

Т. В. Долгополова, Ю. В. Туманова, Л. А. Зенитова

## ПОЛИУРЕТАНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ.

## Сообщение 2

Ключевые слова: полиуретан (ПУ), изоцианат, композиция, форполимер.

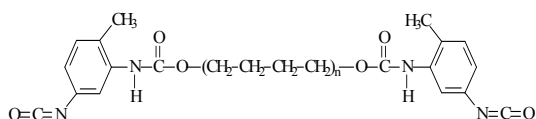
В данной статье рассмотрен механизм процесса отверждения полиуретановой композиции, а также оптимальные условия ее получения.

Keywords: polyurethane (PU), composition, prepolymer, isocyanate.

In this article we can see the mechanism of solidification process of polyurethane composition and optimal conditions of it getting.

С целью отработки технологии и оптимальной рецептуры процесса получения «полимерного бинта» был изучен механизм протекающих при этом взаимодействий. Ранее [1] исследовалась система SKU-ПФЛ-100-ТДИ, отверждаемая с помощью воды.

Форполимер SKU-ПФЛ-100 (ФП) имеет в своей структуре концевые изоцианатные группы, способные реагировать с соединениями, содержащими активный атом водорода, в том числе и с водой:



Формула SKU-ПФЛ-100

Кроме того, во времени протекает реакция концевых изоцианатных групп с активным атомом водорода уретановых группировок, входящих в состав форполимера SKU-ПФЛ-100, образуя аллофанатные группировки, что приводит к сшивке полимера. При этом у форполимера постепенно нарастает вязкость и, в конечном счете, он теряет свою текучесть и становится нерастворимым. Именно поэтому, гарантийный срок хранения форполимера SKU-ПФЛ-100 не превышает 6 месяцев [2].

В этой связи применялся прием получения так называемого «псевдофорполимера», используемый для синтеза полиуретанов с долгим сроком хранения. Кроме того, в исходный форполимер SKU-ПФЛ-100 добавлялся ПИЦ и некоторое количество триэтиламина. Замена ТДИ на ПИЦ целесообразна с точки зрения экологичности процесса. ПИЦ имеет 4 класс опасности в то время как ТДИ - 2 класс опасности.

Использование ТЭА предполагает ускорение реакции отверждения полиуретановой композиции в процесс ее применения в качестве пропиточного состава «полимерного бинта». Необходимо, чтобы полимерный состав был жизнеспособный, то есть жидкий в течение длительного срока времени (желательно 2 года). При использовании полимерного бинта, пропитанного уретановым составом, должно происходить быстрое его отверждение (желательно за 20-30 минут). В этой связи в состав добавляли ТЭА, который в процессе использования полимерного бинта предположительно должен ускорить

процесс отверждения за счет взаимодействия влаги воздуха и воды с изоцианатными группами с образованием мочевиновых группировок при смачивания бинта перед моделированием в качестве фиксирующей повязки. С этой целью готовилась смесь форполимера SKU-ПФЛ-100 с ПИЦ и триэтиламином, которая выдерживалась в эксикаторе с гидратом окиси калия во избежание преждевременной реакции как ПИЦ, так и форполимера SKU-ПФЛ-100 с влагой воздуха.

Таблица 1 - Качественная характеристика процесса отверждения композиции SKU-ПФЛ-100-ПИЦ – ТЭА во времени

ПИЦ: ФП, моль/г	Время экспозиции, сутки					
	15	30	45	60	75	90
22/8,7	жидкий		вязкий		гелеобразный	

Как видно из данных таблицы 1, добавление ПИЦ приводит к структурированию композиции только спустя 30 суток. Спустя 40 суток наблюдения отмечается заметное загустение композиции. И только спустя 60 суток смесь становится гелеобразной, но все же полностью не отверждается и остается пригодной для использования.

Кроме визуального и тактильного анализа процесс отверждения контролировался с помощью ИК-спектроскопии по изменению полос поглощения, ответственных за изоцианатные, уретановые, мочевиновые группировки ( $2275 \text{ см}^{-1}$ ,  $1733 \text{ см}^{-1}$ ,  $1223 \text{ см}^{-1}$  соответственно).

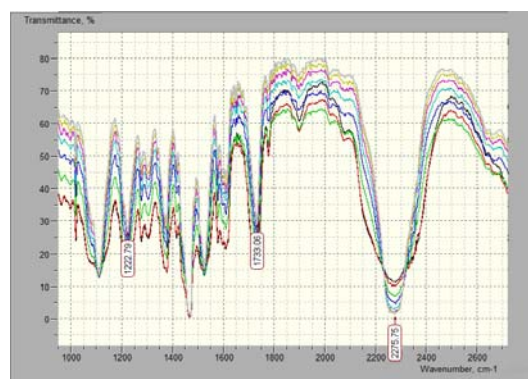


Рис. 1 - Зависимость изменения ИК-спектров системы SKU-ПФЛ-100 – ПИЦ во времени

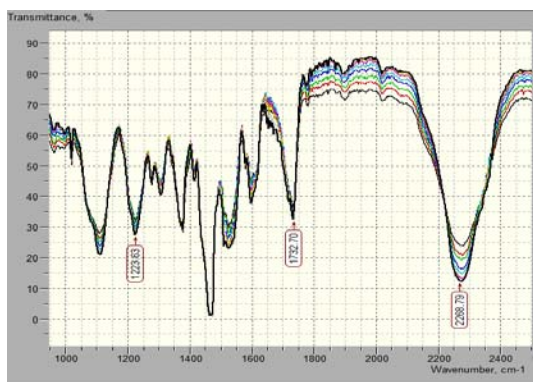


Рис. 2 - Зависимость изменения ИК-спектров системы SKU-ПФЛ-100 – ПИЦ – ТЭА во времени

Ход процесса отверждения системы SKU-ПФЛ-100 + ПИЦ представлен на рис.1. Видно, что количество изоцианатных группировок уменьшается за счет реакции между изоцианатными группами SKU-ПФЛ-100 и ПИЦ и водородами уретановых группировок в SKU-ПФЛ-100 с образованием аллофанатных связей (рис 1, 3) Соответственно уменьшается количество уретановых группировок (рис. 1, 4). Образование мочевинных связей возможно за счет реакции изоцианатных групп SKU-ПФЛ-100 и ПИЦ с влагой воздуха. Однако в силу того, что полосы поглощения уретановых и аллофанатных группировок находятся в одной области ИК-спектра, их разделение затруднено.

Далее в систему добавляли ТЭА для ускорения реакции отверждения композиции в реальных условиях ее использования в качестве пропиточного состава «полимерного бинта». Тот факт, что использование амина не приводит к существенному изменению вида ИК спектра системы SKU-ПФЛ-100 + ПИЦ + ТЭА, присутствующий в незначительных количествах, незначительно катализирует процесс отверждения за счет реакции аллофанатообразования без доступа влаги воздуха (рис. 3, 4). Влияние ТЭА на реакцию уретанообразования показано на графиках.

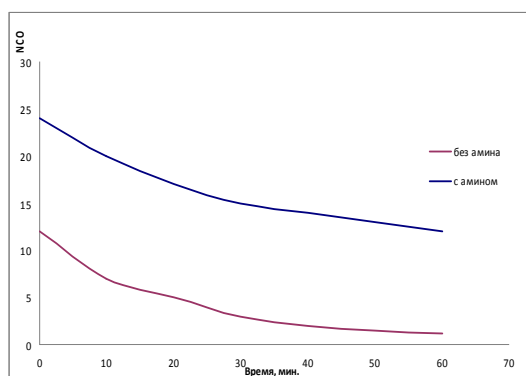


Рис. 3 - Зависимость изменения концентрации изоцианатных групп от времени при взаимодействии SKU-ПФЛ-100 – ПИЦ – ТЭА

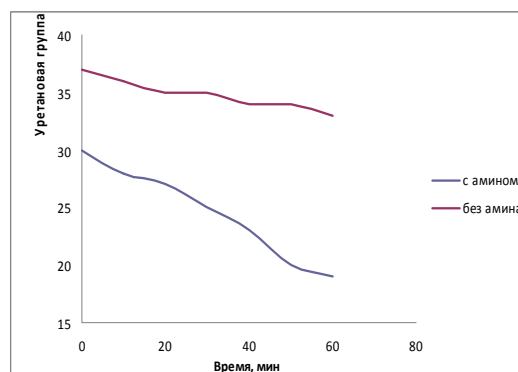


Рис. 4 - График зависимости концентрации уретановых групп от времени при взаимодействии SKU-ПФЛ-100 – ПИЦ – ТЭА

Наглядно можно убедиться, что в системе при добавлении в композицию SKU-ПФЛ-ПИЦ триэтиламина наблюдается ускорение реакции аллофанатообразования, однако как показано в таблице 1 состав остается пригодным к употреблению в течение 90 суток.

Таким образом, исследования процесса отверждения ПУ методом ИК - спектроскопии подтверждают данные визуальных наблюдений.

Таблица 2 - Рецептúra пропитывающего состава

Тип бандаж	Название реагента	Количество компонентов		
		моль	г.	%
«жесткий»	СКУ-ПФЛ-100	0,0042	6,3	42
	ПИЦ	0,0377	8,7	57
	ТЭА	0,005	0,15	1

### Заклучение

1. Рассмотрено влияние компонентов и условий проведения синтеза на качественные и технологические характеристики исследуемых полимеров, на основании чего был сделан вывод, что композиция на основе форполимера SKU-ПФЛ-100, полиизоцианата и триэтиламина является приемлемой.

2. Подобраны условия получения композиции, неотверждаемой в условиях хранения без доступа влаги. Оптимальная рецептура для получения полимерного бинта «жесткой» фиксации: SKU-ПФЛ-100: ПИЦ: ТЭА= 0,0042: 0,0377: 0,005.

### Литература

- Туманова, Ю.В. Полиуретановая композиция медицинского назначения. Сообщение 1/Ю.В. Туманова, Л.А. Зенитова// Вестник КНИТУ. – 2012. №8. – С.13.
- Кияненко, Е.А. Влияние структуры антикоррозионных уретановых покрытий на стойкость к средам нефтепродуктов / Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова // Вестник КГТУ. – 2011. №2. – С.13.