 2003, **25**, no. 5: 86–94.
6. *Beinon Dzh.* Mas-spectrometriya i eyo primeneniye v organicheskoi khimii [Mass spectrometry and its use in organic chemistry]. Per s anhl. Myr, Moskva, 1964: 701.
7. *Khmelnitsky R.A., Lukashenko I.M., Brodsky E.S.* Piroliticheskaya mas-spectrometriya vysokomolekulyrnyh soedinenii [Pyrolytic mass spectrometry of high molecular weight compounds]. Chemistry, Moskva, 1980: 280.
8. *Hordon A., Ford R.* Sputnik khymyka [Companion of chemist]. Per. s anhl. Myr, Moskva, 1976: 541.
9. *Sidel'nikov V.N., Gur'yanova L. V., Utkin V.A., Malakhov V.V., Kolchin A.M.* Katalogsokrashchennyh mass-spektrov [Short catalogue of mass spectra.]. Nauka, Novosibirsk, 1981: 187.
10. *Gardette J.-L., Rivaton A., Therias S.* Photodegradation Processes in Polymeric Materials. Handbook of photochemistry and photophysics of polymer materials. Ed. by Norman S. Allen. John Wiley & Sons, , Inc. Hoboken, New Jersey, 2000: 569–603. <https://doi.org/10.1002/9780470594179.ch15>.
11. *Dmitrieva T.V., Kobylinskiy S.M., Boiko V.V., Riabov S.V., Bortnitskiy V.I., Krymovska S.K., Nevmerzhitska G.F., Komljakova O.M.* The influence of metal complexes on the basis of pectine on the degradability of polyethylene. *Polymer journal*, 2015, **37**, no. 3: 263–268. <https://doi.org/10.15407/polymerj.37.03.263>.
12. *Dmitrieva T.V., Boiko V.V., Riabov S.V., Bortnitskiy V.I., Gonchar M.V., Prokopiv T.M., Kercha Yu. Yu.* Features of the influence of microorganisms on polyethylene modified by biodegradable additives. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2013, no. 6: 122–125.
13. *Boiko V.V., Dmitrieva T.V., Riabov S.V., Bortnitskiy V.I., Krymovska S.K., Nevmerzhitska G.F., Gonchar M.V., Prokopiv T.M.* The effect of yeast – *Ascomycetes Yarrowia lipolytica* on polyolefins modified by degradable additives. *Polymer journal*, 2013, **35**, no. 2: 140–144.
14. *Mir mikrobov: in 3 t.* [Microbial world: in 3 t. ] / Eds *Ye.N. Kondrat'yeva, S.V. Shestakova*. Myr, Moskva, 1979, **3**: 486.
15. *Gromov B.V., Pavlenko G.V.* Ekologiya bakteriy: ucheb.posobiye [ Ecology of bacteria: textbook]. LGU, Leningrad, 1989: 248.
16. *Madzak C., Gaillardin C., Beckerich J.M.* Heterologous protein expression and secretion in the non-conventional yeast *Yarrowia lipolytica*: a review. *J. Biotechnol.*, 2004, **109**, no. 1–2: 63–81. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2003.10.027>.
17. *Boyko V.V., Riabov S.V., Kobrina L.V., Dmitrieva T.V., Shtompel' V.I., Gaiduk R.L., Kercha Yu. Yu.* Segmented polyurethane biodegradation processes. *Ukr. chem. journal*. 2007; **73**, no. 7: 51–60.
18. *Arvitoyannis I. S.* Totally and partially biodegradable polymer blends based on natural and synthetic macromolecules: preparation, physical properties, and potential as food packaging materials. *J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1999, **39**, no. 2: 205–215. <https://doi.org/10.1081/MC-100101420>.
19. *Thakore M., Desai S., Sarawade B.D., Devi S.* Studies on biodegradability, morphology and thermo-mechanical properties of LDPE/modified starch blends. *European Polymer Journal*. 2001. **37**, no. 1: 151–160. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00086-0).
20. *Raqueza J.-M., Delüglisea M., Lacrampea M.-F., Krawczaka P.* Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in Polymer Science*. 2010; **35**: 487–509. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001>.
21. *Shevchenko V.V., Barantsova A.V., Grishenko V.K., Busko N.A.* Synthesis of reactive oligomers with functional groups and polymers based on vegetable oils. *Polymer journal*, 2011, **33**, no. 2: 159–164.
22. *Vilenskiy V.O., Kercha Yu. Yu., Dmitrieva T.V., Goncharenko L.A., Bortnitskiy V.I., Glieva G.E.* Study of reactive stocks of polyepoxy and polyurethanes on the base of rapeseed oil. *Polymer journal*, 2011, **33**, no. 1: 165–170.
23. *Boiko V.V., Kobrina L.V., Riabov S.V., Bortnitskiy V.I., Vilenskiy V.O., Kercha Yu. Yu.* Features of the chemical structure of urethane-containing polymers obtained using rapeseed polyol. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2014, no.11: 120–124. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.11.116>.
24. *Dodziuk H.* Cyclodextrins and their Complexes. Chemistry, Analytical Methods, Applications. Weinheim: Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co KGaA; 2006: 507. ISBN: 9783527312801. <https://doi.org/10.1002/3527608982>.
25. *Riabov S.V., Boiko V.V., Kobrina L.V., Dmitrieva T.V., Bortnitskiy V.I., Laptiy S.V., Kercha Yu. Yu.* Study of urethane-containing composites modified with  $\beta$ -cyclodextrin. *Polymer journal*, 2006, **28**, no. 3: 187–194.

26. Riabov S.V., Shtompel V.I., Kercha Yu.Yu., Lebedev O.F. Chemical formation and structure of urethane-containing polymers based on  $\beta$ -cyclodextrin. *Polymer journal*, 2005, **27**, no. 1: 40–44.
27. Boiko V.V., Kobrina L.V., Riabov S.V., Kercha Yu.Yu. Research of polyurethane composites filled with natural polymers – polysaccharides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2004, no. 6: 95–98.
28. Riabov S.V., Boiko V.V., Bortnitskiy V.I., Dmitrieva T.V., Kobrina L.V., Kercha Yu.Yu. Thermal mass-spectrometry of polyurethane composition filled by chitosan. *Polymer journal*, 2005, **27**, no. 3: 161–166.
29. Riabov S.V., Boiko V.V., Kobrina L.V., Bortnitskiy V.I., Shompel V.I., Dmitrieva T.V., Kercha Yu.Yu. Study and characterization of polyurethane composition filled by polysaccharides. *VMS, A*. 2006, **48**, no. 8: 1448–1461. <https://doi.org/10.1134/S0965545X06080104>.

Received 21.10.2020

V.V. Boyko,

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

S.V. Riabov,

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

e-mail: [sergii.riabov@gmail.com](mailto:sergii.riabov@gmail.com)

L.V. Kobrina,

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

e-mail: [kobrina.larisa@gmail.com](mailto:kobrina.larisa@gmail.com)

T.V. Dmitrieva,

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

V.I. Bortnitskiy,

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

#### USING THE METHOD OF PYROLYTIC MASS SPECTROMETRY IN THE STUDY OF BIODEGRADABLE POLYMERIC MATERIALS

The results of pyrolytic mass spectrometry studies of biodegradable polymeric materials based on polyolefins and segmented polyurethanes with various functional additives are summarized. The structure and composition of initial and after exposure in soil, climate chamber and after exposure to microorganisms (bacteria, yeast) composites are characterized. In the research presented, influence of acetates and complexonates of metals, including cobalt, copper and zinc, on the structural changes in the high pressure polyethylene (HPPE) occurring under the impact of factors such as temperature, humidity and UV-radiation is investigated. It was established, that samples of HPPE, modified by cobalt acetate and cobalt and copper complexonates are responsive and most sensitive to the action of above-mentioned physical factors. Investigation of a segmented polyurethanes (SPU) of a different chemical structure influenced by a factors, modeling of the environmental conditions was conducted. It was shown using pyrolytic mass-spectrometry method and monitoring of samples' weight loss that under the influence of above-mentioned environmental factors in the SPU occurs processes, resulting 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 sample decomposes into a separate fragments. Features of the chemical structure of urethane polymers synthesized on the base of hydroxylated rapeseed oil (polyol) were examined. Analysis of the results showed that the macromolecular compounds obtained are segmented polyurethanes which thermal degradation occurs in two stages: hard blocks are destroyed at the first stage, while polyol part (soft blocks) decomposes at the second stage, allowing to identify the temperature area of polymer destruction and thus its temperature region of operation. It is shown that the most suitable from the viewpoint of environmental friendly is polyurethane composition containing more than 50% of polyol. Thermal mass-spectrometry (TMS) has been employed to investigate processes of thermal destruction of segmented polyurethane and its compositions filled by polysaccharides: starch, dextrin, chitosan. The features of thermal destruction for segmented polyurethane and related compositions before and after their storage in a soil have been determined. Application TMS is shown to permit the processes of biodegradation of polymeric materials to investigate.

**Keywords:** biodegradable polymeric materials, pyrolytic mass spectrometry, polyolefin, polyurethane.