



<https://doi.org/10.15407/polymerj.47.04.200>

УДК 541.64:678.02

Олександра БРИКОВА

ORCID: 0000-0002-5112-2329

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

Олена АХРАНОВИЧ

ORCID: 0000-0003-1652-9323

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

E-mail: elena_akh@ukr.net

Володимир БОРТНИЦЬКИЙ

ORCID: 0000-0003-4954-6533

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

Юрій САВЕЛЬЄВ

ORCID: 0000-0003-3356-9087

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

ОЦІНКА ТЕРМОДЕГРАДАЦІЇ ІОНОМЕРНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ ПІСЛЯ ПРИШВИДШЕНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ ЗА ДОПОМОГОЮ ПІРОЛІТИЧНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

Методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) досліджено процеси термодеградації плівкових матеріалів, отриманих з синтезованих нами водних дисперсій іономерного поліуретану (ВПУД) на основі: рицинової олії (ВПУД-1), ксантану (ВПУД-2), рицинової олії та ксантану (ВПУД-3) вихідних зразків і після їх витримування у клімакмері (ВПУД-1*, 2*, 3*), де моделюються процеси природної деградації під дією УФ-опромінення, вологи та підвищеної температури. За результатами витримування полімерів у клімакмері встановлено, що відбуваються незначні процеси детеріорації, початкового етапу деградації у випадку зразка, синтезованого з використанням виключно нафто-хімічної сировини (ВПУД-м), і фрагментації (деградації) у випадку зразків плівкових матеріалів ВПУД-1*, 2*, 3*. Результати досліджень пришивидшеного старіння зразків полімерів вказують на вплив природи складників макроланцюга полімерів на цей процес. А саме складники природного походження пришивидшують цей процес, при цьому вплив одночасного вмісту рослинної олії й екзополісахариду має ознаки синергічності процесу. За результатами ПМС показано, що для ВПУД-1, 1* характерний паралельний перебіг піролітичних процесів: дисоціації на ізоціанат і спирт й розщеплення до первинного аміну, CO₂ та алкену, що призводить до перебудови ізоціанатного уламка (m/z 56) на уламок аміногрупи (m/z 30) з виділенням діоксиду вуглецю (m/z 44) та наявності уламків «алкільної» серії. При піролізі ВПУД-2 та ВПУД-3 як до, так і після витримування в клімакмері домінує процес декарбоксілювання (m/z 44) та дегідратації (m/z 18). Це пов'язано з наявністю у структурі полімеру ксантану, що спричинено деградацією бічних груп ланцюга ксантану (розкладання одиниць манози, глюкуронової та піровиноградної кислот), а також диметилпропіонової кислоти як складової

Цитування: Брикова О., Ахранович О., Бортницький В., Савельєв Ю. Оцінка термодеградації іономерних поліуретанів після пришивидшеної деградації за допомогою піролітичної мас-спектрометрії. *Полімерний журнал*. 2025. № 4. С. 200—207. <https://doi.org/10.15407/polymerj.47.04.200>

© Publisher PH "Akademperiodyka" of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article distributed under the [CC BY-ND 4.0](#) licence

ланцюга іономерного поліуретану. І загалом, для всіх досліджуваних зразків після пришивидшеної деградації характерне істотне зниження інтенсивності виділення летких продуктів піролізу, збільшення кількості утворених іонних фрагментів, а для зразків на основі Кс і РО + Кс зменшення молекулярної маси максимального m/z , що свідчить про зміну механізму термодеструкції.

Ключові слова: аніоноактивна водна дисперсія, піролітична мас-спектрометрія, рицинова олія, ксантан.

Вступ

Проблема створення полімерних матеріалів на основі альтернативної сировини — одна з найважливіших за умов стрімкого зменшення запасів викопних природних ресурсів. Сучасна наука та промисловість все частіше зосереджуються на використанні відновлюваних ресурсів для розроблення та впровадження екологічно чистих матеріалів [1, 2].

Світова наукова спільнота активно займається проблемою розроблення нових екологічно чистих водних поліуретанових дисперсій (ВПУД), які практично не впливають негативно на навколишнє середовище, а технології їх отримання перспективні завдяки універсальності й екологічності [3—7]. Роботи [8—11] присвячені узагальненим результатам досліджень ВПУД: зокрема синтезу та модифікації поліолів із рослинних олій, розробленню біологічних подовжувачів ланцюга, а також різноманітному застосуванню ВПУД.

При використанні ВПУД актуальна їх здатність деградувати за умов навколишнього середовища. Структурні зміни, що відбуваються у полімері під дією температури, сонячного світла, вологості та мікроорганізмів зазвичай погіршують функціональні властивості матеріалів. Домінуючий фактор деградації за природних кліматичних умов виділити складно, оскільки дія їх одночасна. Найпоширенішими первинними змінами, що відбуваються в полімері у процесі старіння, є: детеріорація (утворення зшитих і забарвлених продуктів як результат, зокрема, наслідків гідроперекисного гомолізу та збудженого стану), а також фрагментація. Пришивидшене старіння — це процес, який проводиться для оцінювання стійкості або здатності до деструкції досліджуваного матеріалу з плином часу. Це симуляція природного старіння в стислі терміни [12].

Піролітична мас-спектрометрія (ПМС) — потужний аналітичний метод для ідентифікації та характеристики полімерів, що допомагає в послідовній ідентифікації та хімічному аналізі

іонізованих молекул на основі співвідношення їх маси та заряду (m/z). [13]. Термічна деструкція поліуретану призводить до утворення різних летких продуктів, які можуть брати участь у вторинних реакціях, таких як розрив ланцюга, ізомеризація та дегідрування. Складний характер процесів деградації ПУ виникає внаслідок різних реакцій, таких як: димеризація, зшивання, внутрішньо молекулярне витіснення діоксиду вуглецю з чотиричленним кільцевим перехідним станом [14].

Розшифрування мас-спектрів поліуретанів доволі складне у зв'язку з різноманітністю продуктів, що утворюються при піролізі. Існує припущення, що іономерні поліуретани повинні проявляти деякі особливості термічної деградації завдяки наявності у своїй структурі солетвірних груп [15].

Тому аналіз поведінки плівок із ВПУД при низькотемпературному піролізі після впливу деструктивних чинників (температури, УФ-опромінення та вологості) є метою нашого дослідження та дасть змогу глибше зрозуміти процеси, що відбуватимуться при деструкції ВПУД у навколишньому середовищі.

Експериментальна частина

Об'єктами дослідження вибрано плівкові матеріали, отримані з синтезованих нами водних дисперсій: іономерного поліуретану на основі рицинової олії (ВПУД-1) та іономерного поліуретану на основі рицинової олії і ксантану (ВПУД-3) [16]; іономерного поліуретану на основі ксантану (ВПУД-2) та ВПУД-м (зразок синтезований з використанням виключно нафто-хімічної сировини) [17].

Методи дослідження. Досліджувані зразки витримували в кліматичній камері під дією деструкуючих чинників: підвищеній температурі (38 ± 2 °C), вологості (96 ± 2 %) та ультрафіолетовому опроміненні одночасно протягом місяця. Витримування здійснювали в безперервному режимі. Зразки виймали з камери після закінчення нагрівання і деградації

впродовж місяця. Таким чином було визначено комбінований вплив температури, ультрафіолетового випромінювання та вологості на досліджувані зразки.

Термодеструкцію плівок до та після клімакамери досліджували методом ПМС згідно з методикою, наведеною в [18, 19].

Результати дослідження та їх обговорення

Раніше [16] нами синтезовано іономерний поліуретан на основі рицинової олії (ВПУД-1) у вигляді водної дисперсії реакцією ізоціанатного прекурсором {суміш поліокситетраметилгліколю (80 мас.%) і рицинової олії (РО, 20 мас.%) з гексаметилендіізоціанатом} з диметилпропіоновою кислотою, нейтралізованою триетиламіном, з подальшим диспергуванням іономерного поліуретану у воді і видаленням ацетону. Синтез ВПУД-2 описано в [17]. Оліє/ксантанвмісний іономерний поліуретан (ВПУД-3) за вмісту ксантану 20 мас.% отримували аналогічно ВПУД-1. Ксантан введено на стадії подовження макроланцюга. З опалесцюючих дисперсій ВПУД, на тефлонових підкладках за $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, формували полімерні плівки з подальшим їх сушінням у термошафі за $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ та вакуумній сушильній шафі за $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постійної ваги.

Було проведено порівняльний аналіз зовнішнього вигляду вихідних плівок ВПУД із плівками ВПУД, що витримувалися в

кліматичній камері (рис. 1). Результати місячного витримання полімерів у кліматичній камері підтверджують перебіг процесу детеріорації (зміна кольору на жовтий та коричневий), як результат утворення збудженого стану макромолекули та переходу її до головного стану, і фрагментації (як результат фотоокиснюваної деградації — гідроперекисного гомолізу), первинного акту процесу деградації у зразків ВПУД-1*-2*-3*.

Результати досліджень пришвидшеного старіння зразків полімерів вказують на вплив природи складників макроланцюга на цей процес. Так швидкість цього процесу зростає в ряду: ВПУД-м (нафто-хімічні складники) < ВПУД-1 (рослинна олія) < ВПУД-2 (екзополісахарид) < ВПУД-3 (рослинна олія + екзополісахарид). Тобто складники природного походження пришвидшують старіння досліджуваних полімерних матеріалів, при цьому вплив одночасного вмісту рослинної олії та екзополісахариду має ознаки синергічності процесу.

У роботі [20] детально досліджено фотодеградацію ВПУД. Показано, що після ультрафіолетового опромінення уретанові зв'язки ВПУД розривалися, а етерні зв'язки окиснювалися та деградували, утворюючи деякі первинні продукти розпаду (наприклад, ізоціанатні та спиртові), які при подальшому опроміненні можуть продовжувати розпадатися або відновлюватися, викликаючи глибше пожовтіння та утворення більшої кількості тріщин або отворів на поверхні плівки ВПУД. УФ-опромінення

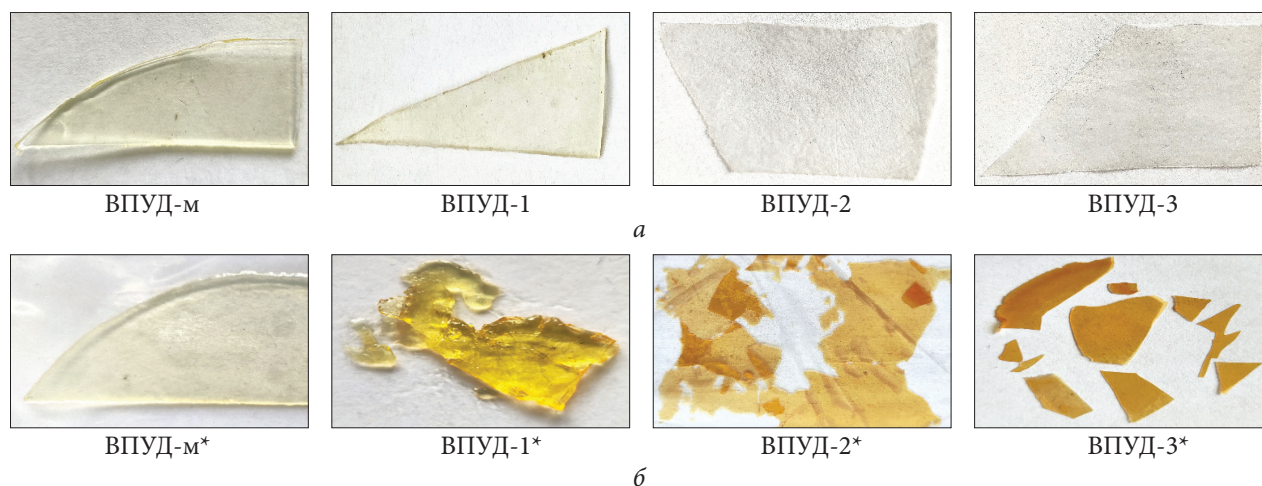


Рис. 1. Фотографії досліджуваних плівок: а — вихідні зразки ВПУД; б — зразки ВПУД після витримання у клімакамері

на повітрі призводить до фотоокиснення поліуретану з утворенням — моно- та дихінонімідів, які є хромофорами, і, як вважають автори [21], відповідальні за пожовтіння або коричневий відтінок поліуретану під впливом УФ-опромінювання. Це, на нашу думку, відбувається і з досліджуваними зразками.

На підтвердження цієї думки, нами досліджено термостабільність плівок ВПУД методом ПМС. На першому етапі досліджено піролізути вихідних сполук, які використані нами для синтезу ВПУД. На рис. 2 наведено мас-спектри вихідних сполук — ГМДІ, ПОТМГІ ДМПК. Мас-спектри демонструють розподіл за

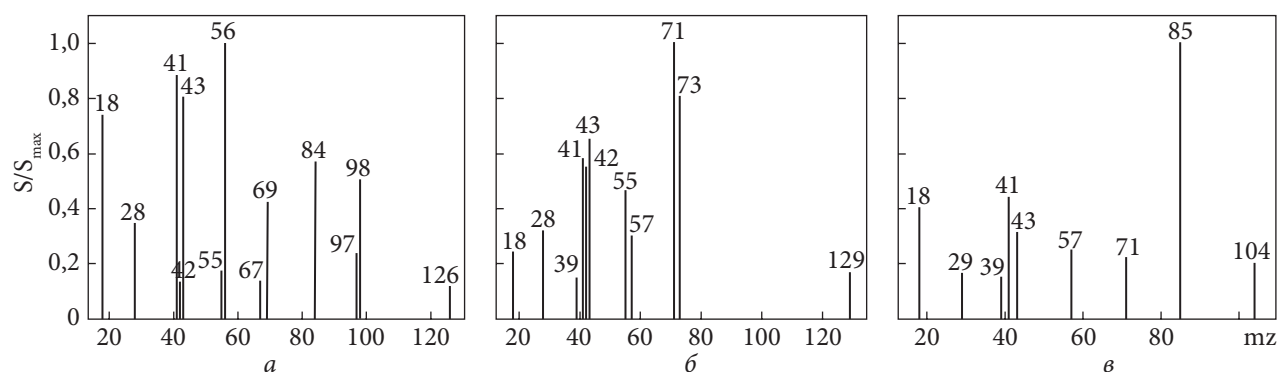


Рис. 2. Мас-спектри летких продуктів термодеструкції вихідних речовин: а — ГМДІ; б — ПОТМГІ; в — ДМПК

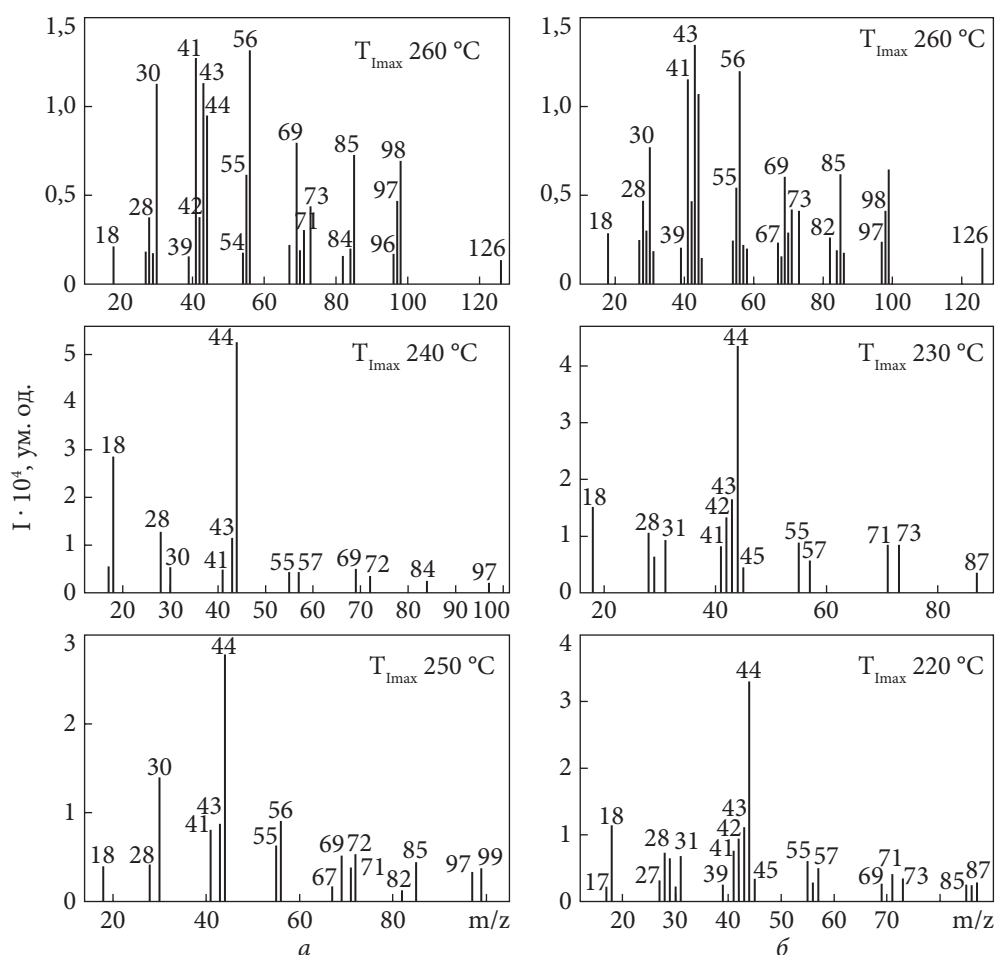


Рис. 3. Характеристичні мас-спектри летких продуктів термодеструкції плівок ВПУД за відповідних температур: а — вихідні, б — після клімакамери

Таблиця Маса іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення при піролізі

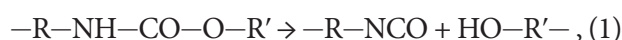
Зразок	m/z / I·10 ⁴ ум. од.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ВПУД-1	56 1,31	41 1,27	43 1,13	30 1,12	44 0,94	69 0,79	85 0,72	98 0,69	55 0,61	97 0,46
ВПУД-1*	43 1,34	56 1,19	41 1,15	44 1,07	30 0,77	99 0,64	85 0,61	69 0,59	55 0,54	28 0,46
ВПУД-2	44 5,25	18 2,86	28 1,27	43 1,13	17 0,53	30 0,51	69 0,48	41 0,46	55 0,42	57 0,40
ВПУД-2*	44 4,35	43 1,63	18 1,50	42 1,32	28 1,04	31 0,92	55 0,87	71 0,84	73 0,83	41 0,81
ВПУД-3	44 2,77	30 1,39	56 0,89	43 0,87	41 0,80	55 0,62	72 0,52	69 0,51	85 0,43	28 0,41
ВПУД-3*	44 3,29	18 1,14	43 1,11	42 0,93	41 0,75	28 0,72	31 0,68	29 0,64	55 0,59	57 0,49

молекулярною масою та інтенсивністю утворених при піролізі фрагментарних іонів.

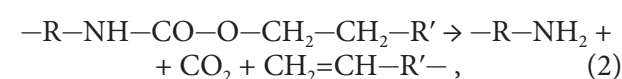
Наявність на мас-спектрах вихідних сполук кластерів піків алкільних фрагментів (наприклад, поряд з m/z 43 є m/z 41 і m/z 42), що автори [22] пояснюють втратою радикала Н і молекули H_2 при подальшій фрагментації, характеристичні саме для вуглеводневих ланцюгів. На мас-спектрі ДМПК спостерігали поодинокі інтенсивні піки з m/z 29, 43, 57, 71 і 85, що характерно для карбоксильних сполук. Піки «алкільної» серії спостерігали в мас-спектрі ПОТМГ — m/z 43, 57 і 71 (кластери). В мас-спектрі ГМДІ піки іонів з m/z 56 і 84 та з m/z 98 і 126 пояснюються втратою етилену, у вигляді стабільної низько енергетичної нейтральної частинки, що відлітає [22]. Крім того, максимальна інтенсивність піків іонів з m/z 56 для ГМДІ, m/z 71 для ПОТМГ і m/z 85 для ДМПК, на нашу думку, характеристична для цих сполук і використана нами в інтерпретації мас-спектрів досліджуваних нами ВПУД.

У роботах [23, 24] запропоновано три механізми реакції утворення летких продуктів, що виникають внаслідок піролітичного розпаду поліуретану.

Перший механізм — це дисоціація уретанового зв'язку на ізоціанат і спирт:



другий — утворення первинного аміну, діоксиду вуглецю (CO_2) та алкену:



Третій — втрата CO_2 з утворенням вторинного аміну:



Таблиця демонструє найбільш поширені іонні фрагменти, утворені при піролізі досліджуваних зразків за температури, яка відповідає максимальній інтенсивності розкладу.

Аналіз мас-спектрів (рис. 3) показав, що після витримання в клімакмері зразки ВПУД характеризуються більшою кількістю утворених у процесі піролізу фрагментів. Наявність у мас-спектрах ВПУД 1-3, 1*-3* інтенсивних піків: діоксиду вуглецю (m/z 44), первинного аміну (m/z 30) і «алкенільної» серії є доказом перебігу реакції піролізу за другим механізмом.

На основі аналізу даних рис. 3 та таблиці можна зробити висновок, що для ВПУД-1, 1* характерний паралельний перебіг піролітичних процесів (1) і (2), що призводить до перебудови ізоціанатного уламка (m/z 56) на уламок аміногрупи (m/z 30) з виділенням діоксиду вуглецю (m/z 44) та наявністю уламків «алкільної» серії. При піролізі ВПУД-2 та ВПУД-3 як до, так і після витримання в клімакмері домінує процес декарбоксилювання (m/z 44) та дегідратації (m/z 18). Це пов'язано з наявністю у структурі полімеру ксантану, що інтерпретується авторами [25] як деградація бічних груп ланцюга ксантану (розкладання одиниць манози, глюкуронової та піровиноградної кислот), а також ДМПК як складової ланцюга іономерного поліуретану.

Висновки

Досліджено методом піролітичної мас-спектрометрії процеси термодеградації плівкових матеріалів, отриманих з водних дисперсій іономерного поліуретану на основі: рицинової олії, ксантану, рицинової олії та ксантану до та після їх витримання у клімакамері, де моделюються процеси природної деградації під дією УФ-опромінення, вологи та підвищеної температури.

За результатами пришвидженої деградації полімерів у клімакамері встановлено, що для зразка, синтезованого з використанням виключно нафто-хімічної сировини, відбуваються незначні процеси детеріорації, а для зразків на основі поновлюваної сировини — фрагментації (деградації). Результати досліджень пришвидженого старіння зразків полімерів вказують на вплив природи складників макроланцюга полімерів на цей процес. А саме складники природного походження пришвидшують цей

процес, при цьому вплив одночасного вмісту рослинної олії та екзополісахариду має ознаки синергічності процесу.

За результатами ПМС показано, що для ВПУД на основі РО як до, так і після пришвидженого старіння характерний паралельний перебіг піролітичних процесів: дисоціації на ізоціанат і спирт і розщеплення до первинного аміну, CO₂ та алкену. При піролізі ВПУД на основі Кс і РО + Кс як до, так і після витримання в клімакамері домінує процес декарбоксілювання і дегідратації, що спричинено деградацією бічних груп ланцюга ксантану, а також диметилпропіонової кислоти як складової ланцюга іономерного поліуретану.

І загалом, для всіх досліджуваних зразків після пришвидженої деградації характерне збільшення кількості утворених іонних фрагментів, а для зразків на основі Кс та РО + Кс — зменшення молекулярної маси максимального *m/z*, що свідчить про зміну механізму термодеструкції.

REFERENCES

1. Hai T. A. P., Tessman M., Neelakantan N., Samoylov A., Ito Yu., Rajput B., Pourahmady N., Burkart M. D. Renewable polyurethanes from sustainable biological precursors. *Biomacromolecules*, 2021, **22**, 5: 1770—1794. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01610>
2. Zhou X, Zhang X, Mengyuan P, He X, Zhang C. Bio-based polyurethane aqueous dispersions. *Physical Sciences Reviews*, 2023, **8**(9): 1967—2000. <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0075>
3. Gaddam S.K., Arukula R. Renewable soft segment-induced anionic waterborne polyurethane dispersions with enriched bio-content. *J. Polym. Res*, 2022, **29**:59. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-02922-w>
4. Ha Zh., Lei L., Zhou M., Xia Y., Chen X., Mao P., Fan B., Shi Sh. Bio-based waterborne polyurethane coatings with high transparency, antimud and anticorrosive properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**, 5: 7427—7441. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c21525>
5. Zhou M., Ha Zh., Lei L., Xia Y., Mao P., Chen X., Fan B., Shi Sh. Castor oil-based transparent and omniphobic polyurethane coatings with high hardness, anti-smudge and anti-corrosive properties. *Progress in Organic Coatings*, 2022, **172**: 107120. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107120>
6. Santamaria-Echart A., Fernandes I., Barreiro F., Corcuera M. A., Eceiza A. Advances in waterborne polyurethane and polyurethane-urea dispersions and their eco-friendly derivatives: a review. *Polymers*, 2021, **13**(3): 409. <https://doi.org/10.3390/polym13030409>
7. Zhu Y., Deng H., Luo H., An Y., Yu X., Luo Y., Quirino R. L., Zhang Ch. Synthesis of anti-ultraviolet and fluorescent waterborne polyurethanes with highly active plant oil-based internal emulsifiers. *Journal of Cleaner Production*, 2025, **508**: 145578. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145578>
8. Pandya H., Mahanwar P. Fundamental Insight into Anionic Aqueous Polyurethane Dispersions. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2020, **3**, 3: 102—110. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.003>
9. Zhang C., Garrison T.F., Madbouly S.A. Kessler M. R. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Prog. Polym. Sci.*, 2017, **71**: 91—143. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>
10. Paraskar P. M., Prabhudesai M. S., Hatkar V. M., Kulkarni R. D. Vegetable oil based polyurethane coatings — a sustainable approach: a review. *Prog. Org. Coat.*, 2021, **156**: 106267—106299. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106267>
11. Yin L., Zhang B., Tian M. Ning N., Wang W. Synthesis and applications of bio-based waterborne polyurethane, a review. *Prog. In Organic Coat*, 2024, **186**: 108095—108128. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108095>
12. Tennebroek R., van der Hoeven-van Casteren I., Swaans R., van der Slot S., Stals P.J., Tuijtelars B., Koning C. Water-based polyurethane dispersions. *Polym. Int.*, 2019, **68**: 832—842. <https://doi.org/10.1002/pi.5627>
13. Crescentini T. M., May J. C., McLean J. A., Hercules D. M. Mass spectrometry of polyurethanes, *Polymer*, 2019, **181**: 121624. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121624>

14. Pagacz J., Hebda E., Janowski B., Sternik D., Jancia M., Pielichowski K. Thermal decomposition studies on polyurethane elastomers reinforced with polyhedral silsesquioxanes by evolved gas analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, **149**: 129—142. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.028>.
15. Lu M. G., Lee J. Y., Shim M. J., Kim S. W. Thermal degradation of film cast from aqueous polyurethane dispersions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, **85**(12): 2552—2558. <https://doi.org/10.1002/app.10882>
16. Travinskaya T.V., Brykova A.N., Savelyev Yu.V. Degradable ionic polyurethanes based on vegetable oil and polysaccharide: preparation and properties. *Dopov. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2016, 12: 82—89. <https://doi.org/10.15407/dopovid2016.12.082>.
17. Travinskaya T.V., Brykova A.N., Bortnitsky V.I., Babkina N.V., Shtompel V.I. (Bio)degradable ionomeric polyurethanes based on xanthan: synthesis, properties, and structure. *Intern. J of Polym. Sci.*, 2017, 1: 8632072. <https://doi.org/10.1155/2017/8632072>
18. Boiko, V. V., Riabov, S. V., Kobrina, L. V., Dmytriieva, T. V., Bortnytskyi, V. I. Using the method of pyrolytic mass spectrometry in the study of biodegradable polymeric materials. *Polimernyi Zhurnal*, 2021, **43** (1): 41–53. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.01.041>.
19. Boiko V.V., Riabov S.V., Kobrina L.V., Dmitrieva T.V. Review of evaluation methods for biodegradability of polymeric materials. *Polimernyi Zhurnal*, 2022, **44** (1): 24—40. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.01.024>.
20. Gao Q., Li W., Luo H., Fan H., Xiang J., Yan J., Li C., Chen Z. Photodegradation behavior and blocking strategy of waterborne polyurethane under UV and Xenon irradiation. *Materials Today Communications*, 2023, 34: 105212. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105212>
21. Wang H., Liu Y., Sun B., Huang Sh., Tian J. Aging Behavior of the Polyether Polyurethane Films Irradiated by UV. *Advanced Materials Research*, 2013, 748: 16—21. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.748.16>
22. Ischenko O.V., Gaidai S.V., Beda O.A. Mass spectrometry. Kyiv: VPC Kyiv University, 2018: 244.
23. Hiltz J.A. Analytical pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (py-GC/MS) of poly(ether urethane)s, poly(ether urea)s and poly(ether urethane-urea)s. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2015, **113**: 248—258 <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.013>.
24. Zhang Y., Xia Zh., Huang H., Chen H. A degradation study of waterborne polyurethane based on TDI. *Polym. Test.*, 2009, **28**: 264—269. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.12.011>.
25. Moreira K. C., Dalmaschio C. J., Soares E. J., Nascimento A. Thermal degradation and rheological behavior of xanthan gum: kinetics, mechanism and aging effects. *ChemistrySelect*, 2025, **10**: e00855—00865. <https://doi.org/10.1002/slct.202500855>

Received 25.07.2025

Olexandra Brykova

ORCID: 0000-0002-5112-2329

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

Olena Akhramovych

ORCID: 0000-0003-1652-9323

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

e-mail: elena_akh@ukr.net

Volodymyr Bortnytskyi

ORCID: 0000-0003-4954-6533

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

Yuri Savelyev

ORCID: 0000-0003-3356-9087

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

ASSESSMENT OF THERMODEGRADATION OF IONOMER POLYURETHANES AFTER ACCELERATED DEGRADATION USING PYROLYTIC MASS SPECTROMETRY

The thermal degradation of film materials obtained from waterborne polyurethane dispersions (WPUD) based on: castor oil (WPUD -1), xanthan (WPUD -2), castor oil and xanthan (WPUD -3) initial samples and after their exposure in a climate chamber (WPUD -1 *, 2 *, 3 *), where the processes of natural degradation under the influence of UV radiation, moisture and elevated temperature are simulated, were investigated using the pyrolytic mass spectrometry (PMS) method.

According to the results of exposure of polymers in a climate chamber, it was established that insignificant processes of deterioration, the initial stage of degradation, occur in the case of a sample synthesized using exclusively petrochemical raw materials (WPUD -m), and fragmentation (degradation) in the case of samples of film materials WPUD -1*, 2*, 3*. The results of studies of accelerated aging of polymer samples indicate the influence of the nature of the polymer macro chain components on this process. Namely, components of natural origin accelerate this process, while the effect of the simultaneous content of vegetable oil and exopolysaccharide has signs of synergy of the process. The results of PMS show that for WPUD -1, 1*, parallel pyrolytic processes are characteristic: dissociation into isocyanate and alcohol and cleavage into primary amine, CO₂ and alkene, which leads to the rearrangement of the isocyanate fragment (m/z 56) into the amino group fragment (m/z 30) with the release of carbon dioxide (m/z 44) and the presence of fragments of the "alkyl" series. During the pyrolysis of WPUD -2 and WPUD -3, both before and after exposure in the climate chamber, the process of decarboxylation (m/z 44) and dehydration (m/z 18) dominates. This is due to the presence of xanthan in the polymer structure, which is caused by the degradation of the side groups of the xanthan chain (decomposition of mannose, glucuronic and pyruvic acid units), as well as dimethylolpropionic acid as a component of the ionomer polyurethane chain. And in general, for all the studied samples after accelerated degradation, a significant decrease in the intensity of the release of volatile pyrolysis products, an increase in the number of formed ionic fragments, and for samples based on Xa and castor oil + Xa, decrease in molecular weight and maximum m/z, which indicates a change in the mechanism of thermal destruction.

Keywords: anionic aqueous dispersion, pyrolysis mass spectrometry, castor oil, xanthan.