

А. А. Ольхов, А. Л. Иорданский, О. В. Стоянов,
Э. Р. Мухамедзянова, Г. Е. Заиков

СМЕСИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА

Ключевые слова: термопластичный сегментированный полиуретан, полигидроксибутират, диффузионные свойства, смеси полимеров.

В работе рассматриваются морфология и свойства смесевых материалов на основе термопластичного (сегментированного) полиуретана и биополимера – полигидроксибутирата.

Key words: thermoplastic segmented polyurethane, polygidroxibutirate, diffusive properties, mixes of polymers.

The morphology and properties the blends of the thermoplastic (segmented) polyurethane and biopolymer – polygidroxibutirate are investigated.

Введение

Пленочные полимерные материалы сравнительно недавно используются в медицине и в медицинской промышленности, однако, в настоящее время их применение неуклонно расширяется. В связи с этим возникают новые проблемы, касающиеся химической и биологической чистоты применяемых материалов, их стандартизации, воспроизводимости в заводских условиях, стойкости к старению и стерилизации, безвредности при длительном нахождении в живом организме и т. д.

Во многих случаях возникают дополнительные требования к химическим, физико-химическим и физико-механическим свойствам пленочных материалов, обусловленных спецификой эксплуатации и применения в медицине.

Ассортимент изделий из полимеров медицинского назначения очень широк: оборудование ежедневного лечебно-процедурного использования (шприцы, пипетки, перчатки, трубки и пр.); клиническое оборудование, предметы санитарии и гигиены; оборудование для химико-медицинских анализов; предметы длительного использования в контакте с живыми тканями (протезы, искусственные органы, матрицы для контролируемой доставки лекарств).

Из большого числа традиционных полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат, сегментированные полиуретаны (СПУ) обладают наибольшим сродством к живым тканям [1]. Данный полимер на основе простых полиэфиров имеет сегментированную структуру, нетоксичен, имеет высокую эластичность и прочность [2].

В силу своей фазовой неоднородности СПУ способны легко перестраиваться и менять свою структуру в результате модификации. Это качество СПУ используют для улучшения их гемосовместимости [3].

В настоящее время развиваются два основных направления модификации полимеров медицинского назначения, в том числе и СПУ, - химическая и физическая модификация [4].

Из литературы известно, что наилучшим сродством к живым тканям имеет биополимер бактериального происхождения - полигидроксибутират (ПГБ) [5-8]. Использование его в качестве добавки к СПУ может существенно улучшить гемосовместимость последних, при этом существенно не ухудшая основных физико-механических показателей.

Целью настоящей работы являлось исследование свойств и структуры материалов на основе механических смесей СПУ и ПГБ.

Экспериментальная часть

В работе были использованы СПУ марки Витур Т-1413-85 и ПГБ немецкой фирмы BIOMER лот М-0997. Содержание ПГБ в композициях варьировали от 20 до 80 % масс.

Предварительное смешение полимеров осуществляли на лабораторных обогреваемых микровальцах ВК-6 с зазором 0,5 мм и фрикцией 1,4 при температуре 170 °С в течение 5 мин. Из приготовленных смесей прессовали пленки толщиной $0,06 \pm 0,01$ мм при температуре 185 °С в течение 3 мин.

Физико-механические показатели пленок определяли по ГОСТ 14236-81 и 11262-81 с помощью разрывной машины ЗМ-40 175.21 (ГДР). Кинетику паропроницаемости определяли по потере массы мембранными кюветами, помещенными в безводную атмосферу, заполненными дистиллированной водой и герметично покрытыми пленочными образцами. Испытания проводили при комнатной температуре. Коэффициент паропроницаемости рассчитывали по методу [9]. Показатель текучести расплава смесей определяли согласно ГОСТу 11645-73. Структурные параметры композитов определяли методом ИК-спектроскопии по соответствующим структурно-чувствительным полосам поглощения СПУ и ПГБ с помощью спектрофотометра Bruker IFS - 48 (USA).

Результаты и их обсуждение

Физико-механические характеристики пленок в зависимости от состава представлены на рис.1.

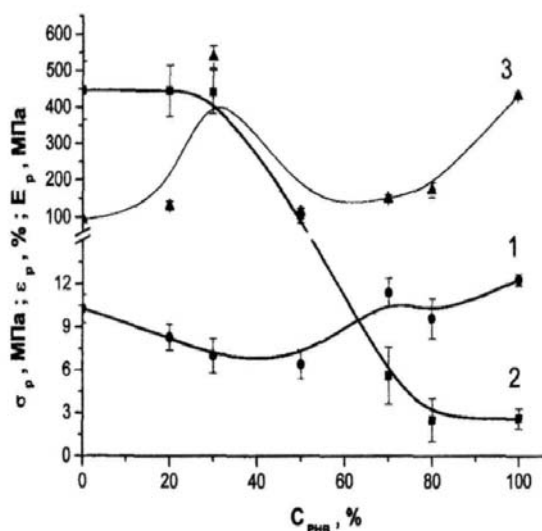


Рис. 1 - Зависимости разрушающего напряжения при растяжении (1), относительного удлинения при разрыве (2) и модуля упругости при растяжении (3) смесевых пленок СПУ-ПГБ от содержания ПГБ

Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) имеет в области 50 % масс. ПГБ минимум, а на зависимости относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) наблюдается ярко выраженный перегиб в той же области составов. Это свидетельствует об обращении фаз СПУ и ПГБ в композициях.

Уменьшение σ_p в области 0 - 50 % ПГБ связано с увеличением концентрации дефектов структуры в матрице СПУ, которыми являются твердые частицы фазы ПГБ. Последние выступают в роли концентраторов напряжений, инициирующих зарождение микротрещин в объеме смесевых пленок под воздействием деформаций растяжения. Данное предположение основывается научными работами, в которых изучали влияние твердых дисперсных частиц на прочностные характеристики эластичной полимерной матрицы [10,11].

После обращения фаз, когда матрицей становится жесткий ПГБ, прочность пленок начинает возрастать. Это указывает на упрочняющий эффект, который оказывает эластичная фаза СПУ на ПГБ- фазу. По-видимому, первая способна залечивать поверхностные микродефекты фазы ПГБ, что приводит к увеличению прочности композитов.

На зависимости модуля упругости при растяжении (E_p) от состава пленок наблюдается ярко выраженный максимум в области 30 % масс. ПГБ. Как показали структурные исследования пленок, данный экстремум является следствием сравнительно высокой степени упорядоченности кристаллитов фазы ПГБ. Данное заключение базируется на изучении ИК-спектров смесевых пленок. Исходя из анализа зависимости отношения оптических плотностей полосы упорядоченности (1228 см^{-1}) и полосы разупорядоченности (1182 см^{-1}) [12] от содержания ПГБ в композитах, см. рис.2,

следует, что кристаллиты ПГБ наилучшим образом упорядочены относительно плоскости пленок при содержании последнего в смесях 30 % масс. (На зависимости, рис.2, наблюдается максимум).

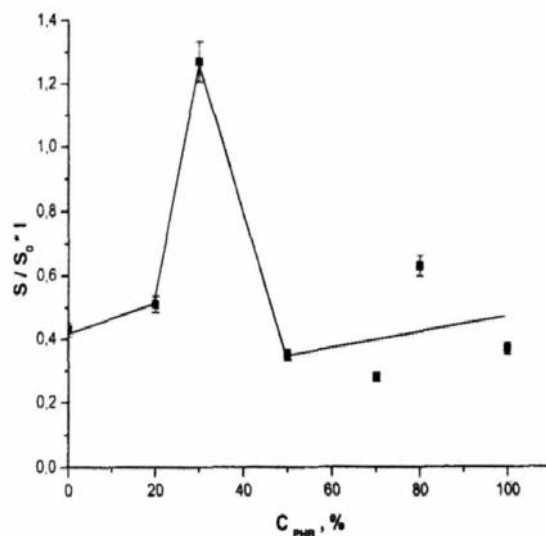


Рис. 2 - Зависимость отношения оптических плотностей полос упорядоченности (1228 см^{-1}) к разупорядоченности (1182 см^{-1}) фазы ПГБ, отнесенных к толщине смесевой СПУ-ПГБ пленки (I), от содержания ПГБ

Отсутствие экстремума в данной концентрационной области на зависимости σ_p от состава пленок обусловлено, по-видимому, дефектностью матрицы СПУ, поскольку данный фактор является определяющим для показателей предельных прочностных характеристик полимерных композитов.

Существование обращения фаз в области содержания ПГБ 50 % подтверждается также зависимостью показателя текучести расплава от состава смесей, рис. 3. Данная зависимость характеризуется явным перегибом в указанной области, который указывает на переходное состояние полимерной системы [13].

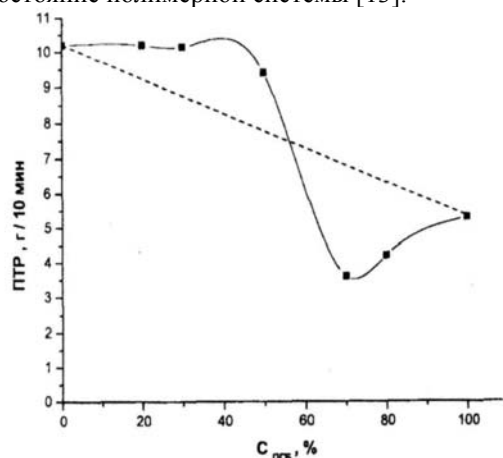


Рис. 3 - Зависимость ПТР смесей СПУ-ПГБ от содержания ПГБ

При изучении кинетики паропроницаемости композиционных СПУ-ПГБ - пленок было установлено, что процесс проницаемости

характеризуется нестационарной (начальной) и стационарной областями. Подобные данные были получены для экструзионных смесевых пленок на основе ПЭНП и ПГБ [14]. Нестационарная область характеризует процессы переноса паров воды через структурно-неравновесные пленки. При этом увеличивается скорость протекания релаксационных процессов. Стационарная область характеризует процесс равновесной паропроницаемости, когда в полимерных материалах завершаются процессы структурообразования и наступает состояние термодинамического равновесия.

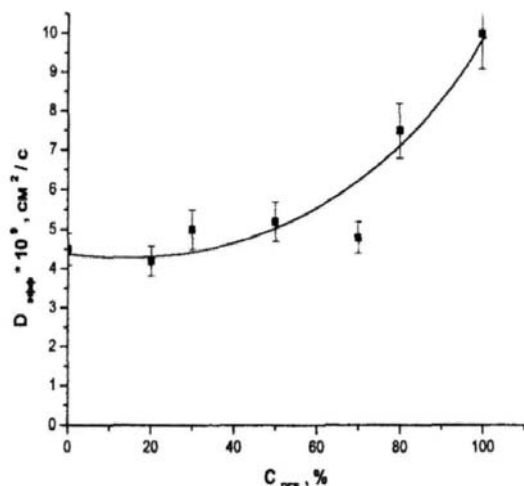


Рис. 4 - Зависимость нестационарного (эффективного) коэффициента диффузии паров воды через смесевые пленки СПУ-ПГБ от содержания ПГБ

На рис. 4 представлена зависимость эффективного коэффициента диффузии ($D_{эфф}$), характеризующего завершение процессов структурной релаксации в полимерных пленках, от состава последних. Коэффициент диффузии рассчитывали по формуле [15]:

$$D_{эфф} = l^2 / 2 \tau,$$

где l - толщина пленки, см, τ - время установления стационарной паропроницаемости, с.

Из зависимости видно, что $D_{эфф}$ практически не изменяется в области содержания ПГБ в композитах до 50 % (область обращения фаз). Это может свидетельствовать о низком уровне взаимодействия между фазами СПУ и ПГБ в смесях. Поэтому жесткая дисперсная фаза ПГБ практически не оказывает влияния на скорость релаксационных процессов в эластичной СПУ-матрице.

С момента обращения фаз (50 и выше % ПГБ), когда непрерывной становится фаза ПГБ, $D_{эфф}$ заметно растет. Это свидетельствует об увеличении скорости протекания релаксационных процессов в композиционных пленках и установления равновесной паропроницаемости. То есть дисперсная фаза СПУ оказывает существенное влияние на процессы структурирования матрицы ПГБ.

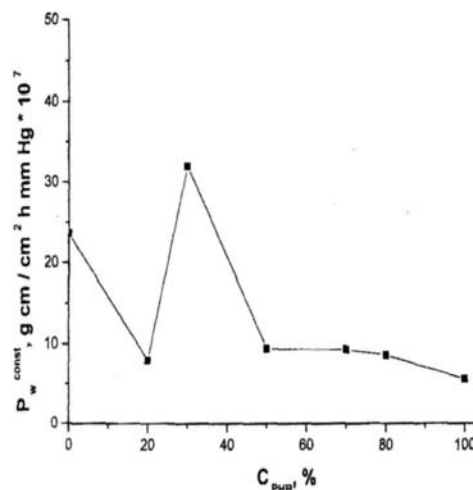


Рис. 5 - Зависимость коэффициента стационарной паропроницаемости (воды) смесевых пленок СПУ-ПГБ от содержания ПГБ

При изучении зависимости коэффициента стационарной (равновесной) паропроницаемости от состава пленок, рис. 5, было установлено, что в области 30 % содержания ПГБ пленки характеризуются максимумом проницаемости. Это можно объяснить достаточно высокой степенью упорядоченности структурных элементов дисперсной фазы ПГБ (кристаллитов) относительно плоскости пленки. При этом происходит увеличение диффузионной подвижности вследствие уменьшения эффективной длины диффузионного пути сорбата из-за огибания кристаллитов и уменьшения концентрации доступных сорбционных центров на поверхности кристаллитов из-за более упорядоченной их организации [16].

В целом коэффициент паропроницаемости композиционных пленок уменьшается с ростом содержания кристаллического ПГБ в аморфной СПУ матрице.

Усилия специалистов многих стран мира, занятых в области производства полимеров и полимерных композитов, направлены на поиск методов сертификации и контроля качества, позволяющих точно охарактеризовать состав, качество (смешения), физико-химические характеристики полимеров и композитов (для последних - характер взаимодействия между ингредиентами) [17,18].

В настоящее время в производстве полимерных материалов, наиболее широко для пленок, для контроля качества и паспортизации изделий применяют метод ИК- спектроскопии. Данный метод в силу своей высокой чувствительности к изменению физической и химической структуры полимерного материала позволяет точно определить концентрацию различных примесей, добавок различной химической природы, а также свидетельствовать о фазовом состоянии полимерной системы. Еще одним преимуществом метода ИКС, по сравнению с традиционными, является его быстрота и отсутствие

сложных и трудоемких операций анализа с использованием различных химических реактивов.

В частности, для полимерных смесей данные ИКС являются хорошим критерием установления реальной концентрации ингредиентов, а также качества распределения фаз в объеме композитов.

В настоящей работе предложена методика количественного определения содержания СПУ и ПГБ в смесевых пленках. Метод предполагает использование внутреннего стандарта - полосы поглощения при 2340 см^{-1} , которая учитывает погрешность измерения, обусловленную разнотолщинностью пленок. Для определения содержания фазы СПУ была выбрана полоса поглощения 1570 см^{-1} (амид II алифатич.), см. рис. 6а. Для характеристики фазы ПГБ была выбрана полоса поглощения CH_2 - групп при 1030 см^{-1} , см. рис. 6б.

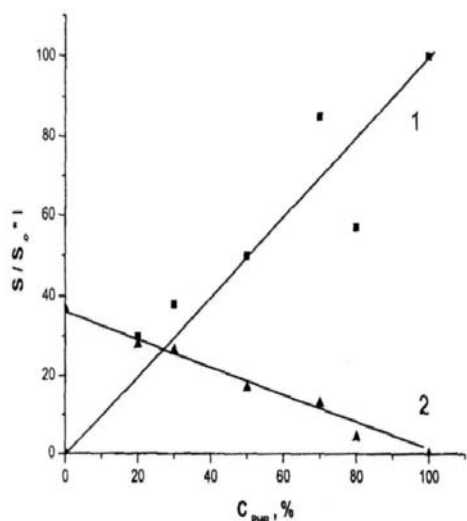


Рис. 6 - Зависимости интегральных интенсивностей полос поглощения: 1605 см^{-1} в СПУ (амид II алифатич.) - (1) и 890 см^{-1} в ПГБ (метиленовые группы) - (2) в смесевых пленках СПУ-ПГБ от содержания ПГБ

Как видно из представленных рисунков, обе зависимости имеют практически линейный характер, что позволяет их использовать в качестве тарировочных прямых для определения содержания СПУ и ПГБ в смесевых пленках на их основе.

Заключение

В результате проведенной работы были сформулированы следующие выводы:

1. В смесях на основе СПУ и ПГБ происходит обращение фаз при соотношении ингредиентов 1:1.
2. Наличие максимума на зависимостях коэффициента стационарной паропроницаемости и модуля упругости при растяжении от состава

смесевых СПУ - ПГБ пленок обусловлено высокой степенью упорядоченности кристаллической фазы ПГБ относительно плоскости пленок.

3. Предложена методика определения концентрации ингредиентов в смесевых СПУ - ПГБ пленках с помощью метода ИКС.

Литература

1. Сенсю Манату /Полимеры медицинского назначения М.: Медицина. 1981.
2. Godowski S. // Colloid and Polym. Sci. 1989, v: 267, № 9. p.757.
3. Me Kight W. 1., Chen Tsai Ch. J., Thomas E. L. // Polymer 1987, v. 28, №13, p. 2183.
4. Керча Ю.Ю. / Физическая модификация сегментированных полиуретанов. 6 республ. конф. по высокомолекулярным соединениям Украина. Днепропетровск. 1988.
5. Atkins T. W. // Biomater. Sci. Polym. Ed. 1997, v. 8, № 11, p. 833.
6. Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Власов С.В., Косенко Р.Ю., Симонова Ю.С., Заиков Г.Е., Яруллин А.Ф. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 9. С. 108-111.
7. Шибряева Л.С., Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Абзальдинов Х.С. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 21. С. 75-79.
8. Ольхов А.А., Староверова О.В., Филатов Ю.Н., Кузьмичева Г.М., Иорданский А.Л., Стоянов О.В., Заиков Г.Е., Зенитова Л.А. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 8. С. 157-161.
9. Практикум по полимерному материаловедению / под ред. П. Г. Бабаевского. М.: Химия. 1980.
10. Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. М. Ричардсона. М.: Химия 1980.
11. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия. 1978.
12. Lambeek C, Varenkamp E. J., Schouten A. J. // Macromolecules. 1995, v. 28, №6, p. 2023.
13. Кулезнев В. Н. Смесии полимеров. М.: Химия. 1980.
14. Iordanskii A.L., Karpova S.V., Ol'khov A.A., Krivandin A.V., Litvinov I.A., Hanggi U.J. Comparison studies of water transport in structural nongomogeneous poly(3-hydroxybutyrate) low density polyethylene and their blends/ 6-th European Symposium on Polymer Blends. Mainz, Germany 1999, p. 55.
15. Diffusion in Polymers. / J. Crank and G. S. Park (eds) Academic Press, London-New-York. 1968.
16. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия. 1974.
17. Hummel D.O., Scholl F. K./Atlas of Polymers and Plastics Analysis. Vol. 1 3, Verlag Chemie, Berlin. 1981
18. Купцов АХ, Жижи н Г.И. Фурье -КР и Фурье - ИК спектры полимеров М.: Физматлит. 2001.