

УДК 678.644 + 547.64 + 539.2

Металлосодержащие полиуретаны – микробиологически устойчивые материалы

Л.П. Робота

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

Представлены материалы изучения стойкости к микробиологической коррозии полиуретанов, полученных как нековалентным (неорганическими и металлоорганическими фунгицидными добавками), так и ковалентным модифицированием, сопровождающимся образованием полиамидоуретанов с металлосодержащими фрагментами в основной цепи. Полученные полиуретаны, в основном, проявляют стойкость к биокоррозии и фунгицидность пролонгированного действия с незначительной степенью детериорации.

Ключевые слова: полиуретаны, модифицирование, структура, детериорация, фунгистатичность.

Необходимость создания стойких к микробиологической коррозии полимерных материалов является острой проблемой химического материаловедения, которая в последние десятилетия трансформировалась в проблему особой важности [1–3] в связи с огромными потерями, вызываемыми микробными разрушениями.

Экстремальные экологические факторы способствуют мутации микроорганизмов, что расширяет перечень разновидностей повреждаемых материалов.

Острая потребность в устойчивых к микробиологической деструкции материалах обусловлена биоповреждениями [4, 5] медицинских имплантатов, водо- и нефтепроводов, искусственных покрытий, сложных электронных приборов и т.д. Эти проблемы на уровне летательных аппаратов могут привести к катастрофическим последствиям.

Микроорганизмы были одной из причин поломки различных приборов и систем вследствие повреждения не только металлов, но и полимерных материалов [6] на советском базовом модуле орбитальной станции “Мир”.

Аналогичная проблема была на орбитальном комплексе “Салют” и обнаружена сейчас на Международной космической станции.

Согласно статистическим данным мониторинга биоповреждений, наибольший ущерб приносят мицелиальные, «плеснеобразующие» грибы – микромицеты [7], наиболее активными из которых являются *Aspergillus* и *Penicillium*, поэтому в литературе используется термин микробиологическая деструкция.

Повреждающими факторами микробиологического воздействия на полимерные материалы являются: механическое воздействие посредством мицелия

(прорастание гиф гриба в полимер), сопровождающее обрастание материалов и покрытий; ферментативная деструкция под действием внеклеточных ферментов, а также воздействие продуктов метаболизма микроорганизмов, наиболее агрессивными из которых являются органические кислоты [8]: фумаровая, лимонная, α -кетоглутаровая, яблочная, молочная, гетайновая и щавелевая, которые одновременно являются и источником углерода, необходимого для развития микроорганизмов.

Процесс биоповреждений материалов состоит из трех взаимосвязанных этапов [9], включающих адгезию микроорганизмов, их рост на полимерной подложке, вызывающий биодетериорацию и деградацию. Однако в реальных условиях процесс происходит по более сложной схеме.

Необходимым условием микробного заражения полимерной поверхности является наличие влаги, которая разрушает его пространственную сетку, являясь следствием сорбционных процессов при наличии определенных групп ($-\text{OH}$, $-\text{NH}$ и $-\text{NH}_2$) на поверхности полимера [8].

На молекулярном уровне адгезия представляет собой химическое взаимодействие между комплексом микроорганизмов посредством биополимерной клеточной оболочки, включающей разные блоки: моносахариды, аминокислоты, хитин, аминокислоты, мукополисахариды (полимеры галактозамина) и поверхностью субстрата [10–12]. Биопленка на поверхности материалов включает разнообразные продукты жизнедеятельности микроорганизмов: внеклеточные полисахариды, кислоты и экзоэнзимы, которые разрушают полимерные материалы в результате реакций окисления, восстановления, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза и др. [8] до уровня, при

Таблица 2. Состав модифицирующих добавок ПУ матрицы серии 1ПУ–4ПУ

Шифр модифицирующей ПУ	Содержание модифицирующей добавки/Mt ⁺ (% от массы полимера)				
	SnCl ₂	ZnCl ₂	Zn(acac) ₂	Cu(acac) ₂	ΣMt ⁺
А	-	3,00/1,44	0,10/0,025	-	1,47
Б	-	0,50/0,24	2,00/0,50	-	0,74
С	1,0/0,63	2,00/0,96	1,00/0,25	-	1,84
С ¹	-	-	-	15,43	3,74
С ²	-	-	-	7,72	1,87
С ³	-	-	-	3,86	0,93

Модификация полиуретанов.

Наличие в составе макромолекул полиуретановых матриц полярных уретановых и ацилсемикарбазидных фрагментов предопределило возможность их модифицирования.

В реакциях комплексообразования, как и в межцепном взаимодействии посредством ацетилацетонатов (водородные связи), более активной является ацилсемикарбазидная группа по сравнению с уретановой, что обусловлено ее составом.

Из каждой ПУ матрицы (1ПУ–4ПУ) были получены по три аналога (1ПУ–А, 1ПУ–Б, 1ПУ–С и т.д.) путем модифицирования матриц активными неорганическими, а также металлоорганическими модификаторами: хлоридами олова и цинка, а также ацетилацетонатом последнего при разных их соотношениях (табл. 2) [15].

Металлосодержащие ПУ, получены также структурно-химическим модифицированием путем взаимодействия диизоцианатного прекурсора (ПОТМГ-ДФМДИ при мольном соотношении 1,0:2,1) с ацетилацетонатами металлов, что сопровождалось образованием полиамидоуретанов (ПАУ) [15], компонентный состав которых представлен в табл. 1.

Проведено модифицирование матрицы 2ПУ аце-

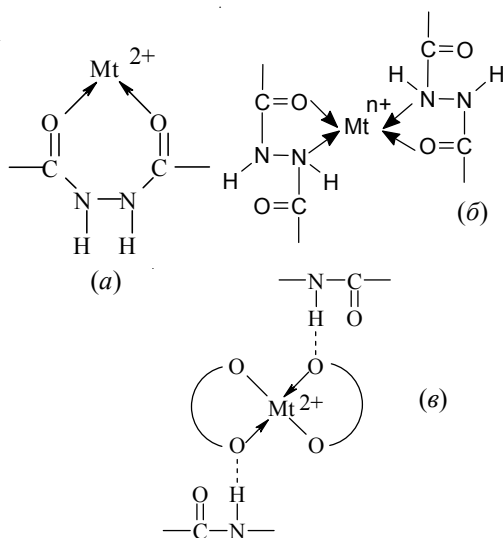


Схема.

тилацетонатом меди (С¹–С³) при мольном соотношении ДГИФК(в составе ПУС):Cu(acac)₂, равном 1,0; 0,5 и 0,25, что в пересчете на содержание Mt⁺ соответствует 3,74–0,93 % мас. (табл. 2).

Модифицирование полимерных матриц сопровождается как внутри- (а), так и межмолекулярным (б, в) координированием макромолекулярных цепей (схема).

Модифицирование полиуретановых матриц неорганическими солями сопровождается как внутри-, так и межмолекулярным координированием ионами металлов неорганических солей полярных уретановых или ацилсемикарбазидных фрагментов полимерной цепи с образованием хелатных узлов [16]. Таким образом, хелатным лигандом в данном случае являются полярные фрагменты макромолекулярной цепи.

Модифицирование полиуретановых матриц ацетилацетонатами металлов происходит посредством водородной связи между атомами водорода полярных фрагментов макромолекул и атомами кислорода – внешней сферой лиганда ацетилацетонатов (в).

Образование межцепных координационных центров способствует увеличению сил межмолекулярного взаимодействия, что, обычно, предопределяет повышение прочностных свойств при снижении их растворимости.

Таким образом, модифицированные металлосодержащие полимерные матрицы по своей структуре являются редкосетчатыми ПУ с внутри- и межмолекулярными шивками как координационной природы, так и водородного связывания.

Полимерные материалы как субстрат и микроорганизмы, контаминирующие его, оказывают взаимное влияние друг на друга, которое сказывается как на жизнедеятельности микроорганизмов, их фунгицидной активности, так и на уровне эксплуатационных свойств полимерных материалов (грибостойкости).

Воздействие микроорганизмов на металлосодержащие ПУ (грибостойкость) оценено по степени их биодетериорации [14] – посредством коэффициентов сохранения деформационно-прочностных характеристик $K\sigma$ и $K\epsilon$: “после” и “до” испытаний на стойкость к действию микроорганизмов (табл. 3).

Получение металлосодержащих ПУ, изменения их структурных особенностей по сравнению с исходными матрицами, эксплуатационных свойств и особенностей термоокислительной деструкции под влиянием микроорганизмов установлены ИК-спектроскопическими, рентгеновскими исследованиями и изучением деформационно-прочностных характеристик металлосодержащих полимеров.

Модифицирование ПУ матриц 1ПУ–4ПУ подтверждено изменениями интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах по сравнению с их матрицами [15]. При этом происходит уменьшение интенсивности полос с частотами: 1540 см⁻¹ (свободные от водородных связей $\delta(\text{N-H})$ -группы), и 1730 см⁻¹ – $\nu(\text{C=O})$

Таблица 3. Результаты биодетериорации, термоокислительной деструкции и фунгицидной активности металлосодержащих ПУ и их матриц

ПУ	Уровень сохранения физико-механических свойств, %		$T_{\max}/T^1_{\max}, ^\circ\text{C}$	τ (%) при $T_{\max}/T^1_{\max}, ^\circ\text{C}$	Фунгицидная активность, балл ч-з суток		
	K_δ	K_ϵ			20	30	88
1ПУ	74,89	141,60	400/430	57,0/54,5	5	5	0
1ПУ-А	93,15	97,70	405/405	52,5/56,5	1	1	0
1ПУ-Б	95,69	106,40	411/400	54,2/53,7	1	1	0
1ПУ-С	101,76	95,60	392/413	54,1/51,2	0-1	0-1	0
2ПУ	94,85	102,50	387/401	40,6/40,2	4	4	0
2ПУ-А	95,78	95,50	390/390	53,3/53,8	0-1	0-1	0
2ПУ-Б	97,45	115,00	405/413	45,2/48,0	1	1	0
2ПУ-С	90,64	94,10	392/397	49,7/50,0	1	0	0
3ПУ	91,89	91,60	365/351	50,0/55,0	3	3	0
3ПУ-А	62,43	83,80	370/380	51,2/53,5	2	2	0
3ПУ-Б	66,61	67,80	381/380	50,0/54,7	3	3	0
3ПУ-С	62,59	83,30	359/370	49,3/55,0	3	3	0
4ПУ	139,36	94,18	415/402	47,8/50,0	3	3	0
4ПУ-А	84,51	105,80	378/420	49,0/51,3	3	3	0
4ПУ-Б	73,88	120,58	404/420	48,0/49,2	4	4	0
4ПУ-С	90,48	116,95	378/392	51,0/52,9	2	2	0
2ПУ-С ¹	91,65	93,40	434/428	43,7/44,4	4	4	-
2ПУ-С ²	92,42	96,67	427/430	44,1/43,8	4	4	-
2ПУ-С ³	90,29	94,89	419/422	45,6/46,1	4	4	-
ПАУ- Cu	96,94	87,34	412/417	50,0/44,9	0	0	-
ПАУ- Zn	97,32	88,05	376/366	47,9/48,3	0	0	-
ПАУ- Sn	99,03	89,03	385/419	48,0/50,0	0	0	-
ПАУ-Pb	95,56	87,04	394/386	50,3/48,4	0	0	-

(свободные от водородных связей $\nu(\text{C}=\text{O})$ -группы) и увеличение интенсивности характеристических полос ассоциированных карбониллов (1705 см^{-1}), что указывает на координирование ионами модификаторов уретановых и ацилсемикарбазидных фрагментов макромолекул.

Изменения структурной организации ПУ в результате их модифицирования помимо ИК-спектроскопических подтверждено и результатами рентгеновских исследований [17]. Исходная матрица 1ПУ, согласно данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, имеет гетерогенную структуру с размером ее областей $5,9\text{ нм}^{-1}$ (локальная электронная плотность 126 отн.ед.) и периодом чередования микрообластей гетерогенности $\sim 13\text{ нм}$.

Модифицирование матрицы 1ПУ-Б (введение в ее состав $0,74\%$ мас. ионов цинка, которые связываются полярными фрагментами жестких блоков, по результатам ИК-спектроскопических исследований) приводит к исчезновению псевдодвухфазной морфологии и частичной кристаллизации гибких блоков, что сопровождается увеличением размера областей гетерогенности в 1,2 раза и увеличением электронной плотности в 3,7 раза по сравнению с исходной матрицей (1ПУ).

Изменение химической природы удлинителя диизоцианатного прекурсора 1,4-БД в ПУ матрице 1ПУ

на ДГИФК (матрица 2ПУ) при одинаковых составляющих диизоцианатного прекурсора (ПФ-1000, 4,4'-ДФМДИ) и модификация этой матрицы (2ПУ-С, содержащей $1,84\%$ мас. ионов цинка и олова) сопровождается увеличением степени микрофазового разделения (увеличение периода чередования микрообластей гетерогенности и размера области гетерогенности ($4,6\text{ нм}$)), а также контраста электронной плотности (861 отн. ед.).

Таким образом, результаты МУРПЛ свидетельствуют о большей активности ацилсемикарбазидной группы по сравнению с уретановой в реакциях комплексобразования.

Процесс получения металлосодержащих ПАУ сопровождается исчезновением полосы поглощения $\delta(\gamma\text{-H})$ хелатного кольца ($\sim 1190\text{ см}^{-1}$) ацетилацетонатов, появлением полосы $1640\text{ см}^{-1} - \nu(\text{C}=\text{O})_{\text{ассоц.}}$ амидной группы $-\text{CO}-\text{NH}-$, а также $\nu\text{Cu}-\text{O}$ ($440-660\text{ см}^{-1}$) [15].

В ИК-спектрах полученных 2ПУ-С¹-2ПУ-С³ наблюдаются изменения интенсивностей полос, характеризующих состояние уретановых и ацилсемикарбазидных карбониллов и N-H-групп, аналогичные изменениям в вышеупомянутых 1ПУ-4ПУ, модифицированных солями. Полученные пленки 2ПУ-С¹-2ПУ-С³ не растворяются в исходном (диметилформамид) растворителе, что свидетельствует об образовании полимера

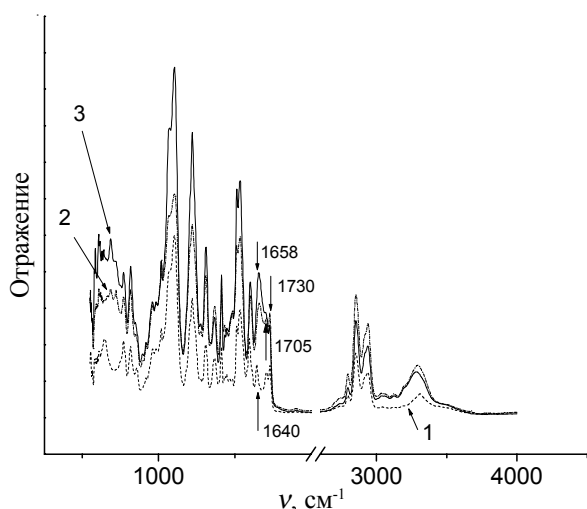


Рисунок. Спектры МНПВО Cu-ПУ: ПАУ-Cu (1), 2ПУ-C¹ (2) и 2ПУ (3)

пространственной структуры [16].

Степень устойчивости полимерных материалов к воздействию химически активных соединений (как и микромицетов) определяется состоянием их поверхности.

Интересным является сравнение ИК-спектров поверхности медьсодержащих полиуретанов: ПАУ-Cu и 2ПУ-C¹ (полиуретансемикарбазидная матрица 2ПУ, модифицированная ацетилацетонатом меди) [16]. Оба полиуретана имеют приблизительно одинаковое содержание Cu^{2+} : ПАУ-Cu – 3,61 %, 2ПУ-C¹ – 3,74 % (рисунок).

Особенностью ИК-спектра поверхности ПАУ-Cu, содержащих ковалентно связанный ацетилацетонат меди, является увеличенная относительная интенсивность полос ассоциированных амидных фрагментов (1640 см^{-1} – амид I – $\nu_{\text{C=O}}^{\text{ассон}}$) по сравнению с аналогичными полосами уретановой природы и полос $\nu_{\text{Cu-O}}$ ($440\text{--}660 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о повышенной поверхностной концентрации металлосодержащих ацетилацетонатных фрагментов. Сравнение аналогичных спектров 2ПУ-C¹ и исходной матрицы (2ПУ) свидетельствует о нарушении самоассоциации жестких блоков в 2ПУ-C¹ (интенсивность полосы свободных карбониллов 1730 см^{-1} больше по сравнению с таковой в 2ПУ), что обусловлено наличием объемного модификатора $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Воздействие микромицетов.

Результаты исследования биодетериорации ПУ представлены в табл. 3. Степень биодетериорации композиций на основе линейных ПУ [13] на основе ПОТМГ-1000 и 4,4'-ДФМДИ незначительна, что подтверждается высоким уровнем сохранения прочностных свойств на уровне 90–101 % и $K_{\sigma} = 94\text{--}115$ %, тогда как исходная матрица 1ПУ имеет низкое значение K_{σ} (74,89) при высоком значении K_{ϵ} .

Воздействие микромицетов (их метаболитов) на модифицированный ПУ – 1ПУ-Б [17] приводит к

увеличению размера жесткого домена с 7,8 до 9,1 нм при незначительном увеличении контраста электронной плотности.

При сравнении ИК-спектров модифицированных 1ПУ-C “до” и “после” воздействия микромицетов наблюдается рост интенсивности ассоциированных карбониллов (1705 см^{-1} по сравнению с интенсивностью полосы свободных 1730 см^{-1}). В то же время уменьшение интенсивности полосы $\delta(\text{N-H})$ 1540 см^{-1} после воздействия микромицетов (относительно внутреннего стандарта – $\nu_{\text{бензольного кольца}}$) указывает на увеличение количества свободных групп и наблюдается только в исходной матрице 1ПУ.

Так как воздействию микромицетов предшествует воздействие влаги – отсутствие изменений в интенсивности полосы 1705 см^{-1} ИК-спектров 1ПУ при действии воды, а также увеличение интенсивности указанной полосы после действия микромицетов, свидетельствует о влиянии полярных продуктов жизнедеятельности микромицетов, ассоциирующих карбонилы матрицы [15].

Ранее проведенные ИК-спектроскопические исследования [13, 15] серии 3ПУ-3ПУ-C указывают на влияние пространственной структуры ПОПГ и ТДИ, которая обуславливает формирование рыхлой упаковки полимерных цепей, что способствует большей уязвимости этой серии ПУ к воздействию микромицетов по сравнению с модифицированными 1ПУ-2ПУ.

Для редкосетчатых модифицированных ПУ серии 4ПУ $K_{\sigma} = 74\text{--}90$ %; $K_{\epsilon} = 105\text{--}116$ %, тогда как K_{σ} матрицы (3ПУ) – 140 %, что может свидетельствовать о ее структурировании продуктами метаболизма микромицетов.

ПУ матрица, модифицированная ацетилацетонатом меди (2ПУ-C), характеризуется высоким уровнем сохранения прочностных свойств: $K_{\sigma} = 90\text{--}92$ %, $K_{\epsilon} = 93\text{--}97$ %.

Степень биодетериорации ПАУ свидетельствует о высоком уровне сохранения их физико-механических свойств ($K_{\sigma} = 96\text{--}99$ %, $K_{\epsilon} = 87\text{--}89$ %), что объясняется повышенной поверхностной концентрацией металлосодержащих фрагментов. Изменения в интенсивностях характеристических полос ИК-спектров этих ПУ в общих чертах подобны описанным выше для ПУ2–ПУ4, с металлосодержащими модификаторами неорганической и металлоорганической природы.

Структурирование полиуретановых матриц металлосодержащими модификаторами, как и продуктами метаболизма микромицетов, сопровождается ростом температуры максимальной скорости деструкции, о чем свидетельствуют приведенные в табл. 3 результаты, несмотря на некоторые отклонения от такой зависимости. Модифицирование ПУ разветвленной структуры (4ПУ) понижает показатели температуры максимальной скорости деструкции с 415 до 378 °С,

однако после воздействия микромицетов показатели модифицированных 4ПУ находятся в пределах 392–420 °С [13, 15].

Неожиданно высокими по сравнению с 2ПУ являются показатели максимальных температур (T_{\max}) 2ПУ, модифицированных $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Показатели T_{\max} ПАУ находятся в пределах 376–412 °С.

Воздействие модификаторов и метаболитов микромицетов на структурную организацию ПУ, помимо ИК-спектроскопических, подтверждено и результатами рентгеновских исследований.

Воздействие микромицетов (их метаболитов) на модифицированную соединениями цинка матрицу 1ПУ-Б [17] способствует увеличению размера жесткого домена (9,1 нм) при незначительном увеличении контраста электронной плотности.

Замена химической природы удлинителя диизоцианатного прекурсора 1,4-БД на ДГИФК при его общих компонентах (ПФ-1000 и 4,4'-ДФМДИ) и модификация матрицы (2ПУ-С: введение в ее состав 1,84 % ионов металлов цинка и олова) сопровождается увеличением степени микрофазового разделения, на что указывает увеличение периода чередования микрообластей гетерогенности и размер области гетерогенности (4,6 нм), а также контраст электронной плотности (861 отн. ед.).

Воздействие микромицетов (их метаболитов, 2ПУ'-С) приводит, как и в случае с 1ПУ-Б, к исчезновению структурной гетерогенности и увеличению размера жесткого домена в 1,3 раза при уменьшении контраста электронной плотности в 2,8 раза по сравнению с 2ПУ-С, что является свидетельством участия метаболитов в процессах структурирования.

ПАУ имеют микрогетерогенную структуру со статистическим распределением микрообластей в их объеме. Параметры гетерогенности зависят от природы атома металла ацетилацетоната [18]. По пространственному расположению фрагментов макроцепей ПАУ – аморфно-кристаллические полимеры, где кристаллическая фаза реализована их жесткими блоками. Кроме того в структуре ПАУ присутствуют отдельные кристаллиты – микрообласти координационно-связанных с уретановыми фрагментами ацетилацетонатов.

Фунгицидность металлосодержащих ПУ определена общепринятыми методами [19–21] путем их инфицирования наиболее активными к колонизации исследованных полимеров микромицетами. Грибами,

селективно выбранными при скринингах, были *Aspergillus niger* и *Penicillium expansum*.

ПУ: 1ПУ-А, 1ПУ-С, 2ПУ-Б, 2ПУ-С имеют стойкий фунгицидный эффект, так как уровень фунгицидной активности тест-культур, равный на 30-е сутки 0–1 и 0 баллов, не возобновлялся ни на 58-е сутки, ни в течение трех последующих месяцев выдерживания образцов в условиях 80–85 % влажности при комнатной температуре.

Оценка фунгицидных свойств других модифицированных ПУ (матриц 1ПУ–4ПУ) неоднозначна, так как при грибостойкости, равной 2–4 баллам, через 3 мес. после инфицирования их грибостойкость – 0 баллов.

Этот результат неожиданный, ибо известно, что такие виды как *Aspergillus niger*, *Penicillium cyclopium*, *Alternaria alternata* являются экстремофилами, сохраняющими жизнеспособность в жестких условиях существования на протяжении нескольких лет [5]. Эффект может быть объяснен специфичностью субстратов, которые, вероятно, лимитированы по доступности для микромицетов источников питания (С и N).

Таким образом, модифицированные ПУ: 1ПУ–4ПУ являются фунгицидами с биологической активностью постоянного („long-term”) действия.

Полиуретаны 2ПУ-С¹-2ПУ-С³ не активны относительно исследуемых микроорганизмов.

ПАУ-Cu ПАУ-Zn ПАУ-Sn проявляют (0–1 балл) контактную фунгицидную, а ПАУ-Pb – фунгистатическую (2 балла) активность [22].

ПАУ, макромолекулы которых содержат фрагменты дихлорацетилацетоната олова (ПАУ-1), ацетилацетонатов цинка (ПАУ-2) и меди (ПАУ-3) проявляют контактное фунгицидное (0–1 балл) действие, а ПАУ-4 (с ацетилацетонатом свинца) проявляет фунгистатическое (2 балла) действие, оказывая ингибирующее воздействие на процессы прорастания спор, ростовые процессы и спороношение тест-культур микромицетов даже при непрямом контакте со спорами грибов.

Споры на поверхности ПАУ1–ПАУ4 теряют жизнеспособность через 3–10 суток.

Таким образом, исследованные полиуретаны, содержащие ионы металлов в составе хелатных структур, полученные как нековалентным, так и ковалентным модифицированием, обладают стойкостью к биокоррозии и фунгицидностью пролонгированного действия с незначительной степенью детериорации.

Литература

1. Савельев Ю.В., Робота Л.П., Руденко А.В., Коваль Э.З. // Космічна наука і технологія. Додаток . - 2003. - 9, №2. - С. 24-26
2. Savelyev Yu. In book: "Science against microbial pathogens: communicating current research and

technological advances" (Editor: Antonio Mendez-Vilas. Publisher: Formatex Research Center (Zurbaran, Spain). – 1, ISBN (13): 978-84-939843-1-1. - 12/2011. - P. 122-134

3. Коваль Э.З., Сидоренко Л.П. Микодеструкторы

- промышленных материалов.- Киев: Наук. думка, 1989.- 192 с.
4. *Ji-Dong Gu.* // Internat. Biodeterioration & Biodegradation. -2003.- Vol. 52 .- P. 69-91.
 5. *Howard G.T.* // Internat. Biodeterioration & Biodegradation, 2002. - **49**, № 4. - P. 245-52.
 6. *Викторов А.Н., Новикова Н.Д., Дешевая Е.А.* // Орбитальная станция “Мир”.-М.: 2001.-Т.1.-С. 121-151.
 7. *Руденко А.В., Ю.В. Савельев, Коваль Э.З., Ленова Л.И., Волощук Е.М.* // Космічна наука і технологія -2004.-**10**, №5/6. - С. 197-2000.
 8. *Строганов В.Ф., Михальчук В.М., Бобров О.Г., Бигурина П.А.* // Пласт. массы -1985. - № 11. – С. 32-34
 9. *Руденко А.В., Коваль Э.З., Савельев Ю.В., Алехова Т.А., Новожилова Т.Ю., Ленова Л.И., Волощук Е.М.* // Космічна наука і технологія. Додаток . - 2003. - **9**, №2.- С. 21-23.
 10. *Davies D.G.,Parsek M.R., Pearson J.P., Iglewski B.H., Costerson I.W., Greenberg E.P.* // Science. – 1998.- Vol. 280. – P. 295-298.
 11. *Reynolds T.B., Fink G.R.* // Science – 2001.- Vol. 291. – P. 878–881.
 12. *Salmond G.P.C., Bycroft B.W., Stewart G.S.A.B., Williams P.* // Molecular Microbiology – 1995.- Vol. 16. – P. 615-624.
 13. *Робота Л.П., Савельев Ю.В., Кузьмак Н.А., Савельева О.А., Травинская Т.В.* // Полімер. журн. - 2005.- **27**, № 3. – С. 186-194.
 14. International standart ISO 846:1997 (E). Plastics – Evaluation of the action of microorganisms. Second edition 1997-06-15.-22 p.
 15. *Робота Л.П., Савельев Ю.В., Руденко А.В., Коваль Э.З.* // Полімер. журн. -2004.- **26**, № 4.- С. 267-274.
 16. *Савельев Ю.В., Робота Л.П., Руденко А.В., Коваль Э.З.* // Доп. НАН України. – 2005.- № 1.- С. 141-146.
 17. *Робота Л.П., Штомпель В.И., Пархоменко Н.И., Кузьмак Н.А., Савельев Ю.В.* //Полімер. журн. -2008.- **30**, № 3. - С. 239-245.
 18. *Робота Л.П., Штомпель В.И., Савельев Ю.В.* // Полімер. журн. - 2005. - **27**, № 2. - С. 83-87.
 19. *ГОСТ 9.048 – 89* ЕСЗСК. Изделия технические. Методы испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
 20. *ГОСТ 9.049–91* ЕСЗСК. Материалы полимерные и их компоненты Методы испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
 21. *ГОСТ 9.050–75* ЕСЗСК. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
 22. Пат. 12197Ua, МПК⁷ CO8G18/06, B60K 26/00, CO8G18/22 .Спосіб одержання поліуретанів, стійких до дії мікроорганізмів / Савельєв Ю.В, Робота Л.П. – Опубл. 16.01.2006. - Бюл. №1.

Поступила в редакцию 4 октября 2012 г.

Металовмісні поліуретани – мікробіологічно стійкі матеріали

Л.П. Робота

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

Представлені матеріали вивчення стійкості до мікробіологічної корозії поліуретанів, одержаних як нековалентним (неорганічними та металоорганічними фунгіцидними добавками), так і ковалентним модифікуванням, яке супроводжується утворенням поліамідоуретанів з металовмісними фрагментами в основному ланцюзі. Отримані поліуретани, в основному, виявляють стійкість до біокорозії та фунгіцидність пролонгованої дії з незначним ступенем детеріорації.

Ключові слова: поліуретани, модифікування, структура, детеріорація, фунгістатичність.

Metalcontaining polyurethanes – microbiologically-stable materials

L.P. Robota

Institute of macromolecular chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Polyurethanes resistant to microbiological corrosion, obtained both by non-covalent (with inorganic and metal-organic fungicidal additives) and covalent modification, accompanied with formation of polyamidourethanes with metal-containing fragments in the main chain have been developed and studied. Derived polyurethanes display the bio-corrosion resistance and fungicidal properties of prolonged effect with negligible level of deterioration.

Key words: polyurethanes, modification, structure, deterioration, fungistaticity.