

Ю. В. Савельєв, І. В. Янович, Л. А. Марковська, О. Р. Ахранович,
О. А. Савельєва, Л. П. Робота

Створення нових лактозовмісних пінополіуретанів, здатних до деградації в навколишньому середовищі

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

Синтезовано нові деградуючі пінополіуретани (ППУ) на основі лактозовмісних прекурсорів. На модельних сполуках з'ясовано характер уретаноутворення між вуглеводним та ізоціанатним компонентами прекурсорів. Досліджено здатність отриманих ППУ до деградації під впливом умов зовнішнього середовища.

Більшість синтетичних полімерних матеріалів внаслідок стійкості їх хімічної структури до зовнішньої дії надзвичайно повільно розкладаються в природних умовах, що є серйозним джерелом забруднення навколишнього середовища. Найкращим розв'язанням проблеми “полімерного сміття” є створення полімерів, які зберігають експлуатаційні характеристики лише в період використання, а потім зазнають фізико-хімічних і біохімічних перетворень під дією факторів довкілля і легко включаються в процеси метаболізму природних біосистем [1]. Основними біологічними системами, що здійснюють руйнування полімерних сполук, є мікроорганізми (в основному плісняві гриби). Тому загальноприйнятим прийомом надання полімерам здатності до деградації є процес їх компаундування із здатними до деградації компонентами, наприклад, з ди- або полісахаридами, які використовуються мікроорганізмами як джерело живлення. Однак такі композиційні матеріали є умовно деградабельними.

Пінополіуретани (ППУ) — це відомий і дуже поширений клас високомолекулярних сполук, які слугують основою для отримання широкого ряду сучасних полімерних матеріалів. Можливості створення таких різноманітних матеріалів закладені в поліблочній будові поліуретанів. Внаслідок гетерогенності своєї структури ППУ є гіпотетичними біосумісними полімерами [2]. Як відомо, дисахариди використовують для отримання лінійних поліуретанів [3, 4], а також як наповнювачі ППУ, що сприяють загоєнню ран [5]. Однак відсутні літературні дані стосовно ППУ, де дисахариди були б включені до структури макроланцюга для надання останнім гіпотетичної здатності до деградації в умовах довкілля.

Метою нашого дослідження було створення нових деградабельних ППУ на основі лактозовмісних прекурсорів, з'ясування характеру уретаноутворення на модельних сполуках, вивчення здатності отриманих ППУ до деградації шляхом моделювання процесів, які відбуваються в умовах навколишнього середовища.

Експериментальна частина. *Модельну сполуку (МС) синтезували у ході реакції лактози (Л) (кристалізаційну воду видаляли за умов: $t = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5$ год) з фенілізоціанатом (ФІЦ) (мольне співвідношення 1 : 2) у мінімальній кількості диметилформаміду (ДМФА) ($t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60$ хв). Перебіг реакції контролювали методом ІЧ спектроскопії шляхом визначення вмісту вільних NCO-груп ($\nu_{\text{NCO}} = 2260\text{ см}^{-1}$) до досягнення повної конверсії.*

Продукт реакції очищали від вуглеводу, що не прореагував шляхом переосадження в дистильовану воду та висушування ($t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$) до сталої маси.

Синтез лактозовмісного прекурсор. В реактор завантажували лактозу і толуїлендіізоціанат (ТДІ) у мольному співвідношенні 1 : 2, додавали каталізатор октоат олова кількістю 0,02%. Реакція проходила при температурі 60–62 °С впродовж 80 хв. Після зменшення вмісту вільних NCO-груп у реакційній суміші вдвічі до отриманого діізоціанату додавали лактозу у співвідношенні 2 : 1. Термін проходження реакції 60 хв. Кількість вільних NCO-груп контролювали методом амінного еквівалента, реакцію закінчували, коли їх кількість досягала теоретично розрахованого значення.

Для синтезу лактозовмісного ППУ використовували простий (поліоксипропіленгліколь, ММ = 3003) і складний (П-2200) олігоефіри, отриманий лактозовмісний ізоціанатний прекурсор, стабілізатори піни КЕП-2, вазелінове масло, каталізатори октоат олова, УП-606/2 (ППУ-Л-I) або діазобіциклооктан (ППУ-Л-II) та воду. При синтезі ППУ, що не містить у своєму складі лактозу (ППУ-матриця), замість лактозовмісного прекурсор використовували ТДІ. Вміст лактози у ППУ-Л-I та ППУ-Л-II становить 28%.

Методи досліджень. ІЧ-спектри реєстрували на спектрометрі “Tensor-37” з фур’є-перетворенням (Tensor FTIR, фірма “Bruker”) в інтервалі від 250 до 4000 cm^{-1} методом багаторазового порушеного повного внутрішнього відбиття. ПМР-спектри знімали на ЯМР-спектрометрі “Varian VXR-300” у розчині диметилсульфоксиду ДМСО-d6. Хімічні зсуви подані відносно тетраметилсилану. Віднесення смуг поглинання наведені відповідно до роботи [6].

Молекулярну масу модельних сполук визначали методом ебуліоскопії за допомогою ебуліометра ЕП-68. Для калібрування приладу використовували фенантрен, розчинник — діоксан. Методом ексклюзивної хроматографії на рідинному хроматографі ІС-8800 (фірма “Durope”) визначали молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл (ММР) зразків модельних сполук, використовуючи за еталон розчин полістиролу в ДМФА. Процентний вміст окремих фракцій з різною молекулярною масою обчислювали за допомогою пакета вільного доступу Fityk(c) (<http://www.unipress.waw.pl/fityk/>).

Дослідження деградації ППУ здійснювали у відповідності з методикою, яка дає змогу моделювати процеси, що відбуваються в природних умовах [7]. Зразки інкубували в контейнері з ґрунтом (рН 7,3; відносна вологість 60%, $t = 12\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$) протягом від 30 до 270 діб. Дослідження мікрофлори ґрунту показало наявність грибів родів *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*. Біологічну активність ґрунту визначали за інтенсивністю розкладання лляного полотна [8]. Швидкість деградації контролювали за втратою маси зразків через певні проміжки часу. ППУ стосовно наявності природної контамінації та відношення пліснявих грибів до вологості повітря й вологості субстрату досліджували методами експериментальної мікології [9].

Для визначення дії кислого та лужного середовища зразки ППУ витримували в 0,1 н розчинах НСІ та КОН відповідно впродовж 30-денного терміну при 36,6–37,0 °С.

Результати та їх обговорення. Характер уретаноутворення в системах на основі дисахаридів було вивчено на прикладі реакції взаємодії лактози з ФІЦ.

Отримана МС є білим дрібнокристалічним порошком, який добре розчинний в етанолі, ДМФА, ДМСО, ацетоні, етилацетаті, сірчаному ефірі, діоксані, метилетилкетоні; нерозчинний у воді, гексані, хлороформі, толуолі. Вихід продукту реакції 64,4%.

Порівняння ІЧ-спектрів лактози та продукту її взаємодії з ФІЦ (рис. 1) показало, що спільним для них є наявність інтенсивної смуги поглинання в області ОН-груп (3200–3600 cm^{-1}). Відмінності полягають у появі в спектрі 2 смуг поглинання, характерних для

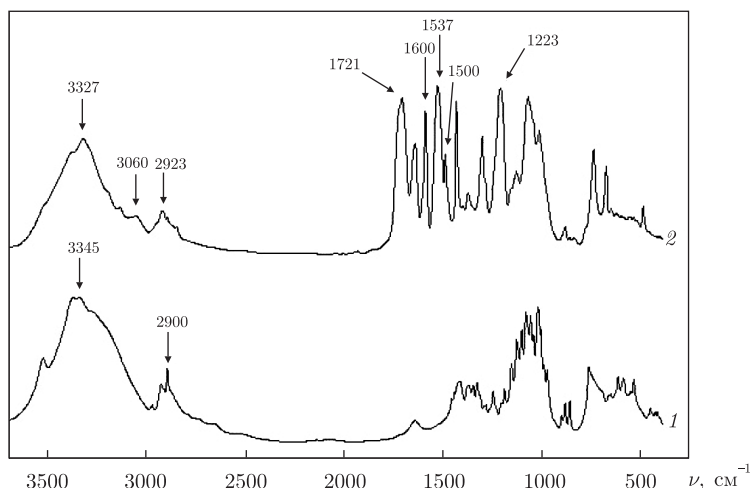


Рис. 1. Фрагменти ІЧ-спектрів: 1 — лактоза; 2 — продукт взаємодії лактози з ФІЦ

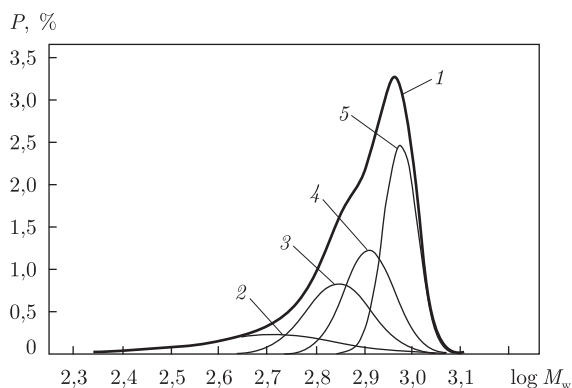


Рис. 2. Крива ММР лактозовмісної МС, що розкладена на суму гауссових розподілів. 1 — Результуюча крива; продукт реакції: 2 — двозаміщений, 3 — трізаміщений, 4 — чотиризаміщений, 5 — п'ятизаміщений

уретанової групи (1721 cm^{-1} (Амід I, $\nu_{\text{C=O}}$), 1537 cm^{-1} (Амід II, основний внесок $\delta_{\text{N-H}}$), 1223 cm^{-1} (Амід III, $\nu_{\text{C-O}}$)) та коливання бензольного кільця (1600 , 1500 й 3060 cm^{-1}), що підтверджує утворення сполук уретанового типу.

Порівняння ПМР-спектрів лактози та продукту її взаємодії з ФІЦ показало, що спектр МС містить чіткі сигнали, це відрізняє його від вихідного вуглеводу. Сигнали в області $7,0$ – $7,5$ м. ч. й $9,5$ – $10,0$ м. ч. відповідають резонансу ароматичних протонів й протонів уретанової групи. Сигнали в області $4,3$ – $5,7$ м. ч., яка відповідає коливанню протонів ОН-груп лактози повністю не зникають. Це свідчить про те, що частина ОН-груп залишається вільною після реакції.

Для визначення функціональності лактози в реакції з ФІЦ було встановлено молекулярну масу отриманої МС методом ебуліоскопії та молекулярну масу і ММР — методом ексклюзивної хроматографії. За даними ебуліоскопічних досліджень значення середньочислової молекулярної маси лактозовмісної сполуки становить 774 г/моль , що підтверджується даними ексклюзивної хроматографії ($M_w = 808\text{ г/моль}$, $M_n = 762\text{ г/моль}$). На кривій ММР видно (крива 1 на рис. 2), що до складу лактозовмісної моделі входять дво-, три-, чоти-

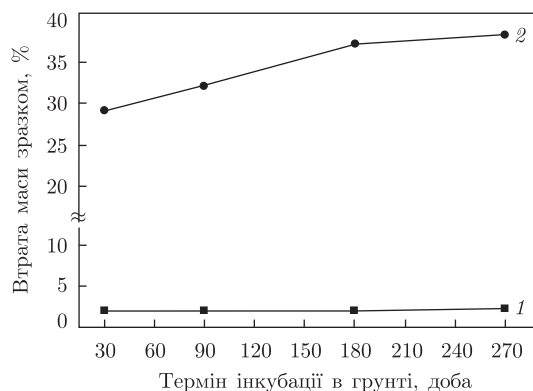


Рис. 3. Зміна маси зразків залежно від терміну інкубації в ґрунті:
1 – ППУ-матриця; 2 – ППУ-Л-II

ри- й п'ятизаміщені продукти взаємодії лактози з ФЩ. Для визначення процентного вмісту окремих фракцій криву ММР розкладали на суму гауссових розподілів методом найменших квадратів. Процентний вміст двозаміщеного продукту реакції становить 15%, тризаміщеного – 19%, чотиризаміщеного – 21% і п'ятизаміщеного – 45% (див. рис. 2).

Отже, нами показано, що в реакції уретаноутворення беруть участь як первинні, так і вторинні ОН-групи вуглеводів. При використанні діізоціанатів у реакції з вуглеводами можуть утворюватися розгалужені системи.

Для того щоб дослідити деструкцію, синтезовані ППУ було піддано впливу різних факторів, моделюючих процеси навколишнього середовища: тривала дія підвищеної відносної вологості (до 87%) і температури (37 °С); плісняві гриби родів *Aspergillus* та *Penicillium* як найбільш активні біодеструктори; 0,1 н розчини КОН й НСІ; інкубація в ґрунт.

Дослідженнями природної контамінації доведено, що на всіх зразках було зазначено по одній спороносній колонії біодеструкторів (пліснявих грибів) до 1–2 мм у діаметрі, з якої виділяли та ідентифікували *Penicillium cyclospium*. При витримці зразків у вологій камері ріст біодеструкторів посилюється, ще більше посилення росту біодеструкторів спостерігається на живильному середовищі. Всі зразки спочатку заростали *Penicillium cyclospium*, а згодом *Aspergillus niger*.

Зразки ППУ після вологої камери та живильного середовища занурювали в 0,1 н розчини НСІ й КОН для вивчення впливу кислого та лужного середовища відповідно. Результати досліджень показують, що як у кислому, так і в лужному середовищі лактозовмісні зразки ППУ деградують значно більше, ніж зразок ППУ-матриця. Однак зразок ППУ-матриця дещо краще піддається гідролізу в лужному середовищі ($\Delta m = 5\%$), порівняно з кислим ($\Delta m = 3,4\%$), тоді як лактозовмісні ППУ, навпаки, більше деструктують у кислому середовищі ($\Delta m = 23\%$), ніж у лужному ($\Delta m = 17\text{--}18\%$).

Залежність втрати маси зразками ППУ-Л-II й ППУ-матриця від часу інкубації у ґрунті ілюструє рис. 3. Ґрунт, що використовувався, мав середню біологічну активність, втрата маси лляного полотна (целюлоза) після 30-денної витримки в ньому становила 34,6%. Показано, що вже через 30 днів інкубації в ґрунті втрата маси зразком ППУ-Л-II (29,2%) перевищує фактичний вміст лактози в ППУ. Втрата маси зразком ППУ-матриця навіть після 270-добової інкубації незначна (2,4%).

Таким чином, нами отримано нові ППУ, де лактоза хімічно включена у структуру макроланцога. З'ясування на модельних сполуках характеру взаємодії вуглеводного та ізоціа-

натного компонентів у складі лактозовмісного прекурсорю показало, що в реакції уретаноутворення беруть участь як первинні, так і вторинні ОН-групи вуглеводів, що у випадку використання діізоціанатів буде приводити до утворення розгалужених систем. Відзначено, що введення лактози у макроланцюг при створенні ППУ ініціює процес деструкції під дією різних факторів навколишнього середовища, таких як підвищена вологість і температура, кисле та лужне середовище, основні біодеструктори — гриби родів *Aspergillus* та *Penicillium*.

1. *Anastas P., Warner J. Green Chemistry: Theory and Practice.* – London: Oxford Univ. Press, 1998. – 144 p.
2. *Пакадзе Г. А. Биодеструктурируемые полимеры.* – Киев: Наук. думка, 1990. – 160 с.
3. *Singh B., Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation // Polym. Degrad. and Stabil.* – 2008. – **93**. – P. 561–584.
4. *Савельев Ю. В., Веселов В. Я., Сухорукова С. А., Брикова О. М. Гібридні полімерні системи поліуретан — полісахарид // Вопр. химии и хим. технологии.* – 2003. – № 6. – С. 100–103.
5. *WO/2007/136176, IC⁷ A61L 15/10. Polyurethane foam dressing comprising drug-containing layer and method for manufacturing the same / W. H. Kim, J. Yl. Kang.* – Publ. 29.11.2007.
6. *Перч Э., Бюльманн Ф., Аффолер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: Пер. с англ.* – Москва: Мир, 2006. – 438 с.
7. *Ермолович О. А., Макаревич А. В., Гончарова Е. П., Власова Г. М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов // Биотехнология.* – 2005. – № 4. – С. 47–54.
8. *Бабьева И. П., Зенова Г. М. Биология почв.* – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 320 с.
9. *Методы экспериментальной микологии. Справочник.* – Киев: Наук. думка, 1989. – 540 с.

*Институт химии высокомолекулярных сполук
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 30.11.2010

**Yu. V. Savelyev, I. V. Yanovych, L. A. Markovska, O. R. Akhranovych,
O. A. Savelyeva, L. P. Robotka**

Creation of new polyurethane lactose-containing foams capable to degradation in environment

New degradable polyurethane foams based on a lactose-containing prepolymer are synthesised. The character of urethane formation between the carbohydrate and isocyanate components is established with the use of model compounds. The ability of created polyurethane foams to the degradation under the influence of the environment is investigated.