

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИОНОМЕРНЫХ КСАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВ

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

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,

*travinskaya-tamara@rambler.ru*

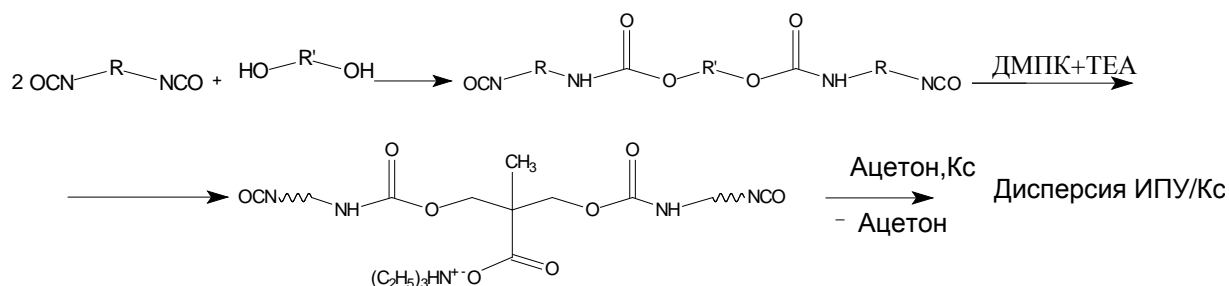
В последние годы все большее значение приобретают смеси природных и синтетических полимеров, поскольку материалы на их основе сочетают свойства синтетического компонента и способность к биодegradации за счет присутствия в системе природного биоразлагаемого компонента [1]. Это становится все более актуальным, как в связи с ожидаемым дефицитом нефти и природного газа, так и с необходимостью снижения экологических рисков. Однако композиции, полученные путем механического совмещения компонентов, на самом деле условно (био)деградabelьны, поскольку в большинстве случаев разлагается только природный компонент, что чаще всего является следствием отсутствия взаимодействия между компонентами системы.

Очевидно, что введение природных соединений именно в состав цепи полимера способствует повышению способности к (био)деградации. Полимерные материалы, полученные на основе иономерных полиуретанов (ИПУ) и экзополисахаридов (ЭПС), попадая в окружающую среду, подвергаются постепенному биоразрушению под влиянием микроорганизмов .

Цель данной работы - создание новых деградирующих в условиях окружающей среды ИПУ на основе природного экзополисахарида – ксантана (Кс), исследование их свойств и способности к деградации путем моделирования процессов, происходящих в окружающей среде.

В качестве объектов исследования синтезировали ксантансодержащие анионоактивные иономерные полиуретаны (ИПУ/Кс) в виде водных дисперсий реакцией изоцианатного прекурсора на основе олигоокситетраметиленгликоля с  $MM=1030$  (R') и гексаметилендиизоцианата (R), взятых в мольном соотношении 1:2; соответственно, (время реакции – 2 часа,  $T=80^{\circ}C$ ) с диметилпропионовой кислотой (ДМПК) с последующим удлинением

форполимера Кс различной концентрации (10 %; 15 %; 20%; 25 %; 30 % от сухого остатка). Кс вводили в виде сухого порошка (Sigma , Xantomonas camprestris pv camprestris (ММ 2000000 - 50000000)). Нейтрализацию карбоксильных групп фрагментов ДМПК полученных ИПУ/Кс осуществляли с помощью триэтиламина (ТЭА), затем ИПУ/Кс диспергировали в воде с последующим удалением ацетона. Схема реакции представлена ниже:



где R –  $n\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ; R' –  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ ; ДМПК –  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{COOH}$ ;  
 TEA –  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ;

Методом обращения фаз были получены пленкообразующие опалесцирующие дисперсии. Объектом сравнения служила дисперсия ИПУ (матрица), полученная аналогичным способом без добавления Кс.

Важно отметить, что при механическом смешении ИПУ и Кс пленкообразующую дисперсию получить не удалось. Смесь расслаивалась в течение 24 часов.

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

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

Кс, %	$r_{\text{cp}}$ , нм	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$W_{\text{п}}$ , %	$\theta$ , град.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Потеря веса при гидролизе КОН/НСl %	рН грунта после 6 мес.	Потеря веса, бмес. в рунте, %
-	71	7,3	1470	2,6	68	1,054	0,1/0,22	7,12	3,0
10	272	16,9	75	65	45	1,086	3,3/3,4	6,64	13,0
15	342	17,1	70	150	41	1,111	4,1/4,1	6,51	26,4
20	351	29,0	35	179	38	1,126	4,7/4,6	6,42	38,8
25	592	31,0	15	328	34	1,135	7,7/5,1	6,33	45,3
30	604	36,4	6	405	29	1,185	10,6/11	6,10	67,0

$r_{\text{cp}}$  – средний размер частиц;  $\varepsilon$  – относительное удлинение;  $\sigma$  – прочность на разрыв,  $\theta$  - угол смачивания,  $W_{\text{п}}$  – водопоглощение за 24 часа; рН грунта до проведения опыта составляло 6,82.

Поскольку одними из показателей скорости разложения полимерных материалов под воздействием факторов окружающей среды является степень набухания и сродство к воде компонентов полимерной композиции, полученные пленки ИПУ/Кс исследовали на чувствительность к воде. С увеличением содержания Кс в композициях водопоглощение возрастает, что приводит к уменьшению контактного угла смачивания с 68 до 29 градусов и свидетельствует о повышении гидрофильности материалов (табл.1.).

Значения прочности пленок ИПУ/Кс, в целом, выше в сравнении с ИПУ матрицей. Причем, с увеличением количества Кс прочность увеличивается, а эластичность монотонно уменьшается. Это вызвано тем, что, имея достаточно жесткую разветвленную структуру, Кс, встраиваясь в цепь, приводит к образованию сетчатого полимера. Дополнительные сшивки и приводят к увеличению прочности системы и уменьшению эластичности.

Влияние Кс на деградацию ИПУ изучали по методике, позволяющей моделировать процессы, происходящие в природных условиях [2]. Образцы экспонировали в контейнеры с грунтом средней биологической активности [3] (рН = 6,82; относительная влажность 60%; t = 14–25°C) на срок от 1 до 6 мес. Определение микрофлоры грунта показало присутствие грибов родов *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*. Скорость деградации контролировали по потере массы инкубированными образцами через определенные промежутки времени.

С увеличением содержания Кс в композициях потеря массы монотонно возрастает. За 6 месяцев она составляет 13-67%, что превышает фактическое содержание Кс в 1,3 – 2,2 раз и указанную характеристику матрицы в 4,3 - 22,3 раз. Полученные данные свидетельствуют о содействии экзополисахарида процессам деструкции ИПУ. Снижение уровня рН грунта в кислую сторону свидетельствует о присутствии в нем органических кислот, выделяемых в процессе жизнедеятельности микроорганизмов (МО), использующих инкубированные образцы в качестве источника питания. Визуальная оценка пленок через 6 мес. инкубирования свидетельствует о достаточно высокой степени поражения ИПУ/Кс клетками МО.

Протекание деструктивных процессов на примере образца ИПУ/30%Кс было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 1). На спектре образца после деструкции наблюдается снижение интенсивности полос NH мочевиной группы  $1627\text{ см}^{-1}$  и группы C(O)N  $1537\text{ см}^{-1}$ , а также исчезновение полосы поглощения связи деформационных NH уретановых фрагментов  $1571\text{ см}^{-1}$ , перераспределение интенсивностей полос поглощения свободных от водородного связывания и связанных C = O уретанового фрагмента  $1708\text{--}1692\text{ см}^{-1}$ , т.е. в первую очередь происходит деструкция уретановых и мочевиновых групп, а также водородных связей, образованных ими.

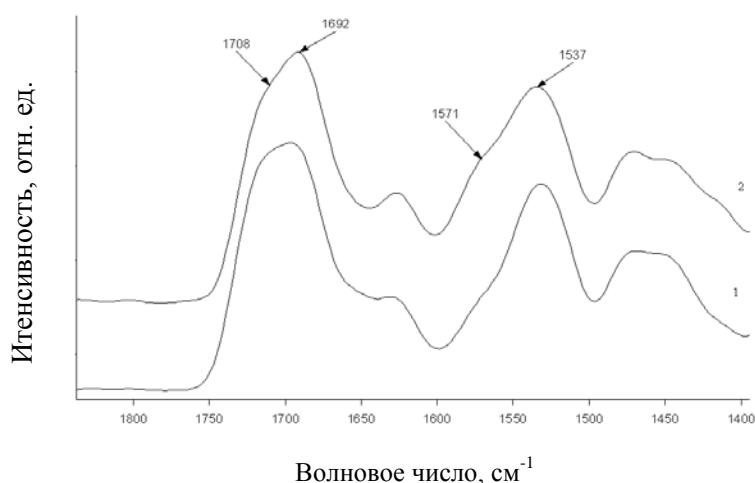


Рис.1. ИК-спектры ИПУ/Кс после (1) и до (2) инкубирования в грунт в течение 6 месяцев

Известно, что разложение полимеров в окружающей среде происходит преимущественно в результате гидролитического расщепления, в том числе под действием продуктов метаболизма МО - органических кислот, например лимонной кислоты - продуцента плесневых грибов рода *Aspergillus*.

Степень гидролиза полимеров в кислой и щелочной средах определяли по массовым и физико-механическим показателями образцов до и после гидролиза. Образцы известной массы погружали в 0,1 н. растворы КОН и HCl и выдерживали в термостате при  $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 дней, после чего высушивали до постоянной массы и проводили контрольное взвешивание. После гидролиза четко прослеживается влияние содержания Кс в образцах: чем

выше содержание Кс, тем потеря веса пленок больше (от 0,1 до 11%), т.е. пленки ИПУ/Кс в большей степени склонны к гидролизу по сравнению с ИПУ.

Физико - механические показатели ИПУ/Кс в результате действия кислой и щелочной сред ухудшаются. Так, прочность уменьшается с 5,7 до 1,3 МПа а относительное удлинение с 970 до 442% , что, наряду с потерей веса образцами, свидетельствует о происходящих в них процессах гидролитической деструкции.

Синтезированные материалы являются экологически безопасными и потенциально (био)разлагаемыми и могут быть использованы в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности, а необходимые им свойства и срок службы можно придать путем варьирования их состава, а именно содержания природного компонента и способа его введения в полиуретановую матрицу [4].

Исследования выполняются в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства» на 2012 – 2016 г.

1. *Тасекеев М.С., Еремеева Л.М.* Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК: Аналит. Обзор. – Алматы: НЦ НТИ, 2009. – 200 с.
2. *Курдиш И.К.* Закономерности взаимодействия микроорганизмов с твердыми материалами // Микробиол.журн. – 2001. – **36**, № 6. – с. 81.
3. *Звягинцев Д. Г.* Методы почвенной микробиологии и биохимии / Д. Г. Звягинцев [под ред. Д. Г. Звягинцева]. - М.: Из-во МГУ, 1980. – с. 224.
4. Патент. 93372 Украина, МПК<sup>51</sup> C08J3/02, C08G18/10, C08L5/00 Спосіб отримання полімерної біодеструкуючої композиції/ *Савельєв Ю.В., Травінська Т.В., Марковська Л.А., Брикова О.М.*- Опубл. 25.09.2014. – Бюл. №18.