

Госстройиздат, 1957. – 119 с. **12.** Бутт Ю.М. Шлаковые цементы без добавок – возбудителей твердения / Ю.М. Бутт, Е.Л. Горбаковская, Л.Д. Вайсфельд // сб. трудов РосНИИМС. – М.: Промстройиздат, 1953. – № 3 – 189 с. **13.** Справочник по производству цемента / под ред. И.И. Холлина. – М.: Госстройиздат, 1963. – 851 с. **14.** Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97). – К.: МОЗ, 1997. – 121 с.

Поступила в редколлегию 18.11.09

УДК: 678.664: 557.152

Я.В. ЗАЧИНЯЕВ, докт. хим. наук, Российская Военно-медицинская академия, г. Санкт-Петербург, Россия,
А.А. АНИЩЕНКО, канд. хим. наук, ДНУ, г. Днепропетровск, Украина,
И.И. МИРОШНИЧЕНКО, аспирантка,
А.В. ЗАЧИНЯЕВА, докт. биол. наук, Российская Военно-медицинская академия, г. Санкт-Петербург, Россия

МИКРОБНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИУРЕТАНА

Біодеградація поліуретанів у ґрунті проходить під дією мікроорганізмів, які здібні в процесі життєдіяльності розкладатись, або засвоювати в своїй біомасі фрагменти полімерних ланцюгів. Ефективність такого процесу залежить як від властивостей самого полімеру, так і від видового складу мікробіоти та її життєвої здібності, а також від властивостей самого ґрунту. Вивчення процесу розкладання двох зразків поліуретану в ґрунтах показали, що повної біодеградації полімеру не виникає, незалежно від хімічного складу ґрунтів. Поліуретан трьохмірної будови підданий поверхневій біодекструкції, яка не приводить до змін хімічної структури полімеру. Біодекструкція зразка полімеру поліуретану лінійної будови проходить в поверхневому шарі, як і в об'ємі і супроводжується розкладанням гідролітично не стійких зв'язків в полімері.

Biodegradation of polyurethanes in a soil occurs over the influence of microorganisms, that can decompose or digest during life activity in its biomass fragments of polymer chains. The efficient of that process dependence on properties of that polymer and of species microbiota composition and its life ability and also of properties itself soil. The researching of process decomposition of two polyurethane samples in a soil showed, that complete biodegradation of polymers doesn't occur, independently of chemical composition of a soil. Polyurethane with solid composition is subject to surface biodestruction, that doesn't lead to changing of chemical structure of polymer. Biodestruction of polyurethane samples with linear structure events in surface layer and in volume and accompanied by disintegration of hydrolytic unstable polymer bonds.

Екологические проблемы, связанные с захоронением промышленных отходов, требуют особого внимания к пластмассам. Кроме того, из-за нехватки сырья, такого как неочищенная нефть, используемая при изготовлении пластмасс, особого внимания требует вопрос переработки отходов этих ма-

териалов, поэтому важно изучение и объяснение процессов, протекающих в результате разрушения полиуретанов. Полиуретаны являются важным и разнообразным классом синтетических полимеров, используемых в широком спектре товаров, применяемых в медицине, автомобилестроении и в других отраслях промышленности.

Среди используемых вспомогательных веществ встречаются удлиняющие цепочку агенты (например, короткие цепочки диолов), сшивающие полимерагенты (например, короткие цепочки полиолов с тремя и более гидроксильными группами), реагирующие с группами изоцианатов, дополнительные агенты для процесса производства полиуретана и агенты «улучшения» (например, силиконовые соединения, используемые в качестве антипенных веществ и ароматические эфиры для придания эластичности). В качестве полиолов используются полиолы на основе простых и сложных полиэфиров. Большинство используемых в настоящее время полиуретанов – это простые полиуретаны, т.е. синтезированные из полиола на основе простого полиэфира.

Полиизоцианаты включают в себя ароматические и алифатические соединения. Часто используются толуиленовый диизоцианат и диизоцианат дифенилметана [1, 2].

Простой полиуретан редко восприимчив к микробной биодegradации. Отмечено, что ряд простых полиуретанов разрушался штаммом КН 11 *Staphylococcus epidermidis*, но биодegradация проходила очень медленно, поскольку механизм биодеструкции включает в себя деполимеризацию экзотипа [3].

Цель работы – исследование механизма биоповреждения простых полиуретанов трехмерного (образец 1) и линейного (образец 2) строения почвенными микроорганизмами.

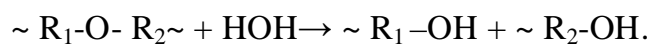
Исследование процесса разложения двух образцов полиуретана в почвах в течение 20 месяцев с помощью ИК-спектроскопии показало, что полной биодegradации полимера не происходит, независимо от химического состава почв.

Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектрах образцов (после выдерживания в почве) полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям ассоциированной имино-группы в области $3346 - 3340 \text{ см}^{-1}$ (с., шир.) и карбонильной группы (амидной) в области $1734 - 1730 \text{ см}^{-1}$ (с., резк.), ν (C–N в арилах) в области 3010 см^{-1} (с., резк.), ν (C–H) в области $2924 - 2920 \text{ см}^{-1}$

(с., резк.), ν (C–H) в области 2852 – 2850 см^{-1} (с., резк.), ν (C=C в аренах) в области 1597 см^{-1} (с., резк.), деформационным колебаниям δ (NH) в области 1526 – 1524 см^{-1} (с., резк.) и др.

О частичной биодegradации второго полиуретанового образца свидетельствует исчезновение плеча –NH– в области 3450 см^{-1} , а также полос поглощения в ИК-спектрах в области 1665 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ сопряж.), 1122 см^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$ в простых эфирах), 885 см^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$) и одной из полос валентных колебаний C=C ароматич. в области 1600 см^{-1} .

Дegradация этого образца полиуретана обусловлена, на основании результатов ИК-спектроскопии, гидролизом простой эфирной связи:



Электронная микроскопия исходного образца полиуретана показала, что оба образца полимера характеризуются глобулярным типом надмолекулярных структур (рис. 1 и рис. 2).

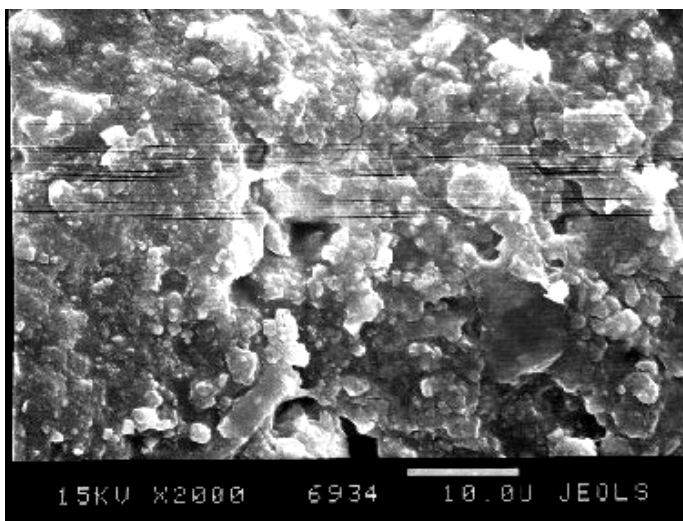


Рис. 1. Поверхность контрольного образца № 1

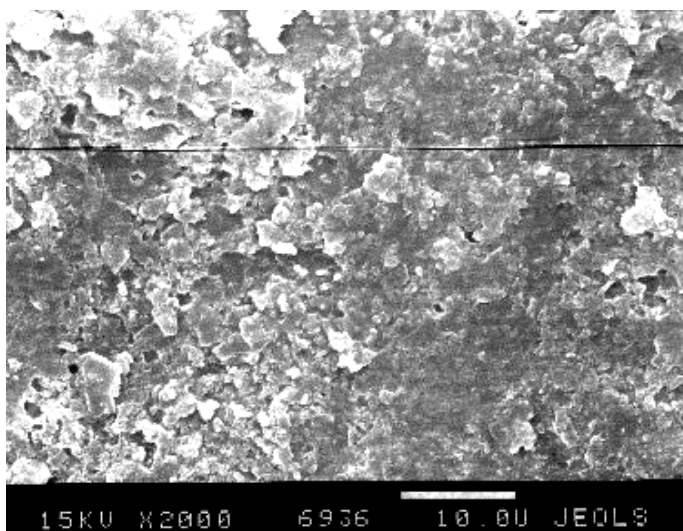


Рис. 2. Поверхность контрольного образца № 2

В процессе биодеструкции полимера тип этих структур остается таким же, но изменяются их размеры. Образцы полиуретана в результате инкубации в почвенном образце 1 покрылись мощной биоплёнкой, что свидетельствует о начальном этапе микробиологического повреждения – адгезии микроорганизмов (рис. 3 и рис. 4).

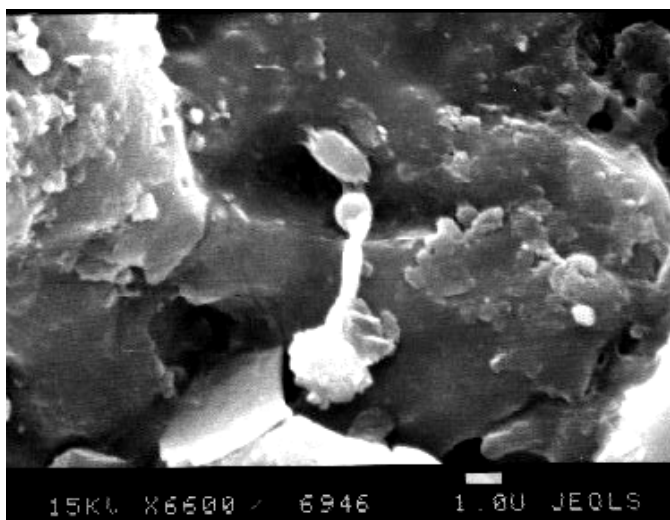


Рис. 3. Поверхность образца № 1 после инкубации в лесной дерново-подзолистой почве

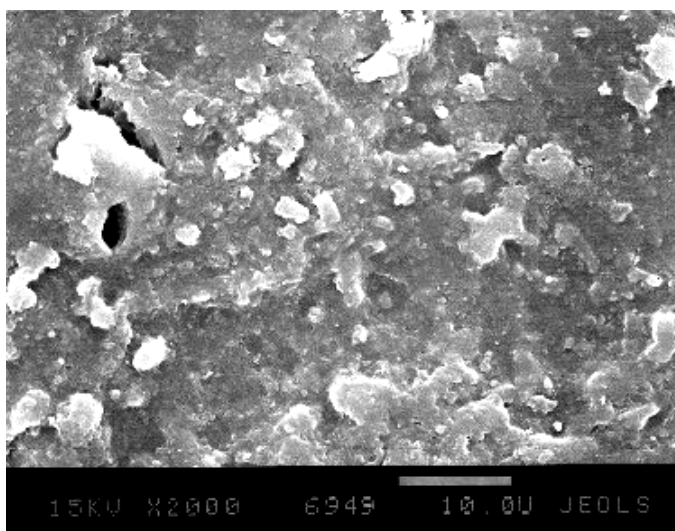


Рис. 4. Поверхность образца № 2 после инкубации в лесной дерново-подзолистой почве

На образцах полиуретана в результате инкубации в почвенном образце 2 отмечалось развитие псевдомицелия актиномицетов и мицелия грибов (рис. 5 и рис. 6).

Эти образцы полимера подверглись следующему этапу микробиологического повреждения – росту микроорганизмов-биодеструкторов.

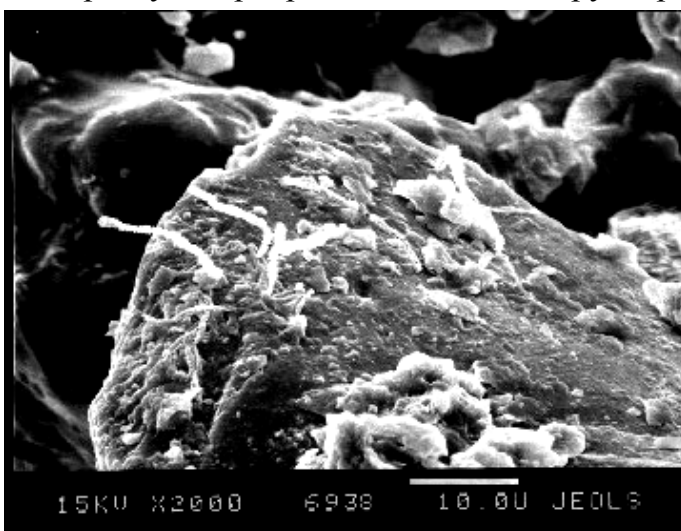


Рис. 5. Поверхность образца № 1 после инкубации в суглинистой почве

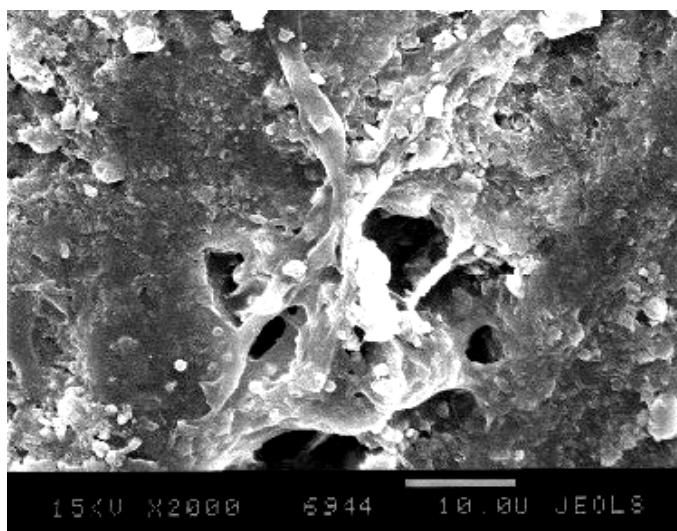


Рис. 6. Поверхность образца № 2 после инкубации в суглинистой почве

Адгезия клеток бактерий – палочек и кокков была отмечена на полимерных образцах, прошедших инкубацию в почвенном образце 3 (рис. 7 и рис. 8).

Таким образом, результаты электронной микроскопии показали, что образец полиуретана трехмерного строения подвержен поверхностной биодеструкции, которая не приводит к изменению химической структуры полимера.

Биодеструкция образца полиуретана линейного строения происходит как в поверхностном слое, так и в объеме и сопровождается распадом гидролитически нестойких связей в полимере.

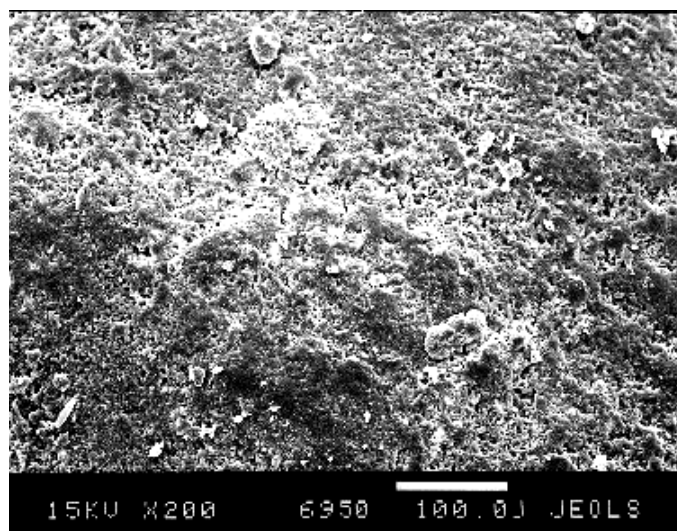


Рис. 7. Поверхность образца № 1 после инкубации в торфянисто-дерновоподзолистой почве

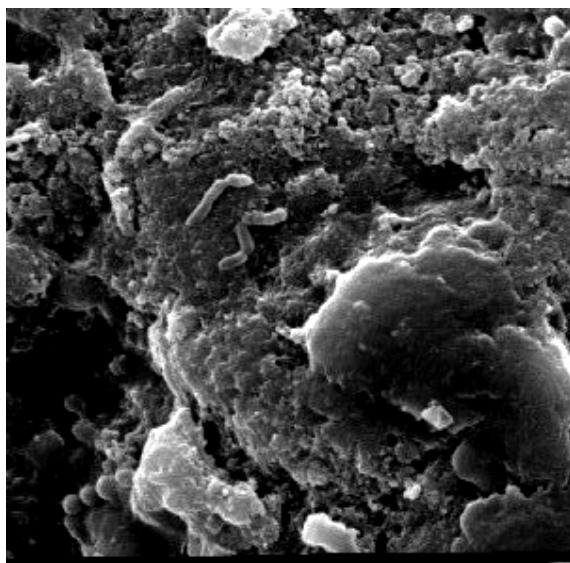


Рис. 8. Поверхность образца № 2 после инкубации в торфянисто-дерновоподзолистой почве

Экспериментальная часть.

В работу были взяты:

- Обр. 1 – лесная дерново-подзолистая почва в окрестностях г. Советска (Калининградская обл.);

- Обр. 2 – тёмно-серый, пылеватый суглинок (Орловская обл., деревня Большое Сотниково);

- Обр. 3 – торфянисто-дерновоподзолистая почва (Ленинградская обл., Выборгский р-он, окрестности п. Рошино).

Полиуретановые гранулы были помещены в почву на 20 месяцев ($T = 18 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Химические свойства почв определены по общепринятым методикам [4].

Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

Таблица

Химический состав почв

| № Образца | pH водный | Гидр. кислотность, мг экв на 100 г | Сумма обменных оснований, мг экв на 100 г | Степень насыщ. оснований, мг экв на 100 г | Обменная кислотность, мг экв на 100 г |
|-----------|-----------|------------------------------------|---|---|---------------------------------------|
| 1 | 6,7 | 1,06 | 32,5 | 96,8 | 1,17 |
| 2 | 5,7 | 5,37 | 20,41 | 79,2 | 1,17 |
| 3 | 4,4 | 19,3 | 2,86 | 12,9 | 22,62 |

| Al + H | Al | C, % | N, % | C/N | N, мг/кг | P ₂ O ₅ , мг/кг | K ₂ O, мг/кг |
|--------|------|------|------|------|----------|---------------------------------------|-------------------------|
| 0,78 | 0 | 1,48 | 0,12 | 12,8 | 53,5 | 26,7 | 200,2 |
| 1,56 | 0 | 2,60 | 0,16 | 16,1 | 49,7 | 24,9 | 108,0 |
| 42,12 | 0,77 | 8,77 | 0,38 | 23,1 | 94,7 | 47,4 | 88,0 |

Поверхность полимера была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа «JMS-5400 (Jeol)», образцы полимера были наклеены на двухстороннюю углеродную клейкую ленту и покрыты напыленным в вакууме слоем золота.

ИК-спектры образцов полиуретанов регистрировались на ИК Фурье – спектрофотометре «Shimadzu FTIR 8300» (Япония).

Область записи спектров: 4000 – 350 см⁻¹, погрешность определяемой частоты 0,25 см⁻¹. Исследуемые образцы таблетировались с бромидом калия (5 мг образца + 50 мг KBr).

Выводы:

1. Полной биодegradации полимера не происходит, независимо от химического состава почв.

2. Полиуретан трехмерного строения, подвержен поверхностной биодеструкции, которая не приводит к изменению химической структуры полимера.

3. Биодеструкция образца полиуретана линейного строения происходит как в поверхностном слое, так и в объеме и сопровождается распадом гидролитически нестойких связей в полимере.

Список литературы: 1. Пхакадзе Г.А. Биодеструктируемые полимеры / Г.А. Пхакадзе. – К.: Наукова думка, 1990. – 160 с. 2. Cosgrove L., McGeechan P.L., Robson G.D., Handley P.S. // Applied and Environmental Microbiology. – 2007. – Vol. 73. – P. 5817 – 5825. 3. Nakajima-Kambe T., Shigeno-Akutsu Y., Nomura N., Onuma T. // Nakahara T. Appl. Microbiol. Biotechnol. – 1999. – Vol. 51. – P. 134 – 139. 4. Арипушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Арипушкина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 487 с.

Поступила в редколлегию 18.11.09