

УДК 678.664 + 539.2

Исследование процессов биодетериорации полиуретанов, модифицированных соединениями металлов

Л.П. Робота, В.И. Штомпель, Н.И. Пархоменко, Н.А. Кузьмак, Ю.В. Савельев

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

Получены модифицированные солями металлов полиуретаны и полиуретансемикарбазиды. Исследовано влияние модификаторов и плесневых грибов на надмолекулярную структуру и физико-механические свойства полимерных материалов. Модификация полиуретанов солями металлов позволяет придавать им фунгистатические свойства.

При эксплуатации полимерных материалов в экстремальных условиях необходимым требованием является их надежность. Так как полиуретаны характеризуются повышенными эксплуатационными свойствами, это определяет их как потенциальные матрицы для создания материалов [1–3], обладающих необходимым комплексом свойств.

Разновидностью экстремальных условий эксплуатации полимеров является замкнутая среда обитания длительно функционирующих пространств, которые являются экологической нишей для определенных групп микроорганизмов – представителей грибной и бактериальной флоры, способных к активному развитию в указанных условиях. Именно эта особенность объясняет усиление повреждающего микробиологического воздействия, которое приводит к изменению физико-химических свойств полимерных материалов, что, в соответствии с Международным Стандартом [4], носит название биодетериорации.

Грибы, колонизирующие полимерные материалы, продуцируют специфические ферменты (способные расщеплять любые химические связи) и органические кислоты (винную, лимонную, молочную, щавелевую, яблочную и др.), способствующие кислотному гидролизу субстратов [5, 6].

Таблица 1. Состав полиуретанов

Образец	Состав образца (соотношение компонентов 1:2:1)	Содерж. модиф. добавок, % мас.		
		ZnCl ₂	SnCl ₂	Zn(acac) ₂
ПУ-1	ПФ-ДФМДИ-ДГИФК	-	-	-
ПУ-1М ₁	ПФ-ДФМДИ-ДГИФК	2,0	1,0	1,0
ПУ'-1М ₁	ПФ-ДФМДИ-ДГИФК	2,0	1,0	1,0
ПУ-2	ПФ-ДФМДИ-БД	-	-	-
ПУ'-2	ПФ-ДФМДИ-БД	-	-	-
ПУ''-2	ПФ-ДФМДИ-БД	-	-	-
ПУ-2М ₂	ПФ-ДФМДИ-БД	0,5	-	2,0
ПУ'-2М ₂	ПФ-ДФМДИ-БД	0,5	-	2,0

ПУ'-1М₁, ПУ'-2, ПУ'-2М₂ – полиуретаны после воздействия микромицетов; ПУ''-2 – полиуретаны после воздействия влаги; ПФ – полиокситетраметилэтиленгликоль, ММ 1000; ДФМДИ – 4,4'-дифенилметандиизоцианат; ДГИФК – дигидразид изофталевой кислоты; БД – бутандиол

Необходимым условием заражения полимерной поверхности микроорганизмами является наличие влаги, которая может быть следствием сорбционных процессов, обусловленных наличием определенных функциональных групп (-ОН, -NH, -NH₂) на поверхности полимера. Влага, как агрессивная среда, может оказывать как физическое (ослабление связей между макромолекулами), так и химическое (гидролиз слабых связей) воздействие, которое активизируется в кислых средах.

Особенностью полиуретаноацилсемикарбазидов и полиуретанов (ПУ) является способность семикарбазидных и уретановых фрагментов связываться с ионами металлов. Это приводит к жесткой фиксации последних, предотвращая их диффузию, и предопределяет отсутствие токсического воздействия на человека, что использовано нами при создании полиуретанов, устойчивых к действию микроорганизмов.

Настоящее сообщение посвящено исследованию влияния модифицирования полиуретановых матриц на процессы биодетериорации и надмолекулярную структуру ПУ под действием микроорганизмов (плесневых грибов).

Экспериментальная часть

Полимерными матрицами служили ПУ и полиуретаноацилсемикарбазид, синтезированные в среде

диметилформаида на основе полиокситетраметиленгликоля (ПФ-1000), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ) и удлинителей (УД) макродиизоцианата (МДИ): дигидразида изофталевой кислоты (ДГИФК) при синтезе ПУ-1 или бутандиола (БД) при синтезе ПУ-2, который проводили в присутствии катализатора – дибутилловодилаурата (ДБОЛД). МДИ получен при соотношении NCO/OH=2. Удлинение диизоцианатных прекурсоров проводили до полной конверсии NCO-групп (ИК-спектроскопический контроль по интенсивности полосы поглощения 2280 см⁻¹ [ν_{NCO}], внутренние стандарты – полоса 2860 см⁻¹ [ν_{CH_2}] при синтезе ПУ-1 и полоса 1600 см⁻¹ [$\nu_{\text{C=C}}$ бензольного кольца]) при синтезе ПУ-2. Концентрация полученных растворов ПУ составляла 25 % мас.

Модифицирование синтезированных ПУ матриц произведено путем дробного добавления растворов модификаторов в ДМФА к растворам полимерных матриц при перемешивании с последующим прогревом массы при 50–55 °С в течение 4–5 ч.

Состав полученных ПУ матриц и их модификаторов представлен в табл. 1.

Пленочные образцы полимерных материалов изготовлены путем полива дегазированных диметилформамидных растворов полимеров на стеклянные подложки с последующим их формированием при температуре 30–40 °С и высушиванием в вакууме до постоянного веса при температуре 60–70 °С.

Физико-механические свойства пленочных образцов полимерных материалов и композиций на их основе определяли на разрывной машине РМ-30-1 при скорости растяжения 100 мм/мин при температуре 20±5 °С в соответствии с ГОСТ-14236-81.

Степень биодетериорации полимерных материалов оценивали посредством коэффициентов сохранения деформационно-прочностных характеристик:

$$K_{\delta} = \delta_1 / \delta \cdot 100 \% \text{ и } K_{\varepsilon} = \varepsilon_1 / \varepsilon \cdot 100 \%,$$

где: δ , ε и δ_1 , ε_1 – прочность и относительное удлинение пленочных материалов “до” и “после” воздействия микроорганизмов.

Исследование фунгицидных свойств полученных полиуретановых матриц и композиций на их основе проведено в соответствии с требованиями ГОСТ 9.048..9.049-91 [7, 8] и международного стандарта [4] с использованием индикаторных видов плесневых грибов: *Aspergillus oryzae* (Ahlburg) Cohn, *Aspergillus*

niger van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Chaetomium varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium chrysogenum* Thom, *Penicillium expansum*, *Penicillium cyclopium* Westling, *Trichoderma viride* Pers. ex Fr.

Исследовано влияние на микрофазовую структуру ПУ-2 обособленного фактора воздействия – влаги.

Исследование надмолекулярной структуры полиуретановых матриц и их модифицированных аналогов проведено рентгенографическим методом. Так как микроорганизмы оказывают поверхностное воздействие на полимерный материал, указанные исследования проведены на пленочных образцах толщиной ~ 120 микрон.

Микрогетерогенную структуру ПУ исследовали методом рассеяния рентгеновских лучей с помощью малоугловой рентгеновской камеры КРМ-1 [9–11].

Исследование характера пространственного расположения фрагментов макроцепей ПУ и их модифицированных аналогов осуществляли методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей (на “прохождение”) с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 [12].

С помощью ИК-спектроскопии исследован характер воздействия микроорганизмов на полиуретановые матрицы и их модифицированные аналоги.

Полимерные образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде пленок толщиной 10 мкм из растворов ДМФА с последующим высушиванием при температуре 60 °С до полного удаления растворителя. ИК-спектры записывали на спектрометре “UR-20” в области 700–3500 см⁻¹. ИК-спектроскопические исследования поверхности пленочных материалов проводили с использованием метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Результаты и их обсуждение

Физико-механические свойства полиуретановых матриц и их аналогов, модифицированных металло-содержащими добавками, представлены в табл. 2.

Использование полиокситетраметиленгликоля в качестве олигоэфирной составляющей обусловлено большей стойкостью простых полиэфиров к микробиологическому воздействию по сравнению с их сложными аналогами [2]. Присутствие ДГИФК в составе ПУ-1 увеличивает предел прочности при

Таблица 2. Физико-механические свойства полиуретанов

Образец	Свойства исходных ПУ				Свойства ПУ после биологических испытаний (ПУ')						
	δ , МПа	$E_{100\%,}$ МПа	$\varepsilon_{\text{отн.,}}$ %	$\varepsilon_{\text{ост.,}}$ %	δ , МПа	$E_{100\%,}$ МПа	$\varepsilon_{\text{отн.,}}$ %	$\varepsilon_{\text{ост.,}}$ %	Степень биодетерации, %		Фунгистатическая активность (балл) через 20/30 сут.
									K_{δ}	K_{ε}	
ПУ-1	76,4	24,5	350,0	33,3	72,5	24,4	358,9	36,6	94,9	102,5	4
ПУ-1M ₁	66,2	27,1	337,5	23,3	60,0	34,9	250,0	36,6	90,6	94,1	1/0
ПУ-2	54,8	16,1	400,0	30,0	41,0	14,1	566,6	26,6	74,9	141,6	5/5
ПУ-2M ₂	47,1	16,5	525,0	16,7	40,4	12,5	558,3	23,3	95,7	106,4	1/1

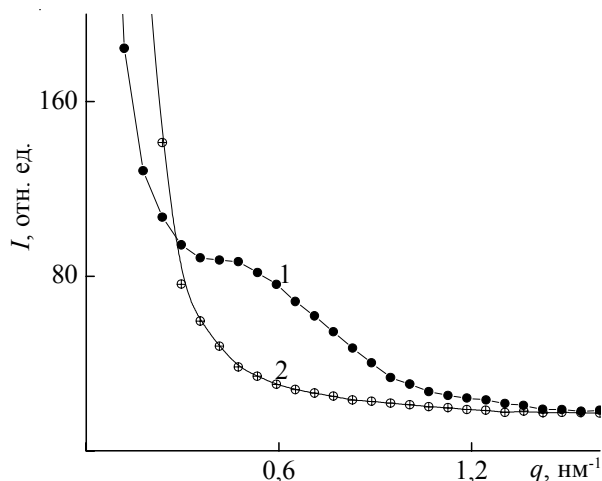


Рис. 1. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПУ-1M₁ (1) и ПУ'-1M₁ (2)

разрыве на 39,5 % по сравнению с бутандиолсодержащим ПУ-2. Аналогичная зависимость наблюдается и при исследовании модулей упругости указанных образцов при 100 %-ном удлинении, тогда как показатели эластичности имеют обратную зависимость.

Введение модификаторов в полиуретановые матрицы сопровождается некоторым уменьшением предела прочности при разрыве, однако рост модуля упругости при 100 %-ном удлинении образцов, а также уменьшение показателей эластичности материала свидетельствуют о структурирующем влиянии модификаторов. Рост относительного удлинения ПУ-2M₂ на 31 % по сравнению с показателями матрицы и существенное уменьшение показателей остаточного удлинения подтверждают участие в процессах структурирования полярных фрагментов жесткоцепной составляющей.

Степень биодетериорации полиуретановых матриц демонстрирует зависимость исследуемых процессов от составляющих (полярности удлинителя полиуретанового прекурсора) жесткоцепного фрагмента: степень биодетериорации ПУ-1 по показателю прочности при разрыве равна 5,1 %, в то время как для ПУ-2 она равна 25,1 %.

Изменение физико-механических показателей модифицированных ПУ незначительно, о чем свидетельствует сохранение коэффициентов K_δ и K_ϵ на

высоком уровне: $K_\delta = 90,6–95,7$ %, $K_\epsilon = 94,1–106,4$ %.

ПУ'-1M₁ и ПУ'-2M₂, содержащие модифицирующие добавки, обладают фунгицидными свойствами, которые, согласно ГОСТ 9.048-9.049-91, оценены 0–1 баллами [7], тогда как их матрицы не являются фунгицидами: их воздействие на микроорганизмы оценивается 4–5 баллами.

Анализ представленных на рис. 1 профилей интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПУ-1M₁, модифицированного металлосодержащими добавками (рис. 1, кривая 1) и образца того же состава, подвергнутого воздействию микромицетов – ПУ'-1M₁ (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о влиянии микроорганизмов на структуру данного уретансодержащего полимера.

Профиль рассеяния исходным ПУ-1M₁ характеризуется слабо выраженным максимумом интенсивности при $q_m \cong 0,47$ нм⁻¹ (табл. 3), который указывает на структурную гетерогенность – существование периодичности в пространственном расположении жестких и гибких доменов в объеме исходного полимера. Период чередования (D) однотипных по величине электронной плотности микрообластей гетерогенности составляет в соответствии с уравнением Брегга ($D = 2\pi/q_m$, где q_m – положение максимума на профиле рассеяния, представленного в виде $I = f(q)$, при этом $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ – величина вектора рассеяния в обратном пространстве), около 13,4 нм (табл. 3).

Воздействие микромицетов (рис. 1, кривая 2, табл. 3) приводит к исчезновению интерференционного максимума на профиле рассеяния при одновременном увеличении интенсивности рассеяния в области малых значений вектора q (кривая 2), что, как известно, наблюдается при увеличении размера микрообластей гетерогенности в объеме полимерной системы [13]. В частности, результаты оценки по методу Руланда [14] величины диапазона гетерогенности (l_p), непосредственно связанного с усредненным диаметром различных по плотности микрообластей гетерогенности ($\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$) в двухфазной системе ($l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$, где φ_1 и φ_2 – объемная доля микрообластей 1 и 2 типов), подтверждают этот экспериментальный результат.

Полуколичественная оценка уровня гетерогенности структуры исследуемых образцов ПУ осуществлялась посредством сопоставления значений

Таблица 3. Параметры микрофазовой структуры полиуретанов

Образец	q_m , нм ⁻¹	D , нм	l_p , нм	Q , отн. ед.
ПУ-1M ₁	0,47	13,4	4,6	861
ПУ'-1M ₁	-	-	6,0	304
ПУ-2	0,50	12,6	5,9	126
ПУ'-2	0,44	14,4	6,5	144
ПУ''-2	0,41	15,3	8,4	142
ПУ-2M ₂	-	-	7,8	465
ПУ'-2M ₂	-	-	9,1	455

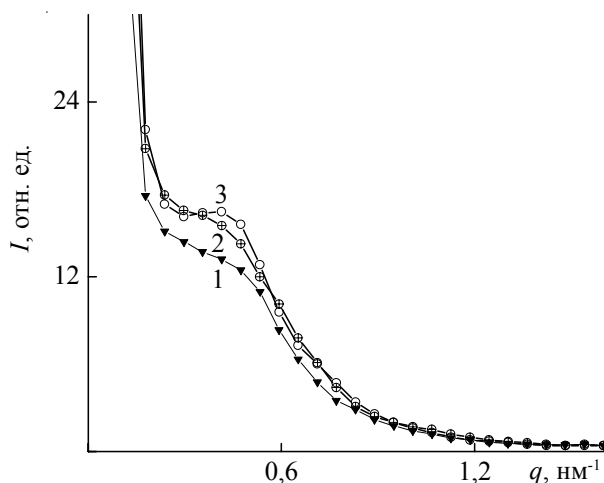


Рис. 2. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходным ПУ-2 (1), подвергшимся воздействию микромицетов ПУ'-2 (2) и влаги ПУ'' (3)

инварианта Порода (Q):

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq,$$

структурного параметра, который прямо пропорционален величине среднеквадратичной флуктуации электронной плотности в объеме двухфазной системы:

$$Q = 2\pi^2 I_e V \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2,$$

где I_e , V – фактор Томсона и значение рассеивающего объема, ρ_1 , ρ_2 – электронная плотность фаз 1 и 2 типов [15].

Из сопоставления значений Q образца ПУ-1М₁ и подвергнутого воздействию микромицетов (ПУ'-1М₁), следует, что указанное воздействие сопровождается существенным уменьшением уровня гетерогенности в объеме полимера (табл. 3) при росте размера жестких доменов и более чем в 2,5 раза уменьшении контраста электронной плотности. Такие изменения свидетельствуют об участии продуктов метаболизма микроорганизмов в процессах структурирования в объеме полимера.

Иное воздействие оказывают микромицеты как на полиуретановую матрицу ПУ-2, так и на модифицированный солями Zn^{2+} полиуретан (ПУ-2М₂).

Появление перегиба на профиле малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходного ПУ-2 с максимумом интенсивности при $q_m \approx 0,50 \text{ nm}^{-1}$ (рис. 2, кривая 1) свидетельствует о существовании в объеме полимера слабо выраженной периодичности в расположении жестких и гибких доменов. Среднее расстояние D между центрами ближайших жестких (гибких) доменов составляет около 13 нм (табл. 3). Воздействие микромицетов (ПУ'-2), как следует из изменения профиля интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, способствует увеличению интенсивности максимума с одновременным его смещением в

область меньших значений вектора рассеяния q . Это указывает как на возрастание контраста электронной плотности (инварианта Q) в объеме полимера, так и на увеличение размера жестких доменов (l_p) и расстояния между ними (D).

Микроорганизмы оказывают на субстраты комплексное воздействие: это физические процессы (обусловлены как ростом гифов грибов, так и воздействием влаги), биохимические (воздействие энзимов) и химические (гидролиз, в т.ч. кислотный).

Нами исследовано воздействие на микрофазовую структуру ПУ-2 обособленного фактора – влаги (ПУ''-2), которая является как предпосылкой микробного заражения полимерной поверхности, так и продуктом жизнедеятельности микроорганизмов. При ее воздействии на профиле малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (рис. 2, кривая 3; табл. 3) максимум интенсивности выражен более четко и сдвинут в область меньших значений вектора рассеяния, чем в образцах ПУ-2 и ПУ'-2. Это свидетельствует о более выраженном пространственном упорядочении микрообластей гетерогенности в объеме полимера, что сопровождается увеличением диапазона гетерогенности при одинаковом с ПУ'-2 контрасте электронной плотности.

На рис. 3 представлены профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами полиуретанов ПУ-2 и ПУ-2М₂: полимерной матрицы – ПУ-2 – кривая 1 и ПУ-2М₂ – ее модифицированный аналог – кривая 2. Кривые 1' и 2' демонстрируют профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей указанными образцами после воздействия микромицетов соответственно.

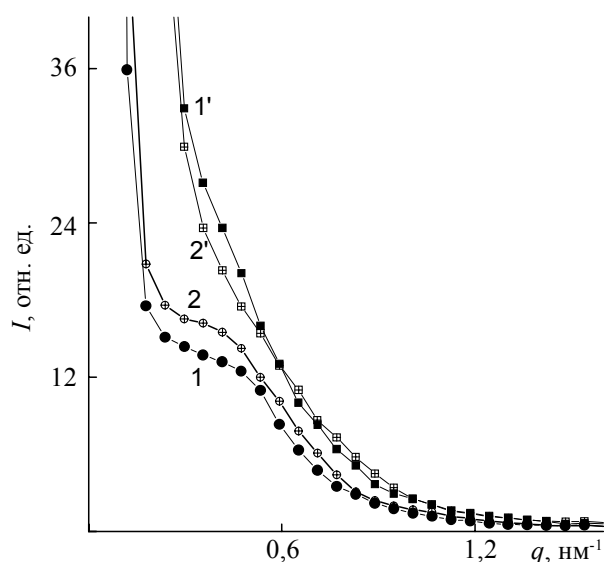
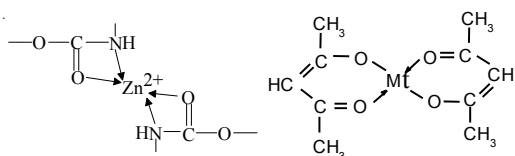


Рис. 3. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПУ: исходными ПУ-2 (1) и ПУ-2М₂ (2); после воздействия микромицетов ПУ'-2 (1') и ПУ'-2М₂ (2')

Из сопоставления указанных профилей (рис. 3, кривые 1, 2) следует, что модифицирование ПУ-2 Zn^{2+} -содержащими добавками сопровождается значительным увеличением интенсивности малоуглового рассеяния в области малых значений вектора q , обусловленным увеличением размера микрообластей гетерогенности с 5,9 до 7,8 нм (табл. 3) и локальной электронной плотности (со 126 до 465 отн. ед.). Это приводит к исчезновению на профиле малоуглового рассеяния рентгеновских лучей максимума интенсивности (исчезновению псевдодвухфазной морфологии, характерной для ПУ-2), что присуще ПУ с частично-кристаллизующимися гибкими блоками [16].

Микрообластями гетерогенности, появляющимися при модификации полиуретановой матрицы соединениями цинка (ПУ-2 M_2), могут быть как жесткие, так и гибкие домены, а также находящиеся в межмолекулярном пространстве донорно-акцепторные координационные центры, образованные с участием катионов Zn^{2+} и полярных групп жестких блоков, строение которых можно представить в виде:



Такие координационные центры способствуют повышению уровня гетерогенности структуры ПУ, что подтверждено как данными ДСК, так и широкоугловыми рентгеновскими дифрактограммами [17].

Как и следовало ожидать, исходя из данных отсутствия существенных изменений при воздействии микромицетов на микрофазовую структуру ПУ-2 (рис. 3, кривые 1, 1'; табл. 3), воздействие микромицетов на ее модифицированный солями Zn^{2+} аналог (ПУ'-2 M_2) практически не вызвало заметных изме-

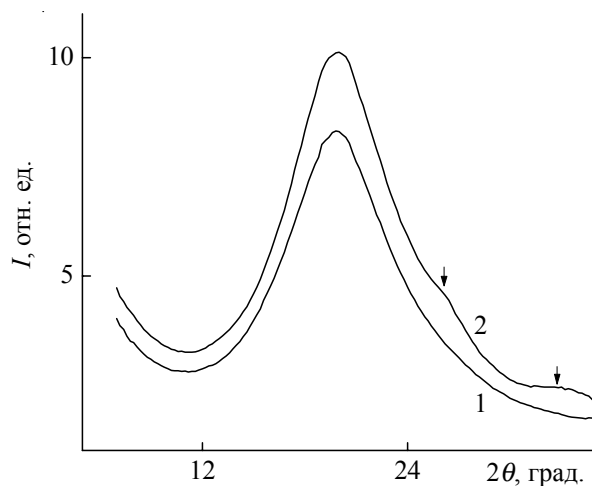


Рис. 4. Широкоугловые рентгеновские дифрактограммы ПУ-1 M_1 (1) и ПУ2 -1 M_1 после воздействия микроорганизмов (2)

нений его микрогетерогенной структуры (рис. 3, кривые 2, 2'), о чем свидетельствуют как размеры микрообластей гетерогенности l_p , так и уровня гетерогенности инварианта Порода полимерной системы (табл. 3).

Таким образом, по данным малоугловой рентгенографии, воздействие микромицетов на микрогетерогенную структуру полиуретаноацилсемикарбазида, модифицированного соединениями Zn^{2+} и Sn^{2+} (ПУ'-1 M_1); полиуретана (ПУ'-2) и его модифицированного аналога (ПУ'-2 M_2) имеет существенные различия. Если в первом случае после воздействия микромицетов микрофазовая структура существенно изменяется, то во втором – практически не претерпевает изменений.

Характер пространственного расположения фрагментов макроцепи модифицированных полиуретановых матриц и изменения в их макромолекулярной структуре в результате воздействия микромицетов исследованы методом широкоугловой рентгенографии. При исследовании модифицированного ПУ-1 M_1 (рис. 4, кривая 1) и подвергнутого воздействию микромицетов (ПУ'-1 M_1) обнаружено, что на дифрактограмме ПУ-1 M_1 присутствует лишь один дифракционный максимум интенсивности диффузного типа ($2\theta_m \approx 20^\circ$), свидетельствующий о существовании ближней упорядоченности в пространственном расположении фрагментов его макроцепей. Воздействие микромицетов (ПУ'-1 M_1) сопровождается появлением на фоне указанного диффузного максимума двух дополнительных дифракционных максимумов при $2\theta_m \approx 26,2$ и $32,6^\circ$ (кривая 2, указано стрелкой), свидетельствующих о наличии в объеме полимера координационных центров, образующихся при участии продуктов метаболизма микромицетов и свидетельствующих о процессах локального структурирования. Такими структурирующими агентами могут быть

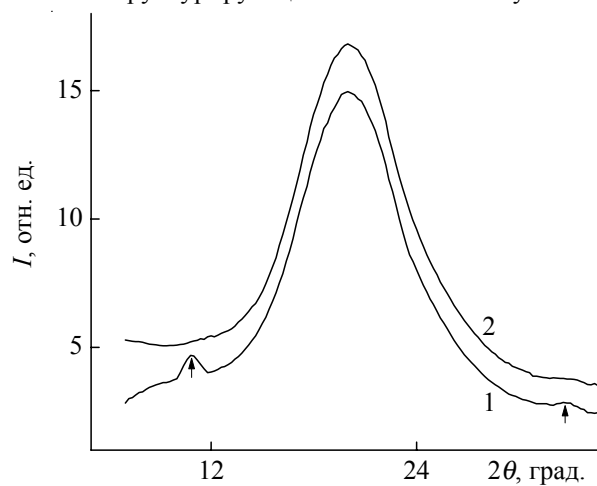


Рис. 5. Широкоугловые рентгеновские дифрактограммы ПУ-2 M_2 (1) и ПУ2 -2 M_2 после воздействия микроорганизмов (2)

кислые продукты метаболизма (например, трехосновная лимонная кислота, продуцент плесневых грибов рода *Aspergillus*), способствующие возникновению специфических межмолекулярных взаимодействий, в т.ч. посредством водородных связей между макроцепями и метаболитами.

Иным структурным состоянием характеризуется модифицированный ПУ-2М₂: на широкоугольной рентгеновской дифрактограмме (рис. 5, кривая 1) присутствуют, наряду с главным дифракционным максимумом диффузного типа ($2\theta_m=20^\circ$), два вторичных дискретных максимума интенсивности при $2\theta_m=11$ и $32,8^\circ$ (отмечены стрелкой), которые могут быть интерпретированы как проявление дальнего порядка в расположении координированных катионами Zn^{2+} фрагментов макроцепей ПУ. Воздействие микромицетов меняет дифракционную картину ПУ-2М₂: максимум при $2\theta_m=11^\circ$ исчезает, а его интенсивность при $2\theta_m=32,8^\circ$ уменьшается (кривая 2), что свидетельствует о влиянии продуктов метаболизма микромицетов на процессы упорядочения в расположении фрагментов макроцепей, обусловленные углублением структурирования системы.

Результаты рентгенографии подтверждают данные ИК-спектроскопических исследований.

Наиболее чувствительными к воздействию агрессивных факторов внешней среды, как и микромицетов, являются полярные фрагменты жесткоцепных доменов исследованных ПУ и полиуретансемикарбазидов. Поэтому при сравнительном исследовании ИК-спектров исходных полиуретановых матриц, их модифицированных аналогов и ПУ, подвергшихся воздействию микромицетов областям колебаний указанных групп было уделено большее внимание. Это полосы поглощения с частотами 1540 см^{-1} – $\delta(N-H)$ -групп, а также 1705 и 1730 см^{-1} – $\nu(C=O)$ в самоассоциатах жестких сегментов и свободных от водородных связей $\nu(C=O)$ групп уретанов соответственно.

Результатом воздействия микромицетов на ПУ-1М₁ является перераспределение интенсивностей полос 1670 и 1730 см^{-1} : интенсивность полосы поглощения ассоциированных семикарбазидных карбониллов (1670 см^{-1}) возрастает по сравнению с аналогичной полосой неассоциированных уретановых карбониллов (1730 см^{-1}). Заметного изменения полосы поглощения 1540 см^{-1} – $\delta(N-H)_{\text{своб.}}$ в результате воздействия микромицетов не наблюдается.

Для ПУ'-2 наблюдается небольшое падение интенсивности полосы $\delta(N-H)_{\text{своб.}}$ – 1540 см^{-1} , свидетельствующее об уменьшении количества свободных N-H-групп, что подтверждает данные рентгеновских исследований о структурирующем воздействии метаболитов.

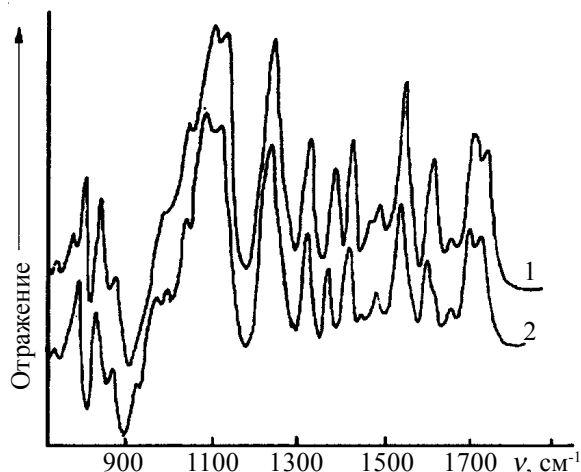


Рис. 6. ИК-спектры МНПВО: ПУ'-2 – после воздействия микромицетов (1) и ПУ''-2 – после воздействия влаги (2)

Исследования ИК-спектров ПУ-2 – ПУ-2М₂ и ПУ'-2 – ПУ'-2М₂, а также спектров поверхности (МНПВО) пленок свидетельствуют о небольшом падении интенсивности полосы $\delta(N-H)_{\text{своб.}}$ – 1540 см^{-1} и росте интенсивности полосы с частотой 1705 см^{-1} по сравнению с полосой 1730 см^{-1} . Это указывает на изменения в упорядочении жестких доменов путем ассоциации уретановых карбониллов продуктами метаболизма микромицетов посредством водородных связей, что согласуется с данными рентгеновских исследований.

Известно [18], что обработка полиуретансемикарбазидов водой сопровождается ростом интенсивности полосы ассоциированных семикарбазидных карбониллов ($\nu_{C=O}$ – 1670 см^{-1}) по сравнению с интенсивностью полосы свободных уретановых карбониллов (1730 см^{-1}), что подтверждает повышенную полярность семикарбазидных карбониллов по сравнению с уретановыми.

Проведенные ИК-спектроскопические исследования влияния микромицетов (ПУ-2') и влаги (ПУ-2'') на процессы водородных взаимодействий в ПУ подтверждают результаты исследования микрофазовой структуры ПУ-2' и ПУ-2'' (рис. 6).

Таким образом, путем модификации хлоридами цинка, олова и ацетилацетонатом цинка полиуретанов и полиуретаноацилсемикарбазидов получены полимерные материалы, обладающие фунгицидной активностью относительно плесневых грибов, которые являются наиболее агрессивными среди микроорганизмов биодеструкторами полимеров, что свидетельствует не только о научной, но и практической направленности проведенных исследований.

Литература

1. Африкян Э.Г. Микробные повреждения полимеров: подходы для их прогнозирования // Вісн. Одес. нац. ун-ту. – 2001. – 6, вип. 4. – С. 20–23.
2. Howard Gary T. // Int. Bioterior.&Biodegr. – 2002. – 49, N 4. – P. 242–252.
3. Савельев Ю.В., Робота Л.П., Руденко А.В. // Космічна наука і технологія. Додаток. –2003 – 9, № 2. – С. 24–27.
4. International standart ISO 846:1997 (E). Plastics – Evaluation of the action of microorganisms. Second edition 1997-06-15.22 p.
5. Савельев Ю.В, Робота Л.П, Руденко А.В, Коваль Э.З // Доп. НАН України – 2005. – № 1 – С. 141–146.
6. Робота Л.П., Савельев Ю.В., Руденко А.В., Коваль Э.З. // Полімер. журн. – 2004. – 26, № 4. – С. 267–274.
7. ГОСТ 9.048 – 89 ЕСЗСК. Изделия технические. Методы испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
8. ГОСТ 9.049 – 91 ЕСЗСК. Материалы полимерные и их компоненты Методы испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов
9. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. –1966. –21, № 1. –P.24–34.
10. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. – К.: Наук. думка, 1982. – 296 с.
11. Schmidt P.W., Hight R.J. Slit height corrections in small angle x-ray scattering //J. Appl. Cryst. –1960. – 13. – P. 480–483.
12. Гринь А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – М.: Физматгиз, 1961. –604 с.
13. Ding Y.S., Register R.A., Yang C.Z., Cooper S.L. // Polymer. – 1989. – 30. – № 14. – P. 1213–1220.
14. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971.– B.247. – S. 835–843.
15. Porod G. General theory // Small-angle x-ray scattering /Ed. by O.Glatler, O. Kratky. – London: Acad. Press. – 1982. – P. 17–51.
16. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Штомпель В.И., Хасанов М.Ш. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1987. – 29, № 7. – С. 1377–1381.
17. Штомпель В.И. Мікрофазова структура та властивості модифікованих уретановмісних полімерів //Автореф. дис. докт. хім. наук: ІХВС НАН України. – Київ: 2003. –36 с.
18. Ватулев В.Н., Лантуй С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. – К.: Наук. думка, 1987 – 67 с.

Поступила в редакцию 28 марта 2008 г.

Дослідження процесів біодетеріорації поліуретанів, модифікованих сполуками металів

Л.П. Робота, В.І. Штомпель, Н.І. Пархоменко, Н.А. Кузьмак, Ю.В. Савельєв

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

Отримані модифіковані солями металів поліуретани та поліуретансемікарбазиди. Досліджено вплив модифікаторів і пліснявих грибів на надмолекулярну структуру та фізико-механічні властивості полімерних матеріалів. Модифікація поліуретанів солями металів надає їм фунгістатичні властивості.

Study of the processes of biodeterioration of polyurethanes modified with metal compounds

L.P. Robota, V.I. Shtompel, N.I. Parkhomenko, N.A. Kuzmak, Yu.V. Savelyev

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

Polyurethanesemicarbazides modified with metal salts have been synthesized. The influence of modifiers and mold fungi on supramolecular structure and physic-mechanical properties of polymer materials have been studied. Modification of polyurethanes with the metal salts imparts to them fungistatistical properties.