

Ю. В. Савельєв, Т. В. Травінська, О. А. Міщук, А. О. Рой,  
І. К. Курдиш

## Створення нових (біо)деградабельних матеріалів на основі іономерного поліуретану і крохмалю: властивості та адгезія мікроорганізмів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

*Отримано нові потенційно (біо)деградабельні екологічно чисті полімерні матеріали на основі іономерного поліуретану (ІПУ) аліфатичного ряду та крохмалю (Кр). Визначено колоїдно-хімічні властивості дисперсій ІПУ/Кр, чутливість плівок до води та кількість адгезованих на поверхні плівок мікроорганізмів. Встановлено залежність властивостей та адгезії клітин-деструкторів від вмісту природного компонента.*

Одним з основних напрямів досліджень у галузі “зеленої хімії” є створення екологічно безпечних полімерних матеріалів, здатних розкладатися під впливом факторів навколишнього середовища (кисле та лужне середовища, УФ-випромінювання, дія мікроорганізмів) після закінчення терміну їх експлуатації [1]. Очевидним шляхом розв’язання цієї проблеми є модифікування існуючих синтетичних полімерів природними сполуками з метою надання їм схильності до біорозкладання. Дія мікроорганізмів (МО) — один з основних чинників біорозкладання полімерних матеріалів. Як джерело поживного середовища для МО у композиціях, що складаються з синтетичних полімерів, зазвичай використовуються полісахариди. Процес біодеградації включає ряд етапів, які відбуваються незалежно від виду МО і супроводжуючих факторів та схематично можуть бути подані як контамінація → адгезія → → колонізація → біодетеріорація → біодеградація [2].

Зважаючи на вказане, метою роботи було отримання нових потенційно (біо)деградабельних полімерних матеріалів на основі екологічно безпечного синтетичного іономерного поліуретану (ІПУ) та полісахариду — крохмалю (Кр), дослідження їх колоїдно-хімічних властивостей, гідролітичної поведінки та закономірностей адгезії штаму *Bacillus subtilis* (*B. sub.*) до їх поверхонь як першої активної стадії процесу біодеградації.

**Експериментальна частина.** Аніоноактивний ІПУ у вигляді водної дисперсії синтезували перебігом реакції ізоціанатного прекурсора на основі поліокситетраметиленгліколю (ПОТМГ-1000) і гексаметилендіізоціанату з диметилпропіоновою кислотою, нейтралізованою триетиламіном (іоногенний фрагмент) у ацетоновому розчині, та подальшим подовженням макроланцюга, диспергуванням водою і видаленням ацетону.

*Приготування розчину Кр.* Розраховану кількість Кр розчиняли в дистильованій воді з подальшим перемішуванням при нагріванні (доки Кр повністю не розчиниться) та витримували протягом 12 год при кімнатній температурі.

*Крохмалевмісні водні дисперсії ІПУ (ІПУ/Кр)* отримували шляхом введення в ацетоновий розчин іономерного олігоуретану (ІОУ) на стадії його подовження та диспергування водного розчину розрахованої кількості Кр (2–35% у перерахунку на сухий ІПУ). Водну

дисперсію ПУ/Кр витримували при постійному перемішуванні протягом 2 год, видаляли ацетон і перемішували ще 24 год.

*Дослідження колоїдно-хімічних властивостей дисперсій ПУ/Кр.* Середній розмір частинок дисперсної фази встановлювали методом спектра мутності [4] на фотоелектроколометрі ФЕК-56М, водневий показник визначали за методикою ГОСТу 11604–89 на іонометрі універсальному рН 150 М.

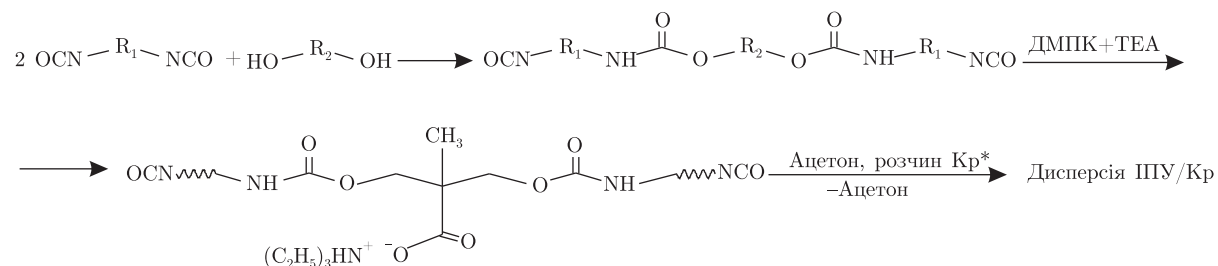
*Гідрофільність поверхні полімерів* визначали вимірюванням контактного кута змочування, що формується між краплею води і поверхнею зразка, використовуючи вимірювальну систему Kruss G10 (Німеччина). Краплі води наносили на три різні ділянки поверхні за допомогою шприца. Результатом є середнє арифметичне трьох вимірювань на різних ділянках зразка.

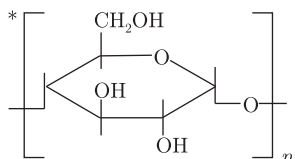
*Водопоглинання.* Для визначення водопоглинання попередньо зважені зразки плівок занурювали в дистильовану воду на 1 та 24 год, після чого видаляли воду з поверхні зразків і знову зважували. За значення водопоглинання приймали відносне збільшення маси зразка.

*ІЧ спектроскопія.* ІЧ-спектри зразків, що вивчаються, реєстрували на спектрометрі Tensor-37 (“Bruker”) з фур’є-перетворювачем.

*Дослідження адгезії МО* [4]. Для вивчення адгезії *B. sub.* предметні скельця з нанесеним плівковим досліджуваним покриттям на 2 год занурювали у рідке поживне середовище Менкіної, в якому попередньо вирощували штамп МО. Як контрольний зразок використовували предметне скло без нанесення покриття. По закінченню досліду зразки промивали дистильованою водою і сушили на повітрі при кімнатній температурі. Результати визначали методом прямого підрахунку за допомогою поляризаційно-інтерференційного мікроскопа “Biolar” (Польща). Чисельність МО обчислювали в 50 полях зору, в кожному з яких містилось не менше 15 клітин бактерій. Експерименти проводили у трьох повтореннях. Кожен експеримент повторювали не менше трьох разів.

**Результати та їх обговорення.** ПУ на водній основі є нетоксичними і мають відмінні механічні властивості. Саме тому ПУ знаходять застосування як екологічно безпечні покриття різноманітного призначення [5]. Кр — поширений і доступний природний полісахарид — складається з суміші двох головних фракцій: амілози й амілопектину. Сам по собі Кр не використовується для виготовлення плівкових матеріалів через незадовільні механічні показники і високу гідрофільність. Зазвичай його модифікують хімічними або фізичними методами [6]. ПУ на основі полієфірів мають гідрофільний характер, що робить їх потенційно деградабельними [7] і, відповідно, сприятливими для навколишнього середовища. Завдяки наявності гідрофільних груп, вони здатні суміщатися з багатьма полісахаридами, що дає змогу отримувати на їх основі різноманітні композиції з природними полімерами. На відміну від існуючих крохмалевмісних ПУ, які виробляли методом компресійного формування [8], створені нами матеріали вперше було отримано шляхом диспергування розчину ІОУ водним розчином Кр на стадії подовження ланцюга:





де  $R_1$ :  $n\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ;  $R_2$ :  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ ,  $n = 14$ ; ДМПК:  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{COOH}$ ; ТЕА:  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Використаний для дослідження адгезії МО на поверхні отриманих матеріалів штам *B. sub.* (IMB B-7023) є дуже поширеним у природі та характеризується високою гідролітичною активністю, в тому числі й відносно полімерів різної природи [9], а тому може слугувати моделлю клітин-деструкторів. До того ж ці МО активні в ферментативних реакціях окиснення, декарбоксилювання та гідролізу, які є одними з основних факторів процесу деградації полімерів [10]. Слід відзначити, що особливості адгезії МО роду *Bacillus* до полімерних матеріалів досліджені недостатньо, а дані щодо їх адгезії на поверхні ППУ взагалі відсутні.

Однією з основних властивостей колоїдних систем є дисперсність. Ця характеристика важлива не тільки як показник агрегативної стійкості, а й представляє значний інтерес в аспекті їх технологічного застосування для отримання плівкових матеріалів. Введення Кр до ППУ (табл. 1) спричинює зменшення розміру частинок дисперсій, що особливо проявляється при низькому вмісті Кр (2–4%). Згідно з наведеними даними, рН дисперсій зі збільшенням вмісту Кр істотно не змінюється. Таким чином, введення Кр запобігає перебігу агрегаційних процесів у дисперсіях і має стабілізуючу дію: дисперсії є стійкими впродовж 4–5 міс.

Як відомо, важливу роль у процесі прикріплення МО до різних поверхонь відіграють гідрофільні/гідрофобні властивості взаємодіючих поверхонь [11]. Збільшення вмісту Кр приводить до зменшення контактного кута (див. табл. 1), що свідчить про підвищення гідрофільності матеріалу. При цьому відбувається підвищення адгезії МО на поверхні крохмалевмісних зразків у порівнянні з матрицею (див. табл. 1). Цікаво, що клітини бацили практично рівною мірою адгезуються до поверхні контрольного зразка та ППУ-матриці. Найбільша чисельність адгезованих МО спостерігається на поверхні полімерної плівки, що містить 2% Кр. Тобто зі збільшенням вмісту Кр у системі інтенсивність процесу адгезії МО на досліджуваних поверхнях знижується, але залишається значно вищою показників, отриманих на ППУ-матриці.

Швидкість (біо)деградації полімерів залежить також від їх ступеня водопоглинання. Із збільшенням вмісту Кр водопоглинання отриманих ППУ/Кр зростає незалежно від тривалості експерименту (рис. 1). Найбільша розбіжність значень водопоглинання плівок залежно від часу витримки у воді впродовж 1 та 24 год спостерігається при вмісті Кр 15% і більше: 15% Кр — у 2,5 раза і 30% — у 3 рази. Відомо, що дифузія води визначається мікрострук-

Таблиця 1. Деякі властивості ППУ/Кр дисперсій та плівок

Вміст Кр, %	рН дисперсії	Середній розмір частинок дисперсії, нм	Адгезія МО, кл./мм <sup>2</sup>	Кут змочування, град
			Контроль $(2,50 \pm 0,10) \cdot 10^3$	
0	7,60	398	$(2,70 \pm 0,02) \cdot 10^3$	68
2	7,94	258	$(1,50 \pm 0,04) \cdot 10^4$	65
4	7,91	258	$(6,50 \pm 0,30) \cdot 10^3$	63
20	7,74	379	$(9,96 \pm 0,30) \cdot 10^3$	57

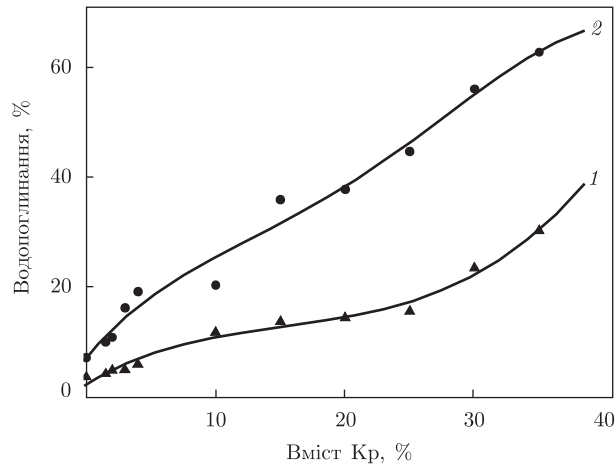


Рис. 1. Залежність водопоглинання плівок від вмісту Кр: 1 — за 1 год; 2 — за 24 год

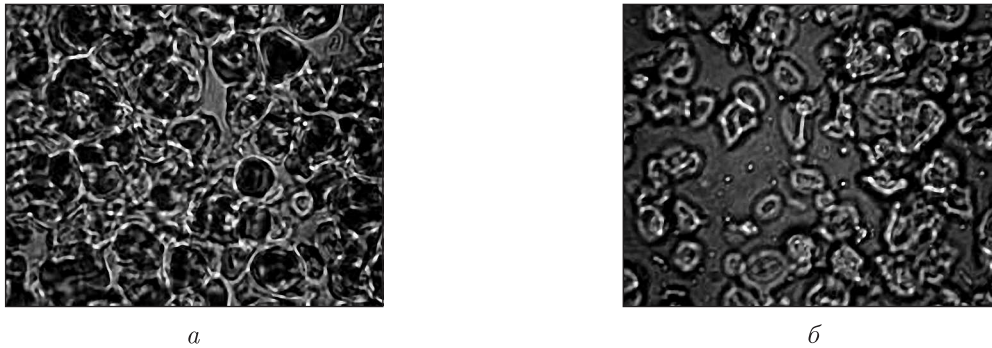


Рис. 2. Фотознімки плівок з вмістом Кр 20% до (а) та після (б) адгезії *Bacillus subtilis*

турою матеріалу і спорідненістю компонентів полімерних систем до води. До того ж слід враховувати й наявність у Кр значної кількості гідроксильних груп, здатних до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків між ППУ-матрицею і Кр [8]. За даними ІЧ спектроскопії, при вмісті Кр < 15% більшість груп ППУ (уретанові, карбонільні, карбоксильні), здатних до утворення водневих зв'язків з гідроксильними групами Кр, виявляються зв'язаними, про що свідчать зміни в ІЧ-спектрах ППУ після введення Кр: підвищення інтенсивності смуги валентних коливань С–О–С-груп ( $1112\text{ см}^{-1}$ ), перерозподіл інтенсивностей смуг зв'язаних ( $1730\text{ см}^{-1}$ ) і вільних ( $1740\text{ см}^{-1}$ ) С=О-груп, підвищення інтенсивності смуги валентних коливань СО складноєфірної групи ( $1680\text{ см}^{-1}$ ), зникнення смуги вільних NH-груп ( $3400\text{ см}^{-1}$ ) і підвищення інтенсивності зв'язаних водневим зв'язком NH-груп ( $3354\text{ см}^{-1}$ ). Зі збільшенням вмісту Кр > 15% частина його гідроксильних груп залишається незадіяною (можливе часткове руйнування існуючої системи водневих зв'язків), що підтверджується появою вільних від асоціації груп, здатних до утворення Н-зв'язків, надаючи плівкам більш гідрофільного характеру, що супроводжується підвищенням водопоглинання.

На рис. 2 зображено фотознімки плівки з вмістом Кр 20% до та після витримки у поживному середовищі. Як видно з рис. 2, б, МО адсорбуються не тільки на поверхні крохмальних гранул, а й на поверхні ПУ. Кількість адгезованих на поверхні композиційної плівки клітин майже в чотири рази вища порівняно з ППУ-матрицею, при цьому максимальні показни-

ки адгезії досягаються вже при 2% Кр, тобто введення Кр в ППУ-матрицю приводить до підвищення адгезії клітин *B. sub.*, що свідчить про потенційну можливість (біо)деградації створених матеріалів.

Отже, на основі ППУ аліфатичної природи та Кр шляхом диспергування ацетонового розчину ІОУ водним розчином Кр на стадії подовження макроланцюга було отримано агрегативно стійкі екологічно чисті плівкотвірні дисперсії. Встановлено, що властивості полімерних плівок та кількість адгезованих на їх поверхні МО можна контролювати варіюванням співвідношення компонентів. Дослідження адгезії *B. sub.* до поверхні плівкових матеріалів показало підвищену схильність даних матеріалів до атаки МО порівняно з вихідним ППУ, що є передумовою до їх біодеградації в умовах навколишнього середовища.

1. *Anastas P., Warner J.* Green Chemistry: Theory and Practice. – London: Oxford University Press, 1998. – 144 p.
2. *Руденко А. В., Коваль Э. З., Савельев Ю. В.* Микодеструкция полимерных материалов в условиях Земли и космоса // Косм. наука та технологія. Додаток. – 2003. – 9, № 2. – С. 20–23.
3. *Щеголев С. Ю., Кленин В. И.* Определение параметров сложных дисперсных полимерных систем из спектра мутности // Высокомолек. соединения. – 1971. – 136, № 12. – С. 2809–2815.
4. *Рой А. А., Кустень Л. Г., Курдиш И. К.* Физиологическая активность метанотрофов в смешанных культурах с типичными представителями микрофлоры угольных шахт // Микробиол. журн. – 1998. – 60, № 3. – С. 24.
5. *Savelyev Yu. V.* Polyurethane Thermoplastic Elastomers comprising Hydrazine Derivatives: Chemical Aspects // Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – P. 355–380.
6. *Löckes J.* Properties and application of compostable starch-based plastic materials // Polym. Degr. Stab. – 1998. – No 59. – P. 245–249.
7. *Howard G.* Biodegradation of polyurethane: a review // Int. Biodeter. Biodegrad. – 2002. – No 49. – P. 245–252.
8. *Wu Q., Zhang L.* Preparation and characterization of thermoplastic starch mixed with waterborne polyurethane // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – No 40. – P. 558–564.
9. *Курдиш И. К.* Закономерности взаимодействия микроорганизмов с твердыми материалами // Микробиол. журн. – 2001. – 36, № 6. – С. 81.
10. *Уоллен Л., Стодола Ф., Джексон Р.* Типовые реакции ферментативной химии / Пер. с англ. – Москва: 1962. – 410 с.
11. *Кустень А. Г., Рой А. А., Курдиш И. К.* Особенности колонизации твердых материалов чистыми и смешанными культурами метанотрофов // Микробиол. журн. – 2004. – 66, № 3. – С. 65.

*Інститут хімії високомолекулярних  
сполук НАН України, Київ  
Інститут мікробіології і вірусології  
НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 28.05.2009*

**Yu. V. Savelyev, T. V. Travinskaya, O. A. Mishchuk, A. O. Roi, I. K. Kurdish**

### **Development of novel (bio)degradable materials based on ionometric polyurethane and starch: properties and microorganisms' adhesion**

*Novel potentially bio(degradable) polymer materials based on ionic polyurethane of aliphatic nature and starch have been developed. Colloid-chemical properties of dispersions, water sensitivity of films, and the number of microorganisms attached to the film surface have been evaluated. The dependence of polymer properties and cell-destructors' adhesion on the starch content has been determined.*