

УДК 678.644 + 547.64

Ю. В. Савельев¹, Л. П. Робота¹, А. В. Руденко², Э. З. Коваль²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України, Київ

²Інститут урології Академії медичних наук України, Київ

Полимерные материалы, стойкие к биокоррозии в условиях замкнутого пространства: пути создания

Дослідження біостійкості поліуретан(семікарбазид)ів — типових представників поліуретанів, які характеризуються високими експлуатаційними показниками, показали, що ці полімери є потенційними об'єктами для створення полімерних матеріалів підвищеної надійності для використання в екстремальних умовах. Обговорюються основні принципи створення матеріалів, стійких до біокорозії.

Анализ видового спектра и свойств грибов-деструкторов, выделенных с конструкционных элементов ОС «Мир», подвергшихся влиянию факторов космического полета, показал, что замкнутая среда обитания длительное время функционирующей орбитальной станции является экологической нишей для определенных групп микроорганизмов — представителей бактериальной и грибной флоры. Жизнедеятельность микроорганизмов в этих условиях может привести к появлению медицинских и технических проблем, способных существенным образом влиять на безопасность космонавтов и надежность космической техники.

В условиях Земли проведена предварительная инвентаризация агентов микодеструкции полимерных материалов, каталог которых насчитывает свыше 100 видов.

В условиях космоса среди грибов, выделенных с поверхностей конструкционных материалов ОС «Мир», доминировали представители родов *Penicillium* и *Aspergillus*. Частота их встречаемости в условиях орбитальных станций схожа с теми данными, что были получены американскими учеными при микробиологическом обследовании аэронавтов, проведенных на «Apollo».

Особенностью названных микромицетов является их способность к активному развитию в замкнутых

пространствах, что типично для орбитальных станций. Механизм деструктивного действия грибов относительно полимерных материалов окончательно не установлен, но этот процесс может зависеть от активности продукции грибами кислых метаболитов и гидролаз. Установлено, что в условиях космического полета происходят изменения не только морфологических и физиологических особенностей развития грибов, но и имеет место усиление их биоповреждающей активности. Помимо этого споры и мицелий способны выделять специфические токсины, пагубно влияющие как на человека, так и на окружающую среду. Обнаруживаемые на разрушенных полимерах виды грибов отнесены в группу потенциально опасных, выделяемых на основе «уровня биологической опасности» (Bio Safety Levels, BSL), возбудителей оппортунистических заболеваний человека, способных также вызывать аллергии.

Соединения, обладающие биологической активностью взаимодействуют с рецептором своей определенной частью, биофором, преимущественно за счет образования слабых невалентных связей. Среди этих взаимодействий важную роль играют вандер-ваальсовы силы, водородные связи, силы электростатического взаимодействия. В состав биофоров могут входить гетероатомы (N, O, S, P), галоиды,

Таблица 1. Характеристика стойкости полиуретанов к биодеструкции

Образец	Свойства исходных образцов		Свойства образцов после испытаний		Показатели биологической активности		
	σ , МПа	ε , %	σ , МПа	ε , %	K_σ , %	K_ε , %	баллы
ПУ-1	12.5	260	12.5	260	100	100	0
ПУ-2	18.4	295	18.3	295	100	100	0
ПУ-3	13.8	365	13.5	361	98	99	0
ПУ-4	10.9	325	10.5	315	96	97	1
ПУ-5	18.3	363	17.4	327	95	90	2
ПУ-6	23.0	375	22.5	371	98	99	0

металлы, гетероциклы, группы $-C=C-$, а также ароматические структуры в целом. И если для мономерных соединений вышеназванное является определяющим фактором придания им биологической активности, то для полимеров необходимо учитывать еще топологический фактор. Полимерная матрица, с одной стороны может содействовать доступности биофоров, а с другой — блокировать их.

Исследования грибоустойкости полимеров проводили 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 cyclopium Westling*, *Trichoderma viride Pers. ex Fr.*

Сохранение деформационно-прочностных показателей (σ — прочность на разрыв, ε — относительное удлинение) после испытаний на грибоустойкость оценивали с помощью коэффициентов K_σ и K_ε :

$$K_\sigma = K_{\sigma_{\text{эксп}}} / K_{\sigma_{\text{исх}}} \cdot 100\%,$$

$$K_\varepsilon = K_{\varepsilon_{\text{эксп}}} / K_{\varepsilon_{\text{исх}}} \cdot 100\%,$$

где индексы «эксп» и «исх» соответствовали показателям полимеров после и до испытаний на грибоустойкость.

Исследования биостойкости полиуретан(семикарбазид)ов (таблица, рис. 1) — как типичных представителей полиуретанов (ПУ), имеющих в своем составе гетероатомы (N, O, S) и ароматические структуры, а также характеризующихся высокими эксплуатационными свойствами, показали, что эти полимеры являются потенциальными объектами для создания полимерных материалов повышенной надежности в экстремальных условиях. Исследованные полимеры сохраняют физико-механические свойства после биологических испытаний — коэффициенты K_σ и K_ε равны примерно 100 %. При этом полимеры обладают фунгицидными (0-1 балл) или фунгистатическими свойствами (2 балла).

Поскольку структура макроцепи исследованных

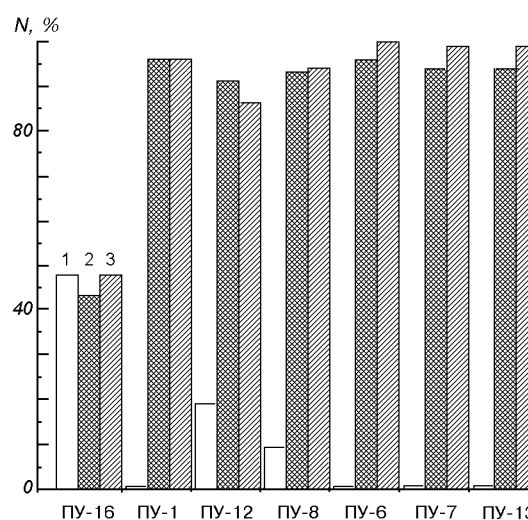


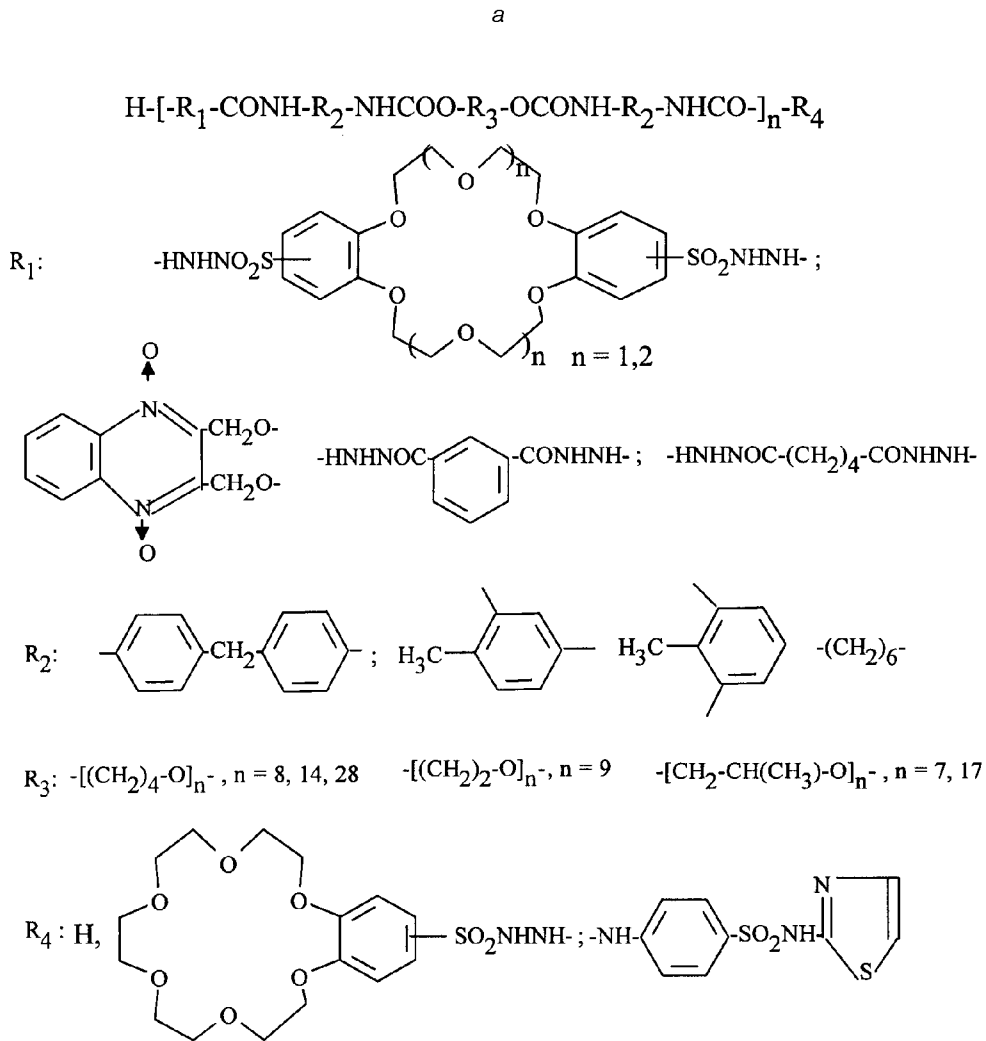
Рис. 1. Стойкость полимеров к биокоррозии

полимеров отличается лишь наличием или отсутствием гетероциклических соединений, а все остальные элементы и группы, могущие входить в состав биофоров, есть во всех ПУ, то можно сделать вывод, что биологическая активность синтезированных ПУ зависит от особенностей структуры полимеров и определяется в основном включением в макроцепь фрагментов, способных к образованию водородных связей и электростатическому взаимодействию с биологическими объектами.

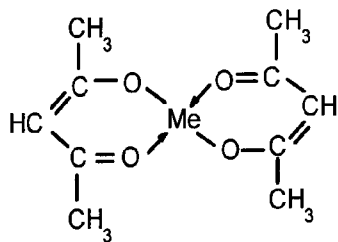
Исходя из этого, нами были сформулированы основные принципы создания подобных материалов.

— Конструирование макромолекулы, их биофоров за счет введения в структуру полимерной цепи элементов и фрагментов, кооперативное действие которых придает биологическую активность (рис. 2, а, б).

— Структурная модификация полиуретанов позволяет регулировать их надмолекулярную организацию, что является инструментом варьирования и места локализации биофора и его доступности.



б



в

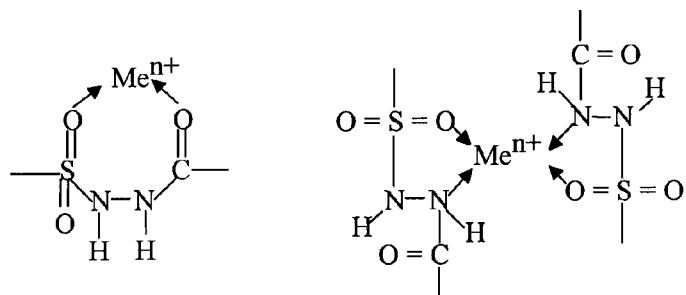


Рис. 2. Пути структурно-химической модификации полиуретанов

— Целенаправленный выбор модификаторов (рис. 2, в) и регулирование химической структуры макромолекулы (рис. 2, а, б).

— Использование полиуретанов, фрагменты макроцепи которых способны к комплексообразованию с модифицирующими добавками, что приводит к жесткому фиксации последних в полимерной матрице и затрудняет диффузию этих соединений на поверхность полимеров с последующим их удалением (рис. 2, в).

— Использование в качестве модифицирующих добавок биологически активных соединений природного происхождения, не способных к жесткому их фиксации в полимерной матрице. Такие полимеры будут характеризоваться не только контактным действием, как первые, но также могут дозированно выделять в окружающую среду активные соединения.

Использование изложенных методологических подходов позволило нам разработать три группы

полимерных материалов, стойких к действию биокоррозии:

— полимеры, содержащие активные неорганические фунгицидные добавки;

— полимеры, содержащие активные фунгицидные добавки органической природы;

— полимеры, содержащие металлоорганические фрагменты в основной цепи.

POLYMER MATERIALS STABLE TO BIOCORROSION IN CONFINEMENT SPACE: WAYS OF CREATION

Yu. V. Saveliev, L. P. Robota, A. V. Rudenko, E. Z. Koval

Investigations of biostability of polyurethane(semicarbazids)s, which are typical representatives of polyurethanes and are characterized by high running ability, showed that the polymers are potential objects for creation of polymer materials with high reliability, which allows its usage in extreme conditions. The main principles of producing of materials of this sort are discussed.