

Т. В. Травинская, А. Н. Брыкова, И. К. Курдиш,
А. В. Чевычалова, Ю. В. Савельев

Деградируемые иономерные полиуретаны на основе экзополисахарида ксантана

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)

*Получены новые потенциально (био)разлагаемые экологически чистые полимерные материалы на основе иономерного полиуретана (ИПУ) алифатического ряда и ксантана (Кс). Исследовано влияние компонентного состава на коллоидно-химические свойства дисперсий ИПУ/Кс и пленок. Методом ИК спектроскопии подтверждено образование как физических, так и химических связей между полярными группами ИПУ и Кс. Дзета-потенциал синтезированных полимеров снижается с увеличением содержания Кс. Исследование адгезии микроорганизмов вида *Bacillus subtilis* к поверхности пленочных материалов показало повышенную предрасположенность синтезированных полимеров к атаке микроорганизмов по сравнению с полиуретановой матрицей.*

Создание материалов на основе возобновляемого сырья, разрушающихся в условиях окружающей среды по окончании срока их использования, одно из основных направлений “зеленой химии”. Полисахариды растительного происхождения находят широкое применение при создании новых деградабельных полифункциональных полимерных материалов [1–3]. Появились первые результаты использования растительных масел для получения полимерных пен [4]. В последнее время интерес исследователей все больше привлекают экзополисахариды как продукт биотехнологии, которые обладают климатической и сезонной независимостью получения, а также простотой и экономичностью.

Цель данного исследования — получение новых, способных к деградации под влиянием различных факторов окружающей среды, полимерных материалов многофункционального назначения на основе экологически безопасного иономерного полиуретана (ИПУ) и микробного экзополисахарида ксантана (Кс); детальное изучение их свойств, поведения в условиях модельных сред и способности к деградации.

В качестве объектов исследования синтезировали ксантансодержащие анионоактивные иономерные полиуретаны (ИПУ/Кс) в виде водных дисперсий реакцией изоцианатного прекурсора на основе олигоокситетраметилгликоля (ММ 1030) и гексаметилендиизоцианата, взятых в мольном соотношении 1 : 2 соответственно (течение реакции — 2 ч при 80 °С) с диметилпропионовой кислотой (ДМПК) с последующим удлинением форполимера Кс различной концентрации (0,2%; 0,4%; 0,6%; 1,0%; 2,0%; 5,0% от сухого остатка). Ксантан был введен в виде сухого порошка (“Sigma”, *Xantomonas campestris* pv *campestris* (ММ 2000000–5000000)). Нейтрализацию карбоксильных групп фрагментов ДМПК полученных ИПУ/Кс осуществляли с помощью триэтиламина, затем ИПУ/Кс диспергировали в воде с последующим удалением ацетона. Методом обращения фаз были получены пленкообразующие опалесцирующие дисперсии. Полимерные пленки формировали при комнатной температуре на тефлоновой подложке с последующей сушкой в термошкафу при 65 °С и в вакуумном сушильном шкафу при 55 °С до постоянного веса. Объектом сравнения служила дисперсия ИПУ (матрица), полученная аналогичным способом без добавления Кс.

© Т. В. Травинская, А. Н. Брыкова, И. К. Курдиш, А. В. Чевычалова, Ю. В. Савельев, 2014

Важно отметить, что при механическом смешении ИПУ и Кс пленкообразующую дисперсию получить не удалось: смесь расслаивается в течение 24 ч.

Состав, коллоидно-химические, физико-механические свойства синтезированных ИПУ/Кс дисперсий и пленок представлены в табл. 1.

Повышение количества Кс в композиции вызывает незначительный рост размера частиц и рН дисперсий, однако средний размер частиц (r_{cp}) ИПУ/Кс находится в пределах устойчивости дисперсий [5]. Водопоглощение пленок увеличивается с повышением содержания Кс, 5%, достигая максимального значения при 5%. Известно [5], что диффузия воды определяется микроструктурой материала и сродством полимерных компонентов к воде. Часть гидрофильных гидроксильных групп ксантана участвует в образовании межмолекулярных связей с ИПУ, однако с увеличением его количества большая часть этих групп оказывается незадействованной, в результате чего Кс выделяется в отдельную фазу, способствуя повышению гидрофильности пленок, что сопровождается снижением значений контактного угла смачивания (см. табл. 1).

Значения прочности и эластичности пленок ИПУ/Кс в целом ниже в сравнении с ИПУ матрицей, причем с увеличением количества Кс эти значения постепенно уменьшаются. Снижение прочности в результате введения Кс происходит за счет нарушения системы существующих водородных связей ИПУ, что оказывает влияние и на конформационную подвижность ИПУ. В данном случае отмечается снижение эластичности вследствие ограничения способности молекул полиуретана (ПУ) к конформационным изменениям под влиянием внешних сил, и количество вводимого Кс оказывается достаточным для подавления конформационной подвижности ИПУ. Большинство групп уретанового олигомера, способных к образованию водородных связей с гидроксильными группами Кс, оказываются связанными, и часть Кс выделяется в отдельную фазу, приводя к снижению прочностных свойств системы за счет невысоких прочностных свойств самого Кс.

Согласно данным ИК спектроскопии в спектре ИПУ (*a* на рис. 1) наблюдаются все характеристические полосы частот ПУ: валентные колебания NH-групп 3325 см^{-1} , валентные колебания групп CH_2 и CH_3 2939 и 2850 см^{-1} соответственно; валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ уретановой группы 1720 см^{-1} ; деформационные колебания групп NH и валентные $\text{CO}-\text{N}$ 1540 см^{-1} ; асимметричные валентные колебания COC 1250 см^{-1} и симметричные COC — 1105 см^{-1} . Высоочастотное плечо на пике валентных колебаний NH-групп в спектре ИПУ (3375 см^{-1}) свидетельствует о присутствии свободных NH-групп. В спектре ИПУ/Кс (см. *a* на рис. 1) это плечо исчезает, а интенсивность связанных водородной связью NH-групп

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

Содержание Кс, %	Свойства дисперсий		Свойства пленок			
	r_{cp} , нм	рН	Водопоглощение (24 ч), %	Угол смачивания, град	Прочность на разрыв, МПа	Относительное удлинение, %
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	7,79	9,7	58	5,3	1100
1,0	157	7,83	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

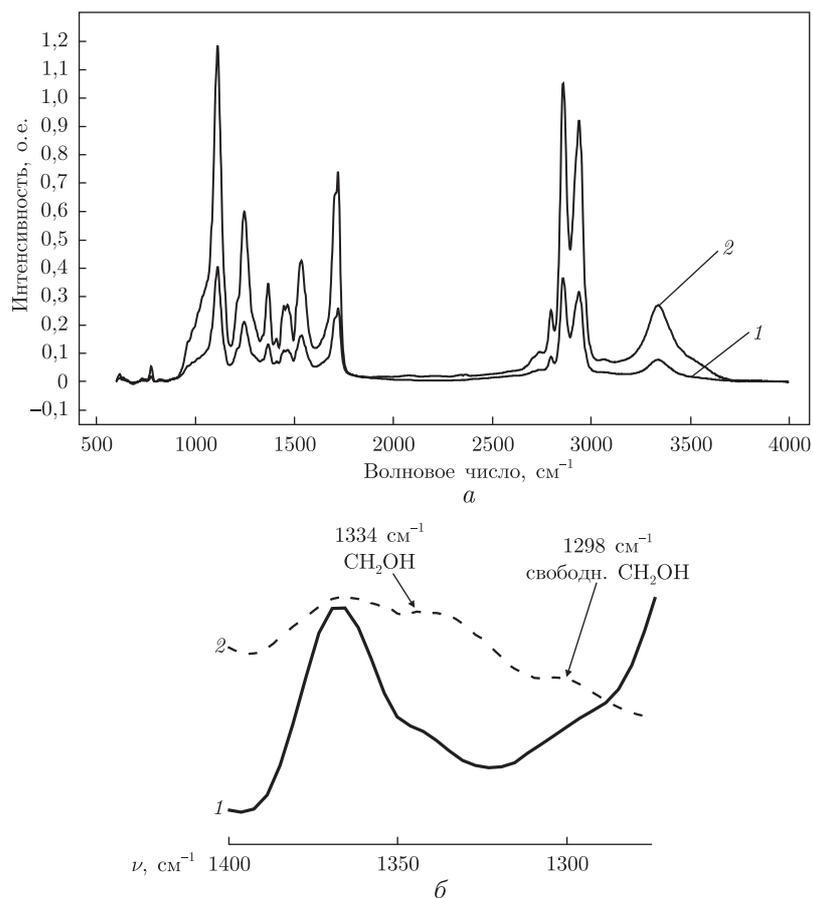


Рис. 1. ИК-спектры: *а* — ИПУ (1) и ИПУ/5% Кс (2); *б* — ИПУ/5% Кс (1) и Кс (2)

(3325 см^{-1}) увеличивается, появляется широкая слабая полоса частоты 3540 см^{-1} , связанная с присутствием не участвующих в образовании водородной связи ОН-групп Кс. В спектре ИПУ/Кс на пике полосы валентных симметричных колебаний С–О–С при 1105 см^{-1} низкочастотного плеча (1013 см^{-1}) появляются валентные колебания С–О и происходит снижение интенсивности этой полосы, что свидетельствует о водородном связывании кислорода простого эфира с ОН-группами Кс.

Вместе с тем на ИК-спектрах ИПУ/Кс и Кс (см. *б* на рис. 1) наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения связи С–Н CH_2O -группы Кс 1334 см^{-1} , что свидетельствует об их участии в образовании химической связи с NCO-группами олигоуретана (ОУ), а исчезновение полосы 1298 см^{-1} — об их участии в водородном связывании с полярными группами олигоуретановой составляющей.

Влияние Кс на деградацию ИПУ изучали по методике, позволяющей моделировать процессы, происходящие в природных условиях [6]. Образцы экспонировали в контейнеры с грунтом средней биологической активности [7] (рН 6,82; относительная влажность 60%; температура 14–25 °С) на срок от 1 до 4 мес.

Определение микрофлоры грунта показало присутствие грибов преимущественно родов *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*. Скорость деградации контролировали по потере массы инкубированными образцами через определенные промежутки времени (табл. 2).

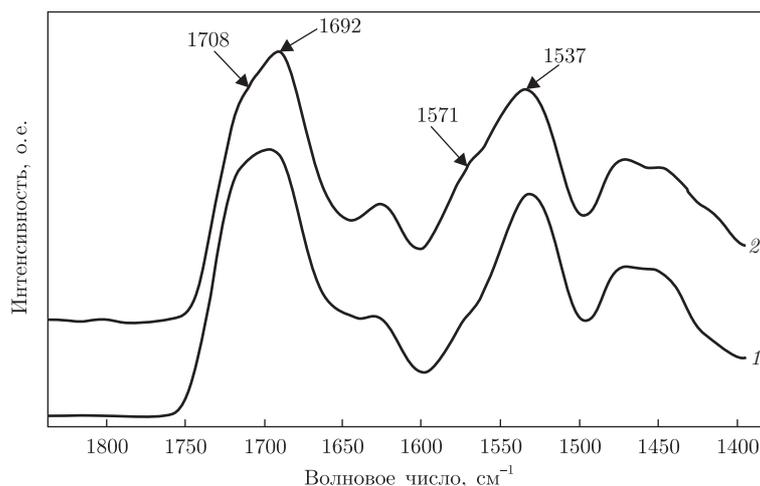


Рис. 2. ИК-спектры ИПУ/5% Кс после (1) и до (2) инкубирования в грунт в течение 4 мес.

С увеличением содержания Кс в композициях потеря массы возрастает независимо от продолжительности эксперимента, при этом за 4 мес. она составляет 3,3–10,2%, что превышает фактическое содержание Кс в 2–16 раз и потерю массы матрицы в 2,5–7,9 раз. Полученные данные свидетельствуют о содействии экзополисахарида процессам деструкции ИПУ. Снижение уровня рН грунта в кислую сторону на протяжении всего периода инкубирования свидетельствует о присутствии в нем органических кислот, выделяемых в процессе жизнедеятельности микроорганизмов (МО), использующих инкубированные образцы в качестве источника питания. Действие 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. Визуальная оценка пленок после проведения испытания в грунте показывает достаточно высокую степень поражения образцов клетками МО.

Протекание процесса деградации на примере образца ИПУ/5%Кс было подтверждено данными ИК спектроскопии (рис. 2). На спектре образца после деструкции наблюдается снижение интенсивности полосы NH мочевиной группы при 1627 см^{-1} и группы C(O)N при 1537 см^{-1} , а также исчезновение полосы поглощения связи деформационных NH уретановых фрагментов при 1571 см^{-1} , перераспределение интенсивностей полос поглощения

Таблица 2. Свойства пленок ИПУ/Кс после инкубирования в грунте

Содержание Кс, %	Потеря массы, %			рН грунта после исследования			Потеря физ.-мех. показателей после проведения опыта — σ/ϵ' , %		
	1 мес.	2 мес.	4 мес.	1 мес.	2 мес.	4 мес.	1 мес.	2 мес.	4 мес.
0,0	0,3	1,0	1,3	7,28	7,15	7,11	0,1/0,6	1,3/1,3	2,8/1,4
0,2	1,25	1,1	3,3	7,59	7,51	7,38	2,9/0,8	7,3/1,4	8,8/2,6
0,6	1,97	2,2	4,7	7,56	7,48	7,33	8,6/2,7	12,4/1,7	18,1/3,1
1,0	2,45	2,6	6,6	7,43	7,39	7,22	14,2/3,6	20,7/2,6	22,6/5,2
2,0	2,70	2,8	7,3	7,34	7,27	7,20	20,2/5,0	23,3/7,7	27,4/9,0
5,0	6,20	6,3	10,2	7,33	6,88	6,53	28,3/6,1	37,2/8,0	50,1/18,0

свободных от водородного связывания и связанных С=О уретанового фрагмента при 1708–1692 см⁻¹, т. е. в первую очередь происходит деградация уретановых и мочевиновых групп, а также водородных связей, образованных ими.

Деградация полимеров в окружающей среде происходит в результате гидролитического расщепления, в том числе под действием продуктов метаболизма микроорганизмов, органических кислот (например, лимонной кислоты), продуцента плесневых грибов рода *Aspergillus* [8]. Испытания по воздействию на полученные материалы кислой и щелочной сред были проведены в модельных условиях. Степень гидролиза полимеров в кислой и щелочной средах определяли по показателям потери массы и физико-механическим показателям образцов до и после гидролиза (табл. 3). Предварительно взвешенные образцы выдерживали 30 сут в 0,1 н растворах едкого калия и соляной кислоты в термостате при 25 °С, после чего высушивали до постоянной массы и проводили контрольное взвешивание и испытание на разрыв. После гидролиза четко прослеживается влияние содержания Кс в образцах: чем оно выше, тем больше потеря массы пленок, а прочность и эластичность ниже, т. е. пленки ИПУ/Кс в большей степени подвержены гидролитической деструкции в сравнении с матрицей.

Первым этапом деструкции любого материала в окружающей среде является адгезия микроорганизмов к поверхности материала. Нами исследовалась адгезия микроорганизмов вида *Bacillus Subtilis* (BS), которые наряду со многими плесневыми грибами широко распространены в природе и характеризуются высокой гидролитической активностью, в том числе по отношению к полимерным веществам разной природы, и потому могут служить моделью клеток-деструкторов [9]. Полученные дисперсии наносили на предметное стекло и высушивали при 60 °С до постоянной массы, а затем помещали в питательную жидкую среду Менкиной [10]. В качестве контрольного образца использовали предметное стекло без пленочного покрытия. По окончании двух часов образцы вынимали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Численность адсорбированных микроорганизмов определяли методом прямого счета в 50 полях зрения на микроскопе “Biolar”. Данные опыта приведены в табл. 4.

Исследование адгезии BS к поверхности пленочных материалов показало повышенную склонность композиций к атаке микроорганизмов по сравнению с матрицей. Однако неожиданным представляется тот факт, что с увеличением содержания Кс количество адгезированных МО снижается, в отличие от проведенных нами ранее исследований ИПУ подобной структуры на основе крахмала, где отмечался симбатный эффект увеличения количества адгезированных МО с увеличением содержания крахмала в ИПУ [9]. Это может быть следствием наличия в Кс большого количества гидроксильных, карбоксильных групп и остатков

Таблица 3. Физико-механические показатели пленок ИПУ, ИПУ/Кс после гидролиза

Содержание Кс, %	0,1н р-р КОН			0,1н р-р HCl		
	Потеря массы, %	Прочность на разрыв, МПа	Относительное удлинение, %	Потеря массы, %	Прочность на разрыв, МПа	Относительное удлинение, %
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

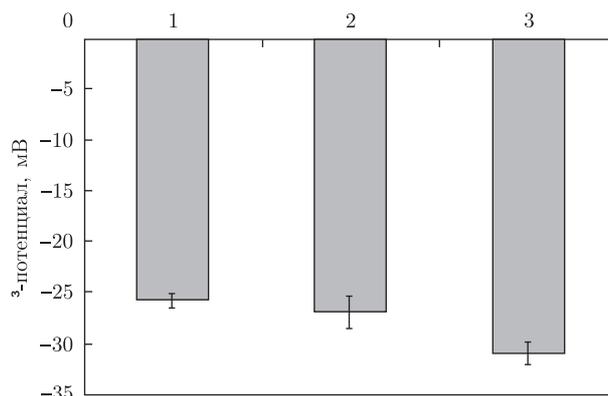


Рис. 3. Электрокинетический ζ -потенциал ИПУ (образец 1); ИПУ/5% Кс (образец 2); ИПУ/0,2% Кс (3)

глюкуроновой кислоты, а также кислых пировиноградных групп, придающих молекулам Кс анионный характер, что с увеличением содержания Кс приводит к электростатическому взаимодействию клеток *BS* с поверхностью образцов ИПУ/Кс.

С целью выяснения взаимосвязи: количество адгезированных на поверхности пленок МО — содержание Кс нами были проведены исследования электрофизических свойств поверхности ИПУ/Кс. Результаты измерения электрокинетического потенциала поверхности (ζ) ИПУ и ИПУ/Кс пленок приведены на рис. 3.

ζ -Потенциал рассчитывали по формуле Смолуховского [11]:

$$\xi = \frac{\eta V}{\varepsilon \varepsilon_0 E}, \quad (1)$$

где V — скорость движения частицы в электрическом поле напряженностью E ; η — вязкость дисперсионной среды, Па · с; $\varepsilon \varepsilon_0$ — абсолютная диэлектрическая проницаемость, Ф/м; ζ — электрокинетический потенциал, мВ.

Для исключения влияния поляризации электродов в ячейке для микроэлектрофореза напряженность поля E рассчитывали по данным о величине тока и удельной электропроводности $k = C_{\text{яч}} LS/R$ для конкретного образца в ячейке. При этом формула (1) принимает вид $\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} k \frac{x}{It}$ (здесь $C_{\text{яч}}$ — константа ячейки; x — базовое расстояние для определения скорости движения частицы, мкм; S — сечение ячейки, см²; L — расстояние между электродами; R — сопротивление, кОм; I — сила тока в ячейке, мА; t — время движения частицы, с.

Таблица 4. Адгезия *Bacillus Subtilis* к поверхности пленок

Содержание Кс, %	Адгезия микроорганизмов*, клетка/мм ²
0,0	$(0,15 \pm 0,01) \cdot 10^8$
0,2	$(1,72 \pm 0,06) \cdot 10^8$
0,4	$(1,58 \pm 0,09) \cdot 10^8$
0,6	$(1,37 \pm 0,08) \cdot 10^8$
1,0	$(1,30 \pm 0,30) \cdot 10^8$
2,0	$(1,28 \pm 0,10) \cdot 10^8$
5,0	$(1,20 \pm 0,09) \cdot 10^8$

* Контроль $(0,13 \pm 0,1) \cdot 10^8$.

С введением Кс в системе происходят конкурентные процессы полиуретанообразования за счет химического взаимодействия Кс с ОУ и перераспределение внутри- и межмолекулярных водородных связей, поскольку макромолекулы ИПУ и Кс имеют анионный характер, что было показано исследованиями ИК спектроскопии (см. б на рис. 1). Можно предположить, что при малом содержании Кс (0,2%) заряды химически связанных макромолекул Кс и ИПУ суммируются, что и приводит к увеличению скорости электрофореза и соответственно ζ -потенциала (см. образец 3 на рис. 3). При таком содержании Кс наблюдается максимальная адгезия BS к поверхности образца (см. табл. 4). Увеличение содержания Кс до 5% приводит к изменению конформации и взаимной нейтрализации заряженных групп ИПУ и Кс и, как следствие, к уменьшению суммарного поверхностного заряда. Учитывая отрицательный заряд микроорганизмов BS, более высокая их адгезия к ИПУ/0,2% Кс может быть вызвана более сильным влиянием адсорбции водорастворимых экзометаболитов бактерий, уменьшающих поверхностный заряд пленки. Для исследованных систем в данном временном интервале характер взаимосвязи адгезия МО — ζ -потенциал поверхности ИПУ/Кс определяется специфическими факторами адгезии подобно лектин-углеводному взаимодействию.

Таким образом, получены новые экологически чистые ПУ с различным содержанием природного компонента КС. Показано, что именно химическое взаимодействие природного экзополисахаридов и полимерной матрицы определяет способность этих материалов к деградации. Адгезия микроорганизмов BS к поверхности Кс-содержащих пленок выше относительно ИПУ матрицы и контрольного образца, к тому же Кс-содержащие образцы в большей степени подвержены щелочному и кислотному гидролизам. Подтвержденное ИК спектроскопией образование межмолекулярных химических и физических связей между ИПУ и Кс способствует формированию микрогетерогенной структуры синтезированных материалов, что находит отражение в изменении их физико-механических и электро-кинетических характеристик.

Итак, по результатам проведенных исследований показана возможность создания деградируемых материалов на основе химически связанных иономерного полиуретана и экзополисахаридов ксантана, скорость деградации и свойства которых можно регулировать изменением компонентного состава.

1. Фомин В. А., Гузев В. В. Биологически разрушаемые полимеры // Пласт. массы. – 2001. – № 2. – С. 42–46.
2. Howard G. Biodegradation of polyurethane: a review // Int. Biodeterioration & Biodegradation. – 2002. – No 49. – P. 245–252.
3. Савельев Ю. В., Янович И. В., Ахранивч Е. Р. и др. Пенополиуретаны на основе природных полисахаридов // Доп. НАН України. – 2012. – № 9. – С. 124–130.
4. Пат. Україна МПК C08G 18/08, C08 G 71/00. Пінополіуретановий матеріал на основі природних сполук / Ю. В. Савельєв, Л. А. Марковська. – № u 87490; Заявл. 13.08.2013; Опуб. 10.02.2014; Бюл. № 3.
5. Быкадоров Н. У., Кейбал Н. А. Устойчивость и разрушение дисперсных систем: метод, указания. – Волгоград: Изд-во Волж. политехн. ин-та фил. ВолгГТУ, 2007. – С. 19.
6. Ермолович О. А., Макаревич А. В., Гончарова Е. П. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов // Биотехнология. – 2005. – № 4. – С. 47–54.
7. Бабьева И. П., Зенова Г. М. Биология почв. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 320 с.
8. Звягинцев Д. Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. – Москва: Наука, 1973. – 175 с.
9. Савельев Ю. В., Травінська Т. В., Міщук О. А. та ін. Створення нових (біо)деградабельних матеріалів на основі іономерного поліуретану і крохмалю: властивості та адгезія мікроорганізмів // Доп. НАН України. – 2010. – № 2. – С. 149–153.

10. Звягинцев Д. Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Под ред. Д. Г. Звягинцева. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 224 с.
11. Михеева Е. В., Пикула Н. П. Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза. – Томск.: Изд-во Том. политехн. ин-та, 2000. – 19 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Институт микробиологии и вирусологии им. Д. К. Заболотного НАН Украины, Киев

Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренка НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 27.12.2013

**Т. В. Травінська, О. М. Брикова, І. К. Курдиш, А. В. Чевичалова,
Ю. В. Савельєв**

Іономірні поліуретани, що деградують, на основі екзополісахариду ксантану

*Отримано нові екологічно чисті полімерні матеріали, які потенційно (біо)розкладаються, на основі іономірного поліуретану (ІПУ) аліфатичного ряду та ксантану (Кс). Досліджено вплив компонентного складу на колоїдно-хімічні властивості дисперсій ІПУ/Кс і плівок. Методом ІЧ спектроскопії підтверджено утворення як фізичних, так і хімічних зв'язків між полярними групами ІПУ та Кс. Дзета-потенціал синтезованих полімерів знижується зі збільшенням вмісту Кс. Дослідження адгезії мікроорганізмів виду *Bacillus subtilis* до поверхні плівкових матеріалів показало підвищену схильність синтезованих полімерів до атаки мікроорганізмів у порівнянні з поліуретановою матрицею.*

**T. V. Travinskaya, A. N. Brykova, I. K. Kurdich, A. V. Chevychalova,
Yu. V. Savelyev**

Degradable ionic polyurethanes based on exopolysaccharide xanthan

*Novel potentially degradable organic polymer materials based on ionic polyurethane (IPU) of aliphatic nature and xanthan (Xa) have been developed. The effect of the component composition on colloid-chemical properties of IPU/Xa dispersions has been studied. The formation of both physical and chemical bonds between polar groups of IPU and Xa has been proved by IR spectroscopy. Zeta potential of synthesized polymers becomes lower with increase of the Xa content. The increased susceptibility of the synthesized polymers to microorganisms' attack as compared with a polyurethane matrix has been shown by the adhesion tests of *Bacillus subtilis* to the surface of polymer film materials.*