

AGNIESZKA EWA STĘPIEŃ

Uniwersytet Rzeszowski  
 Zamiejscowy Wydział Biotechnologii  
 Centrum Biotechnologii Stosowanej i Nauk Podstawowych  
 Zakład Biotechnologii  
 ul. Sokołowska 26, 36-100 Kolbuszowa  
 e-mail: astepien@univ.rzeszow.pl

## Ocena wpływu biodegradacji na strukturę chemiczną polieterouretanów

**Streszczenie** — Na podstawie analizy widm  $^1\text{H}$  NMR oraz MALDI-TOF określano zmiany w budowie chemicznej polieterouretanów zsyntezowanych z: diizocyanianu 1,6-heksametylenu (HDI) i oligo(oksypopyleno)diolu (Rokopol 7P) lub z 4,4'-diizocyanianu difenylenometanu (MDI) i poli(tetrahydrofuranu) (PTHF), lub z MDI i poli(oksypopyleno)diolu (PPG), zachodzące w wyniku degradacji w środowisku gleby w ciągu 120 dni. W przypadku próbek PUR z alifatycznego diizocyanianu HDI i polieterolu Rokopol 7P po biodegradacji zaobserwowano zmiany w ich strukturze chemicznej, analiza zaś struktur chemicznych poliuretanów otrzymanych z aromatycznego diizocyanianu MDI i polieteroli PPG, bądź PTHF, przed i po biodegradacji nie wykazała zmian.

**Słowa kluczowe:** polieterouretany, współczynnik polarności, biodegradacja, budowa chemiczna.

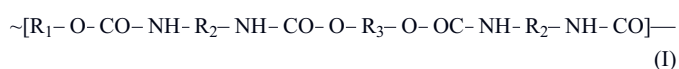
ASSESSMENT OF THE EFFECT OF BIODEGRADATION ON THE CHEMICAL STRUCTURE OF POLY(ETHER URETHANES)

**Summary** — Changes in the chemical structures of poly(ether urethanes) synthesized from 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) and oligo(oxypopylene)diol (Rokopol 7P) or 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and poly(tetrahydrofuran) (PTHF) or MDI and poly(oxypopylene)diol (PPG), after degradation in the soil environment for a period of 120 days, were investigated using  $^1\text{H}$  NMR and MALDI-TOF spectral analysis. The structural changes were observed as a result of biodegradation of PUR made from aliphatic diisocyanate HDI and polyetherol Rokopol 7P, whereas the chemical structures of polyurethanes synthesized from aromatic diisocyanate MDI and polyetherols PPG or PTHF showed no differences before and after biodegradation.

**Keywords:** poly(ether urethanes), polarity index, biodegradation, chemical structure.

### WPROWADZENIE

Poliuretany (PUR) w skali przemysłowej są wytwarzane w reakcji poliaddycji dwu- lub wielofunkcyjnych izocyanianów i polioli (polieterów lub poliestrów). Właściwości PUR zależą od ciężarów cząsteczkowych oraz budowy łańcuchów [wzór (I)] — w szczególności od rodzaju sztywnych segmentów uretanowych [pochodzących od aromatycznych, alicyklicznych lub alifatycznych diizocyanianów ( $\text{OCN-R}_2\text{-NCO}$ ) i dodatkowo



wprowadzanych przedłużaczy diolowych, ( $\text{HO-R}_3\text{-OH}$ )] i od rodzaju segmentów elastycznych, utworzonych z oligomerów polioliowych [polieterów lub poliestrów ( $\text{HO-R}_1\text{-OH}$ )]. Poliuretany charakteryzują się dużą

wytrzymałością na rozciąganie, a jednocześnie, regulowaną w szerokim zakresie, twardością i dobrą odpornością na ścieranie. Są to jednak polimery mało stabilne termicznie o zróżnicowanej odporności chemicznej i biologicznej [1–7].

Powszechnie PUR są stosowane jako tworzywa piankowe, elastomery konstrukcyjne i powłokowe, kleje, farby, materiały skóropodobne, włókna, środki pomocnicze, membrany, spoiwa a także jako biomateriały.

W przypadku użycia ich w medycynie jako biomateriały (endoprotezy i implanty), poza odpowiednimi właściwościami fizykomechanicznymi poliuretany powinny wykazywać odporność na oddziaływanie środowiska biologicznego, w warunkach którego będą eksploatowane.

Przed zastosowaniem PUR w takiej aplikacji jest konieczna zatem wcześniejsza ocena odporności danego poliuretanu na procesy biodegradacji, uwzględniająca

zmiany jego struktury chemicznej, nadcząsteczkowej budowy, powierzchni i kształtu, w odniesieniu do korozyjności danego środowiska [8–10].

Biodegradacja tworzyw polimerowych (biologiczna lub biotyczna) obejmuje szereg procesów o charakterze chemiczno-biologicznym, związanych z destrukcją wywołaną działaniem enzymów wydzielanych przez osadzające się na powierzchni polimerów mikroorganizmy (bakterie i grzyby mikroskopowe) [11].

W wyniku destrukcji następuje skracanie łańcuchów polimerowych i eliminacja ich fragmentów, a w konsekwencji zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego polimeru. W odpowiednich warunkach proces kończy się depolimeryzacją czyli rozkładem polimeru na monomery lub jego degradacją prowadzącą do powstania innych związków małowcząsteczkowych.

Takie działanie drobnoustrojów w obrębie danego materiału polimerowego, pochodzenia zarówno naturalnego, jak i syntetycznego powoduje niekorzystne zmiany jego właściwości użytkowych ograniczając możliwości zastosowania [12].

Potrzebne jest zatem podjęcie badań mających na celu poznanie mechanizmu procesu degradacji w warunkach naturalnych, np. w glebie i określenie oddziaływań mikroorganizmów glebowych na poliuretany.

W celu oceny przebiegu procesu degradacji w naturalnym środowisku Cosgrove i współpr. [13] poddali oddziaływaniu mikroorganizmów glebowych próbki poliuretanu Impranal, umieszczając je w glebie kwaśnej i obojętnej. Stwierdzili spadek o 95 % wartości wytrzymałości na rozciąganie próbek. Suresh S. Umare i współpr. [14] przechowywali próbki poliuretanu w ogrodniczej glebie o pH = 7,5, zaobserwowali liniowy ubytek masy, wzrost temperatury topnienia, stopnia krystaliczności oraz zmiany powierzchni próbek, a także zmiany świadczące o hydrolizie wiązania estrowego i uretanowego. Shah i współpr. [15] opisali zdolność do degradacji folii poliuretanowej pod wpływem działania bakterii występujących w glebie pobranej ze składowisk odpadów tworzyw polimerowych w Islamabadzie (Pakistan). Zaobserwowane po degradacji zmiany zarówno na powierzchni, jak i w strukturze chemicznej próbek wskazywały na hydrolizę wiązań estrowych. Urgun-Demirtas i współpr. [16] określili natomiast odporność na biologiczną degradację pianki poliuretanowej zastosowanej jako materiał zabezpieczający na wysypiskach śmieci.

Problem degradacji biologicznej przebiegającej w środowisku naturalnym (gleby lub powietrza) dotyczy również poliuretanów wykorzystywanych w charakterze materiałów ochronnych w różnego typu instalacjach, zwłaszcza w budownictwie i ciepłownictwie.

W niniejszej pracy podjąłem próbę wyjaśnienia dominujących mechanizmów tego typu degradacji tworzyw poliuretanowych i określenia, jak wpływa biologiczna degradacja na strukturę chemiczną, a w konsekwencji na właściwości fizykochemiczne polimeru.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

- 4,4'-diizocyjanian difenylometanu,  $M = 250,25$  g/mol (MDI, Aldrich);
- diizocyjanian 1,6-heksametyleny,  $M = 168$  g/mol (HDI, Aldrich);
- oligo(oksypropyleno)diol (Rokopol 7P, Zakłady Chemiczne „Rokita S.A.” w Brzegu Dolnym), odwadniany w wyniku ogrzewania pod obniżonym ciśnieniem, w atmosferze azotu, w temp. 110 °C w ciągu 2 h;
- poli(tetrahydrofuran),  $M_n \approx 1000$  (PTHF, Aldrich);
- poli(oksypropyleno)diol,  $M_n \approx 1000$  (PPG, Aldrich);
- 1,4-butanodiol,  $M = 90,12$  g/mol (BD, Aldrich), odwadniany – zasypany sitami i ogrzewany pod obniżonym ciśnieniem, w atmosferze azotu, w temp. 110 °C w ciągu 2 h;
- 1,4-diazabicyklo[2,2,2] oktan,  $M = 112,17$  g/mol (DABCO, Fluka);
- dibutyloamina (Merck);
- chlorobenzen cz. (POCh S.A. Gliwice);
- metanol cz. (POCh S.A. Gliwice);
- błękit bromofenolowy, wskaźnik (POCh S.A. Gliwice).

### Syntezy elastomerów

Poliuretany syntezowano z różnych diizocyjanianów (alifatycznego HDI, aromatycznego MDI) i polieteroli (Rokopol 7P, PTHF, PPG), metodą dwuetapowej polimerizacji w masie.

#### Etap I – synteza prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego

Prepolimer otrzymywano w reakcji wybranego diizocyjanianu z odpowiednim poliolem (tabela 1). Wszystkie syntezy prowadzono w kolbie trój szyjnej, zaopatrzonej w mieszałkę, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz, w atmosferze gazu obojętnego – azotu (zabezpieczającego mieszaninę przed kontaktem z wilgocią i tlenem, obecnymi w powietrzu). Do określonej ilości diizocyjanianu ogrzanego do temp. 80 °C wprowadzano odpowiednią, wynikającą z przyjętej stechiometrii (-NCO:-OH 2:1) ilość wybranego polieterolu z katalizatorem (DABCO). Przebieg reakcji kontrolowano oznaczając zawartość nieprzereagowanych grup -NCO w mieszaninie.

#### Etap II – przedłużanie łańcucha prepolimeru

Drugi etap rozpoczęto, gdy zawartość grup izocyjanianowych w prepolimerze zmniejszyła się do wartości wyznaczonej teoretycznie na podstawie przyjętej stechiometrii danej reakcji. Otrzymany prepolimer przedłużano za pomocą butano-1,4-diolu (stosunek molowy grup -NCO do -OH wynosił 1,1:1) w obecności kataliza-

**T a b e l a 1.** Skład chemiczny i wartości współczynnika polarności  $\kappa$  zsyntezowanych elastomerów PUR

**T a b l e 1.** The chemical composition and polarity index  $\kappa$  values of the synthesized PUR elastomers

Numer próbki	Rodzaj		Czas degradacji dni	Współczynnik polarności $\kappa$ , %
	diizocyjanianu	poliolu		
1	HDI (1,6-heksametylenu diizocyjanian) ( $M = 168$ g/mol)	Rokopol 7P [oligo(oksypopyleno)diol] ( $M = 450$ )	0	35,64
2			30	35,52
3			60	37,25
4			90	40,87
5			120	47,80
6	MDI (4,4'-diizocyjanian difenylenometanu) ( $M = 250,25$ g/mol)	PPG [poli(oksypopyleno)diol] ( $M_n \sim 1000$ )	0	42,20
7			30	41,80
8			60	43,03
9			90	42,69
10			120	43,28
11	MDI (4,4'-diizocyjanian difenylenometanu) ( $M = 250,25$ g/mol)	PTHF [poli(tetrahydrofuran)] ( $M_n \sim 1000$ )	0	42,22
12			30	41,91
13			60	42,90
14			90	41,30
15			120	41,99

tora (DABCO). Po wymieszaniu składników układ odpowietrzono za pomocą pompki wodnej, po czym elastomer poliuretanowy wylewano na podłoże z politetrafluoroetylenem (PTFE) formując polimerową folię.

Wytworzone elastomery poliuretanowe przechowywano przez 7 dni w temperaturze ok. 20 °C, w szczelnym eksykatorze w atmosferze azotu.

### Przygotowanie środowiska degradacji

Próbki folii otrzymanych elastomerów poliuretanowych o wymiarach 1 × 1 cm umieszczano w kolbce z korkiem, o poj. 100 cm<sup>3</sup> z zawartością 45 cm<sup>3</sup> wyjałowionej pożywki mineralnej (wodny roztwór soli mineralnych NaCl, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) a następnie do układu dodawano 10 cm<sup>3</sup> uzyskanego wcześniej z ekstraktu glebowego supernatantu, stanowiącego inoculum mikroorganizmów. Inkubację prowadzono w ciągu 120 dni w temp. 18–23 °C.

Supernatant (zawiesinę mikroorganizmów glebowych) otrzymano z ekstraktu glebowego w wyniku wytrąsania 10 g przesianej gleby nieżyźnej o pH = 7,0 w 90 g wyjałowionego 0,9-proc. roztworu NaCl i następnego zdekantowania z nad warstwy gleby.

Ogólnej oceny mikrobiologicznej ekstraktu glebowego dokonano metodą wysiewu powierzchniowego rozcieńczeń, potwierdzającej iż florę mikrobiologiczną gleby stanowią bakterie oraz grzyby – głównie pleśnie.

Po określonym czasie degradacji 30, 60, 90 i 120 dni, próbki wyjmowano, płukano wodą destylowaną, i suszono na powietrzu. Analizowano zmiany strukturalne.

### Metodyka badań

#### Oznaczanie zawartości wolnych grup izocyjanianowych

Do kolbki stożkowej wprowadzano mikropipetą 2,5 cm<sup>3</sup> 0,5 M roztworu dibutyloaminy w chlorobenzenie, zawartość kolbki ważono z dokładnością do 0,0001 g, po czym wprowadzano do niej próbkę badanego prepolimeru o masie ok. 0,2 g i ponownie ważono. Po całkowitym rozpuszczeniu się próbki (ok. 15 min) do kolbki wprowadzano 25 cm<sup>3</sup> bezwodnego metanolu oraz kilka kropel wskaźnika błękitu bromofenolowego, mieszaninę miareczkowano 0,1 M HCl do uzyskania wyraźnej zmiany barwy z niebieskiej na żółtą. W analogiczny sposób wykonano kontrolną próbę, miareczkując 2,5 cm<sup>3</sup> sporządzonego do badań roztworu dibutyloaminy [17, 18]. Zawartość grup izocyjanianowych (X) w badanym prepolimerze obliczano z równania (1) wg PN-EN 1242:2006:

$$X = \frac{0,84 \cdot (V_2 - V_1)}{m} \quad (1)$$

gdzie:  $V_2, V_1$  – objętość 0,1 M HCl zużytego na miareczkowanie, odpowiednio, badanej i kontrolnej próbki (cm<sup>3</sup>),  $m$  – masa próbki (g).

#### Analiza struktury

Strukturę chemiczną próbek poliuretanów przed i po inkubacji w środowisku biologicznym określano metodą spektrometrii protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego <sup>1</sup>H NMR oraz spektrometrii masowej MALDI-TOF.

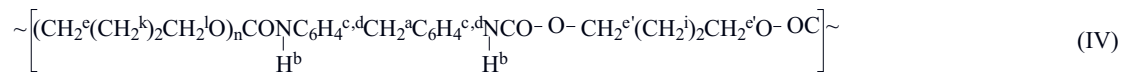
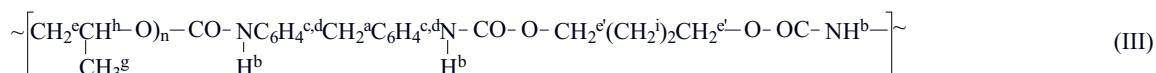
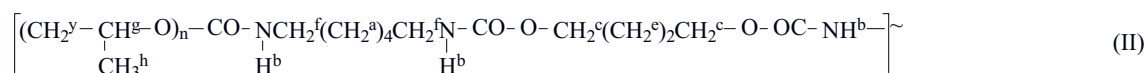
– Widma <sup>1</sup>H NMR w zakresie 0–10 ppm rejestrowano z zastosowaniem spektrometru Bruker 500 MHz i specjalistycznego oprogramowania komputerowego. Próbki poliuretanów rozpuszczano w deuterowanym dimetylosulfotlenku (DMSO).

– Widma rozkładu ciężarów cząsteczkowych (MALDI-TOF) elastomerów poliuretanowych zarejestrowano za pomocą spektrometru masowego z analizatorem czasu przelotu jonów (TOF-MS), model Voyager-Elite. Próbki do analizy, rozpuszczone w dimetyloformamidzie (DMF) mieszały z roztworem matrycy DHB (kwasu 2,5-dihydroksybenzoesowego) i jonizowano stosując naświetlania pulsami promieniowania laserowego o długości fali  $\lambda = 337$  nm.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Analiza widm <sup>1</sup>H NMR potwierdziła strukturę chemiczną zsyntezowanych poliuretanów, wszystkim sygnałom w widmie przyporządkowano określone, przedstawione wzorami (II)–(IV) fragmenty budowy chemicznej.

Pojedyncze sygnały protonów aromatycznych, obserwowane w widmie PUR zsyntezowanego z Rokopolu 7P i HDI, pochodzą od niewielkiej ilości zanieczyszczeń



związkami aromatycznymi, obecnymi w zakupionych odczynnikach.

Na podstawie wartości integracji sygnałów w widmie  $^1\text{H}$  NMR dokonano ilościowej oceny zmian polarności struktury chemicznej PUR przed i po degradacji. W tym celu obliczano współczynnik polarności  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{I_p}{I_p + I_n} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:  $I_p$  – suma integracji sygnałów pochodzących od polarnych protonów grup  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}$  połączonych z polarnymi grupami eterowymi [ $y$ ,  $g$ ,  $c$  – wzór (II),  $e, e', h$  – wzór (III),  $l, e, e'$  – (wzór (IV))] i grupami uretanowymi [ $f$  – (wzór (II)), sygnału protonów nieprzereagowanych grup  $-\text{OH}$  ( $B$ ) i sygnału polarnych grup  $\text{NH}$  uretanów [ $b$  we wzorze (II), (III), (IV)].

$$I_p = I_b + I_g + I_c + I_y + I_f \quad (2a)$$

$$I_p = I_b + I_e + I_{e'} + I_h + I_B \quad (2b)$$

$$I_p = I_b + I_e + I_{e'} + I_l + I_B \quad (2c)$$

$I_n$  – suma integracji sygnałów pochodzących od protonów niepolarnych grup  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  i  $-\text{CH}$ , obecnych w jednostkach strukturalnych Rokopolu 7P, PPG, PTHF [ $h$ ,  $e$  – wzór (II), (III);  $k$ ,  $i$  – wzór (IV)], użytego diizocyanianu alifatycznego HDI ( $a$ ) i sygnałów protonów struktur aromatycznego diizocyanianu MDI ( $a$ ,  $c$ ,  $d$  – wzory (II)–(IV)].

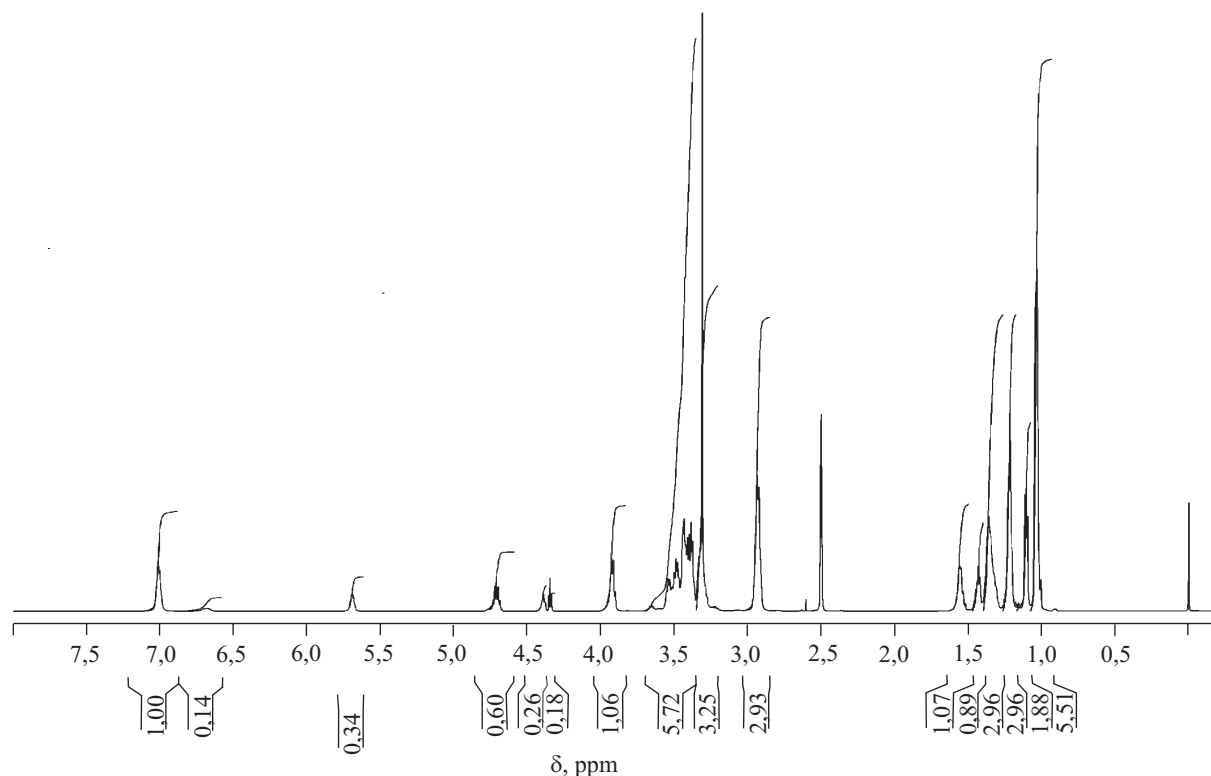
$$I_n = I_e + I_h + I_a \quad (2d)$$

$$I_n = I_c + I_d + I_i + I_g + I_a \quad (2e)$$

$$I_n = I_c + I_d + I_i + I_k + I_a \quad (2f)$$

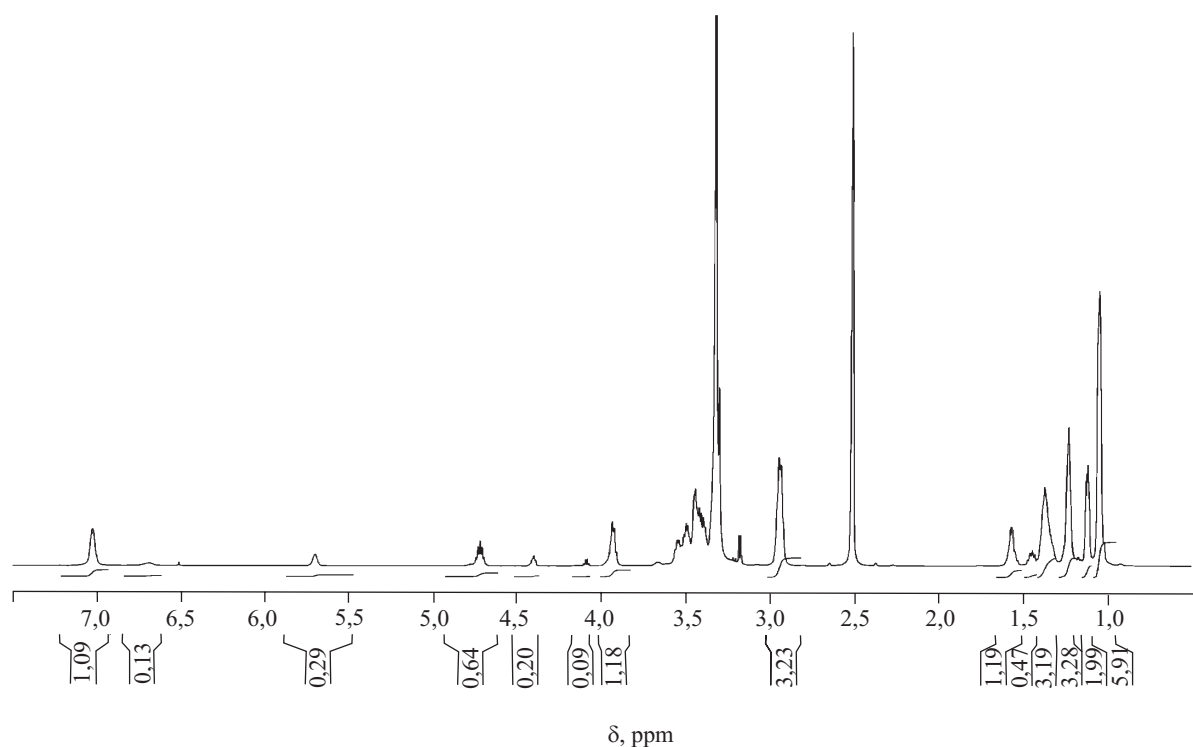
Wartości wyznaczonych współczynników  $\kappa$  poszczególnych PUR przedstawia tabela 1.

Wraz z postępem procesu biodegradacji próbek poliuretanów otrzymanych z HDI i Rokopolu 7P (próbki 1–5) zaobserwowano wzrost współczynnika polarności. Zwiększenie wartości  $\kappa$  o 12,2 %, z 35,64 % w przypadku próbki niepoddanej degradacji do 47,8 % – próbki po 120 dniach przechowywania w środowisku gleby, wskazuje na zwiększenia się ilości struktur polarnych w PUR poddanym biologicznej degradacji.



Rys. 1. Widmo  $^1\text{H}$  NMR próbki PUR na bazie Rokopolu 7P i HDI (próbka nr 1, tabela 1)

Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the PUR based on Rokopol 7P and HDI (sample 1 in Table 1)



Rys. 2. Widmo  $^1\text{H}$  NMR próbki PUR po 120 dniach degradacji (próbka nr 5, tabela 1)  
 Fig. 2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the PUR after degradation for 120 days (sample 5 in Table 1)

W odniesieniu do poliuretanów otrzymanych z MDI i PPG oraz z HDI i PTHF wartość  $\kappa$  w miarę upływu czasu degradacji zmienia się w bardzo niewielkim stopniu (ok. 1 %).

Widma  $^1\text{H}$  NMR poliuretanu zsyntezowanego z Rokopolu 7P i HDI, wykazujące najwyraźniejsze zmiany po degradacji, przedstawiają rys. 1 i 2.

Zarejestrowane widma rozkładu mas (MALDI-TOF) zsyntezowanych poliuretanów przedstawiają intensywności sygnałów, którym przypisano określone struktury jonów molekularnych polimeru, zwiększone o masę atomową kationów  $\text{Na}^+$  lub  $\text{H}^+$  wynikającą z zastosowanej metody wzbudzenia. Obliczone teoretycznie masy cząsteczkowe prawdopodobnych struktur jonów molekularnych tworzących strukturę określonego poliuretanu (podane w jednostkach masy atomowej) porównywano z odpowiednimi sygnałami w widmach i odczytywano wartości intensywności.

W widmach MALDI-TOF poliuretanu zsyntezowanego z HDI i Rokopolu 7P, zarejestrowanych przed i po najdłuższym czasie biodegradacji (120 dni), zaobserwowano wyraźne zmiany, tj. zwiększenie udziału jonów molekularnych o małym ciężarze cząsteczkowym ( $m/z = 511,4$ ;  $551,3$ ) a jednocześnie spadek intensywności sygnału pochodzącego od jonu molekularnego o dużym ciężarze cząsteczkowym (tabela 2).

W widmach rozkładu ciężaru cząsteczkowego polieterouretanów otrzymanych z aromatycznego diizocyanianu MDI oraz PPG lub PTHF nie obserwuje się zmian intensywności sygnałów próbek poddanych biologicznej degradacji (tabele 3, 4), co świadczy o braku wpływu

oddziaływania mikroorganizmów glebowych na tego typu poliuretany.

T a b e l a 2. Interpretacja widm MALDI-TOF próbek PUR zsyntezowanego z Rokopolu 7P (A) i HDI (B)

T a b l e 2. Interpretation of MALDI-TOF spectra of the samples of PUR synthesized from Rokopol 7P (A) and HDI (B)

Położenie pasma ( $m/z$ )	Intensywność względna, %		Prawdopodobna struktura jonu molekularnego	Masa cząsteczkowa, u
	próbka 1	próbka 5		
511,4	19,6	33,1	$\text{BA}_1\text{BA}_1 + \text{Na}^+$	511,538
551,3	23,2	32,0	$\text{BA}_3\text{B} + \text{Na}^+$	551,600
629,6	28,8	33,8	$\text{BA}_1\text{BA}_3 + \text{Na}^+$	627,674
1022,1	27,0	16,9	$\text{A}_4\text{BA}_{10}\text{H}^+$	1018,170
1080,9	16,0	13,0	$\text{A}_6\text{BA}_9\text{H}^+$	1079,240

T a b e l a 3. Interpretacja widm MALDI-TOF próbek PUR zsyntezowanego z PPG (A) i MDI (B)

T a b l e 3. Interpretation of MALDI-TOF spectra of the samples of PUR synthesized from PPG (A) and MDI (B)

Położenie pasma ( $m/z$ )	Intensywność względna, %		Prawdopodobna struktura jonu molekularnego	Masa cząsteczkowa, u
	próbka 6	próbka 10		
653,9	10,0	11,2	$\text{A}_1\text{BA}_5\text{Na}^+$	653,676
770,0	6,2	9,9	$\text{BA}_1\text{BA}_2\text{Na}^+$	769,812
904,0	5,0	7,5	$\text{A}_9\text{BH}^+$	903,988
1020,1	10,0	11,2	$\text{BA}_1\text{BA}_3\text{BH}^+$	1020,072
1042,2	2,5	4,4	$\text{A}_3\text{BA}_{10}\text{H}^+$	1042,188
1194,2	5,6	3,7	$\text{BA}_1\text{BA}_6\text{BH}^+$	1194,124

**T a b e l a 4.** Interpretacja widm MALDI-TOF próbek PUR zsyntezowanego z PTHF (A) i MDI (B)

**T a b e l e** Interpretation of MALDI-TOF spectra of the samples of PUR synthesized from PTHF (A) and MDI (B)

Położenie pasma ( $m/z$ )	Intensywność względna, %		Prawdopodobna struktura jonu molekularnego	Masa cząsteczkowa, u
	próbka 11	próbka 15		
598,0	2,2	4,0	$A_1BA_3Na^+$	597,638
630,0	5,2	6,0	$A_5BNa^+$	629,744
824,6	12,9	11,9	$BA_3BA_1H^+$	825,916
1118,3	3,7	3,5	$BA_8BNa^+$	1118,268
1208,4	8,0	9,3	$BA_8BA_1Na^+$	1208,368
1242,5	4,4	5,3	$BA_1BA_5BH^+$	1242,436

#### PODSUMOWANIE

Analiza obecności grup polarnych w cząsteczkach zsyntezowanych poliuretanów, wyznaczonej na podstawie widm  $^1H$  NMR, oraz różnic intensywności sygnałów w widmie MALDI-TOF, pochodzących od określonych struktur jonu molekularnego pozwoliła na określenie zmian w strukturze chemicznej wytworzonych związków po ich biologicznej degradacji.

Pod wpływem oddziaływania środowiska gleby na próbki polimeru stwierdzono zwiększanie się polarności struktur chemicznych PUR zsyntezowanego z alifatycznego diizocyjanianu HDI i oligo(oksypropyleno)diolu Rokopol 7P wraz z postępem biodegradacji. Zmiany te powodują wzrost hydrofilowego charakteru poliuretanu, świadcząc jednocześnie o jego podatności na biodegradację.

W przypadku poliuretanów otrzymanych z aromatycznego diizocyjanianu (MDI) i polieteroli PPG lub PTHF, poddanych biologicznej degradacji nie stwierdzono istotnych różnic wartości współczynnika  $\kappa$ . Brak zmian świadczy o zachowaniu hydrofobowego charakteru struktur takich poliuretanów po biodegradacji.

Powyższe wnioski potwierdzono analizą widm MALDI-TOF próbek wytworzonych poliuretanów. W przypadku PUR zsyntezowanego z HDI i Rokopolu 7P wzrost udziału jonów molekularnych o małej masie cząsteczkowej oraz zmniejszenie udziału jonów o dużej masie cząsteczkowej jest dowodem na przebiegającą fragmentację łańcuchów w wyniku działania mikroorganizmów glebowych.

Brak takich zmian w strukturze próbek poliuretanów otrzymywanych z MDI i PPG lub PTHF po oddziaływa-

niu mikroorganizmów glebowych, świadczy o ich odporności na biologiczną degradację.

Zagadnienia oceny podatności polieterouretanów alifatycznych i aromatycznych na degradację w glebie są bardzo ważne zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i aplikacyjnego.

Wskazanie poliuretanów o określonej odporności na biologiczną degradację daje bowiem możliwość ich zastosowania w środowisku jako, np. materiały ochronne i izolacyjne, mogą zatem być alternatywą dla polimerów wykorzystywanych obecnie.

Określenie podatności na degradację daje również szanse na utylizację poliuretanowych odpadów przy użyciu mikroorganizmów glebowych na drodze recyklingu biologicznego.

#### LITERATURA

1. Randall D.: „The Polyurethanes Book”, J. Wiley & Sons Ltd. 2002.
2. Oertel G.: „Polyurethane Handbook” wyd. 2, Danser Publisher, New York 1994.
3. Wirpsza Z.: „Poliuretany, chemia, technologia, zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991.
4. Szlezyngier W.: „Tworzywa sztuczne”, t. 3., Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1999, rozdz. IV.
5. Olczyk W.: „Poliuretany”, WNT, Warszawa 1968.
6. Król P.: „Linear Polyurethanes”, Leiden-Boston 2008.
7. „Chemia polimerów” tom III „Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowanie” (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
8. Kozłowska A.: *Tworzywa sztuczne i chemia* 2004, 3, 25.
9. Kaczmarek H., Bajera K.: *Polimery* 2006, 51, 719.
10. Kaczmarek H., Bajera K.: *Polimery* 2007, 52, 13.
11. Fabrycy E.: „Recycling tworzyw sztucznych”, Szczecin 1993, mat. konf., str. 153–171.
12. PN-EN ISO 846:1997 Tworzywa sztuczne. Ocena działania mikroorganizmów.
13. Cosgrove L., McGeehan P. L., Robson G. D., Handley P. S.: *Appl. Environ. Microbiol.* 2007, 73 (18), 5817.
14. Umare Suresh S., Chandure Ajay S.: *Chem. Eng. J.* 2008, 142, 65.
15. Shah A. A., Hasan F., Akhter J. I., Hameed A., Ahmed S.: *Annal. Microbiol.* 2008, 58 (3), 381.
16. Urgun-Demirtas M., Singh D., Pagilla K.: *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1599.
17. Stagg H. E.: *The Analyst* 1966, 7, 557.
18. Król P., Król B.: *Polimery* 2010, 55, 440.