

УДК 541.64:539.2

**НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ
БЛОК-СОПОЛИУРЕТАНОВ С САХАРИДНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ
В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

**Шилов В. В., Липатова Т. Э., Ворона В. В.,
Близнюк В. Н., Снегирев А. И.**

Проведены структурно-морфологические исследования блок-сополиуретанов, содержащих остатки мальтозы, глюкозы и арабинозы в основной цепи. В зависимости от природы полисахаридных звеньев полимерные системы имеют различную степень микрофазового разделения компонентов и различную регулярность в расположении соответствующих надмолекулярных областей в объеме полимера. Показано, что структурное строение полиуретана, содержащего мальтозу, создает благоприятные условия для его биодеструкции.

В последнее время были созданы перспективные полимерные материалы биомедицинского назначения на основе полиуретанов [1–3], представляющие собой типичные сегментированные полимеры. Способность к биодеструкции таких полиуретанов обусловлена введением в жесткоцепные уретановые сегменты легкогидролизуемых звеньев. Представляется естественным связывать биодеструкцию подобных полимеров с особенностями их надмолекулярной структуры. Однако до настоящего времени соответствующие корреляции практически не рассматривались. В первую очередь, это связано с отсутствием надежных данных об особенностях надмолекулярной организации такого рода систем, полученных с помощью прямых методов структурного анализа и электронно-микроскопических наблюдений с достаточно высоким разрешением.

Таблица 1**Структурно-механические характеристики исследуемых полиуретановых систем**

Основа полиуретана	Структурная формула	$\sigma_{\text{p}} \cdot 10^{-3}$, Н/м	ε_{p} , %	ΔL , %	Температурный интервал размягчения полимеров, T_1-T_2 , К	Объемные доли компонент жестких сегментов, %	Большой период (определение из положения максимума в малых углах), нм
Мальтоза		73,5	1710	20	355–373	0,38	8,0
Глюкоза		14,0	160	—	319–333	0,34	7,1
Арабиноза		11,2	43	—	335–341	0,33	17,0

Таблица 2

Параметры двухфазной структуры блок-сополиуретанов

Основа блок-сополиуретана	Межплоскостные расстояния (из данных широкоугловой рентгенографии), нм	Периодичность надмолекулярных образований (из электронно-микроскопических снимков), нм	Величины радиальных расстояний (определенные из положения максимума функции корреляции), нм	Размеры переходных зон между областями с различной электронной плотностью, нм	Средний квадрат флуктуаций электронной плотности $\Delta\rho^2 \cdot 10^{-2}$, моль·эл ² /см ³
Мальтоза	0,43	11,0	9,6	0,44	0,56
Глюкоза	0,49	10,7	8,0	0,32	0,29
Арабиноза	0,41	16,3	16,6	0,37	0,06

В настоящей работе излагаются результаты изучения надмолекулярной структуры блок-сополиуретанов с полисахаридными звенями в основной цепи методами малоугловой рентгенографии и электронной просвечивающей микроскопии. Результаты этих исследований рассматриваются в сопоставлении с физико-химическими характеристиками данных систем.

Исследуемые образцы синтезировали на основе политетраметиленгликоля ($M=1000$) и гексаметилендиизоцианата. Удлинителями цепи служили моно- и дисахариды.

В табл. 1 приведены структурные формулы вводимых в полимерную цепь остатков сахаров и сахарных спиртов, а также значения разрывного напряжения σ_p , относительного удлинения ε_p и остаточного удлинения (после снятия нагрузки Δl) исследованных систем (механические характеристики определяли с помощью разрывной машины ZM-40). В этой же таблице приведены данные о температурных интервалах размягчения полимеров, определенные на микроскопе Кефлера (T_2-T_1) К.

Рентгенографические исследования фотометодом проводили на установке КРМ-1 при точечной коллимации первичного пучка. При этом использовали излучение медного анода, монохроматизированное никелевым фильтром. Дифракционную картину регистрировали одновременно в больших и малых углах рассеяния с помощью разработанной для этих целей приставки [4]. Малоугловые дифрактометрические исследования проводили на автоматическом дифрактометре с камерой типа Кратки [5] в излучении медного анода, монохроматизированного никелевым фильтром и монохроматором полного внутреннего отражения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме автоматического шагового сканирования детектора – сцинцилляционного счетчика БДС-6. Приведение данных малоуглового рассеяния к абсолютной шкале проводили с использованием стандартного образца Lupolen¹ [6]. Обработку дифракционных кривых для получения величин среднего квадрата флуктуаций электронной плотности $\Delta\rho^2$ [7], введения коллимационной поправки [8], расчета функций корреляции [9] и толщины межфазного переходного слоя E [10] проводили с помощью программы FFSAXS² [11].

Для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии образцы предварительно выдерживали в вакууме (~1 мм рт.ст. при 313 К) в течение 24 ч. Затем образцы протравливали в плазме безэлектродного разряда [12] и с их поверхности снимали углеродные реплики, оттененные хромом (угол оттенения $\alpha=40^\circ$). Электронно-микроскопические снимки получали на микроскопе JEM-100 C при ускоряющем напряжении 80 кВ. В данном случае использовали приборное увеличение 2000 и фокусировку по методу минимального контраста [13]. Последнее позволяет, как известно, снизить до минимума возможность появления артефактов за счет явления фазового контраста. Возможность учета данного обстоятельства наглядно продемонстрирована в последних работах Томаса и Рочи [14, 15].

На широкоугловых рентгенограммах исследуемых полимеров проявляется размытое дифракционное кольцо. Соответствующие диаметру этого кольца межплоскостные расстояния приведены в табл. 2. Наблюдаемая в широких углах картина рассеяния свидетельствует об аморфном характере структуры данных систем. Введение в качестве удлинителя жестких сегментов различных остатков сахаров и сахарных спиртов приводит к незначительным изменениям ближней упорядоченности блок-сополиуретанов.

¹ Мы признательны О. Кратки за предоставление и повторную калибровку стандартного образца Lupolen.

² Мы благодарны К. Фонку за предоставление программы FFSAXS.

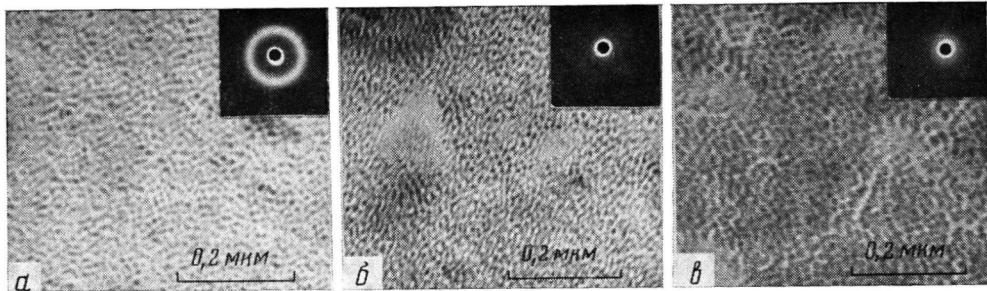


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки (приборное увеличение 20 000) и малоугловые рентгенограммы блок-сополиуретанов на основе мальтозы (а), глюкозы (б) и арабинозы (в)

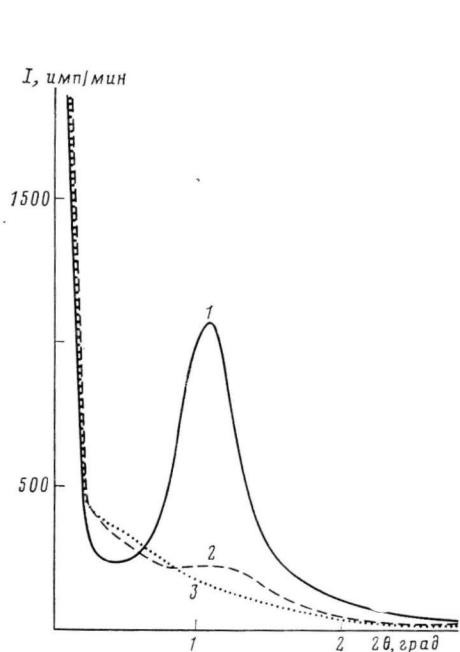


Рис. 2

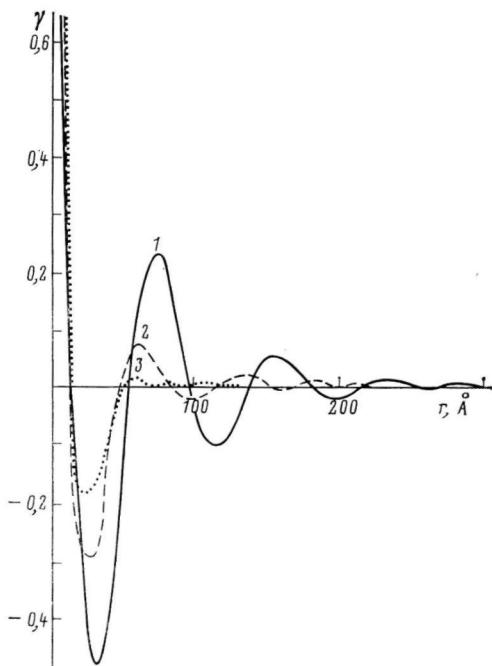


Рис. 3

Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы исследуемых блок-сополиуретанов на основе мальтозы (1), глюкозы (2) и арабинозы (3), приведенные к точечной коллимации первичного пучка

Рис. 3. Одномерные функции корреляции блок-сополимеров на основе мальтозы (1), глюкозы (2) и арабинозы (3)

Для сопоставления морфологических особенностей полимеров использовали электронно-микроскопические снимки (рис. 1), в правом верхнем углу которых приведены малоугловые рентгенограммы соответствующих полипиуретанов.

Из рис. 1 следует, что основным структурным элементом исследуемых систем являются высокоанизодиметричные надмолекулярные образования «червеобразной» формы с попечником ~ 10 нм. Для блок-сополиуретана на основе арабинозы характерна существенная дефектность в расположении указанных надмолекулярных образований. Имеются участки с различной периодичностью их распределения и различной степенью их просветления. При переходе к образцу на основе глюкозы дефектность надмолекулярной структуры уменьшается, и, наконец, для блок-сополиуретана на основе мальтозы характерна наиболее совершенная картина расположения микрообластей гетерогенности.

В табл. 2 приведены усредненные значения периодичности расположения надмолекулярных образований, рассчитанные на основании рис. 1.

Можно отметить, что для блок-сополиуретана на основе арабинозы, периодичность боковой упаковки микрообластей в ~2 раза больше, чем для двух остальных полиуретанов.

Из малоугловых дифракционных кривых (рис. 2) следует, что в ряду блок-сополиуретанов на основе арабинозы, глюкозы, мальтозы возрастает интенсивность рефлекса. Можно отметить, что в целом данные малоугловой рентгенографии (рис. 2) и электронной микроскопии, приведенные в табл. 2, находятся в удовлетворительном согласии.

Электронно-микроскопические снимки в дополнение к данным рентгеновского рассеяния дают информацию о форме областей надмолекулярной упорядоченности. Учитывая, что темные вытянутые области на этих снимках находятся в обрамлении светлых участков, занимающих большую площадь снимков, последние можно отнести к матричной фазе. В качестве последней, судя по объемным долям компонентов (табл. 1), следует рассматривать фазу, обогащенную гликоловой составляющей. Вытянутая форма микрообластей гетерогенности, без сомнения, является следствием жесткоцепной природы сегментов, составленных из фрагментов: дизоцианат — удлинитель — дизоцианат. Как известно, при определенных условиях жесткоцепной компонент способен выделяться в анизотропную фазу [16]. Для сегментированных полимеров последнее находит отражение в чисто умозрительных моделях сегрегации жестких сегментов, предложенных Бонартом и полностью согласуется с полученными нами электронно-микроскопическими данными.

Поскольку для надмолекулярных образований исследуемых систем характерна боковая упорядоченность и полное отсутствие порядка в продольном направлении, для анализа этого рода структур следует использовать не трехмерные, а одномерные функции корреляции, представляющие косинус-преобразование функций интенсивности малоуглового рассеяния [9] (рис. 3). Можно отметить, что для полимера на основе арабинозы наблюдается один слабо выраженный максимум функции $\gamma(x)$. Для полимера на основе глюкозы можно наблюдать три слабо выраженных максимума. Полиуретан на основе мальтозы характеризуется функцией $\gamma(x)$ с четырьмя очень хорошо выражеными постепенно затухающими осцилляциями.

Учитывая, что максимумы функции $\gamma(x)$ отражают степень скоррелированности микрообластей гетерогенности, приходим к выводу об улучшении периодичности надмолекулярной структуры в ряду полимеров на основе арабинозы, глюкозы и мальтозы. Это согласуется с результатом анализа малоугловых дифрактограмм и электронно-микроскопических снимков.

В табл. 2 приведены величины радиальных расстояний, характерные для положений максимумов функции $\gamma(x)$. Радиальные расстояния, соответствующие первым максимумам, отражают расстояния между соседними микрообластями. Из табл. 1 видно, что эти расстояния оказываются близкими к величинам больших периодов, найденным из положения максимумов функций интенсивности и оцененным из электронно-микроскопических снимков.

В табл. 2 приведены также значения толщин межфазного переходного слоя между областями жесткоцепной и гибкоцепной составляющих. Полученные величины аналогичны для блок-сополиуретанов исследуемого ряда и имеют тот же порядок величины, что и для типичных блок-сополиуретанов в согласии с возрастающей в данном ряду регулярностью микрорешетки исследуемых систем. Как известно [7], значения $\Delta\rho^{2'}$ можно связывать с интенсивностью протекающих в гетерогенной системе процессов микрофазового разделения. Ввиду аморфной структуры исследуемых полимеров подобные процессы могут найти разумное объяснение только на основе представлений о разделении блоков различной химической природы. Степень фазового разделения на основе малоугловых данных можно оценить, исходя из следующих соображений. Экспериментально найденные значения среднего квадрата флуктуаций электронной плотности при полном разделении блоков различной химической природы мож-

но приравнивать к рассчитанным значениям среднего квадрата флуктуации электронной плотности $\Delta\rho_e^2$ [13]

$$\Delta\rho_e^2 = \varphi(1-\varphi)(\rho_1 - \rho_2)^2,$$

где ρ_1 и ρ_2 — электронные плотности гибких и жестких блоков; φ — объемная доля жестких блоков.

Из табл. 1 видно, что для исследуемых систем величины φ отличаются незначительно. Можно также ожидать, что для электронных плотностей жестких блоков характерны незначительные различия, а значения ρ_2 гибкоцепных блоков совпадают. В таком случае при полном микрофазовом разделении для исследуемых систем должны были бы наблюдаваться приблизительно равные значения $\Delta\rho^2$. Следовательно, приведенные в табл. 2 величины $\Delta\rho^2$ можно считать пропорциональными степенем микрофазового разделения гибкоцепных и жесткоцепных блоков. Наименьшая степень сегрегации компонентов характерна для полимера на основе арабинозы, а наибольшая — для полимера на основе мальтозы.

Сопоставляя полученные данные об особенностях микрофазовой структуры блок-сополиуретанов с физико-механическими характеристиками этих систем (табл. 1), можно отметить, что блок-сополиуретан на основе мальтозы, для которого в наибольшей степени выражена способность к сегрегации компонентов и который имеет наиболее совершенную макрорешетку, обладает лучшими механическими свойствами и большей температурой размягчения. Необходимо рассмотреть, как типичные для исследуемых полимеров особенности их структуры и морфологии могут отражаться на их способности к специфической биодеструкции.

На электронно-микроскопических снимках (рис. 1) можно наблюдать более или менее регулярное чередование микрообластей, соответствующих светлым или темным участкам. При этом вместе с большей регулярностью в расположении этих микрообластей на рис. 1, *a* (блок-сополиуретан на основе мальтозы) можно отметить большую долю светлых областей. Учитывая, что доля жесткоцепного компонента в данном полимере, характеризующемся сравнительно высокой степенью сегрегации компонентов, не превышает 40% (табл. 1), светлые микрообласти на рис. 1, *a* следует приписать к гибкоцепным областям, а темные — жесткоцепным. Очевидно, последнее вполне естественно, поскольку более прочная жесткоцепная компонента в меньшей степени подвержена «стравливанию» в плазме безэлектродного разряда и в результате оттенения хромом дает менее прозрачные участки на углеродной реплике. При переходе от полимера на основе мальтозы к полимеру на основе глюкозы и далее к полимеру на основе арабинозы доля светлых микрообластей уменьшается. На первый взгляд это противоречит возрастающей доле гибкоцепной компоненты в данном ряду полимеров. Однако при интерпретации данного эффекта необходимо учитывать, что в блок-сополиуретанах на основе глюкозы и арабинозы степень микрофазового разделения очень мала, поэтому степень «вытравливания» гибкоцепных блоков должна быть также сравнительно небольшой. Очевидно, с аналогичной ситуацией мы встречаемся при протекании процессов биодеструкции. Наиболее подверженными специфическому ферментативному гидролизу оказываются сахаридные удлинители жестких блоков. Как следует из рис. 1, *a*, соответствующие жесткоцепные домены, образуя макрорешетку, создают в объеме полимера «каналы», в максимальной степени подверженные биодеструкции. В то же время малая степень фазового разделения в блок-сополиуретанах на основе глюкозы и арабинозы должна затруднить протекание процесса биодеструкции вследствие блокирования склонных к разрушению сахаридных ферментов гликоловыми сегментами.

Таким образом, структурно-морфологические исследования блок-сополиуретанов с введенными в основную цепь сахаридными звенями дают возможность заключить, что в зависимости от природы последних возможна различная степень микрофазового разделения и различная регулярность в расположении соответствующих надмолекулярных областей в

объеме полимера. С этим обстоятельством оказываются связанными механические характеристики полимеров и их способность к размягчению с повышением температуры. Наиболее приемлемыми характеристиками обладает полимер с наибольшей степенью сегрегации компонентов — блок-сополиуретан на основе мальтозы. На основании проведенного качественного рассмотрения можно предположить, что при хороших физико-химических характеристиках строение такого полимера создает благоприятные условия для его биодеструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатова Т. Э., Пхакадзе Г. А., Васильченко Д. В., Липатов Ю. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 2, с. 368.
2. Lynn M. M., Stannet V. T., Gilbert R. D. J. Polymer Sci. Polymer. Chem. Ed., 1980, v. 18, N 6, p. 1967.
3. Kazuhiyo K., Hiroshi S. Macromolecules, 1980, v. 13, № 1, p. 234.
4. Ворона В. В., Гриценко Т. М. Приборы и техника эксперимента, 1983, № 1, с. 183.
5. Kratky Ch., Kratky O., Wrentschur E. Acta phys. austriaca, 1975, B. 41, № 1, S. 105.
6. Kratky O., Pilz I., Schmitt P. J. Colloid Interface Sci., 1966, v. 21, № 1, p. 24.
7. Guinier A., Fornet G. Small angle scattering of X-rays. N. Y.: Wiley, 1955, p. 354.
8. Vonk C. G. J. Appl. Cryst., 1971, v. 4, № 5, p. 340.
9. Debye P., Bueche A. M. J. Appl. Phys., 1949, v. 20, № 7, p. 518.
10. Koberstein J. T., Morra B., Stein R. S. J. Appl. Cryst., 1980, v. 13, № 1, p. 34.
11. Vonk C. G. J. Appl. Cryst., 1975, v. 8, № 2, p. 340.
12. Лебедев Е. В., Липатов Ю. С., Безрук Л. И. В кн.: Новые методы исследования полимеров/Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наукова думка, 1975, с. 3.
13. Агар А. У. В кн.: Техника электронной микроскопии. М.: Мир, 1965, с. 30.
14. Poche E. I., Thomas E. L. Polymer, 1984, v. 22, № 3, p. 333.
15. Handlin D. L., Macknight W. I., Thomas E. L. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 795.
16. Hashimoto T., Shidayama M., Fujimura M., Kawai H. Memoirs of the faculty of engineering Kyoto University, 1981, v. 43, № 2, p. 184.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР
Институт органической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
15.III.1983

SUPERMOLECULAR ORGANIZATION OF SOME BLOCK COPOLYURETHANES WITH SACCHARIDE UNITS IN THE MAIN CHAIN

Shilov V. V., Lipatova T. E., Vorona V. V., Bliznyuk V. N.,
Snegirev A. I.

Summary

The structural-morphological studies of block copolyurethanes containing maltose, glucose and arabinose residues in the main chain have been performed. The nature of saccharide units affects the degree of microphase separation of components and regularity of disposition of corresponding supermolecular regions in the polymer volume. The structure of polyurethane containing maltose is shown to provide the favourable conditions for its biodegradation.