

УДК 678.664: 547.458.61

## Получение и свойства (био)разлагаемых иономерных полиуретанов на основе ксантана

*Т.В. Травинская, А.Н. Брыкова, В.И. Бортницкий, Ю.В. Савельев*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина, [travinskaya-tamara@rambler.ru](mailto:travinskaya-tamara@rambler.ru)

*Получены новые потенциально (био)разлагаемые экологически чистые иономерные полиуретаны (ИПУ) на основе олигомерного полиуретана (ОПУ) и ксантана (Кс). Исследовано влияние компонентного состава на коллоидно-химические свойства ИПУ/Кс дисперсий и физико-механические свойства пленок, а также их изменение под воздействием факторов окружающей среды. Доказанное наличие между компонентами как ковалентного, так и водородного связывания обеспечивает протекание деструктивных процессов всей системы в целом. Результаты инфракрасной и пиролизической масс-спектрометрии свидетельствуют, что введение Кс в ОПУ приводит к формированию новой структурной организации, отличной от структуры исходного ИПУ (матрицы), что является результатом химического взаимодействия Кс и ОПУ. Результаты кислотного, щелочного гидролиза и инкубирования в грунт указывают на процессы деградации, происходящие в ИПУ/Кс с большей интенсивностью в сравнении с ИПУ матрицей.*

**Ключевые слова:** иономерные полиуретаны, ксантан, (био)разложение.

Взросший интерес к материалам на основе природных полимеров, в частности, полисахаридов привел к развитию нового направления в химии полимеров – созданию полимеров на основе полисахаридов и известных синтетических полимеров [1, 2]. Ранее нами синтезированы полимеры, разлагающиеся под влиянием факторов окружающей среды на основе иономерных полиуретанов и природных (поли)сахаридов (крахмала, лактозы, глюкозы и т.п.), исследована их структура и влияние природного компонента на свойства и склонность к (био)разложению [3–6]. Доказано, что именно химическая связь между синтетическим и природным компонентами играет решающую роль в придании синтетическому полимеру способности к биоразложению в целом, в отличие от механических смесей, где со временем разлагается только природная составляющая.

Благодаря успехам биотехнологий в создании био-разлагаемых полимерных материалов в современной химии все большее использование находят микробные полисахариды (экзопалисахариды), являющиеся климатично и сезонно независимыми, в частности, ксантан (Кс) - внеклеточный полисахарид бактерии *Xanthomonas Campestris*. Одним из направлений его использования в химии высокомолекулярных соединений является создание способных к разрушению под влиянием факторов окружающей среды полимерных материалов на основе известных синтетических полимеров. Так, на основе блокированных полиизоцианатов и ксантана

получены полиуретановые сетки с различным соотношением гидроксильных и уретановых групп, которые благодаря наличию фрагментов биологического происхождения могут представлять интерес для создания биоразлагаемых материалов [7, 8].

Данная работа посвящена синтезу и комплексному исследованию взаимосвязи “состав – структура – свойства – способность к биоразложению” структурно-модифицированных полимерных материалов на основе иономерного полиуретана и микробного экзопалисахарида ксантана.

### **Экспериментальная часть.**

#### **Объекты исследования.**

Ксантансодержащие иономерные полиуретаны (ИПУ/Кс) в виде водных дисперсий получали реакцией изоцианатного форполимера на основе полиокситетраметилэтиленгликоля (ПОТМГ) ММ1000, и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) с диметилпропионовой кислотой (ДМПК) в качестве носителя ионных центров. Ксантан ( $C_{35}H_{49}O_{29}$ )<sub>n</sub>, ММ 2000000 – 50000000, вводили в прекурсор в виде сухого порошка. Нейтрализацию карбоксильных групп фрагментов ДМПК жестких блоков полученного ИПУ/Кс осуществляли с помощью триэтиламина (ТЭА). Далее проводили одновременное удлинение и диспергирование водой с последующим удалением ацетона [9]. Методом обращения фаз получены пленкообразующие опалесцирующие дисперсии. Полимерные пленки формировали при комнатной температуре на тефлоновых подложках

Таблица 1. Свойства водных дисперсий ИПУ/Кс и пленок на их основе

Содержание Кс, %	Свойства дисперсий		Свойства пленок			
	$r_{\text{ср}}^*$ , нм	pH	Водопоглощение, 24 часа, %	Угол смачивания град.	Прочность на разрыв ( $\sigma$ ), МПа	Относительное удлинение ( $\epsilon$ ), %
0	71	7,84	2,6	68	7,3	1470
0,2	114	8,13	8,4	64	6,8	1307
0,4	120	8,05	9,0	61	5,9	1142
0,6	161	7,83	9,7	58	5,3	1100
1,0	157	7,79	9,8	55	3,8	1055
2,0	166	7,37	11,4	52	3,3	940
5,0	176	7,17	22,9	50	2,3	742

\* $r_{\text{ср}}$  – средний размер частиц.

с последующей сушкой в термощкафу при температуре 65 °С и в вакуумном сушильном шкафу при 55 °С до постоянного веса.

Получены ИПУ/Кс с концентрацией Кс: 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 2,0 и 5,0 % от сухого остатка.

В качестве объекта сравнения был выбран ИПУ - матрица, синтезированный аналогично ИПУ/Кс, удлинителем цепи в котором являлась вода (без добавления Кс).

#### Методы исследования.

*Водородный показатель (pH)* определяли по методике [10] на pH-метре “pH-150M”.

*Размер частиц* определяли методом спектра мутности с помощью фотоэлектрокалориметра ФЕК-56М, согласно методике [11].

*Физико-механические испытания* проводили по стандартной методике [12] на разрывной машине РМ-30-1 (Ивановский завод измерительных приборов, Россия). Для каждого образца проводили пять измерений.

*Определение водопоглощения* согласно [13]. Предварительно взвешенные сухие пленки исходного ИПУ и ИПУ/Кс погружали в воду на 24 ч, после чего излишек воды удаляли с помощью фильтровальной бумаги и образцы взвешивали. Водопоглощение ( $W_{\text{H}_2\text{O}}$ , % вес.) рассчитывали по формуле:  $W_{\text{H}_2\text{O}}(\%) = [(W_w - W_d) / W_d] \cdot 100\%$ , где  $W_w$  и  $W_d$  – вес пленок во влажном и сухом состояниях соответственно.

*Измерение контактного угла смачивания*, формируемого между каплей воды и поверхностью пленки, проводили с помощью цифровой фотокамеры Olympus C-765 и обрабатывали с применением программы Ultra Zoom Adobe Photoshop 7.0. Капли воды наносили на три разных участка поверхности пленки с помощью шприца. Результат представляет собой среднее арифметическое трех измерений с разных участков образца, ошибка измерения составляла  $\pm 3^\circ$ .

*Степень гидролиза полимеров в кислой и щелочной средах* определяли по изменению весовых и физико-механических показателей образцов до и после гидролиза. Образцы известной массы погружали в 0,1N растворы едкого калия и соляной кислоты и выдерживали в термостате при  $T=25^\circ\text{C}$  в течение 30 дней, после

чего высушивали до постоянного веса и проводили контрольное взвешивание и испытание на разрыв.

*ИК-спектры* регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье преобразованием “Tensor-37” Bruker в области волновых чисел 4500–500  $\text{cm}^{-1}$ . Поверхность образцов исследовали методом МНПВО. Отнесение полос осуществляли согласно [14].

*Термодеструкцию ксантансодержащих ИПУ* изучали методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС). Для исследования полимерных образцов методом ПМС использовали установку, состоящую из масс-спектрометра МХ-1321, позволяющего определять компоненты газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1–4000, и ячейки для линейно программируемого пиролиза в области температур 25–400 °С. Образец помещали в ячейку, которую вакуумировали при давлении  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па в течение 30 мин при температуре 25 °С. Такое же давление поддерживали и во время эксперимента. Скорость нагрева составляла  $6 \pm 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Точность определения температуры образца  $\pm 1^\circ$ . Энергия ионизации в камере масс-спектрометра 70 eВ.

#### Результаты исследований и их обсуждение.

В табл. 1 приведены состав, коллоидно-химические и физико-механические свойства синтезированных ИПУ/Кс дисперсий и пленок.

Повышение количества вводимого Кс оказывает существенное влияние на размер частиц за счет стерических размеров макромолекул Кс, что, однако, не приводит к потере устойчивости дисперсий [15]. pH дисперсий систематически снижается с увеличением содержания Кс, как результат присутствия в Кс большого количества кислых пировиноградных циклов.

Степень набухания и сродство с водой компонентов полимерной системы являются одними из показателей скорости разложения полимерных материалов под действием факторов окружающей среды. Исследование гидролитической устойчивости ИПУ/Кс показало, что с увеличением содержания Кс в полимерах водопоглощение увеличивается, достигая максимального значения 22,9 % при содержании Кс 5 %. Вероятно, часть гидрофильных гидроксильных групп Кс, участвующих в образовании межмолекулярных связей с

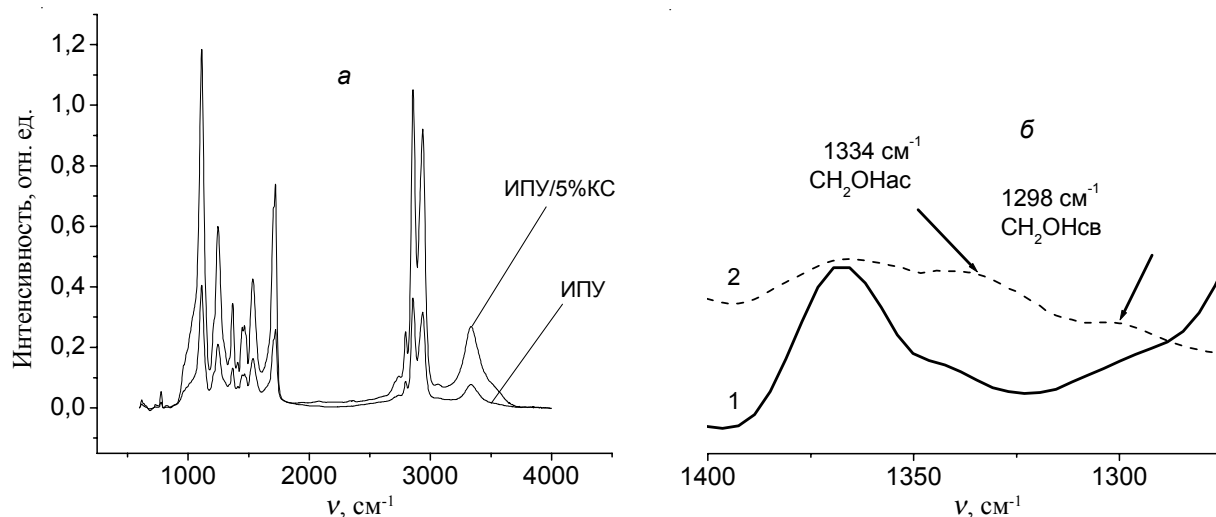


Рис. 1. ИК-спектры: ИПУ и ИПУ/5%Кс – (а); ИПУ/5%Кс (1) и Кс (2) – (б)

полярными группами ИПУ, оказывается незадействованной, в результате чего их концентрация в поверхностных слоях увеличивается, способствуя повышению степени гидрофильности пленок и, закономерно, снижению значений контактного угла смачивания (табл. 1).

Снижение прочностных показателей ИПУ/Кс с увеличением количества вводимого Кс вызвано нарушением системы существующих водородных связей ИПУ, что подтверждается приведенными ниже данными ИК-спектроскопии. При этом, под влиянием объемных макромолекул Кс в результате ограничения способности молекул ИПУ к конформационным изменениям, происходит и снижение эластичности ИПУ/Кс.

Согласно данным ИК-спектроскопии, в спектре ИПУ (рис. 1а) наблюдаются все характеристические полосы полиуретанов: валентные колебания NH-групп  $3325\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп  $2939$  и  $2850\text{ см}^{-1}$  соответственно; валентные колебания  $\text{C=O}$  уретановой группы  $1720\text{ см}^{-1}$ , деформационные – NH и валентные  $\text{CO-N}$   $1540\text{ см}^{-1}$ , асимметричные валентные колебания  $\text{C-O-C}$   $1250\text{ см}^{-1}$  и симметричные  $\text{C-O-C}$   $1105\text{ см}^{-1}$ . Высоочастотное плечо на пике валентных колебаний NH-групп в спектре ИПУ  $3375\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии свободных NH-групп. В

спектре ИПУ/Кс (рис. 1а) это плечо исчезает, а интенсивность связанных водородной связью NH-групп ( $3325\text{ см}^{-1}$ ) увеличивается. Появление в спектре ИПУ/Кс на пике полосы валентных симметричных колебаний  $\text{C-O-C}$   $1105\text{ см}^{-1}$  низкочастотного плеча  $1013\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания  $\text{C-O}$ , и снижение интенсивности этой полосы свидетельствует о водородном связывании кислорода простого эфира с OH-группами Кс. При этом появление широкой слабой полосы  $3540\text{ см}^{-1}$  связано с присутствием свободных OH-групп Кс.

Вместе с тем, в ИК-спектре ИПУ/Кс (рис. 1б, кривая 1) появление полосы колебаний с максимумом при  $1334\text{ см}^{-1}$ , характерной для связи  $\text{C-N}$   $\text{CH}_2\text{OH}$ -группы, интенсивность которой меньше таковой для нативного ксантана и отсутствие полосы  $1298\text{ см}^{-1}$  (рис. 1б, кривая 2) свидетельствуют об участии данных групп в образовании химической связи с NCO-группами иономерного олигоуретана.

Присутствие Кс в цепи ИПУ определяет характер гидролиза полученных материалов – одного из основных факторов разложения в условиях окружающей среды. Гидролитическую деградацию полученных материалов в кислой и щелочной средах проводили в модельных условиях. Степень гидролиза полимеров в

Таблица 2. Физико - механические показатели пленок ИПУ, ИПУ/Кс после гидролиза в кислой и щелочной средах

Содержание Кс, %	0,1н р-р КОН			0,1н р-р HCl		
	Потеря массы, %	Прочность ( $\sigma$ ), МПа	Относительное удлинение ( $\epsilon$ ), %	Потеря массы, %	Прочность ( $\sigma$ ), МПа	Относительное удлинение ( $\epsilon$ ), %
0	0,1	5,7	970	0,22	6,7	860
0,2	0,9	4,8	807	0,69	6,5	707
0,6	1,1	3,7	700	0,93	4,7	600
1,0	1,4	2,8	655	0,95	3,2	555
2,0	1,5	2,2	540	1,09	2,8	480
5,0	1,8	1,3	442	1,68	1,7	402

Таблица 3. Оценка результатов биоразложения ИПУ/Кс в грунте

Показатель (4 месяца)	Содержание Кс, %					
	0	0,2	0,6	1,0	2,0	5,0
Потеря массы, %	1,3	3,3	4,7	6,6	7,3	10,2
Изменение физ.-мех. показателей после проведения опыта ( $\sigma/\epsilon$ ), %	2,8/1,4	8,8/2,6	18,1/3,1	22,6/5,2	27,4/9,0	50,1/18,0

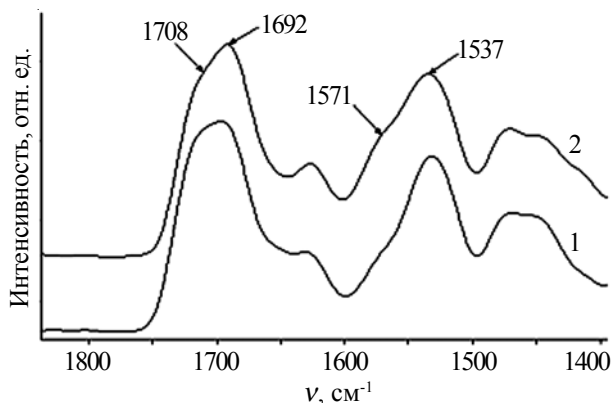


Рис. 2. ИК-спектры ИПУ/5%Кс после (1) и до (2) инкубирования в грунт сроком 4 мес.

кислой и щелочной средах определяли по показателям потери массы и изменению физико-механических показателей образцов до и после гидролиза. Чем выше содержание Кс в образцах, тем больше потеря массы и ниже прочность и эластичность пленок в результате гидролиза (табл. 2), т.е. пленки ИПУ/Кс в большей степени подвержены гидролитической деструкции в сравнении с ИПУ матрицей.

Способность синтезированных ИПУ/Кс к биодegradации изучали по методике, позволяющей моделировать процессы, происходящие в природных условиях [16]. Образцы инкубировали в контейнеры с грунтом средней биологической активности ( $\text{pH} = 6,82$ ; относительная влажность 60%;  $T = 14\text{--}25^\circ\text{C}$ ) на срок от 1

до 4 мес. [17]. Анализ микрофлоры грунта показал присутствие грибов преимущественно родов *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*. Скорость деградации контролировали по потере массы инкубированными образцами через определенные промежутки времени.

С повышением содержания Кс величина потери массы образцами растет независимо от продолжительности эксперимента (табл. 3), при этом за 4 мес. она составляет от 3,3 % (ИПУ/0,2%Кс) до 10,2 % (ИПУ/5,0%Кс), что превышает фактическое содержание Кс в 2-16 раз и указанную характеристику матрицы в 2,5-7,9 раза. Это говорит о возможности регулирования скорости деструкции образцов путем изменения их компонентного состава.

Действие микроорганизмов (МО) грунта влечет за собой и понижение физико-механических показателей, причем значения прочности и эластичности для ИПУ понижаются после 4 мес. выдержки в грунте на 2,8 и 1,4 % соответственно, в то время как эти потери для образца ИПУ/5%Кс составляют 50,1 и 18,0 % соответственно. Полученные данные свидетельствуют о способности полимерных материалов к биоразложению, «спусковым крючком» к которому является наличие в их составе экзополисахарида. Визуальная оценка пленок после проведения испытания в грунте также свидетельствует о достаточно высокой степени поражения образцов микроорганизмами.

Протекание процесса деградации на примере образца ИПУ/5%Кс было подтверждено данными

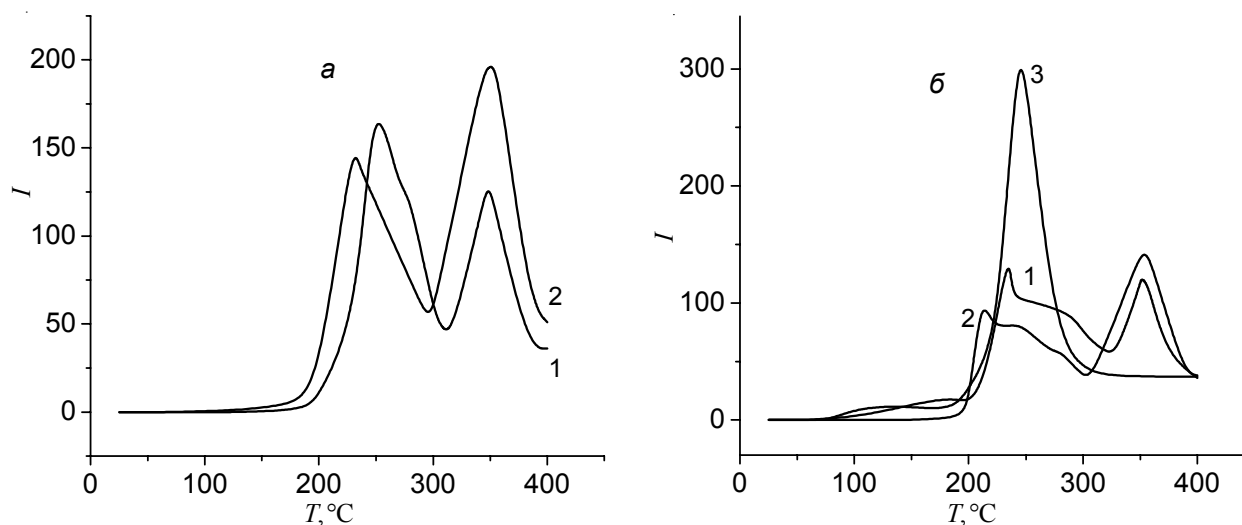


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности ионного тока для ИПУ (а) и ИПУ/5%Кс (б): 1 – исходный образец; 2 – образец после инкубирования в грунт (4 мес); 3 – исходный Кс

Таблица 4. Качественный состав, удельный вес и вероятные структуры ионных фрагментов в зависимости от температуры в масс-спектрах ИПУ

m/z	Ионный фрагмент	Интенсивность (I), усл. ед.					
		Образец до испытания			Образец после испытания		
		250 (44 пика)	270 (40 пиков)	350 (36 пиков)	235 (42 пика)	250 (36 пиков)	350 (49 пиков)
15	CH <sub>3</sub>	725	457	256	437	377	274
17	OH	450	507	843	240	367	2554
18	H <sub>2</sub> O	3118	3352	6762	2738	2682	14223
28	CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	5503	4585	2081+2473	4681	4552	6433
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CHO	2397	1707	1830+3809	354	1241	1775+6679
30	NO, CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	19601	14218	102-	15673	15657	1095
31	CH <sub>3</sub> O, CH <sub>2</sub> OH	645	362	2188	550	163	2510
32	O <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	3833	1779	3270	2000	1469	5224
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH	17043	12904	11735	12108	9848	14334
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	6067	3419	20591	6294	4141	10016
43	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	14383	11987	12333	11164	9144	15089
44	CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHO	10313	4564	4060	20661	8992+1373	9581
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>2</sub> CHCO	8218	5238	7255	6471	4819	11529
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	17275	15320	3353	11997	10777	7519
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO	1943	534	5847	3439	1099	13161
60	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-	-	-	-	-	-
69	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CO	6996	820	747	7600	5045	3557
71	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CHO	5821	2915	20102	4374	3235	18797
73	OHCCCH <sub>2</sub> CHOH	7531	3898	9622	5717	4081	12175
85	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	8673	7865	1959	5542	5139	3631
99	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O	9254	7280	-	6156	4792	-

ИК-спектроскопии (рис. 2). На спектре образца после деструкции наблюдается снижение интенсивности полосы NH мочевиной группы 1627 см<sup>-1</sup> и группы C(O)N 1537 см<sup>-1</sup>, а также исчезновение полосы поглощения связи деформационных NH уретановых фрагментов 1571 см<sup>-1</sup>, перераспределение интенсивностей полос поглощения свободных от водородного связывания и связанных C=O уретанового фрагмента 1708–1692 см<sup>-1</sup>, то есть, в первую очередь, происходит деграция уретановых и мочевиновых групп.

Процессы термодеструкции ИПУ и ИПУ/Кс, сравнительный анализ их структуры и глубину разложения в почве оценивали методом ПМС.

Анализ температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов деструкции ИПУ (рис. 3) показал, что его полное термическое разложение протекает в две стадии с максимальными интенсивностями разложения в области температур 250 и 350 °С, что соответствует температурам разложения жестких и гибких блоков. На первой стадии происходит пиролиз уретановых и мочевиновых связей, а на второй – олигоэфирных фрагментов [18]. Для ИПУ, выдержанного в грунте, температура максимального пика сдвигается в область более низких температур до 220 °С,

что сопровождается снижением интенсивности пика разложения жестких блоков. Максимум пика разложения гибких блоков остается при той же температуре 350 °С, однако интенсивность общего ионного тока выделения летучих продуктов значительно возрастает (табл. 1). Следовательно, после выдержки в грунте пленок ИПУ в большей степени происходит деструкция в олигоэфирной составляющей, поскольку известно [19], что в полиуретане преимущественно олигоэфирные фрагменты находятся в поверхностных слоях.

В исходном композите ИПУ/5%Кс большая интенсивность выделения летучих продуктов наблюдается при разложении жесткого блока и сопровождается выделением воды, а также фрагментов (m/z 18, 28, 31, 43, 55, 71 и 73), являющихся продуктами пиролиза уретановых и мочевиновых групп, в то время как после инкубирования в грунте, как и в случае ИПУ – при разложении гибкого блока. При этом смещения максимума (350 °С) не наблюдается. Для инкубированного образца температура максимальной интенсивности выделения летучих продуктов разложения жесткого блока смещается в сторону более низких температур, с 240 до 210 °С.

Зависимость ионного тока от температуры для

Таблица 5. Вероятные структуры ионных фрагментов и интенсивность их выделения в масс-спектрах термодеструкции Кс и ИПУ/5%Кс

m/z	Ионный фрагмент	Интенсивность (I), усл. ед.							
		Кс		Образец до испытания			Образец после испытания		
		230	250	250	300	350	220	250	350
15	CH <sub>3</sub>	1593	4622	-	-	-	274	102	243
17	OH	14017	25797	1003	642	1399	-	-	1596
18	H <sub>2</sub> O	58537	68702	5615	4307	7874	1678	1553	8573
28	CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , CHNH	27736	49763+675	3722	2661	4619	2382	3106	4103
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CHO	2139	4887+690	1140	870	1164	931	637	4197
30	NO, CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-	386	12660	9051	778	3821	1135	1088
31	CH <sub>3</sub> O, CH <sub>2</sub> OH	1899	4158	520	-	1705	318	-	1620
32	O <sub>2</sub>	372	1160	-	-	-	-	-	-
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	-	-	1337	945	2923	1171	628	3713
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH	-	931	7952	6667	9495	6407	6109	10366
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	717	2686	651	3216	13970	5568	2531	7387
43	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>3</sub> CO	9784	26433	7378	5625	11011	5158	6142	9456
44	CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHO, NH <sub>2</sub> CO	74245	95213	17890	5679	4970	14424	6449	6869
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>2</sub> CHCO	-	-	4995	3197	6827	2770	2429	7691
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-	-	7599	6247	3625	4657	7244	4779
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO	-	1396	1558	539	6337	1372	-	8728
60	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	5280	15117	-	-	-	-	-	-
69	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CO	-	-	5649	2906	419	4265	2974	3105
71	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CHO	-	-	3569	3048	15462	1141	763	10833
73	ОНССН <sub>2</sub> СНОН	-	-	5130	2867	8931	1055	981	7744
85	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-	1074	3754	3035	1769	1890	3342	2306
99	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O	-	-	-	2479	-	3169	3207	-

ксантана имеет один максимум при температуре 250 °С (рис. 3б). Максимальное удельное содержание имеют фрагменты с m/z 18 и 44 (табл. 5), соответствующие воде и углекислому газу.

Следует отметить практически полное отсутствие фрагментов, характерных для деструкции нативного Кс (m/z 15, 17, 31, 32 и 60) среди продуктов деструкции ИПУ/Кс (табл. 5), что свидетельствует о наличии химически связанного Кс. Из температурных зависимостей следует, что деструкция жесткого блока ИПУ происходит с большей интенсивностью в сравнении с ИПУ/Кс, что может быть следствием межмолекулярного водородного связывания между ОН-группами Кс и уретановыми и мочевинными группами ИПУ, поэтому деструкции жесткого блока предшествует разрушение межмолекулярных водородных связей, что и отражается в снижении интенсивности разложения жесткого блока ИПУ/Кс.

Таким образом, получены новые экологически чистые ИПУ на основе химически связанного экзополисахарида – ксантана, что позволило наряду с сохранением функциональных характеристик ИПУ придать

им способность деградировать в условиях окружающей среды по окончании срока использования. Доказанное наличие между компонентами как ковалентного, так и водородного связывания обеспечивает протекание деструктивных процессов всей системы в целом. При этом, с увеличением содержания Кс потеря массы в результате гидролитического расщепления и деструкции в грунте растет и превышает фактическое содержание Кс в 2-16 раз, а указанную характеристику матрицы в 2,5–7,9 раз. Результаты ПМС свидетельствуют, что ведение Кс приводит к формированию новой структурной организации, отличной от структуры ИПУ матрицы, что является результатом химической связи между экзополисахаридом и диизоцианатом, а также указывают на глубокие химические преобразования, происходящие в ИПУ/Кс вследствие инкубирования в грунт. Эксплуатационные свойства и способность к деградации исследованных полимеров определяется содержанием природного компонента.

*Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания*

новых веществ и материалов химического производства на 2012 – 2016 г.»

## Литература

1. *Travinskaya T.V., Savelyev Yu.V.* // *Europ. Polymer J.* - 2006. - V 42. - P. 388-394.
2. *Роговина С.З., Грачев А.В., Алексанян К.В., Прут Э.В.* // *Химия растительного сырья.* - 2010. - №4. - С. 45-50.
3. *Travinskaya T., Savelyev Yu., Mishchuk E.* // *Polymer degradation & stability.* - 2014. - V 101. - P. 102-108.
4. *Травинская Т.В., Мишук Е.А., Робота Л.П., Савельев Ю.В.* // *Полімер. журн.* – 2010. – **32**, № 4. – С. 362–366.
5. *Штомпель В.І., Мішук О.А., Травінська Т.В., Савельєв Ю.В.* // *Вісн. Київськ. нац. ун-ту технологій та дизайну.* - 2010. - № 4. - С. 148-1540.
6. Пат. 51301 Україна МПК<sup>8</sup> С 08 J 3/02, С 08 G 18/10, С 08 L 3/00. Спосіб отримання полімерної композиції / Савельєв Ю. В., Мішук О. А., Марковська Л. А., Травінська Т. В. – Опубл. 12.07.10. - Бюл. № 13.
7. *Нізельський Ю.М., Козак Н.В., Губіна А.В., Несторенко Г.М., Гвоздяк З.И., Воцелко С.К.* // *Мапстеріум. Хімічні науки.* Вип. 24. - 2006. - С. 58-64.
8. *Козак Н.В., Губіна А.В., Дмитрієва Т.В., Бортницький В.І., Комлякова О.Н.* // *Полімер. журн.* – 2012. – **34**, № 3. – С. 256-260.
9. Пат. 93372 Україна, МПК<sup>51</sup> С08J 3/02, С08G 18/10, С08L 5/00 Спосіб отримання полімерної біодеструктурної композиції/ Савельєв Ю.В., Травінська Т.В., Марковська Л.А., Брикова О.М. – Опубл. 25.09.2014. - Бюл. № 18.
10. ISO 976: 1996 Каучук и пластмассы. Дисперсии полимеров и каучуковые латексы. Определение рН.
11. *Щеголев С.А., Кленин В.И.* // *Высокомолекуляр. соединения.* Сер. Б. – 1971. – **13**, № 12. – С. 2809–2815.
12. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
13. ГОСТ 4650-80 Пластмассы. Метод определения водопоглощения.
14. *Ватулев В.Н., Лантуй С.В., Керча Ю.Ю.* *Инфракрасные спектры и структура полиуретанов.* – Киев: Наук. думка, 1987. – 188с.
15. *Levchenko N.I., Sukhorukova S.A., Travinskaya T.V.*, Special conference issue of full papers “Partnership in Polymers. The Cambridge Polymer Conference”. - 1996. - P. 195-200.
16. *Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П.* // *Биотехнология.* – 2005. – № 4. – С. 47–54.
17. *Бабьева И.П., Зенова Г.М.* *Биология почв.* – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – С. 320.
18. *Заикин В.А.* *Масс-спектрокопия синтетических полимеров.* – М.: Изд-во Всерос. масс-спектрометрич. общ-ва, 2009. – 332 с.
19. *Бойко В.В., Кобрин Л.В., Рябов С.В., Гайдук Р.Л.* // *Полімер. журн.* – 2004. – **26**, № 4. - С. 235-238.

Поступила в редакцию 15 июля 2014 г.

## Отримання та властивості (біо) деградуючих іономерних поліуретанів на основі ксантану

Т.В. Травінська, О.М. Брыкова, В.И. Бортницкий, Ю.В. Савельєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна, [travinskaya-tamara@rambler.ru](mailto:travinskaya-tamara@rambler.ru)

*Отримані нові екологічно чисті іономерні поліуретани (ІПУ), які потенційно (біо) розкладаються, на основі олігомерного поліуретану (ОПУ) і ксантану (Кс). Досліджено вплив компонентного складу на колоїдно-хімічні властивості ІПУ / Кс та фізико-механічні властивості плівок, а також їх зміна під впливом чинників навколишнього середовища. Доведена наявність між компонентами як ковалентного, так і водневого зв'язування забезпечує перебіг деструктивних процесів всієї системи в цілому. Результати інфрачервоної та піролітичної мас спектрометрії свідчать, що введення Кс в ОПУ призводить до формування нової структурної організації, відмінної від структури вихідного ІПУ (матриці), що є результатом хімічної взаємодії Кс і ОПУ. Результати кислотного, лужного гідролізу та інкубування в ґрунт вказують на процеси деградації, що відбуваються в ІПУ / Кс з більшою інтенсивністю в порівнянні з ІПУ матрицею.*

**Ключові слова:** іономерні поліуретани, ксантан, (біо)розклад.

## Preparation and properties of (bio) degradable ionomeric polyurethanes based on xanthan

T.V. Travinskaya, A.N. Brykova, V.I. Bortnitsky, Yu. V. Savelyev

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine, [travinskaya-tamara@rambler.ru](mailto:travinskaya-tamara@rambler.ru)

*New potentially (bio)degradable environmentally friendly ionomeric polyurethanes (IPU) on the basis of oligomeric polyurethane (OPU) and xanthan (Xn) have been obtained. The influence of component composition on colloid-chemical and physic-mechanical properties of IPU / Xn and based films, as well as their changes under the influence of environmental factors has been studied. Доказанное наличие между компонентами как ковалентного, так и водородного связывания обеспечивает протекание деструктивных процессов всей системы в целом. Proven availability between components both covalent and hydrogen bonding provides proceeding of destructive processes of the whole system. The infrared and pyrolytic mass spectrometry results have confirmed that introduction of Xn into OPU results in formation of new structural organization different from that of the original IPU (matrix), which is the result of chemical interaction between Xn and OPU. The data of acid, alkaline hydrolysis and ground incubation indicate that degradation processes in the IPU / Xn occur with greater intensity in comparison with the IPU matrix.*

**Keywords:** ionomeric polyurethanes, xanthan, biodegradation.