

УДК 541.64:539.2

Вплив фізичних чинників і культур мікроорганізмів на деградацію сегментованого поліуретану

Л.В. Кобріна¹, В.В. Бойко¹, Т.В. Дмитрієва¹, В.В. Бортницький¹, Т.М. Прокопів², С.В. Рябов¹, М.В. Гончар²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Інститут біології клітини НАН України
14/16, вул. Драгоманова, Львів, 79005, Україна

*Проведені дослідження впливу фізичних чинників (УФ-опромінення, температури, вологи), а також культур мікроорганізмів (*Yarrowia lipolytica*, *Bacillus subtilis* та *Pseudomonas fluorescens*) на структуру сегментованого поліуретану (СПУ) на основі олігобутиленглікольадипінату в процесі його деградації. Для аналізу процесів був використаний метод піролітичної мас-спектрометрії. Встановлено, що СПУ вихідний і СПУ після УФ-опромінення мають двоступеневий характер виділення газоподібних продуктів, що підтверджує наявність двох блоків у надмолекулярній структурі СПУ. Після впливу фізичних чинників на СПУ характер термограми змінюється, що є наслідком руйнування естерних груп олігогліколевої складової СПУ, зменшення кількості водневих зв'язків на межі розподілу жорстких доменів з гнучкою матрицею, утвореною олігоестерними блоками, з одночасним послабленням міжмолекулярних взаємодій усередині обох блоків. Дослідження показали, що всі культури мікроорганізмів, які використовували у роботі, впливали на структуру СПУ, але найбільш дієвими були культури *Bacillus subtilis* і *Pseudomonas Fluorescens* які, вочевидь, споживають азотовмісну (діізоціанатну) складову СПУ.*

Ключові слова: сегментований поліуретан, деградація, фізичні чинники, культури мікроорганізмів, піролітична мас-спектрометрія, структура.

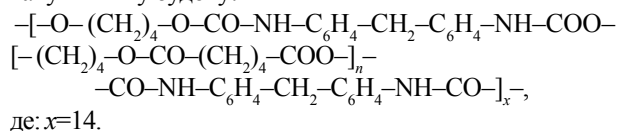
Полімерні матеріали на основі поліуретанів характеризуються унікальним комплексом властивостей (високі модуль міцності та опір роздиранню, стійкість в оліях і розчинниках, виключна зносостійкість, озонотарадіостійкість), і тому широко використовуються в промисловості. В той же час, поліуретанові вироби, що вийшли з експлуатації, так само, як і більшість синтетичних полімерів, не розкладаються протягом тривалого часу, що призводить до забруднення навколишнього середовища і, відповідно, до екологічних проблем. Одним із факторів, під дією яких полімерні матеріали руйнуються в навколишньому середовищі, є біодеградація мікроорганізмами, грибами, бактеріями тощо. Процес мікробної деградації починається з колонізації грибів і бактерій на поверхні полімеру. За сприятливих для їх росту умов (за наявності кисню, вологи, відповідної температури і рН) мікроорганізми виділяють ферменти, які ініціюють процеси деполімеризації, що призводить до остаточного розкладу полімеру до мономерів, які в подальшому використовуються мікроорганізмами для живлення [1, 2]. Останнім часом для мінімізації впливу відходів полімерних матеріалів на

навколишнє середовище проводяться дослідження з метою виявити ферменти та бактерії, які розкладають синтетичні полімери (зокрема, полілактид [3, 4]). Відомо, що поліуретан рідко сприйнятливий до мікробної біодеградації. Відзначено, що ряд поліуретанів руйнується штамом КН 11 *Staphylococcus epidermidis*, але біодеградація відбувається дуже повільно [5, 6].

Метою цієї роботи є дослідження впливу фізичних чинників (УФ-опромінення, температури та вологи), а також деяких культур мікроорганізмів на структуру сегментованого поліуретану на основі олігобутиленглікольадипінату в процесі його деградації.

Об'єкти і методи дослідження.

Сегментований поліуретан (СПУ), синтезований за промислових умов з олігобутиленглікольадипінату (ОБГА) з ММ=2000, 1,4-дифенілметандіізоціанату (1,4-ДФМДІ) та подовжувача ланцюга 1,4-бутандіолу, має таку хімічну будову:



СПУ – порошок білого кольору. Зразки СПУ у вигляді плівок отримували шляхом компресійного формування за температури 150 ± 2 °С.

Зразки поліуретану піддавали прискореному старінню під впливом УФ-опромінення, температури та вологості за умов кліматотермокамери (КТК) (120 діб), а також впливу культур мікроорганізмів *Yarrowia lipolytica* (*Yar.lip.*), *Bacillus subtilis* (*Bac. sub.*) і *Pseudomonas fluorescens* (*Ps.fl.*)

Вибір цих культур був зумовлений такими міркуваннями:

– *Yarrowia* – грибовий рід у сімействі *Dipodascaceae*. Важливою особливістю виду дріжджів-аскоміцетів *Yar.lip.* є їхня здатність із високою швидкістю утилізувати субстрати найрізноманітнішого складу (нафтові парафіни, грубі гідролізати біомаси, промислові стоки), накопичуючи при цьому велику кількість біомаси [7].

– *Bacillus subtilis* – вид грампозитивних спороутворюючих аеробних бактерій, представників роду бацил (*Bacillus*). Факультативні анаероби. Вони є звичайними мешканцями кишківника людини та тварин. Широко розповсюджені в природі. Виявляються в прісній і морській воді, в ґрунті (особливо в забруднених фекаліями і гноєм). Беруть участь у процесах амоніфікації (розкладанні білків і нуклеїнових кислот), мінералізують органічні сполуки азоту, забезпечують поповнення запасів мінерального азоту в ґрунті. Головним середовищем існування бактерій, що належать до видів *Bacillus*, є ґрунт. Штами цих бактерій були виділені навіть зі зразків ґрунту, взятих у місцях з екстремальними умовами – в пустелі і в Антарктиці. Відомо, що бактерії *Bacillus subtilis* використовують для деструкції різних продуктів органічного синтезу [8].

– *Pseudomonas fluorescens* (Флуоресцююча псевдомонада) – вид грамнегативних рухливих паличкоподібних бактерій з декількома (від 2 до 4) джгутиками. У представників виду надзвичайно гнучкий метаболізм. Вони можуть мешкати у воді та ґрунті, є аеробами, але деякі штами здатні використовувати нітрати замість кисню як кінцевого акцептора в процесі клітинного дихання.

Для інкубації використовували штамп дріжджів *Yar.lip.* Y-1843 = CBS 224, CCY 29-26-1, VKM Y-917. Дріжджі вирощували у рідкому синтетичному середовищі Беркгольдера (середовище СБ) такого складу (на 1 л середовища): 20 г глюкози; 3 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,5 г KH_2PO_4 ; 0,2 г $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$; 0,2 г $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$; 2 мкг біотину; 0,06 мг H_3BO_3 ; 0,04 мг $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$; 0,05 мг $\text{MnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$; 0,12 мг $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$; 0,3 мг $\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$; 3,6 мМ заліза у вигляді солі Мора. Плівки полімерів інкубували з культурою *Yar.lip.* протягом 1 міс. Для стерилізації, полімерні пластинки перед інкубацією обробляли етанолом протягом 2 год. У колби Ерленмеєра об'ємом 100 мл наливали по 20 мл середовища, засівали культуру дріжджів і поміщали оброблені етанолом пластинки. Дослідні колби інкубували на круговому шейкері за швидкості 200 об./хв. за $T = 28$ °С

протягом 1 міс. Кожні 6–7 днів оновлювали середовище культивування. Після досліду пластинки ретельно відмивали дистиллятом.

Бактерії *Bac. sub.* і *Ps.fl.* вирощували у рідкому середовищі такого складу (на 1 л середовища): 20 г глюкози; 8 г живильного середовища *Vasto*; 10 г NaCl (середовище NB). Полімерні пластинки перед інкубацією обробляли етанолом протягом 2 год. (для стерилізації). В колби Ерленмеєра об'ємом 100 мл наливали по 20 мл середовища, засівали культуру бактерій та поміщали оброблені етанолом пластинки. Дослідні колби інкубували на круговому шейкері за швидкості 200 об./хв. за $T = 26$ °С протягом 1 міс. Кожні 6–7 днів оновлювали середовище культивування. Після досліду пластинки ретельно відмивали дистиллятом.

Для аналізу процесів, що мають місце при біоконверсії поліуретану, нами був використаний метод піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), який дає змогу оцінити структурні особливості молекулярної будови складних органічних об'єктів за складом продуктів їх термодеструкції [9, 10]. Дослідження проводили на мас-спектрометрі МХ-1321 у відповідності з методикою, описаною в [11]. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження проводили за допомогою комп'ютерної програми, яка дає змогу реєструвати інтенсивність кожного газоподібного продукту по інтегральній площі під відповідним піком. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності (I) виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних об'єктів (загальний іонний струм (ЗІС, J), склад іонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків. Інтенсивність (I) виділення окремих летких продуктів (іонних фрагментів (ІФ)) відображали в умовних одиницях. Отримані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів [12, 13].

Результати дослідження та їх обговорення.

Термограми СПУ вихідного (рис. 1, крива 1) і після УФ-опромінення (рис. 1, крива 2) мають двоступеневий характер виділення газоподібних продуктів в інтервалі температур 200–250 °С для першої стадії та 250–350 °С – для другої. Це підтверджує наявність двох блоків у надмолекулярній структурі СПУ: жорсткого, побудованого з ланцюгів 1,4-ДФМДІ і подовжувача ланцюга 1,4-бутандіолу, та гнучкого – олігоетерного [14]. Як видно з табл. 1, на першій стадії максимальне значення ЗІС виділення летких компонентів становить 108 ум. од. за температури 240 °С, для другої стадії – 366 ум. од. за температури 322 °С, кількість ІФ, що утворюються за відповідних температур, становить 30 і 38 ум. од. відповідно. Аналіз мас-спектрів, наведених в табл. 2, показує, що на першій стадії відбувається термодеструкція жорстких сегментів, про що свідчить наявність у мас-спектрі СПУ за температури 240 °С летких продуктів з $m/z = 208, 221, 250$ і 251 , характерних для 1,4-ДФМДІ, а також летких з $m/z = 31, 42, 44, 41, 27, 43, 71, 57, 39,$

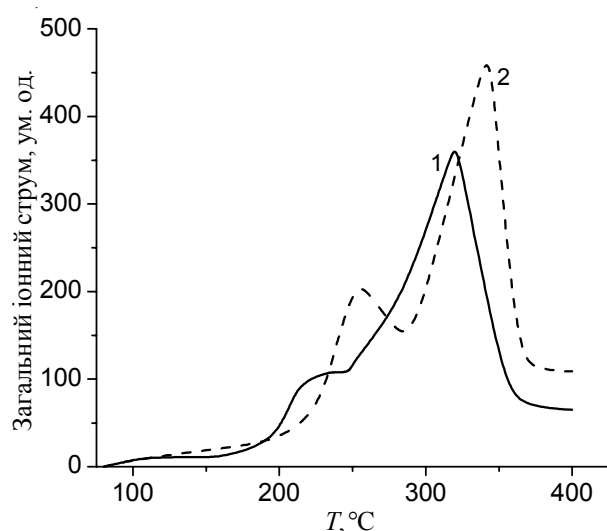


Рис. 1. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції СПУ: вихідного (1) і після витримання в КТК (2)

характерних для 1,4-бутандіолу. Деструкція СПУ на другій стадії відбувається в більш широкому температурному діапазоні. В мас-спектрі СПУ за $T = 332\text{ }^{\circ}\text{C}$ реєструються ІФ, які характерні для мас-спектра ОБГА, знятого за аналогічних умов [15] ($m/z=55, 44, 42, 28, 27, 39, 31, 84, 43, 18, 183$), в тому числі і продукт з $m/z=84$, який ідентифікується як циклопентанон, та леткий з $m/z=129$, який, у відповідності з літературними даними [9], наявний у мас-спектрах інших олігогліколів.

Таблиця 1. Температура розкладання, загальний іонний струм і кількість іонних фрагментів при піролізі досліджуваних зразків

Об'єкт дослідження	$T, ^{\circ}\text{C}$	$J, \text{ ум. од.}$	$n, \text{ од.}$
Вихідний СПУ	240	108	30
	322	366	38
СПУ після УФ-опромінення	240	149	34
	252	208	*
	340	474	44
СПУ після середовища СБ	246	147	35
	338	366	*
	340	346	37
СПУ після середовища СБ з <i>Yarrowia lipolitica</i>	250	197	39
	332	388	*
	335	374	35
СПУ після середовища NB	240	129	32
	300	187	27
	321	310	*
СПУ після середовища NB з <i>Bacillus subtilis</i>	328	262	31
	230	103	26
	322	432	*
СПУ після середовища NB з <i>Pseudomonas fluorescens</i>	326	418	35
	240	152	37
	313	394	35

Слід відзначити плавний перехід від першого максимуму до другого на термограмі вихідного СПУ (рис. 1, крива 1). Такий характер переходу може служити підтвердженням двофазної моделі для інтерпретації морфології СПУ, згідно з якою область, що складається з діізоціанатних блоків, та область, яка містить олігоестерні блоки, безперервні та взаємно перекриваються [14].

Характер термограми СПУ після витримання в КТК (рис. 1, крива 2) відрізняється чітким розділенням двох стадій терморозкладання зі зсувом температурних інтервалів у бік вищих температур: $225\text{--}285\text{ }^{\circ}\text{C}$ – для першої стадії та $285\text{--}375\text{ }^{\circ}\text{C}$ – для другої. В той же час спостерігали зростання показників ЗІС, кількості ІФ і величини питомої інтенсивності у порівнянні зі значеннями для вихідного СПУ (табл. 1, 2). Таку поведінку досліджуваного поліуретану після дії фізичних чинників можна пояснити, вочевидь, тим, що внаслідок окиснення естерних груп олігогліколевої складової СПУ зменшується кількість водневих зв'язків на межі розподілу жорстких діізоціанатних доменів з гнучкою матрицею, утвореною олігоестерними блоками з одночасним послабленням міжмолекулярних взаємодій всередині обох блоків.

На рис. 2 наведено температурну залежність ЗІС летких продуктів термодеструкції СПУ після дії дріжджів-аскоміцетів *Yar.lip.* у середовищі СБ. Якщо після витримання в середовищі, як видно з рис. 2, крива 2, характер термограми майже не змінився, то після дії *Yar.lip.* (рис. 2, крива 3) спостерігали значне

Таблиця 2. Вірогідні іонні фрагменти та питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі СПУ вихідного та після витримування в КТК

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум. од.			
		Вихідний СПУ		СПУ після витримування в КТК	
		240 °C	332 °C	240 °C	340 °C
17	ОН, NH ₃	0,06	0,08	0,07	0,10
18	H ₂ O ; NH ₄	0,40	0,47	0,38	0,55
26	C ₂ H ₂	-	0,09	-	0,13
27	C ₂ H ₃	0,11	0,61	0,17	0,74
28	CO ; C ₂ H ₄	0,05	0,67	0,13	0,96
29	-C ₂ H ₅ , CHO	0,10	0,42	0,16	0,47
31	CH ₂ OH	0,43	0,65	0,63	0,45
39	C ₃ H ₃	0,07	0,55	0,11	0,77
41	C ₃ H ₅	0,31	1,51	0,44	1,66
42	C ₃ H ₆	0,78	2,79	1,10	2,73
43	C ₃ H ₇ ; CH ₂ CHO, NH ₂ CHCH ₂	0,28	0,79	0,42	0,86
44	CO ₂ ; CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	0,89	2,02	1,91	1,88
45	CH ₃ CHOH	0,04	0,08	0,06	0,08
54	C ₃ H ₂ O	0,01	0,41	-	0,88
55	C ₃ H ₃ O	0,16	1,97	0,15	2,80
56	C ₃ H ₄ O	-	0,48	0,01	0,66
57	C ₃ H ₅ O	0,19	0,25	0,32	0,24
60	C ₂ H ₄ O ₂ , C ₃ H ₈ O	-	0,03	-	0,08
71	CH ₂ CHCH ₂ CHO	0,32	0,96	0,44	0,98
72	C ₄ H ₇ O	0,11	0,82	0,13	0,84
73	HOCC ₂ CHOH	0,03	0,28	0,03	0,24
83	Циклопентанон-H ⁺	-	0,18	-	0,27
84	Циклопентанон	-	0,80	-	0,95
111	HOCC ₂ CH-COOH	-	0,25	-	0,40
129	HOCC(CH ₂) ₄ COO	0,06	0,51	0,06	0,75
132	C ₆ H ₁₂ O ₃	0,07	-	0,07	-
183	-(CH ₂) ₄ -O-CO-(CH ₂) ₃ -CH-CO-	-	0,02	-	0,14
208	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ NCO	0,33	0,20	0,28	-
221	C ₆ H ₄ CH ₂ CHC ₆ H ₄ NCO	0,11	-	0,12	0,23
224	C ₁₅ H ₁₄ NO	0,09	-	0,20	-
250	ДФМДІ	0,81	-	0,86	-
251	ДФМДІ+H ⁺	0,07	-	0,07	-

розширення інтервалу розкладання жорстких блоків (у межах 200–300 °C) та звуження температурного діапазону деструкції гучких блоків 250–350 °C. Показник ЗІС на першій стадії розкладання збільшується у порівнянні з таким для вихідного СПУ майже в 2 рази, спостерігали зростання кількості ІФ у мас-спектрі за $T = 250$ °C та питомої інтенсивності (табл. 1, 3). Тобто під дією культури *Yar.lip.* значно послаблюються хімічні та міжмолекулярні зв'язки в жорсткому діізоціанатному блоці СПУ.

Зміни, які відбуваються в структурній організації досліджуваного СПУ, після дії середовища NB з культурою *Vac. sub.* і з культурою *Ps.fl.*, відображено на рис. 3. Навіть без мікроорганізмів середовище NB впливає на плівку СПУ (рис. 3, крива 2), причому показник ЗІС на першій стадії зростає на 20 ум. од., між тим, як на другій стадії – зменшується на 50 ум. од. зі звуженням температурного інтервалу деструкції олігоестерної

складової (табл. 1). Після дії культури мікроорганізмів *Vac. sub.* в середовищі NB кількість ІФ при розкладанні діізоціанатних блоків, навпаки, зменшується, знижуються їхні питома інтенсивність і показник ЗІС (табл. 1, 4). В той же час значно розширюється інтервал термодеструкції гнучкої складової, на 18 % зростає показник ЗІС у порівнянні з вихідним СПУ, а також питома інтенсивність ІФ, що притаманні олігоестерним ланцюгам ($m/z = 39, 84, 83, 129$ та ін.) (табл. 1, 4). Для зразка СПУ після дії середовища NB з культурою *Ps.fl.* (рис. 3, крива 4) також спостерігали зсув першої стадії термодеструкції в бік менших температур (200–220 °C), показник ЗІС за максимуму розкладання першої стадії (220 °C) становить 120 ум. од., а за максимуму розкладання першої стадії вихідного СПУ 240 °C в мас-спектрі цього зразка відмічали зниження питомої інтенсивності ІФ, притаманних діізоціанатній складовій, і, навпаки, зростання питомої інтенсивності ІФ, характерних для

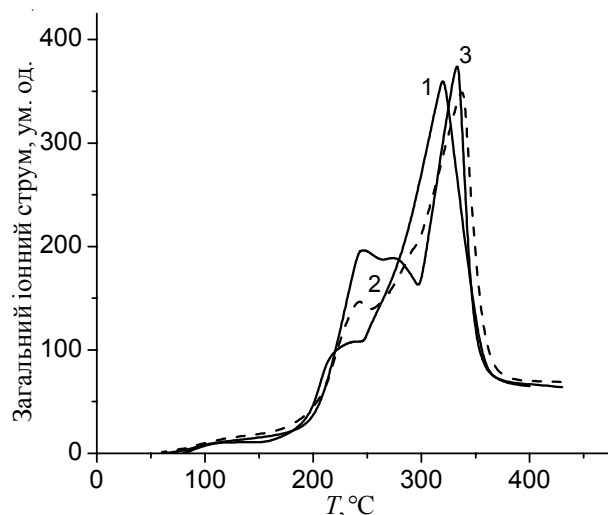


Рис. 2. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції СПУ: вихідного (1); СПУ після дії середовища СБ (2); після дії середовища СБ з культурою *Yarrowia lipolitica* (3)

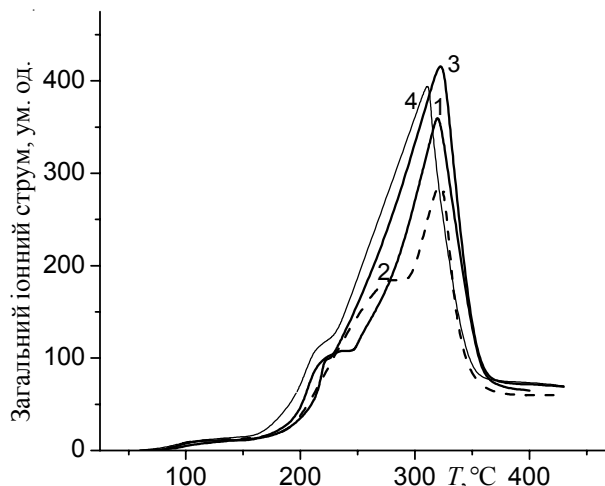


Рис.3. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції СПУ: вихідного(1); після дії середовища NB(2); після дії середовища NB з культурою *Bacillus subtilis*(3); після дії середовища NB з культурою *Pseudomonas fluorescens*(4)

Таблиця 3. Вірогідні іонні фрагменти та питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі СПУ після дії середовища СБ і культури *Yarrowia lipolitica*

m/z	Іонний фрагмент	I·10 ⁴ , ум. од.			
		СПУ після дії середовища			
		СБ		з <i>Yarrowia lipolitica</i>	
		246 °C	340 °C	240 °C	340 °C
17	ОН, NH ₃	0,14	0,10	0,06	0,09
18	H ₂ O ; NH ₄	0,75	0,56	0,42	0,47
27	C ₂ H ₃	0,14	0,54	0,13	0,38
28	СО ; C ₂ H ₄	0,09	0,72	0,05	0,42
29	-C ₂ H ₃ , CHO	0,13	0,36	0,14	0,27
31	CH ₂ ОН	0,52	0,51	0,59	0,45
39	C ₃ H ₃	0,10	0,50	0,10	0,34
41	C ₃ H ₅	0,36	1,34	0,38	0,94
42	C ₃ H ₆	0,90	2,20	0,95	1,71
43	C ₃ H ₇ ; CH ₂ CHO, NH ₂ CHCH ₂	0,31	0,65	0,30	0,49
44	СО ₂ ; CH ₃ CHO, CH ₂ СНОН	0,91	1,56	0,96	1,02
54	C ₃ H ₂ O	0,03	0,40	0,02	0,23
55	C ₃ H ₃ O	0,20	2,09	0,17	1,20
56	C ₃ H ₄ O	-	0,49	-	0,28
57	C ₃ H ₅ O	0,19	0,19	0,19	0,13
71	CH ₂ CHCH ₂ CHO	0,34	0,82	0,35	0,60
72	C ₄ H ₇ O	0,12	0,62	0,12	0,47
73	НОССН ₂ СНОН	0,09	0,23	0,07	0,18
83	Циклопентанон-Н ⁺	-	0,16	-	0,10
84	Циклопентанон	0,02	0,77	-	0,43
111	НОССН ₂ СН-СООН	-	0,27	-	0,20
129	НОС(СН ₂) ₄ СОО	0,14	0,48	0,11	0,75
132	C ₆ H ₁₂ O ₃	0,14	-	0,13	0,38
183	-(СН ₂) ₄ -О-СО-(СН ₂) ₃ -СН-СО-	-	0,03	-	0,14
208	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ NCO	0,33	-	0,49	-
221	C ₆ H ₄ CH ₂ СНС ₆ H ₄ NCO	0,21	-	0,20	-
224	C ₁₅ H ₁₄ NO	0,23	-	0,20	-
250	ДФМДІ	1,35	-	1,24	-
251	ДФМДІ+Н ⁺	0,18	-	0,17	-

Таблиця 4. Вірогідні іонні фрагменти та питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі СПУ після дії мікроорганізмів у середовищі NB

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум. од.					
		СПУ після середовища					
		NB		NB з <i>Bacillus subtilis</i>		NB з <i>Pseudomonas Fluorescens</i>	
		240 °C	328 °C	230 °C	326 °C	240 °C	313 °C
18	H ₂ O ; NH ₄	0,42	0,47	0,39	0,48	0,46	0,45
26		-	0,05		0,11	-	0,13
27	C ₂ H ₃	0,13	0,38	0,16	0,68	0,17	0,65
28	CO ; C ₂ H ₄	0,05	0,42	0,07	0,83	0,12	0,86
29	-C ₂ H ₅ , CHO	0,14	0,27	0,16	0,42	0,15	0,44
31	CH ₂ OH	0,59	0,38	0,60	0,60	0,61	0,67
39	C ₃ H ₃	0,10	0,34	0,11	0,56	0,11	0,55
41	C ₃ H ₅	0,38	0,94	0,40	1,47	0,43	1,57
42	C ₃ H ₆	0,96	1,71	1,07	2,63	1,07	2,62
43	C ₃ H ₇ ; CH ₂ CHO, NH ₂ CHCH ₂	0,30	0,49	0,32	0,75	0,36	0,73
44	CO ₂ ; CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	0,96	1,02	1,09	2,05	1,32	2,58
54		0,02	0,23	-	0,34	0,09	0,27
55	C ₃ H ₃ O	0,17	1,19	0,10	2,26	0,49	2,37
56	C ₃ H ₄ O	-	0,28	-	0,55	0,10	0,62
57	C ₃ H ₅ O	0,19	0,13	0,21	0,21	0,27	0,24
71	CH ₂ CHCH ₂ CHO	0,35	0,60	0,39	0,92	0,47	0,97
72	C ₄ H ₇ O	0,12	0,47	0,12	0,76	0,16	0,68
73	HOCCCH ₂ CHOH	0,07	0,18	-	0,26	0,14	0,33
83	Циклопентанон-H ⁺	-	0,10	-	0,15	-	0,15
84	Циклопентанон	-	0,43	-	0,89	0,08	0,93
111	HOCCCH ₂ CH-COOH	-	0,20	-	0,31	0,05	0,30
129	HOCC(CH ₂) ₄ COO	0,11	0,38	-	0,54	0,21	0,57
132	C ₆ H ₁₂ O ₃	0,13	-	0,06	0,54	0,12	-
208	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ NCO	0,49	-	0,31	-	0,44	-
221	C ₆ H ₄ CH ₂ CHC ₆ H ₄ NCO	0,20	-	0,12	-	0,17	-
224	C ₁₅ H ₁₄ NO	0,20	-	0,18	-	0,35	-
250	ДФМДІ	1,24	-	0,88	-	1,11	-
251	ДФМДІ+H	0,17	-	0,08	-	0,13	-

олігоестерних блоків (табл. 4). Такі результати можуть свідчити про те, що досліджувані культури мікроорганізмів *Bac. sub.* та *Ps. fl.* деструктивно діють на азотвмісну складову СПУ, використовуючи її як живильне середовище разом з середовищем NB.

Висновки.

Дослідження методом ПМС сегментованого поліуретану на основі олігобутиленглікольадипінату показали, що під впливом фізичних чинників

(УФ-опромінення, температури та вологості) відбувається окиснення естерних груп олігогліколевої складової СПУ з одночасним послабленням міжмолекулярних взаємодій всередині як жорсткого дізоціанатного, так і гнучкого олігоестерного блоків. Усі культури мікроорганізмів, які використовували в роботі, впливають на плівки СПУ, але найбільш дієвими є культури *Bacillus subtilis* та *Pseudomonas Fluorescens*, які, вочевидь, споживають азотвмісну (дізоціанатну) складову СПУ.

Література

- Nowak B., Pajak J., Labuzek S. Mechanizmy degradacji tworzyw sztucznych w srodowisku. Cz. I. Roznorodnos procesow, Problemy Ekologii, 2003, № 7: 110.
- Labuzek S., Pajak J., Nowak B. Enzymy uszczelniające w biodegradacji polimerow, Biotechnologia, 2008, **80**, № 1: 45.
- Tokiva Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide), Appl. Microbiol, 2006, 72: 244-251.
- Sukkhum S., Tokuyama S., Kitpreechavanich V. Development of fermentation processes for PLA-degrading enzyme production by a new thermophilic actinomadura sp. T16-1, Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2009, 14: 302-306.
- Nakajima-Kambe T., Shigeno-Akutsu Y., Nomura N., Onuma T., Nakahara T. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1999, **51**: 134-139.
- Gromov B.V., Pavlenko G.V. Jekologija bakterij

- [Environmental bacteria: tutorial], L.: Leningrad State University, 1989, 248 (in Russian).
7. 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**, №. 1-2: 63-81.
 8. Yakhkind M.I., Tarantseva K.R. Podbor mikroorganizmov dlja utilizacii nekotoryh vidov othodov [Selection of microorganisms for the disposal of certain types of waste], *Scientific-methodical journal XXI century: The results of the past and the problems of the present, Part: Ecology*, 2013, **2**, №9: 194-200 (in Russian).
 9. Hmel'nik R.A., Lukashenko I.M., Brodskiy E.S. Pirolyticheskaja mass-spektrometrija vysokomolekuljarnyh soedinenij [Pyrolysis Mass Spectrometry of Macromolecular Compounds], M.: Chemistry, 1980, 280 (in Russian).
 10. Madorskiy S. Termicheskoe razlozhenie organicheskikh polimerov [Thermal decomposition of the organic polymers]. *Trans. from English*, M.: World, 1967, 328 (in Russian).
 11. Riabov S.V., Boyko V.V., Bortnitskiy V.I., Dmitrieva T.V., Kobrina L.V., Kercha Yu.Yu. Masspektrometrychne doslidzhennja oderzhanyh u vodnomu seredovyschi kompleksiv vkljuchennja sililirovannogo pohidnogo β -cyklodekstrynu z organichnymy spolukamy [Mass-spectrometric investigation b-cyclodextrin silylation derivative with organic compounds inclusion complexes obtained in the aquatic environment], *Ukr. Chem. J.*, 2009, **75**, №11: 58-62 (in Ukrainian).
 12. Beynon J.H. Mass-spektrometrija i ee primenenie organicheskoy himii [Mass-spectrometry and its applications to organic chemistry], *Trans. from English*, M.: World, 1964, 701 (in Russian).
 13. Katalog sokraschennyh mass-spektrov [Catalogue of downsized mass spectra], Novosibirsk: Science, 1981, 187 (in Russian).
 14. Kercha Yu.Yu. Fizicheskaja himija poliuretanov [Physical chemistry of polyurethanes], Kiev: Nauk. dumka, 1979, 224 (in Russian).
 15. Boyko V.V., Riabov S.V., Kobrina L.V., Dmitrieva T.V., Shtompel V.I., Haiduk R.L., Kercha Yu.Yu. Termicheskoe razlozhenie organicheskikh polimerov [Biodegradation processes of segmented polyurethanes], *Ukr. Chem. J.*, 2007, **73**, №7: 51-60 (in Russian).

Надійшла до редакції 26 травня 2016 р.

Влияние физических факторов и культур микроорганизмов на деградацию сегментированного полиуретана

Л.В. Кобріна¹, В.В. Бойко¹, Т.В. Дмитрієва¹, В.В. Бортницький¹, Т.М. Прокопів², С.В. Рябов¹, М.В. Гончар²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Институт биологии клетки НАН Украины
14/16, ул. Драгоманова, Львов, 79005, Украина

*Проведены исследования влияния физических факторов (УФ-облучения, температуры, влажности), а также культур микроорганизмов (*Yarrowia lipolytica*, *Bacillus subtilis* и *Pseudomonas fluorescens*) на структуру сегментированного полиуретана (СПУ) на основе олигобутиленгликольадипината в процессе его деградации. Для анализа процессов был использован метод пиролитической масс-спектрометрии. Установлено, что исходный СПУ и СПУ после УФ-облучения имеют двухступенчатый характер выделения газообразных продуктов, что подтверждает наличие двух блоков в надмолекулярной структуре СПУ. После влияния физических факторов на СПУ характер термограммы изменяется, что есть следствием деструкции сложноэфирных групп олигогликолевой составляющей СПУ, уменьшения количества водородных связей на границе раздела жестких доменов с гибкой матрицей, образованной олигоэфирными блоками, с одновременным ослаблением межмолекулярных взаимодействий в объеме обоих блоков. Исследования показали, что все культуры микроорганизмов, которые использовали в работе, влияли на пленки СПУ, но наиболее эффективными были культуры *Bacillus subtilis* и *Pseudomonas Fluorescens* которые, очевидно, потребляли азотсодержащую (диизоцианатную) составляющую СПУ.*

Ключевые слова: сегментированный полиуретан, деградация, физические факторы, культуры микроорганизмов, пиролитическая масс-спектрометрия, структура.

Influence of physical factors and cultures of microorganisms on segmented polyurethane's degradation

L. V. Kobrina¹, V. V. Boiko¹, T. V. Dmitrieva¹, V. V. Bortnitsky¹, T. M. Prokopiv², S. V. Riabov¹, M. V. Gonchar²

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

Institute of Cell Biology, NAS of Ukraine
14/16, Dragomanova str., Lviv, 79005, Ukraine

*This paper deals with studying of the influence of physical factors (UV-radiation, temperature, humidity) and microbial cultures (*Yarrowia lipolytica*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens*) on the structure of the segmented polyurethane (SPU) based on the oligobuthyleneglycoladipinate during its degradation. Method of pyrolysis mass spectrometry was used to analyze the processes. It was found, that the original SPU and SPU after UV irradiation have a two-stage character of their gas-discharge products, which confirms the presence of two blocks in the molecular structure of the SPU. Influence of physical factors on the SPU leads to changing of the thermogram profile, that is a result of destruction of the ester groups of oligoglycol component of SPU, decrease the number of hydrogen bonds at the interface between the hard domains with a flexible matrix, formed by the oligoester units, with simultaneous weakening of intermolecular interactions in the bulk of the two blocks. Investigations have shown that all cultures of microorganisms being used in the experiment, anyway affect on the SPU film, but *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas Fluorescens* cultures are the most effective, obviously, due to their ability to consume nitrogen-containing (diisocyanate) component of the SPU.*

Keywords: segmented polyurethane, degradation, physical factors, microbial cultures, pyrolysis mass spectrometry, structure.