

# Створення та застосування деградуєчих за умов навколишнього середовища поліуретанів на основі вуглеводів

Ю.В. Савельєв, І.В. Янович, О.Р. Ахранович, Л.А. Марковська, В.Я. Веселов

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

*Узагальнені сучасні літературні дані зі створення та використання поліуретанів і пінополіуретанів, які синтезовані на основі різноманітних вуглеводів і піддаються деградації за умов навколишнього середовища.*

**Ключові слова:** вуглеводи, поліуретани, пінополіуретани, деградація.

## Вступ

З розвитком хімічної промисловості в біосферу постійно потрапляють тисячі чужорідних довікільно речовин – ксенобіотиків, які значною мірою забруднюють навколишнє середовище. На сьогодні навантаження на процеси самоочищення біосфери є надлишковим, внаслідок чого паралельно з деструкцією забруднень іде їх постійне накопичення. Отже, деградація ксенобіотиків – одна з важливих проблем захисту біосфери. Відмінною рисою деградабельних полімерів є збереження необхідних експлуатаційних параметрів протягом всього терміну їх використання в поєднанні з прискореною деградацією (гідролітичною, окиснювальною, фото-, термо-, механо- та біодеструкцією) під дією різних природних факторів. Саме мікроорганізми є головними біологічними системами, здатними руйнувати широкий спектр хімічно стійких сполук, тим самим, повертаючи головні поживні елементи у глобальні цикли та попереджуючи накопичення «мертвих» залишків у біосфері. Найбільш активно руйнують полімерні матеріали (ПМ) плісняві гриби, а також бактерії [1].

Здатність полімерів розкладатися та засвоюватися мікроорганізмами залежить від хімічної структури, молекулярної маси, розгалуженості макроланцюга (наявність і природа бокових груп) і надмолекулярної структури полімеру. Високу здатність до деградації мають природні і синтетичні полімери, які легко піддаються гідролізу. Наявність бокових відгалужень у полімерному ланцюзі часто сприяє деградації [2].

Метою останніх розробок у галузі створення деградуєчих полімерів є встановлення загальних закономірностей у виборі компонентів для синтезу полімерів, що поєднують високий рівень експлуатаційних характеристик зі здатністю до розкладання, та

вміння регулювати процеси їх руйнування для забезпечення швидкої і безпечної деградації полімерного матеріалу після закінчення строку експлуатації.

Принципову схему процесу деградації полімерів у довікільно подано на рис. 1.

Деградація полімерних матеріалів відбувається у два етапи:

1 етап. *Фрагментація*. Полімерні макромолекули під дією різних факторів навколишнього середовища, в тому числі продуктів метаболізму мікроорганізмів, розпадаються на дрібні фрагменти з наступним використанням їх мікроорганізмами як поживного середовища. Цей процес приводить до видимого руйнування полімерів і утворення продуктів з ММ до 1000 Dalton (наприклад, ланцюг із 6 молекул глюкози).

2 етап. *Мінералізація*. Продукти фрагментації споживаються мікроорганізмами і в кінцевому результаті генерується вуглекислий газ і вода за аеробних або

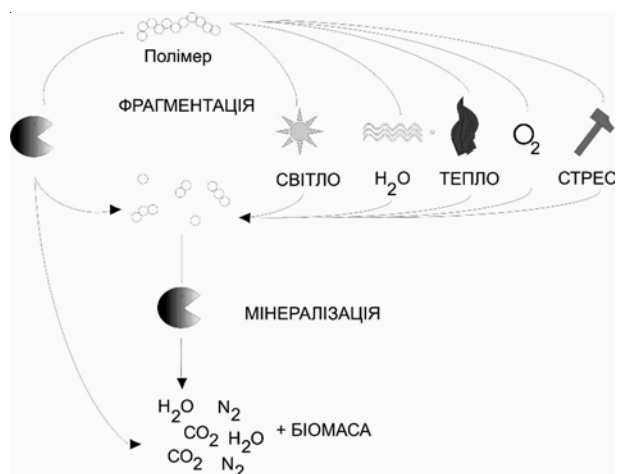


Рис. 1. Схема деградації полімерних матеріалів [3]

вуглекислий газ і метан – за анаеробних умов, а також невелика кількість біосумісних продуктів деградації – біомаси.

Навіть при захороненні в ґрунт більшість синтетичних полімерів можуть розкладатися десятиліттями. Традиційні методи утилізації відходів ПМ базуються на їх переробці з метою подальшого використання як вихідної сировини у виробництві інших ПМ, або як наповнювачів у різноманітних композиційних матеріалах (процес рециклінгу). Можливе також спалювання ПМ як метод утилізації.

Однак через труднощі збирання та очищення використаних ПМ обсяги рециклінгу навіть у розвинених країнах світу не перевищують 30–50 % від загального обсягу полімерних відходів. Спалювання поліуретанів (ПУ) і пінополіуретанів (ППУ) призводить до забруднення повітря навколишнього середовища, а також виникає загроза отруєння токсичними продуктами згоряння (HCN, CO, NO та ін.) [4].

Введення у синтетичний полімер природного компонента уможливорює поєднання необхідних механічних властивостей і, гіпотетично, здатності до деградації [5]. Використання вуглеводів для виготовлення на їх основі полімерних матеріалів актуально, оскільки вони відновлювані в природі, відносно недорогі, часто є відходами виробництва інших продуктів і здатні швидко розкладатися.

Високі вимоги екологічної безпеки викликають необхідність використовувати нові методи утилізації полімерних відходів шляхом їх розкладання під дією різних біотичних і абіотичних природних факторів. Наслідком впливу абіотичних факторів є кислотний і лужний гідроліз, окиснення, фотодеградація; біотичних – гідроліз за участю продуктів метаболізму мікроорганізмів і ферментативний гідроліз та окиснення [6].

Вбудовування “слабких ланцюгів” в архітектуру макромолекули стало усталеним методом її руйнування. Таким “слабким ланцюгом” можуть бути природні вуглеводи, введення яких у структуру макромолекули значно прискорює деградацію поліуретанів [7].

Нові ПУ-матеріали на основі вуглеводів можна отримати кількома шляхами: модифікацією природних полісахаридів методами полімераналогічних перетворень; використанням їх у сумішах із синтетичними полімерами; введенням ланок із природних сахаридів у структуру макромолекули полімеру [8].

Основна частина теоретичних і експериментальних робіт спрямована на створення фізичних сумішей природних полімерів із синтетичними. Однак під час деградації таких композицій, головним чином руйнується лише природний компонент, синтетичний же не зазнає відчутних змін. Тому це не дає змоги до кінця вирішити проблему утилізації відпрацьованого матеріалу. Модифікація природних полісахаридів

методами полімераналогічних перетворень не завжди дає можливість отримати матеріали з необхідними експлуатаційними характеристиками.

Введення ланок з природних вуглеводів у структуру макромолекули полімеру сприяє фрагментації та подальшому її розкладанню, що є одним з найефективніших методів боротьби із забрудненням навколишнього середовища полімерними відходами.

На сьогодні найбільш актуальним вирішенням проблеми ліквідації “полімерного сміття” є створення і використання широкої гами полімерів, які зберігають експлуатаційні характеристики тільки протягом періоду використання, а потім піддаються фізико-хімічним перетворенням під впливом факторів навколишнього середовища і легко включаються в процеси метаболізму природних біосистем [9]. При цьому використовувані методи синтезу нових матеріалів, ґрунтуючись на принципах “зеленої хімії” [10], мають бути максимально спрямовані на створення полімерів, нетоксичних як щодо людини, так і взагалі до довкілля при тривалій їх експлуатації й по її закінченні, а функціональні показники створених матеріалів не повинні погіршуватися через зниження їх токсичної активності.

## 2. Поняття про деградабельні полімери.

Деградація (*degradation*) – незворотні процеси, які призводять до суттєвих змін у хімічній структурі полімерів, що полягають у руйнуванні ковалентних зв'язків головного ланцюга, фрагментації і можуть бути викликані різними чинниками, які впливають на швидкість біодеградації [11], включаючи:

- зовнішні умови: наявність кисню, температури, вологості, рН, тиску, світла, слідів металів і солей, поживних речовин та кометаболітів;

- природу полімерної матриці, її молекулярну масу, розгалуженість, гідрофільність і площу поверхні;

- активність мікроорганізмів: природу, місце розташування відносно субстрату й відповідність ферментів субстрату, наявність інгібіторів або індукторів ферментів.

Дослідження стійкості або сприйнятливості полімерних матеріалів до атаки мікроорганізмами в різних середовищах дуже важливо.

Деградабельні полімери та пластики (*degradable polymers and plastics*) – полімери, що здатні деградувати за цих умов до певного ступеня за певний період часу, згідно зі стандартизованими тестами.

Полімери, деградабельні за умов довкілля (*environmentally degradable polymers*), – природні і синтетичні полімерні матеріали, що піддаються хімічним змінам під дією факторів навколишнього середовища.

Деградація абіотична (*abiotic degradation*) – деградація матеріалу, викликана різноманітними чинниками, крім біологічних (без участі живих організмів і

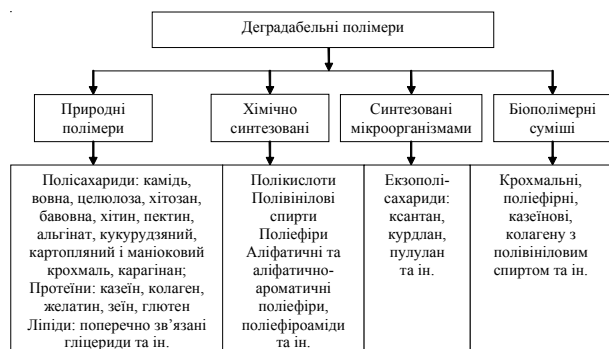


Рис. 2. Класифікація деградабельних полімерів та їх номенклатура

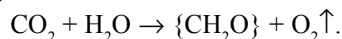
ферментів) – теплом, механічними навантаженнями, гідролізом, окисненням та ін.

Біодеградація, деградація біологічна або деградація біотична (*biodegradation, biological or biotic degradation*) – процес деградації, викликаний біологічними чинниками, перш за все ферментами та метаболітами, продукованими різними мікроорганізмами (грибами, бактеріями та водоростями).

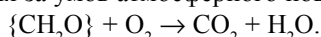
Процесу біодеградації передуює процес біодетеріорації – зміна хімічних або фізичних властивостей полімеру під дією мікроорганізмів [12].

Автори [13] пропонують таку класифікацію деградабельних полімерів (рис. 2).

Рівновага в біосфері підтримується завдяки фотосинтезу рослин, який акумулює енергію сонця ( $h\nu$ ), зв'язуючи вуглець з атмосферного вуглекислого газу в формі високоенергетичної біомаси, яку зображають як  $\{CH_2O\}$ :



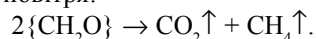
Біодеградація аеробна (*aerobic biodegradation*) – біодеградація за умов атмосферного повітря:



Аеробну деградацію за участю мікроорганізмів зображено на рис. 3.

Цілковита (остаточна) біодеградація (*ultimate biodegradation*) – повний розклад матеріалу під дією мікроорганізмів за аеробних умов до  $CO_2$ ,  $H_2O$  і біомаси.

Анаеробна біодеградація (*anaerobic biodegradation*) відбувається під дією мікроорганізмів без доступу повітря:



У результаті цього процесу утворюється метан, тому процес ще називають біометанізацією. Отже, за анаеробних умов має місце повний розклад матеріалу під дією мікроорганізмів до  $CO_2$ ,  $CH_4$  і біомаси.

Автори [15] наводять загальну схему деградації ПМ за різних умов (рис. 4).

Ферментативна деградація полімерів (тобто каталітичний процес під дією сполук біологічного походження) шляхом гідролізу включає два етапи: спочатку відбувається прикріплення (адгезія) ферменту на

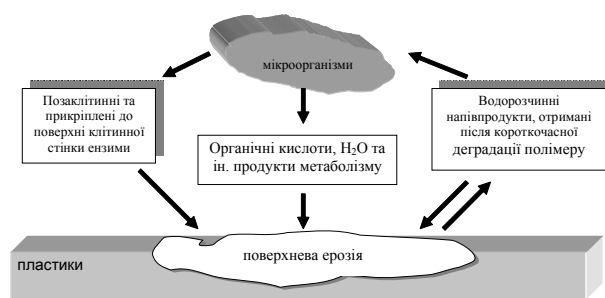


Рис. 3. Загальний механізм деградації пластиків за аеробних умов [14]

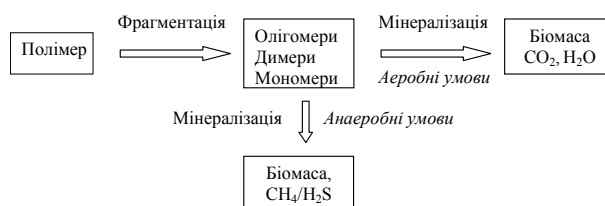


Рис. 4. Схема деградації ПМ в аеробних та анаеробних умовах

поверхні субстрату, а потім фермент каталізує гідролітичне розщеплення. Під час деградації екзоферменти мікроорганізмів руйнують довгі макромолекули з утворенням менших за розміром молекул (олігомерів, димерів і мономерів).

Цей процес називається фрагментацією або деполімеризацією. Продукти деполімеризації можуть проникати через зовнішню напівпроникну мембрану клітини мікроорганізму і піддаватись мінералізації [15].

Мінералізація (*mineralisation*) – перетворення біодеградабельного матеріалу в  $CO_2$ ,  $H_2O$ , неорганічні речовини і біомасу [16].

### 3. Деградація поліуретанів.

Відмінності в деградації різних ПУ [17] пояснюють різноманітністю структурних особливостей, таких як кристалічність, наявність поперечних зв'язків і функціональних груп, чутливих до дії деградабельних ферментативних систем. Регулярність будови ПУ дає змогу ланцюгу легко упаковуватись і формувати кристалічні області. Це обмежує вразливість полімерного ланцюга до біодеградації, аморфні ж ділянки деградують інтенсивніше. ПУ з довгими повторюваними одиницями і групами, здатними гідролізувати, також не утворюють кристалічні області і тому в більшій мірі піддаються біодеградації [18]. Існує припущення, що мікробна атака починається через дію гідролаз, зокрема уреаз, протеаз і естераз [19]. Поширена думка, що ПУ на основі поліестерів більш сприйнятливий до атаки грибів у порівнянні з поліетерними ПУ [20].

Багато видів синтетичних полімерів з різними типами хімічних зв'язків – ефірними, амідними,

уретановими та сечовинними деградують під впливом великої кількості різних мікроорганізмів. Оскільки клітини мікроорганізмів не можуть поглинути цілу молекулу полімеру, то основна стратегія засвоєння мікроорганізмами макромолекулярних речовин пов'язана з виділенням екзоферментів у навколишнє середовище. Після розщеплення полімерного субстрату низькомолекулярні продукти використовуються мікроорганізмами як поживні речовини. Авторами [21] з грибів *Chaetomium globosum* і *Aspergillus terreus* виділено ферменти з естеразною і уретангідролазною дією. При додаванні рідкого поліестеру до живильного середовища ці мікроорганізми руйнують ПУ. В роботі [22] досліджено здатність чотирьох видів грибів (*Curvularia senegalensis*, *Fusarium solani*, *Aureobasidium pullulans* і *Cladosporium sp.*) руйнувати колоїдний поліестерний ПУ (ПЕУ) (Impranil DLN™). Показано, що *Curvularia senegalensis* має більшу активність щодо деградації ПЕУ, оскільки з нього було виділено позаклітинну поліуретаназу з естеразною активністю.

Авторами [23] досліджено природну контамінацію на поверхні різних матеріалів, у тому числі і на ПУ-покриві аліфатичної природи за різних температур і відносної вологості. Колонії мікроорганізмів сформувалися на поверхні всіх матеріалів у широкому діапазоні температур і відносної вологості. З колоній було ідентифіковано такі мікроорганізми: *Pseudomonas aeruginosa*, *Ochrobactrum anthropi*, *Alcaligenes denitrificans*, *Xanthomonas maltophilia* та *Vibrio harveyi*.

У роботі [1] вивчали розвиток декількох видів бактерій на поліуретанових фарбах, які використовують у військовій авіації. Дослідники виділили *Acinetobacter calcoaceticus*, *Pseudomonas sp.*, *Pseudomonas cepacia*, та *Arthrobacter globiformis*. Поліуретанові фарби були інфіковані двома видами бактерій *A. calcoaceticus*, *Pseudomonas aeruginosa* та *Pseudomonas putida*. Всі види бактерій, що вивчалися, здатні деградувати поліуретанові фарби.

Авторами [24, 25] було досліджено деградацію ПЕУ (Impranil DLN) під впливом бактерій роду *Bacillus*. Показано, що процес деградації починався з прикріплення клітин бактерій на поверхні полімеру з подальшим утворенням їх скупчень і руйнуванням субстрату.

Проведення великомасштабних досліджень здатності 16 штамів бактерій руйнувати ПЕУ виявили, що 7 із них руйнують ПУ лише за наявності екстракту дріжджів у живильному середовищі. Штами *Corynebacterium sp.* і *Pseudomonas aeruginosa* руйнують ПЕУ у живильному середовищі без екстракту дріжджів. Усі досліджені штами бактерій при використанні для живлення тільки індивідуального ПЕУ виявилися не життєздатними. Показано, що після бактеріального впливу фізико-механічні властивості всіх

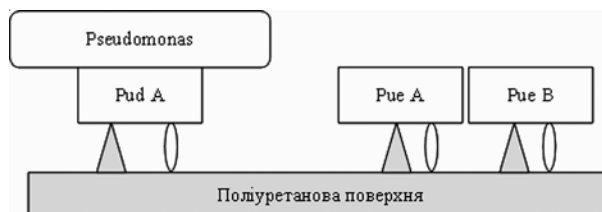


Рис. 5. Модель функцій поліуретаназ у деградації поліуретанів. Pud A – зв'язаний з клітинною стінкою фермент; Pue A і Pue B – позаклітинні (екстрацелюлярні) ферменти; каталітичний ( $\Delta$ ) і субстратзв'язуючий домени ПУ-ази (O)

досліджуваних зразків погіршувались [26].

Авторами [27] досліджено зміни фізичних і механічних властивостей ПУ зразків після впливу на них культури *Corynebacterium sp.* Показано, що зразки ПУ мали істотні зміни фізико-механічних властивостей в бік погіршення вже після триденної інкубації. В першу чергу, за даними ІЧ-спектроскопічного аналізу, атаці піддаються естерні сегменти полімеру. При додаванні у живильне середовище глюкози відмічалось інгібування продукування естерази. Однак, додавання ПУ не посилювало активність ферменту.

Виділений з ґрунту штам ТВ-35 *Comamonas acidovorans* виявив деградуючий вплив на ПЕУ. При використанні жорстких ПЕУ з різними поліестерними сегментами, як єдиного джерела вуглецевого живлення, зразки повністю деградували після 7 днів інкубації. У випадку використання ПЕУ як джерела вуглецю і азоту, деградація становила 48%. Аналіз продуктів деструкції показав, що основні метаболіти були утворені поліестерними сегментами полімеру [28], а деградація ПЕУ викликана естеразами [29]. Подальші дослідження штаму ТВ-35 показали наявність у нього двох типів естераз: розчинної та зв'язаної з мембраною, здатною викликати деградацію естерних фрагментів ПЕУ [30].

Молекули ферменту можуть легко взаємодіяти з розчинним у воді субстратом. Якщо субстрат нерозчинний (як, наприклад, макромолекула ПУ), то каталіз утруднюється. Щоб побороти цю перешкоду фермент повинен мати певну будову для можливості закріплення на субстраті. Мікроорганізми можуть здійснювати свою атаку на ПМ зв'язаними з клітинною стінкою та позаклітинними ферментами (рис. 5).

Дослідження показали, що фермент поліуретаназу Pud A має у своєму складі каталітичний домен і домен гідрофобного прикріплення до поверхні та діє на ПУ двоступінчасто: спочатку відбувається гідрофобна адсорбція на поверхні ПУ, а в подальшому гідроліз естерних зв'язків [30].

У роботі [31] проведені дослідження деградації ПУ лінійної та зшитої будови у ґрунтах різного зонального ряду. Доведено, що ПУ лінійної будови і після компостування протягом 20 міс. у різних ґрунтах де-

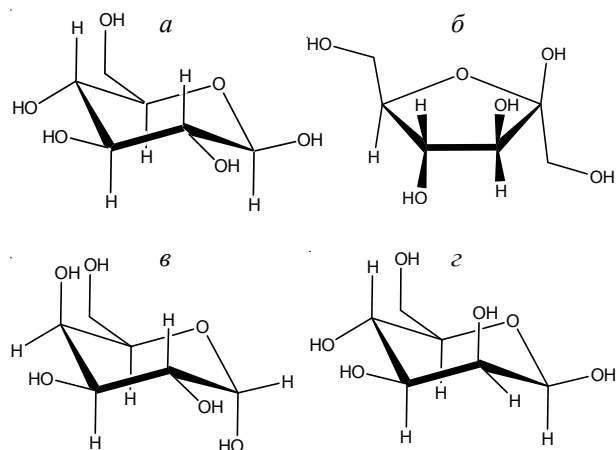


Рис. 6. Структурні формули *D*-глюкози (а), *D*-фруктози (б), *D*-галактози (в) і *D*-манози (г)

структує частково. Зразки ПУ зшитої будови після компостування протягом 20 міс. обростали мікроорганізмами-деструкторами. Результати ІЧ-спектроскопії показали, що зразок ПУ зшитої будови зазнає поверхневої деструкції, яка не приводить до зміни хімічної структури в об'ємі полімеру. Деструкція зразка ПУ лінійної будови відбувається як у поверхневому шарі, так і в об'ємі та супроводжується розпадом гідролітично нестійких зв'язків у полімері.

Авторами [32] проведено системний аналіз ґрунтових мікроорганізмів, деструкторів пластиків і продуктів, що утворюються при їх взаємодії на межі контакту полімер–мікроміцет за рахунок деструкції. Під дією *Trichoderma viride*, *Penicillium cyclopium*, *Penicillium chrisogenum*, *Trichoderma harzianum*, *clonostahus solani* на поверхні ПУ утворюється 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-4-ол, ерициламід, 2-ундецен-4-ол, 2-гідроксифеніловий естер бензойної кислоти. Доведено, що деструкція під впливом вказаних мікроорганізмів відбувається за рахунок розриву основного ланцюга по функціональних групах (N–C зв'язків).

#### 4. Вуглеводи в макромолекулах поліуретанів як промотори деградації.

Перспективним методом надання макромолекулам здатності до руйнування стало вбудовування “слабких ланцюгів” в архітектуру макромолекули [33]. Таким “слабким ланцюгом”, як встановлено, є природні вуглеводи, введення яких у структуру макромолекули значно прискорює біодеградацію ПУ.

**Вуглеводи** – це органічні сполуки загальної формули  $C_m(H_2O)_n$  тобто такі, що складаються тільки з Карбону, Гідрогену та Оксигену, причому співвідношення  $C_m : (H_2O)_n$  завжди дорівнює 2:1. Вуглеводи також можна розглядати як гідрати Карбону, звідси назва карбогідрати (*carbohydrates*). Цей термін найчастіше використовується в англійській літературі.

Вуглеводи поділяють на три великі групи: моно-, оліго- та полісахариди. Вуглеводи – велика родина природних сполук, які виконують численні функції в

природі, такі як збереження та транспорт енергії (крохмаль і глікоген), структурні компоненти (целюлоза в рослинах і хітин у членистоногих, грибів і деяких бактерій) та як складові коензимів і генетичних молекул (ДНК і РНК).

До класу **моносахаридів** належать *D*-глюкоза, *D*-фруктоза, *D*-галактоза, *D*-маноза та інші вуглеводи (рис. 6).

Авторами [34] проведено оцінку деградації ПУ на основі глюкози з використанням ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням. Було відмічено, що зразки на основі 1,4-бутандіолу з мінімальною кількістю глюкози значно відрізнялися від інших зразків. В ІЧ-спектрах зразків ПУ після деградації в ґрунті протягом 4 міс. не спостерігали значних змін. Значні зміни, пов'язані з деградацією, в ІЧ-спектрах почали спостерігати лише через 12 міс. інкубації.

Різними авторами отримано іономерні ПУ (ШУ), що містять у складі основного ланцюга молекули глюкози [35–39], фруктози, сахарози [38, 39] і лактози [36, 37]. Показано, що введення в полімер 15 % лактози збільшує міцність у момент розриву на 53 %, а відносно подовження на 32 % порівняно зі зразками, які не містять вуглеводу. Для глюкозовмісних зразків вказані показники становлять 30 і 15 % відповідно. Втрата маси зразками плівок з вуглеводами після 6 міс. інкубування у ґрунті в 8–9 разів перевищує цей показник для зразків, які не мають у своєму складі вуглеводу [36]. Введення у такі плівки крохмального клейстеру на стадії подовження ланцюга підвищує

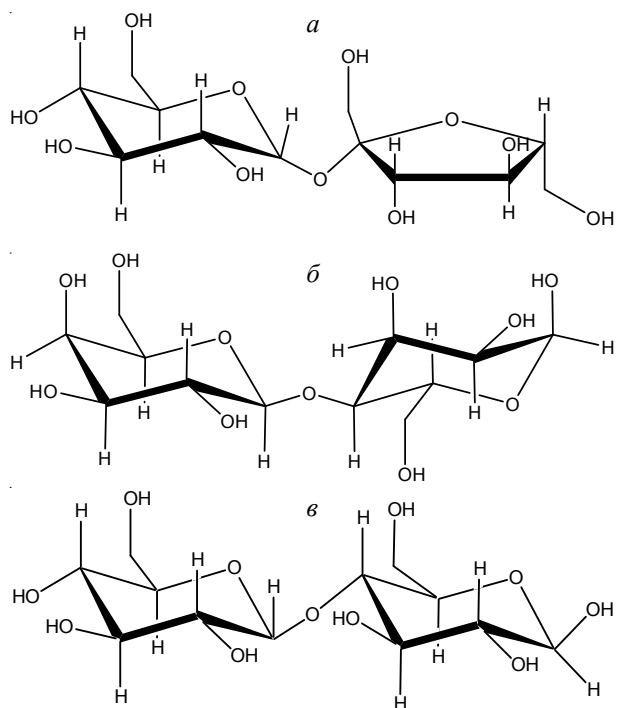


Рис. 7. Структурні формули сахарози (а), лактози (б) і мальтози (в)

Таблиця. Втрата маси зразками ППУ з різним вмістом прекурсорів після 30-добового витримування в лужному та кислому середовищах

Вміст ДС в ППУ	Втрата маси зразками ППУ, %			
	Деструкція під впливом природної контамінації та вологості камери		Деструкція під впливом природної контамінації та живильного середовища	
	0,1 н розчин НСІ	0,1 н розчин КОН	0,1 н розчин НСІ	0,1 н розчин КОН
Без ДС	5,08	3,4	5,15	3,59
21 % лактози	7,96	12,59	17,2	22,96
28 % лактози	29,93	28,71	35,65	28,65
21 % мальтози	8,12	12,48	17,92	23,21
28 % мальтози	30,14	29,21	35,78	29,31
21 % сахарози	8,56	13,24	18,11	22,29
28 % сахарози	30,48	29,97	36,35	29,43

водопоглинання та адгезію мікроорганізмів, що прискорює деструкцію в ґрунті [37].

Для отримання деградуєчих ПУ лінійної будови використовують функціональні похідні моносахаридів, наприклад, метил 2,6-ді-О-півалоїл- $\alpha$ -D-глюкопіранозид і метил 4,6-О-бензиліден- $\alpha$ -D-глюкопіранозид, що мають у своєму складі по дві вільні ОН-групи [40].

Дуже важливими та поширеними є *дисахариди* – димери, які складаються з двох молекул моносахаридів. До дисахаридів належать сахароза, лактоза, мальтоза (рис. 7) та ін.

Отримано ПУ, що містять сахарозу з вільними або заблокованими гідроксильними групами в головному ланцюзі [41].  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопічні дослідження показали, що реакція конденсації діізоціанату з сахарозою відбувається не тільки в положенні 6 і 6', тому неможливо уникнути розгалуження макроланцюга.

В Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України тривалий час створюють деградабельні ПУ та ППУ матеріали на основі вуглеводів природного походження та досліджують їхні властивості. Було синтезовано полімерні системи ПУ-вуглевод (лактоза, сахароза і глюкоза). Синтез проводили у дві стадії, на першій з яких взаємодією діізоціанатів та олігоетерів (олігоестерів) отримували форполімер з кінцевими реакційноздатними НСО-групами, який на другій стадії подовжували вказаними вуглеводами. З метою вивчення впливу навколишнього середовища на зразки створених композиційних матеріалів було проведено ряд випробувань у різних модельних середовищах – лужному середовищі, фізіологічному розчині, розчині трипсину та при підшкірній імплантації полімерних зразків експериментальним тваринам. Встановлено, що швидкість деградації залежить від природи вуглеводу. ПУ, що містять глюкозу чи сахарозу, деградують швидше, ніж полімери на основі лактози. При цьому ПУ на основі олігоестеру не завжди деградують швидше, ніж полімери на основі олігоетеру, що, вірогідно, пов'язано з більшою гідрофобністю макромолекул і стеричними утрудненнями

при орієнтації ферменту відносно субстрату [4].

На основі дисахаридів отримано ППУ, що виявляють підвищену здатність до деградації під впливом факторів зовнішнього середовища. ППУ виготовлені на основі олігоестерів та олігоетерів з ММ 500–5000 і прекурсорів – продукту взаємодії 2,4-(2,6-)толуїлендіізоціанату (ТДІ) та дисахаридів (лактоза, мальтоза і сахароза) (ДС). Для оцінки здатності ППУ до деградації під дією різних факторів навколишнього середовища було проведено встановлення природної контамінації і відношення деструкторів до вологості повітря та вологості субстрату звичайними методами експериментальної мікології, а також досліджена дія деструкторів (пліснявих грибів). Для цього зразки ППУ у вигляді дисків витримували у вологій камері (відносної вологості 87 %,  $T = 27^\circ\text{C}$ ) та розміщували на живильному середовищі Сабуро. Дію деструкторів оцінювали за наявністю росту грибів на зразках. Дослідження показали, що вплив деструкторів посилюється при витримці зразків у вологій камері, та ще більше посилена дія деструкторів спостерігається на середовищі Сабуро. Всі зразки спочатку заростали *Penicillium cyclopium*, а потім *Aspergillus niger*.

Для визначення деградації синтезованих ППУ під дією різних деструктивних факторів навколишнього середовища вихідні зразки після витримування у вологій камері та на середовищі Сабуро занурювали в 0,1 н розчини КОН та НСІ і витримували за температури 36,6–37,0 °C протягом 30 діб. Втрата маси зразками з ДС значно перевищує втрату маси зразками без ДС (таблиця).

Високі фізико-механічні властивості отриманого ППУ-матеріалу в поєднанні з підвищеною здатністю до деградації під впливом умов навколишнього середовища відкривають широкі перспективи для застосування його в хімічній, медичній, автомобільній, авіаційній, швейній і взуттєвій галузях народного господарства [42, 43].

На основі моносахариду (глюкози) та дисахаридів (лактоза і сахароза) було виготовлено жорсткі та напівжорсткі ППУ, що можуть бути використані як ізоляційний матеріал для стін і покрівлі [44].

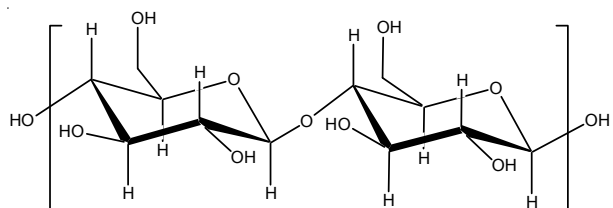


Рис. 8. Структурна формула целюлози

Авторами [45] запатентовано деградуючі піни, що містять у своєму складі 5–24 % полігідроксибутирату або полігідроксибутирату-валеріату, 24–44 % природних вуглеводів (ксилози, арабінози, глюкози, сахарози, мальтози, сиропу декстрази, мальтодекстринів, декстринів, а також кукурудзяного, рисового, картопляного та маніонікового крохмалю), широкий набір діізоціанатів ароматичної структури, а також 1,5 % каталізатора, які можуть бути використані як пакувальний матеріал для електротехніки, у сільському господарстві та для одноразової упаковки продуктів харчування. Період деградації таких матеріалів при закопуванні у ґрунт становить 120 днів. Оскільки автори не наводять даних про характер деструкції, ми можемо зробити припущення, що йдеться про часткову фрагментацію.

Заявлено створення частково деградуючих ПУ та ППУ на основі меляси [46, 47] та її суміші з касторовою олією, моно- і дисахаридами [48, 49]. Меляса – це побічний продукт виробництва цукру, який містить, головним чином, суміш природних вуглеводів (58–60 % сахарози) і воду (до 38 %). При синтезі використовують від 80 до 100 мас.ч. природних вуглеводів як відновлюваної сировини, від 10 до 35 мас.ч ізоціанатного компонента, спінюючого агента (галоїдвуглеводнів, пентанів нормальної та циклічної будови, їх суміші) від 10 до 20 мас.ч. або  $\text{CO}_2$  за рахунок взаємодії ізоціанатів з водою. Деградацію таких ППУ вивчали з застосуванням бактерій *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 13388 і *Serratia Marcescens* ATCC 13880. Використання останньої культури найбільш бажано, оскільки *Pseudomonas aeruginosa* не перетравлює сахарозу, тобто вона не є джерелом живлення для неї [48].

**Полісахариди** – полімерні вуглеводи, молекули яких побудовані з моносахаридних залишків, з'єднаних глікозидними зв'язками.

**Целюлоза** (рис. 8) належить до структурних полісахаридів і є головним “арматурним” матеріалом у клітинних стінках рослин, водоростей і грибів.

Вміст целюлози в волокнах плодів бавовнику 95–98 %, у луб'яних волокнах (льон, джут і рамі) 60–85 %, у тканинах деревини 40–55 %. Для покращення експлуатаційних характеристик бавовняних тканин запропоновано модифікувати їх поверхню поліуретанами. При обробці тканини водною дисперсією на основі блокованого макродіізоціанату відбувається

приєднання ізоціанатного фрагмента по OH-групах целюлози [50]. Однак, через погану розчинність нативної целюлози, перевагу надають її похідним або сумішам з іншими полімерами [51–54].

У роботі [52] як матричний полімер використовували сегментований ПУ, а як наповнювач – порошкоподібну мікрокристалічну целюлозу. Експеримент на модельних системах показав, що після годинної витримки суміші ТДІ з мікрокристалічною целюлозою за температури 90 °С целюлоза не взаємодіє з NCO-групами і тому є інертним наповнювачем ПУ матриці.

**Лігноцелюлоза.** Останнім часом значну увагу почали приділяти використанню відходів сільськогосподарського виробництва і садівництва, деревообробної промисловості, таких як солома пшениці, рисова лузга, тирса та ін. для виробництва ПУ [55–58] і ППУ [59–61]. Підготовка сировини в основному зводиться до зрідження, тобто переведення у рідку фазу целюлози, геміцелюлози та лігніну [13, 62–64]. ПУ і ППУ на основі таких композицій мають вищі показники деградації та абсорбції води в порівнянні зі звичайними ПУ та ППУ, виготовленими без додавання рослинної сировини [65–68].

Використання відходів деревної промисловості спричиняє деякі труднощі. Так, лише 30 % залишків бамбукової деревини можна перевести в рідкий стан. Для зменшення вартості ППУ до залишків бамбукової деревини додають кукурудзяний крохмаль. Отриманий таким способом ППУ має прийнятні механічні властивості та деградує протягом року на 12,5 % [69].

**Модифіковані целюлози.** При створенні ППУ, які піддаються деградації, набули поширення функціональні похідні целюлози (рис. 9): ацетил-, ацетат пропіонат-, ацетилбутират- [70, 71], етилоксиетил- [72], триацетат- (ММ 2000–4000) [70, 73], ацетил- [74], 2-гідроксіетил- [74], натрійкарбоксиметил- [74] та ін. [75].

Авторами [72] запропоновано спосіб отримання гіпотетично деградабельних композитів, що містять етилоксиетилцелюлозу. Вона має нижчий ступінь кристалічності ніж целюлоза [76], тому досить легко вступає у взаємодію з NCO-групами вихідного ізоціанатного форполімеру. Однак, на жаль, немає інформації щодо деградації таких полімерних композицій.

**Крохмаль** – основний резервний полісахарид

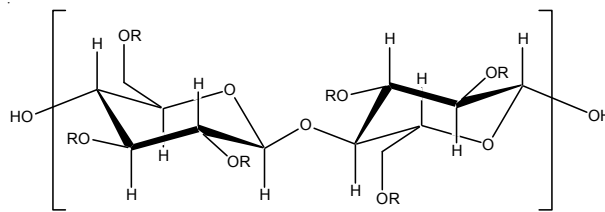


Рис. 9. Структурна формула похідних целюлози: R= ацетил-(ацетат целюлози), ацетил- і пропіоніл-(ацетат пропіонат целюлози)

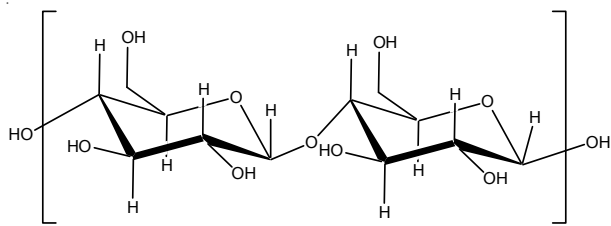


Рис. 10. Структурна формула амілози

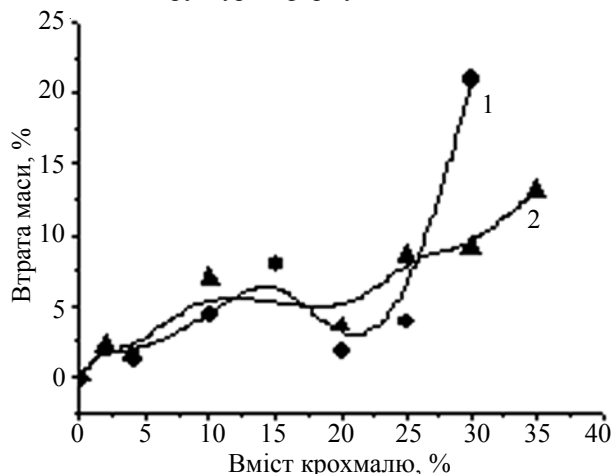


Рис. 11. Залежність втрати маси плітками ППУ з крохмалем від вмісту крохмалю після кислого (1) і лужного (2) гідролізу

рослин, відкладається у клітині у вигляді зерен [77–80].

Відомі дві його форми:  $\alpha$ -амілоза (рис. 10) та амілопектин.  $\alpha$ -амілоза (ММ від 10 до 160 тис.) складається з лінійних ланцюгів сотень і тисяч молекул  $\alpha$ -D-глюкопіранози, з'єднаних глікозидними зв'язками  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4). Амілопектин (ММ досягає 1 млн.) відрізняється від  $\alpha$ -амілози тим, що його ланцюги мають багато розгалужень, які зустрічаються через кожні 20–30 залишків.

Заявлено отримання гіпотетично деградабельних ППУ композицій з прийнятними фізико-механічними характеристиками, вміст крохмалю в яких становить від 10 до 90 % [80], а також ППУ на основі поліолу, виготовленого з рапсової олії з додаванням пшеничного крохмалю [82]. Диспергуванням аніонного олігоуретанового форполімеру на стадії подовження макроланцюга водним розчином крохмалю отримано потенційно деградабельні ППУ композиції [83]. Матеріали поєднують у собі високі технологічні характеристики і здатність до деградації: адгезія мікроорганізмів *Bacillus subtilis* до поверхні крохмальмісних плівок, що є першим актом біодеградації, на порядок вища в порівнянні з поліуретановою матрицею [84]. Крім того, крохмальмісні зразки краще піддаються лужному і кислотному гідролізу в порівнянні з ППУ матрицею. Вміст крохмалю в композиції впливає на ступінь її гідролізу (рис. 11). Термостійкість крохмальмісних плівок після гідролізу істотно

знижується [85].

Завдяки наявності вільних ОН-груп крохмаль, як поліол, може реагувати з діізоціанатами, утворюючи ПУ [86–91], а за наявності спінуючого агента – ППУ [92–96]. Автори [97–99] для отримання ПУ використовують крохмаль, модифікований різними сполуками. Ацильований пропіоновим ангідридом крохмаль краще змішується з ПУ та утворює більш стійкі водні розчини. Однак, деградують такі композити під дією ґрунтової мікрофлори значно повільніше, ніж композити з немодифікованим крохмалем. Так, за вмісту 20% пропіонату крохмалю в композиті, втрата маси зразками після 3-х міс. інкубування в ґрунті становила 3 % [100].

Цікавим є спосіб виготовлення високоеластичних і високопружних ППУ, придатних для виробництва автомобільних сидінь, з кори австралійської акації *Acacia tearnsii* (КА) та крохмалю кукурудзи (КК). Відомо, що кора дерев містить таніни. Таніни (таніди) – група фенольних сполук рослинного походження з великою кількістю ОН-груп. Таніни поділяють на 2 класи: утворені багатоатомним спиртом (наприклад, глюкозою), у якого гідроксильні групи частково або повністю етерифіковані галовою кислотою і спорідненими сполуками (наприклад, так звані таніни, що піддаються гідролізу, рис. 12а), і утворені конденсацією фенольних сполук, наприклад, катехинів (так звані конденсовані, або таніни, що не піддаються гідролізу, рис. 12б). Тобто танін (поряд з крохмалем) у цьому випадку виконує роль поліолу.

При синтезі високоеластичних і високопружних ППУ вихідну рослинну сировину переводили у рідку фазу за допомогою розчинника, який складався з поліетиленгліколю, гліцерину та сульфатної кислоти. Синтезовано ППУ з трьох різновидів КА з вмістом таніну від 0 до 48,5 %. Пружність і густина пін зростають зі збільшенням вмісту КА. 20 % нерозчинного осаду з КА, що залишається після зрідження, сприяє покращенню вогнестійкості. Вказані ППУ зарекомендували

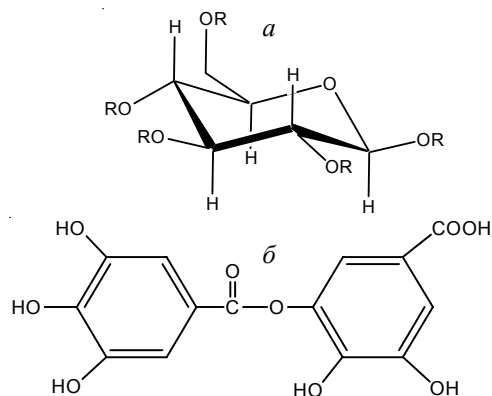


Рис. 12. Структурні формули танінів, що піддаються гідролізу (а); конденсованих або танінів, що не піддаються гідролізу (б)



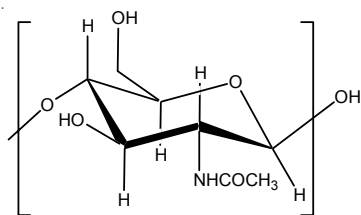


Рис. 13. Структурна формула хітину

себе також як добрі носії для контрольованого вивільнення добрив. Останні повністю переходять у ґрунт, оскільки піна поступово розкладається. Втрата маси зразків ППУ після витримування у ґрунті протягом 6 міс. становила від 9 до 17 % для зразків з різним вмістом КК і КА. Найбільшу втрату маси (17 %) спостерігали для зразків, які містили по 15 % КК і КА в ППУ [77, 78].

*Хітин* ( $C_8H_{13}O_5N$ ) (фр. *chitine*, від грец. *chiton*: хітон — одяг, шкіра, оболонка) — природна сполука з групи азотвмісних полісахаридів: полі-N-ацетил-D-глюкозо-2-амін, полімер із залишків N-ацетилглюкозаміну, зв'язаних між собою В-(1→4)-глікозидними зв'язками (рис. 13).

Авторами [101–106] запропонований спосіб отримання поліуретану на основі хітину, що полягає у взаємодії ізоціанатного форполімеру (на основі полікапролактону ММ 2000 та 4,4-дифенілметандіізоціанату) з хітином або сумішшю хітину і бутандіолу (рис. 14).

*Хітозан* — полі-β-1,4-2-дезоксиглюкопіраноза (продукт деацетилювання хітину) широко використовується тепер і має гарні перспективи більш повномасштабного використання в майбутньому, що пов'язано з наявністю відновлюваних джерел сировини для його добування [107, 108]. Структурна формула зображена на рис. 15.

Хітозан має комплекс унікальних властивостей, таких як нетоксичність, біосумісність із тканинами живих організмів, здатність до утилізації в природі

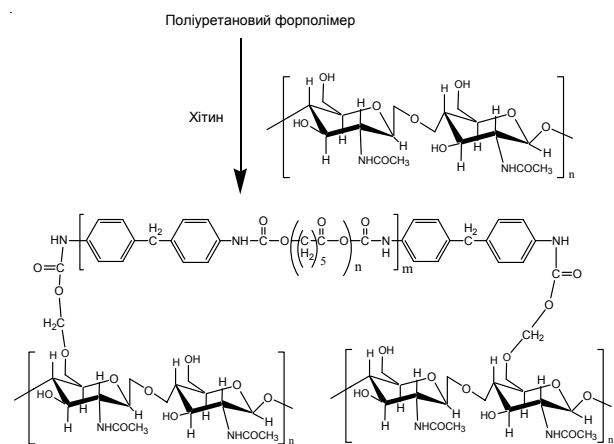


Рис. 14. Схема синтезу поліуретану на основі хітину

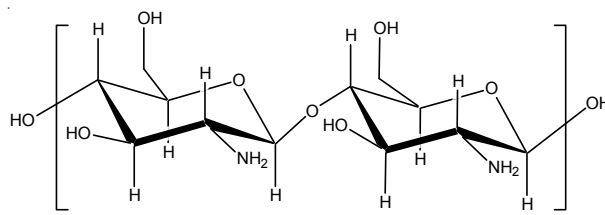


Рис. 15. Структурна формула хітозану

шляхом деградації, а також легко піддається хімічній модифікації. Останню можна проводити в двох напрямках: по функціональних групах ланки глюкозаміну або зниженням молекулярної маси хітозану до утворення олігомеру, здатного розчинятись у воді (рН~7) [109].

Введенням хітозану у ПУ-матрицю можна відчутно збільшити здатність полімерних композитів до деградації. Дослідження [110] показали, що однорідні плівки можна отримати змішуванням від 5 до 25 % мас. хітозану та сегментованого ПУ з подальшим компресійним формуванням сумішей за температури 150 °С. За більшого вмісту хітозану плівки втрачають свою однорідність. Процеси біодеградації вивчали шляхом закопування зразків у вологий ґрунт. Через 8 тижнів після витримування у ґрунті втрата маси зразків з найбільшою кількістю хітозану (25 % мас.) становила тільки ~20 %, однак слід відмітити, що зразки стали крихкими, втратили свою міцність та еластичність на відміну від вихідного ПУ [111].

*Альгірати* — лінійні полісахариди природного походження (ММ від 32 до 600 тис.), що являють собою кополімери β-D-мануронової і α-D-гулуринової кислот, сполучених 1→4 зв'язками (рис. 16). Зазвичай їх добувають з коричневих водоростей [107].

Авторами [112] синтезовано ППУ з використанням натрій альгіату, ПЕГ, гліцерину і 1,4-бутандіолу, як поліолів, та 1,6-гексаметилендіізоціанату. Отримані ППУ еластичні, мають структуру закритих пор круглої або дещо витягнутої форми. Утворення уретанових зв'язків між натрій альгіатом і діізоціанатом доведено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Такі ППУ, завдяки покращеній гідрофільності, використовуються для покриття ран як штучні замінники шкіри, що має велике значення для видалення ексудату

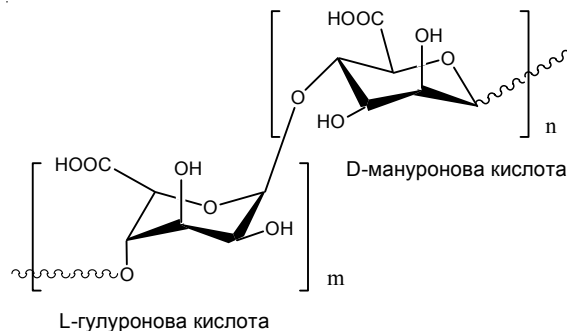


Рис. 16. Структурна формула альгіату

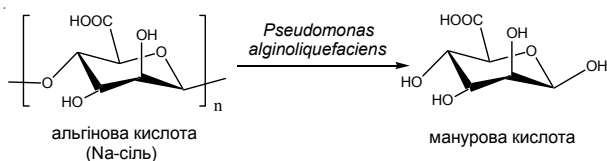


Рис. 17. Схема фрагментації альгінової кислоти

та швидкого загоєння ран.

Фрагментацію альгінової кислоти та її солей зображено на рис. 17. Вона відбувається під дією ферментів *Pseudomonas algino liquefaciens* [113].

Гіпотетично деградабельні ПУ-альгінатні композиції отримані шляхом змішування ППУ на основі оліготетраметиленгліколю, 1,6-гексаметилендіізоціанату, диметилпропіонової кислоти та 5 %-вого водного гелю натрій альгінату. За рахунок поперечного зшивання ПУ-альгінатних композицій іонами  $\text{Ca}^{2+}$  збільшується міцність отриманих плівок і формуються більш жорсткі структури. Розривна міцність також зростає зі збільшенням частки натрій альгінату, досягаючи максимального значення (36,5 МПа) за його 50 %-вого вмісту. Характерною властивістю отриманих композицій є контрольований ступінь набухання, що зумовлює їх використання для створення матеріалів біомедичного призначення для контрольованого вивільнення лікарських препаратів у трансдермальних

## Література

- Howard G.T. // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2002 - **40**, № 4. - P. 245–52.
- Робота Л.П., Савельєв Ю.В., Руденко А.В., Коваль Э.З. // Полімер. журн. – 2004. – **26**, № 4. – С. 267-274.
- Environmentally degradable polymeric materials and plastics. – ISI-UNIDO – 2003. – P. 4.
- Бруснищина М.А. // Укр. мед. часопис. – 2002. – **9-10**, № 5. – С. 32-38.
- Савельєв Ю.В., Веселов В.Я., Сухорукова С.А., Брикова О.М. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – **25**, № 6. - С. 100-103.
- Singh B., Sharma N. // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – **93**, № 3. - P. 561-584.
- Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W.D., Muller R.J. // Chemosphere. – 2001. - **44**, № 2. – P. 289–99.
- Donnelly M.J., Stanford J.L., Still R.H. // Carbohydrate Polymers. – 1991. - **14**, № 3. – P. 221-240.
- Pinkowska H. // Polimery. – 2006. - **51**, № 11-12. - P. 836-842.
- Anastas P., Warner J. Green Chemistry: Theory and Practice. – London: Oxford University Press, 1998. - 144 p.
- Lugauskas A., Levinskait L., Peciulyte D. // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2003. – **52**, № 1. – P. 233–242.
- ISO 846: 1997 CE. Plastics – Evaluation of the action

системах, а також матеріалів для захисту продуктів харчування [114].

Як показано авторами [115], ППУ, що синтезовані на основі ТДІ, суміші поліетерів, поліестерів (ММ від 500 до 5000) і 10 %-вого водного гелю натрій альгінату з вмістом останнього 20 % мас., після однорічного витримування за нормальних умов характеризуються частковою фрагментацією, а після півторарічного витримування за нормальних умов – повною фрагментацією. Втрата маси зразками ППУ з вмістом 10 %-вого водного гелю натрій альгінату від 2 до 16 % мас. після року інкубування в ґрунті становила від 16 до 33 %.

## Висновки

Узагальнені сучасні літературні дані зі створення та використання поліуретанів і пінополіуретанів, синтезованих на основі різноманітних вуглеводів та підданих деградації за умов навколишнього середовища.

Розглянутий масив інформації підтверджує методологію надання ПУ і ППУ здатності до деградації через попереднє хімічне (ковалентне) зв'язування природних вуглеводів і вбудовування їх в архітектуру макромолекули. Отримані таким чином полімери можуть розкладатися з утворенням безпечних для людини і природи низькомолекулярних сполук.

of microorganisms.

- Satyanarayana K.G., Arizaga G.G.C., Wypych F. // Progress in Polymer Sci. – 2009. – **34**, № 9. – P. 982–1021.
- Mueller R.J. // Process Biochemistry. – 2006. – **41**, № 10. – P. 2124-2128.
- Gu J.-D. // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2003. – **52**, № 2. – P. 69-91.
- Kaczmarek H., Bajzer K. // Polymery. – 2006. – **51**, № 10. – P. 716-721.
- Pathirana R.A., Seal K.J. // Biodeterioration. – 1983. – **5**, № 3. – P. 679–689.
- Робота Л.П., Штомпель В.И., Пархоменко Н.И., Кузьмак Н.А., Савельєв Ю.В. // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 3. – С. 122-128.
- Flilip Z. // Europ. J. of Applied Microbiology Biotechnology. – 1978. – **5**, № 6 – P. 225–231.
- Griffin G.J.L. // Pure and Applied Chemistry. – 1980. – **52**, № 2. – P. 389–407.
- Boubendir A. // Dissertation Abstracts International. – 1993. – № 53 – P. 4632.
- Crabbe J.R., Campbell J.R., Thompson L., Walz S.L., Schultz W.W. // International Biodeterioration & Biodegradation – 1994. – **33**, № 2 – P. 103–113.
- Gu J.-D. // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2007. – **59**, № 3. – P. 170-179.
- Blake R.C., Howard G.T. // International Biodeterioration & Biodegradation. – 1998. – **42**, № 1. –

- Р. 63–73.
25. Howard G.T., Blake R.C. // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 1998. – **42**, № 4. – P. 213-220.
26. Kay M.J., Morton L.H.G., Prince E.L. // *International Biodeterioration Bulletin* – 1991. – **27**, № 2. – P. 205–222.
27. Kay M.J., McCabe R.W., Morton L.H.G. // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 1993. – **31**, № 3. – P. 209–225.
28. Nakajima-Kambe T., Onuma F., Kimpura N., Nakahara T. // *FEMS Microbiology Letters*. – 1995. – **129**, № 1. – P. 39–42.
29. Nakajima-Kambe T., Onuma F., Akutsu Y., Nakahara T. // *J. of Fermentation and Bioengineering*. – 1997. – **83**, № 5 – P. 456–460.
30. Akutsu Y., Nakajima-Kambe T., Nomura N., Nakahara T. // *Applied Environmental Microbiology*. – 1998. – **64**, № – P. 62–67.
31. Мирошниченко И.И. Экологические проблемы бидеградации полуретана в различных почвенных условиях. – Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Петрозаводск, 2011.
32. Легонькова О.А. Биотехнология утилизации органических отходов путем создания гибридных композитов. – Автореф. дис. ... доктора техн. наук. – Москва, 2009.
33. Varma A.J., Kennedy J.F., Galgali P. // *Carbohydrate Polymers* – 2004 – **56** – P.429–445.
34. Kloss J.R., Pedrozo T.H., Dal Magro Follmann H., Peralta-Zamora P., Dionnsio J.A., Akcelrud L., Zawadzki S.F., Ramos, L.P. // *Materials Sci. and Engineering* – 2009. – **29**, № 2. – P. 470-473.
35. Lalwani R., Desai S. // *J. of Applied Polymer*. – 2010. – **115**, № 3. – P. 1296-1305.
36. Травинская Т.В., Мищук Е.А., Робота Л.П., Савельев Ю.В. // *Полімер. журн.* – 2010. – **32**, № 4. – С. 362–366.
37. Мищук Е.А. // *Полімер. журн.* – 2010. – **33**, № 5. – С. 416–420.
38. Hatakeyama H., Izuta Y., Kobashigawa K., Hirose S., Hatakeyama T. // *Macromolecular Symposia*. – 1998. – **130**, № 1. – P. 127–138.
39. Zetterlund P., Hirose S., Hatakeyama T., Hatakeyama H., Albertsson A.-C. // *Polymer International*. – 1997. – **42**, № 1. – P. 1–8.
40. Garcon R., Clerk C., Gesson J.-P., Bordado J., Nunes T., Caroco S., Gomes P. T., Minas da Piedade M. E., Rauter A. P. // *Carbohydrate Polymers*. – 2001. – **45**, № 2. – P. 123-127.
41. Jhurry D., Deffieux A. // *Europ. Polymer J.* – 1997. – **33**, № 10-12. – P. 1577-1582.
42. Пат. 37345 Україна, МПК<sup>7</sup> C08G 18/08, C08 K 3/34, 5/03, 5/06 Пінополіуретановий матеріал / Савельєв Ю.В., Марковська Л.А., Савельєва О.О., Пархоменко Н.Й. – Опубл. 25.11.2008. – Бюл. №22.
43. Янович І.В., Ахранович О.Р., Марковська Л.А., Савельєв Ю.В. // *Вісник Київського нац. ун-ту технологій та дизайну*. – 2010. – № 4. – С. 154-159.
44. WO/2001/070842, IC<sup>7</sup> C08G 18/32; 18/36; 18/67; 18/68. Polyurethane foams / Katoot M.W., Katoot F.M. - Publ. 27.09.2001.
45. WO/2007/095713, IC<sup>7</sup> C08L 75/04. Composition for preparing a biodegradable polyurethane-based foam and a biodegradable polyurethane foam / Nascimento J.F., Pachekoski W.M., Vicino J.R. – Publ. 30.08.2007.
46. Hatakeyama T., Tokashiki T., Hatakeyama H. // *Macromolecular Symposia*. – 1998. – **130**, № 1. – P. 139–150.
47. Pavier C., Gandini A. // *Europ. Polymer J.* – 2000. – **36**, № 8. – P. 1653-1658.
48. EP 1162222, IC<sup>7</sup> C08G 18/64; 18/66; 18/75. Biodegradable foams based on renewable resources / Kelly P.T., Frisch K.C., Sendjarevic V. – Publ. 12.12.2001.
49. Pat. 6555645 USA, IC<sup>7</sup> C08G 018/75; 528/80; 528/83; 528/84; 536/47; 536/55. Degradable polyurethane resin / Kan I., Hiroaki M., Naoki S. – Publ. 29.04.2003.
50. Ye qiu L., Jinlian H., Yong Z., Zhuohong Y. // *Carbohydrate Polymers*. – 2005. – **61**, № 3. – P. 276-280.
51. Энциклопедия полимеров. Т. 3. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – 1150 с.
52. Рябов С. В., Керча Ю. Ю., Котельникова Н. Е., Гайдук Р. Л., Штомпель В. И., Косенко Л. А., Яковенко А. Г., Кобрин Л. В. // *Высокомолекуляр. соединения*. – Сер. А. – 2001. – **43**, № 12. – С. 2128-2134.
53. David J., Vojtova L., Bednarik K., Kucerik J., Vavrova M., Jancar J. // *Environmental Chemistry Letters*. – 2009. – **8**, № 4. – P381-385.
54. Wang Y., Tian H., Zhang L. // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – **80**, № 3. – P. 665-671.
55. Nakamura K., Morck R., Reimann A., Kringstad K.P., Hatakeyama H. // *Polymers for Advanced Technologies*. – 1991. – **2**, № 1. – P. 41–47.
56. Nakamura K., Hatakeyama T., Hatakeyama H. // *Polymers for Advanced Technologies*. – 1992. – **3**, № 4. – P. 151–155.
57. Hatakeyama H., Nakayachi A., Hatakeyama T. // *Composites Part A: Applied Sci. and Manufacturing*. – 2005. – **36**, № 5. – P. 698-704.
58. Bhunia H.P., Basak A., Chaki T.K., Nando G.B. // *Europ. Polymer J.* – 2000. – **36**, № 6. – P. 1157-1165.
59. Hatakeyama H., Hirosea S., Hatakeyama T., Nakamura K., Kobashigawa K., Morohoshi N. // *J. of Macromolecular Sci. Part A*. – 1995. – **32**, № 4. – P. 743–750.
60. Wang T., Zhang L., Li D., Yin J., Wu S., Mao Z. // *Bioresource Technology*. – 2008. – **99**, № 7. – P. 2265-2268.
61. Wang T., Li D., Wang L., Yin J., Chen X.D., Mao Z. // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2008. – **86**, № 4. – P. 416-421.

62. John M. J., Thomas S. // Carbohydrate Polymers. – 2008. – **71**, № 3. – P. 343–364.
63. Lee S.H., Teramoto Y., Shiraishi N. // J. of Applied Polymer Sci. – 2002. – **83**, № 7. – P. 1482–1489.
64. Nasar M., Emam A., Sultan M., Hakim A.A. // Indian J. of Sci. and Technology. – 2007. – **3**, № 2. – P. 207–212.
65. Chen F., Lu Zh. // J. of Applied Polymer Sci. – 2009. – **111**. – P. 508–516.
66. Paciorek-Sadowska J., Czuprynski B., Liszkowska J. // Polimery. – 2007. – **52**, № 6. – P. 461–464.
67. Wang H., Chen H.-Z. // J. of the Chinese Institute of Chemical Engineers. – 2007. – **38**, № 2. – P. 95–102.
68. Borges da Silva E.A., Zabkova M., Araujo J.D., Cateto C.A., Barreiro M.F., Belgacem M.N., Rodrigues A.E. // Chemical engineering research and design. – 2009. – **87**, № 9. – P. 1276–1292.
69. Liu Y., Gao L., Luo A., Ruan R., Liu C. // Acta Polymerica Sinica. – 2008. – № 6. – P. 544–549.
70. Mohanty A.K., Wibowo A., Misra M. et al. // Composites. Part A. – 2004. – **35**, № 3. – P. 363–370.
71. Hatakeyama H. // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2002. – **70**, № 3. – P. 755–795.
72. Рябов С.В., Кобрин Л.В., Керча Ю.Ю., Косенко Л. А., Штомпель В. И., Лантуй С. В., Купорев Б. А. // Высокмолекуляр. соединения. Сер. А. – 2002. – **44**, № 9. – С. 1490–1497.
73. Lazdina B.O., Stirna U.K., Tupureina V.V., Sevastyanova I.V., Dzene A.V. // Polymer Sci. Series A. – 2006. – **48**, № 4. – P.347–352.
74. Vojtova L., Vavrova M., Bebnarik K., Sucman E., David J., Jancar J. // J. of Environmental Sci. and Health. Part A. – 2007. – **42**, № 5. – P. 677–683.
75. Rivera-Armenta J.L., Heinze Th., Mendoza-Martinez A.M. // Europ. Polymer J. – 2004. – **40**, № 12. – P. 2803–2812.
76. Heinze Th. // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1998. – **199**, № 11. – P. 2341–2364.
77. Ge J., Zhong W., Guo Z., Li W., Sakai K. // J. of Applied Polymer Sci. – 2000. – **77**. – P. 2575–2580.
78. Ge J., Wu R., Shi X., Yu H., Wang M., Li W. // J. of Applied Polymer Sci. – 2002. – **86**. – P. 2948–2952.
79. Zheng Y., Yanful E.K., Bassi A.S. // Critical Reviews in Biotechnology. – 2005. – **25**, №4. – P. 243–250.
80. Premraj R., Doble M. // Indian J. of Biotechnology. – 2005. – **4**, № 2. – P.186–193.
81. Cao X., Zhang L., Huang J., Yang G., Wang Y. // J. of Applied Polymer Sci. – 2003. – **90**, № 12. – P. 3325–3332.
82. Lu Y., Tighzert L., Berzin F., Rondot S. // Carbohydrate Polymers. – 2005. – **61**, № 2. – P. 174–182.
83. Патент 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., Міщук О.А., Марковська Л.А., Травінська Т.В. – Опубл. 12.07.10. – Бюл. № 13.
84. Савельєв Ю.В., Травінська Т.В., Міщук О.А., Пої А.О., Курдиш І.К. // Доп. НАН України. – 2010. – **32**, №2. – С. 149–153.
85. Травинская Т.В., Мищук Е.А., Перепелицина Л.Н., Савельев Ю.В. // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 1. – С. 66–74.
86. Barikani M., Mohammadi M. // Carbohydrate Polymers. – 2007. – **68**, № 4 – P. 773–780.
87. Swamy B. K. K., Siddaramaiah. // J. of Applied Polymer Sci. – 2003. – **90**, № 11. – P. 2945–2954.
88. Da Roz A.L., Curvelo A.A.S., Gandini A. // Carbohydrate Polymers. – 2009. – **77**, № 3. – P. 526–529.
89. Alfani R., Iannace S., Nicolais L. // J. of Applied Polymer Sci. – 1998. – **68**, № 5. – P. 739–745.
90. Ha S., Broecker H.C. // Polymer. – 2002. – **43**, № 19. – P. 5227–5334.
91. Cunningham R. L., Carr M. E., Bagley E.B. // Cereal Chemistry. – 1991. – **68**, № 3. – P. 258–261.
92. Carr M. E., Cunningham R. L. // Starch. – 1992. – **44**, №5. – P. 183–187.
93. Kim D.-H., Kwon Oh-J., Yang S.-R., Park J.-S., Chun B. C. // Fibers and Polymers. – 2007. – **8**, №2. – P. 155–162.
94. Kwon Oh-J., Yang S.-R., Kim D.-H., Park J.-S. // J. of Applied Polymer Sci. – 2007. – **103**, № 3. – P.1544–1553.
95. Kwon O.J., Yang S.R., Kim D.H., Park J.S. // J. of Applied Polymer Sci. – 2007. – **103**, № 3. – P. 1544–1553.
96. Desai S., Thakore I.M., Sarawade B.D., Devi S. // Polymer Engineering & Sci. – 2000. – **40**, № 5. – P. 1200–1210.
97. Tomasik P., Schilling C.H. // Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. – 2004. – 59. – P. 175–403.
98. Wilpiszewska K., Szychaj T. // Carbohydrate Polymers. – 2007. – **70**, № 3. – P. 334–340.
99. Kweon D.-K., Cha D.-S., Park H.-J., Lim S.-T. // J. of Applied Polymer Sci. – 2000. – **78**, № 5. – P. 986–993.
100. Santayanon R., Wootthikanokkhan J. // Carbohydrate Polymers. – 2003. – **51**, № 1. – P. 17–24.
101. Zia K.M., Zuber M., Bhatti I.A., Barikani M., Sheikh M.A. // International J. of Biological Macromolecules. – 2009. – **44**, № 1. – P. 23–28.
102. Zia K. M., Bhatti I. A., Barikani M., Zuber M., Bhatti H.N. // Carbohydrate Polymers. – 2009. – **76**, № 2. – P. 183–187.
103. Zia K.M., Zuber M., Bhatti I.A., Barikani M., Sheikh M.A. // International J. of Biological Macromolecules. – 2009. – **44**, № 1. – P. 18–22.
104. Zia K.M., Bhatti I.A., Barikani M., Zuber M., Sheikh M.A. // International J. of Biological Macromolecules. – 2008. – **43**, № 2. – P. 136–141.
105. Zia K.M., Barikani M., Zuber M., Bhatti I.A., Sheikh M.A. // Carbohydrate Polymers. – 2008. – **74**, № 2. – P. 149–158.
106. Zia K.M., Zuber M., Mahboob S., Sultana T., Sultana S. // Carbohydrate Polymers. – 2010. – **80**, № 1. –

- P. 229-234.
107. *Nair L.S., Laurencina C.T.* // Progress in Polymer Sci. – 2007. – **32**, № 8-9. – P. 762–798.
108. *Van der Merwe S.M., Verhoef J.C., Verheijden J.H.M., Kotze A.F., Junginger H.E.* // Europ. J. of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2004. – **58**, № 2. – P. 225-235.
109. *Быкова В.М., Немцев С.В.* Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.И., Варламова В.П. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
110. *Бойко В.В., Кобріна Л.В., Рябов С.В., Гайдук Р.Л.* // Полімер. журн. – 2004. – **26**, № 4. – С. 235-238.
111. *Рябов С.В., Бойко В.В., Кобріна Л.В., Бортницький В.И., Штомпель В.И., Дмитриева Т.В., Керча Ю.Ю.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2006. – **48**, № 8. – С. 1448-1461.
112. *Kwon O.-J., Oh S.-T., Lee S.-D., Lee N.-R., Shin C.-H., Park J.-S.* // Fibers and Polymers. – 2007. – **8**, № 4. – P. 347-355.
113. *Уоллен Л., Стодола Ф., Джексон Р.* Типовые реакции ферментативной химии. – М.: Изд-во иностр. л-ры, 1962. – 406 с.
114. *Travinskaya T.V., Savelyev Yu.V.* // Europ. Polymer J. – 2006. – **42**, № 2. – P. 388-394.
115. *Янович І.В., Ахранович О.Р., Савельєв Ю.В.* // Тези доп. V Всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – Донецьк. – 2011. – С. 207.

*Надійшла до редакції 11 квітня 2011 р.*

## **Создание и применение деградирующих в условиях окружающей среды полиуретанов на основе углеводов**

*Ю.В. Савельев, И.В. Янович, Е.Р. Ахранович, Л.А. Марковская, В.Я. Веселов*

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

*Обобщены современные литературные данные по созданию и применению полиуретанов и пенополиуретанов, синтезированных на основе различных углеводов и подверженных деградации в условиях окружающей среды.*

**Ключевые слова:** углеводы, полиуретаны, пенополиуретаны, деградация.

## **Creation and application of environmentally degradable polyurethanes based on carbohydrates**

*Yu.V. Savelyev, I.V. Yanovych, O.R. Akhramovych, L.A. Markovska, V.Ya. Veselov*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

*Up-to-date literature data concerning of creation and application environmentally degradable polyurethanes and polyurethane foams, synthesized on the basis of various carbohydrates are generalized.*

**Keywords:** carbohydrates, polyurethanes, polyurethane foams, degradation.