

УДК 541.64 : 539.2

© 1991 г. А. В. Трезвова, О. Г. Фортунатов, М. П. Летуновский,
Л. Л. Разумова, А. А. Веретенникова, Н. П. Цакулин

ВЗАИМОСВЯЗЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГЕМОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИН

Изучено влияние доли жестких блоков в сегментированных полиэфируретанмочевинах на их механические свойства. Установлено, что на концентрационных зависимостях свойств полимеров существует две критические точки, в которых резко изменяется характер поведения системы. Методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами показано, что в этих точках изменяется тип надмолекулярной (доменной) структуры полизифируретанмочевин.

Около 30 лет в мировой медицинской практике широко применяют изделия из сегментированных полизифируретанмочевины (ПУМ). Высокая прочность в сочетании с эластичностью, устойчивостью к циклическим нагрузкам, бионертность и гемосовместимость — вот те основные качества, которые позволяют полимерам этого класса выдерживать конкуренцию с другими материалами медицинского назначения.

Известно, что надмолекулярная структура блок-сополимеров представляет собой чередующиеся с определенной регулярностью микрообласти, образованные гибкими и жесткими блоками полимеров. Микрообласти имеют размер коллоидных частиц порядка десятков — сотен ангстрем. Для описания взаимосвязи структуры и свойств ПУМ в работах [1, 2] предложен коллоидно-химический подход, согласно которому определяющей с точки зрения свойств блок-сополимеров является доля жестких блоков $\varphi_{ж}$. Авторами работ [1, 2] установлено, что характер зависимостей свойств ПУМ от $\varphi_{ж}$ (концентрационные зависимости) для полимеров различного химического строения подобен. При этом на концентрационных зависимостях, как правило, можно выделить три критические точки, в которых резко изменяется характер поведения системы и которые авторы [1, 2] назвали: 1) порог геометрической перколяции микрообластей жестких блоков $\varphi_{ж1}$, связанный с объединением микрообластей жестких блоков в единый по всему объему полимера кластер (бесконечный кластер (БК)); 2) порог геометрической перколяции жесткости, связанный с увеличением разветвленности БК; 3) порог геометрической перколяции микрообластей гибких блоков, выше которого указанные микрообласти становятся дисперсными.

Ранее была разработана технология получения гемосовместимых ПУМ марки «Гемотан» с различной долей жестких блоков [3], которые довольно широко применяют в медицине. Представляло интерес изучение концентрационных зависимостей свойств ПУМ указанной серии и объяснение этих зависимостей с точки зрения надмолекулярной структуры полимеров.

Характеристики ПУМ «Гемотан» представлены в табл. 1. Полимеры синтезированы на основе простого полизифира (гибкий блок), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и этилендиамина (жесткий блок). Характеристическая вязкость 0,5%-ных растворов ПУМ в ДМАА составляет $0,75 \pm 0,1$. Материалы данной серии нетоксичны и совместимы с кровью, о чем свидетельствуют низкие ($\leq 1,0$) значения относительного показателя адгезии тромбоцитов и отсутствие у полимеров гемолитической активности ($\alpha_r \leq 0,5$) [4].

Исследования механических свойств ПУМ проводили на пленочных образцах толщиной 100–150 мкм, сформированных поливом 15%-ных растворов полимеров в ДМАА на стекло с последующей сушкой при 30° в вакууме в течение 12 ч. Изучение деформационно-прочностного поведения ПУМ проводили на лабораторной разрывной

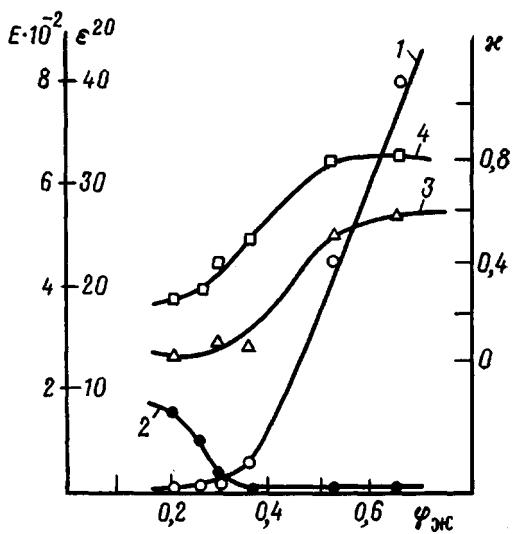


Рис. 1. Зависимость механических свойств ПУМ от доли жестких блоков: 1 — модуль упругости, МПа; 2 — уровень деформации на термомеханической кривой при 20°, %; 3, 4 — коэффициент механических гистерезисных потерь в первом (4) и пятом (3) цикле многократного растяжения

машине с жесткой тензометрической системой регистрации усилия при скорости перемещения подвижного зажима 250 мм/мин и температуре 20±2°. В процессе испытаний регистрировали кривые растяжения и циклы многократного нагружения до заданных фиксированных уровней относительной деформации ϵ в пределах 1–100% при числе циклов нагружения до пяти. Образцы для исследований при многократном нагружении имели форму полосок шириной 5 мм с длиной рабочей части 100 мм. Измерение деформации образца в области от 1 до 5% выполняли микрометрическим индикатором с точностью до 0,01 мм.

Термомеханический анализ осуществляли в режиме растяжения при скорости повышения температуры 2 град/мин, импульсном режиме нагружения образца и автоматической регистрации термомеханических кривых.

Малоугловые рентгенограммы (РМУ) получены фотометодом и на дифрактометре с линейным координатным детектором. Анализ рентгенограмм проведен в соответствии с работами [5, 6].

Результаты исследований зависимостей механических свойств ПУМ от φ_{jk} приведены на рис. 1. Анализ указанных зависимостей показывает, что они характеризуются наличием двух значений φ_{jk} (0,259 и 0,376), при которых существенно изменяется весь комплекс механических свойств полимеров.

Для того чтобы понять, что происходит с микроструктурой ПУМ при изменении φ_{jk} , было изучено рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами на исследуемых образцах. Выбор именно метода РМУ обусловлен тем, что он позволяет регистрировать и анализировать геометрию микронаоднородностей, имеющих размеры коллоидных частиц.

На рис. 2, а представлены нормированные по поглощению и толщине

Таблица I

Свойства полиэфируретанмочевин с различной долей жестких блоков

Доля жестких блоков φ_{jk}	Прочность при разрыве $\sigma_p \pm 1$, МПа	Удлинение при разрыве $\epsilon_p \pm 10$, %	Модуль упругости $E_h \pm 1$, МПа	Гемолиз $\alpha_g \pm 1$, %	Относительный показатель адгезии тромбоцитов ($\pm 0,15$)
0,216	27	1100	6	0,2	0,8
0,259	30	900	10	0,07	0,8
0,315	38	800	40	0,07	1,0
0,376	56	600	60	0,07	0,9
0,518	54	450	450	отс.	0,7
0,650	60	350	770	0,07	1,0

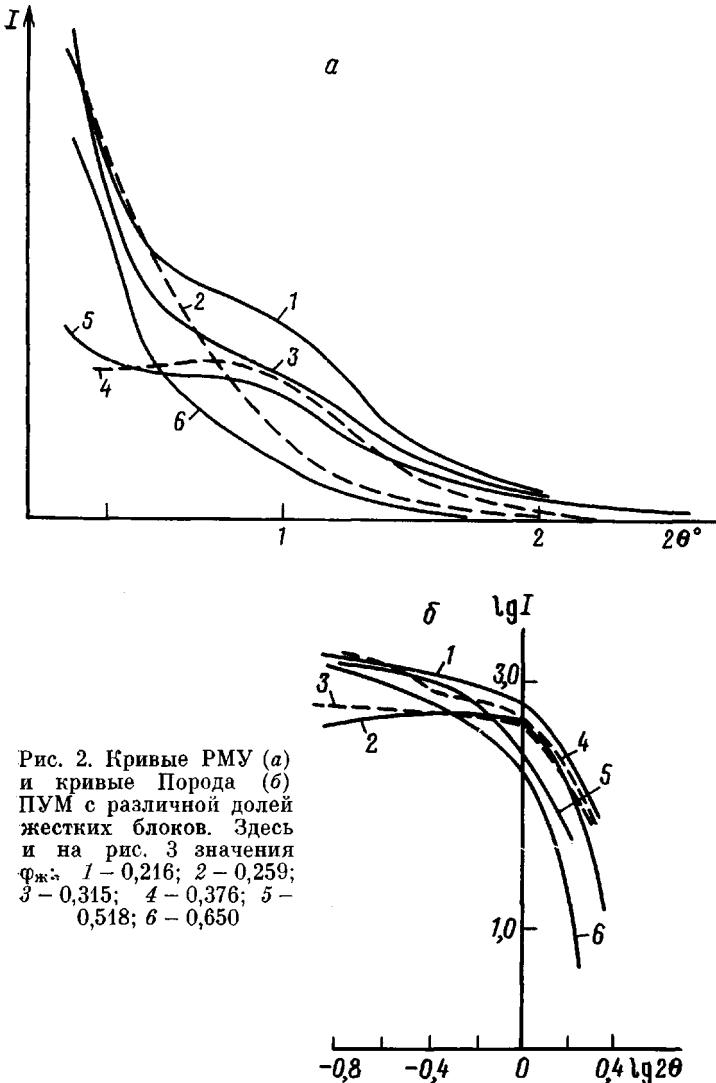


Рис. 2. Кривые РМУ (а) и кривые Порода (б) ПУМ с различной долей жестких блоков. Здесь и на рис. 3 значения фк: 1 – 0,216; 2 – 0,259; 3 – 0,315; 4 – 0,376; 5 – 0,518; 6 – 0,650

образца кривые РМУ исследованных ПУМ. Величина интегральной интенсивности образца $I_{\text{инт}}$ характеризует степень гетерогенности надмолекулярной структуры образца; чем больше $I_{\text{инт}}$ ПУМ, тем более гетерогенна его структура. На кривых РМУ можно выделить максимум и монотонно снижающийся по интенсивности фон. Максимум на кривых РМУ возникает, если определенная часть объема ПУМ занята регулярно чередующимися микрообластями гибких и жестких блоков полимера. Часть объема ПУМ, в которой микрообласти жестких блоков (домены) распределены нерегулярно, дает на кривых РМУ фон. Чем больше величина отношения интенсивности рефлекса и фона (I_p/I_Φ), тем для большей части объема ПУМ характерно регулярное чередование микрообластей жестких блоков.

Для оценки общего характера надмолекулярной организации ПУМ по данным РМУ были построены кривые Порода [7] (рис. 2, б). Чем больше угол наклона кривых отличен от нуля, тем в большей степени нарушен ламелярный характер расположения микрообластей жестких блоков. Для регулярной фракции ламелярной структуры ПУМ определяли расстояние между соседними ламелями (макропериод) d_m и толщину ламелей L . Распределение микрообластей жестких блоков по размерам дано на рис. 3. Быдно, что для всех ПУМ оно довольно широкое, однако наиболее часто встречающийся радиус вращения микрообластей $R_{\text{макс}}$, одинаков для всех

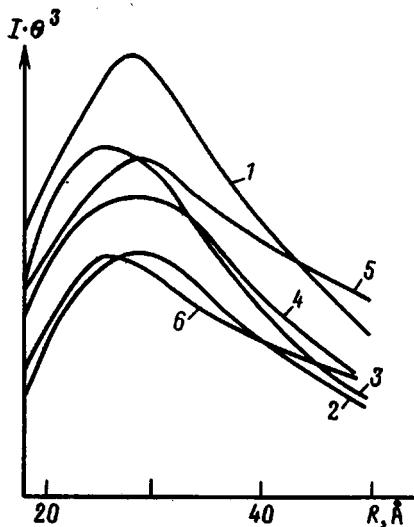


Рис. 3

Рис. 3. Распределение микронаоднородностей в надмолекулярной структуре ПУМ по размерам

Рис. 4. Изменения структурных характеристик ПУМ (по РМУ) в зависимости от доли жестких блоков: 1 — интегральная интенсивность; 2 — макропериод, \AA ; 3 — отношение интенсивностей рефлекса и фона на кривых РМУ; 4 — тангенс угла наклона левой ветви кривой Порода

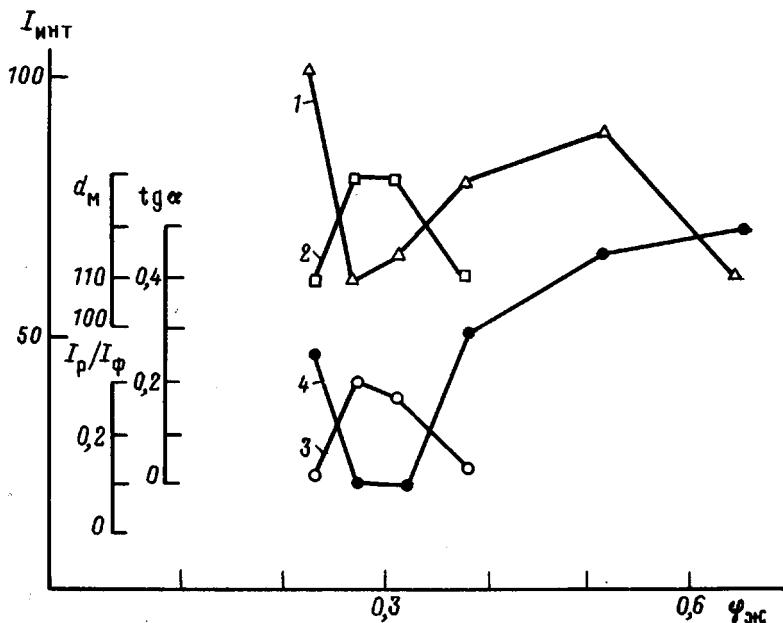


Рис. 4

образцов и составляет $\sim 25 \text{ \AA}$ (табл. 2). Усредненный радиус частиц y , рассчитанный по методу Хоземанна [8], также близок для всех ПУМ и составляет $\sim 30 \text{ \AA}$.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о неизменности усредненных размеров микрообластей жестких блоков и толщины образованных ими ламелей. Остальные, полученные из РМУ характеристики структуры ПУМ ($I_{\text{инт}}$, I_p/I_Φ , d_m и тангенс угла наклона левой ветви кривых Порода $\operatorname{tg} \alpha$) претерпевают изменения при тех же значениях $\phi_{ж}$, что и свойства ПУМ, представленные на рис. 1.

В терминах, предложенных в работах [1, 2], структуру исследованных ПУМ можно описать следующим образом. Образец с $\phi_{ж}=0,216$ в координатах свойства ПУМ — $\phi_{ж}$ располагается ниже первого порога перекликации. Его структуру характеризует высокая гетерогенность (по $I_{\text{инт}}$) и малая доля регулярной фракции в ламелярных объемах структуры. Значение $\operatorname{tg} \alpha$ отлично от нуля, что для данного образца может быть связано

Таблица 2

Характеристики структуры полиэфируретанмочевин по данным РМУ

$\Phi_{ж}$	$I_{\text{инт}}$	I_p/I_Φ	$d_m, \text{ \AA}$	$L, \text{ \AA}$	$R_{\text{макс}}, \text{ \AA}$	$y, \text{ \AA}$	$\operatorname{tg} \alpha$
0,216	100	0,11	110	63	24	30	0,25
0,259	60	0,29	130	65	25	31	0
0,315	65	0,27	130	59	22	29	0
0,376	80	0,13	110	58	24	29	0,30
0,518	90	0	—	—	26	30	0,45
0,650	60	0	—	—	26	30	0,50

с незавершенностью организации ламелярной структуры. Это не противоречит тому, что у ПУМ с $\Phi_{ж}=0,216$ БК еще отсутствует.

У образцов с $\Phi_{ж}=0,259$ и 0,315, расположенных между первым и вторым порогами переколяции, заметно понижена гетерогенность их структуры. Можно сказать, что эти образцы имеют хорошо сформированную ламелярную структуру ($\operatorname{tg} \alpha$ близок к нулю). Увеличение показателя I_p/I_Φ для них связано с уменьшением интенсивности фона РМУ, т. е. с понижением доли объема образца, в котором микрообласти жестких блоков расположены нерегулярно. Увеличение макропериода d_m этих образцов при неизменной толщине ламелей в регулярной фракции может происходить лишь за счет уширения микрообластей гибких блоков.

Дальнейшее увеличение доли жестких блоков в ПУМ ($\Phi_{ж} \geq 0,376$) приводит к росту гетерогенности надмолекулярной структуры образцов (растет $I_{\text{инт}}$), соотношение объемов с регулярным и нерегулярным чередованием микрообластей жестких блоков (I_p/I_Φ) уменьшается, а изменения $\operatorname{tg} \alpha$ свидетельствуют о том, что в ламелярной в основном структуре образцов появляются элементы трехмерной упаковки, что хорошо согласуется с представлениями об увеличении разветвленности БК после достижения порога переколяции жесткости. Необходимо отметить, что с ростом $\Phi_{ж}$ кривые РМУ смешаются влево по оси 2θ , что связано с рассеянием рентгеновских лучей на более крупных образованиях в структуре ПУМ. Кривые распределения микрообластей жестких блоков по размерам также указывают на увеличение доли структурных образований с большим радиусом.

В целом проведенное исследование позволило объяснить с точки зрения надмолекулярной структуры ПУМ наличие критических значений $\Phi_{ж}$ на концентрационных зависимостях механических свойств полимеров, причем зависимость свойств от структуры материала здесь замечена на уровне коллоидных размеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Летуновский М. П., Крючков Ф. А., Зеленев Ю. В., Сафонов С. А., Кувшинова Т. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2397.
- Летуновский М. П., Страхов В. В., Чижикова Н. А., Жегалова Н. Н., Васильев Б. В. // Пласт. массы. 1987. № 2. С. 14.
- Треззова А. В., Фортунатов О. Г., Ильяков Е. В. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Одесса, 1986. С. 190.
- Севастьянов В. И. Дис. ... д-ра биол. наук. Купавна: НИИ по биологическим испытаниям химических соединений, 1985. С. 347.
- Разумова Л. Л., Веретенникова А. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 228.
- Треззова А. В., Золотова Е. В., Веретенникова А. А., Разумова Л. Л. // Тез. докл. VIII Всесоюз. симп. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Киев, 1989. С. 99.
- Kagouec L., Porod G., Ruck H. // Kolloid. Z. 1953. B. 133. S. 2083.
- Hosemann R., Bagchi S. N. // Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam, 1962. P. 734.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Институт химической физики
им. Н. Н. Сеченова АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
23.06.90

A. V. Trezvova, O. G. Fortunatov, M. P. Letunovskii,
L. L. Razumova, A. A. Veretennikova, N. P. Tsakulin

**CORRELATION BETWEEN MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES
OF HAEMOCOMPATIBLE POLYESTERURETHANE UREAS**

S u m m a r y

Influence of the fraction of rigid blocks in segmented polyesterurethane ureas on their mechanical properties has been studied. The existence of two critical points on the concentrational dependences of properties of polymers was detected where the character of the system behavior was sharply changed. The change of the type of the supermolecular (domain) structure of polyesterurethane ureas in these points was shown by the small-angle X-ray scattering method.