

УДК 541.64:543.422.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПЛЕНКАХ

© 1997 г. В. П. Бегишев\*, С. В. Иванов\*, В. А. Романова\*, В. И. Карманов\*\*

\* Естественно-научный институт при Пермском государственном университете  
614600 Пермь, ул. Генкеля, 4

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук  
614000 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 27.11.96 г.  
Принята в печать 22.01.97 г.

Методами ИК-спектроскопии поглощения и МНПВО с привлечением результатов механических испытаний исследованы процессы старения полиуретановых пленок. Показано, что в объеме полимерного материала не происходит деструктивных изменений. Процессы деструкции наблюдались на поверхности образцов под действием кислорода воздуха и приводят прежде всего к разрушению уретановых групп.

ПУ вследствие своей высокой биосовместимости являются перспективными материалами для использования в качестве внутренних протезов тканей, а также деталей медицинского оборудования, контактирующих с кровью [1–3]. В ряде изделий медицинского назначения используют ПУ-пленки толщиной 0.2–0.3 мм, которые должны удовлетворять довольно жестким требованиям по прочности, эластичности, долговечности, инертности по отношению к среде организма и другим химическим средам, контактирующим с ней. Возможность старения пленок существенно ограничивает возможности их использования в медицинских целях.

Этим вопросам посвящено значительное число работ, в большинстве которых рассматриваются наиболее распространенные полимеры: резина, полиолефины, поливинилхлорид и т.д. [4, 5]. Для ПУ, характеризующихся большим многообразием химического состава и механических свойств [6], такой информации значительно меньше [4]. Механизм разрушения полимерных образцов под действием механической нагрузки представляется таким образом, что при деформации на месте дефектов поверхности возникают постепенно увеличивающиеся микротрешины, которые и приводят к разрушению образца [7]. Дефекты же образуются вследствие фотодеструкции под действием кислорода воздуха или другой агрессивной среды. Для изучаемых в настоящей работе пленок отношение величины поверхности к объему материала значительно больше, чем у пластин и компактных изделий, что, естественно, должно вызывать резкое изменение свойств материала, связанных с поверхностными процессами. Проведенные нами исследования

свойств пластин из ПУ толщиной 3 мм показали, что при контакте с воздухом в течение года их механические характеристики не ухудшаются, тогда как пленки толщиной 0.3 мм в тех же условиях теряют до 57% от первоначальной прочности.

Цель настоящей работы – изучение деструкции ПУ-пленок в объеме и на поверхности образцов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали пленки толщиной 0.2–0.3 мм из спирального ПУ на основе простого олигоэфира, представляющего собой сополимер полиоксипропиленгликоля и политетрагидрофурана, и 2,4-толуилендиизоцианата. Отверждение проводили ди(3-хлор-, 4-аминофенил)метаном. Пленку готовили путем нанесения реакционной смеси, растворенной в ацетоне, на стеклянную подложку, после чего отверждали. Для регистрации ИК-спектров поглощения раствор наносили на фторопластовую пленку и отверждали под некоторым давлением, после чего освобождали одну поверхность для свободного доступа воздуха. ИК-спектры полимера регистрировали на спектрофотометрах "Specord M-80" и UR-20 в диапазоне волновых чисел 4000–700  $\text{cm}^{-1}$ . Для получения спектров МНПВО использовали кристалл KRS-5 (угол падения 45°, число отражений 25). Механические испытания проводили в соответствии с требованиями ГОСТа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были исследованы механические характеристики ПУ-пленок через 5 суток после изготовления, а также после хранения на воздухе и в изото-

Таблица 1. Механические характеристики ПУ-пленок

Условия хранения	Время, сутки	$\sigma_p$	$\sigma$	$L_p, \%$	$L_o, \%$
		МПа	МПа		
На воздухе	5	7.5	1.2	674	5.4
	180	5.1	1.4	548	3.2
В изотоническом растворе	180	7.1	1.4	652	4.3

Примечание.  $\sigma_p$  – напряжение при разрыве,  $\sigma$  – напряжение при 100%-ном удлинении образца,  $L_p$  – удлинение при разрыве,  $L_o$  – остаточное удлинение.

Таблица 2. Отнесение полос в ИК-спектре ПУ

$v, \text{см}^{-1}$	Полоса	Отнесение
3450	Амид А	NH (свободная)
3336	Амид А	NH (Н-связанная)
1728	Амид I	C=O (свободная)
1670	Амид I	C=O (Н-связанная)
1530	Амид II	Смешанное
1300	Амид III	Смешанное
776	Амид VI	Внеплоскостное C=O
740	Амид V	Внеплоскостное N-H
720	Амид IV	Смешанное

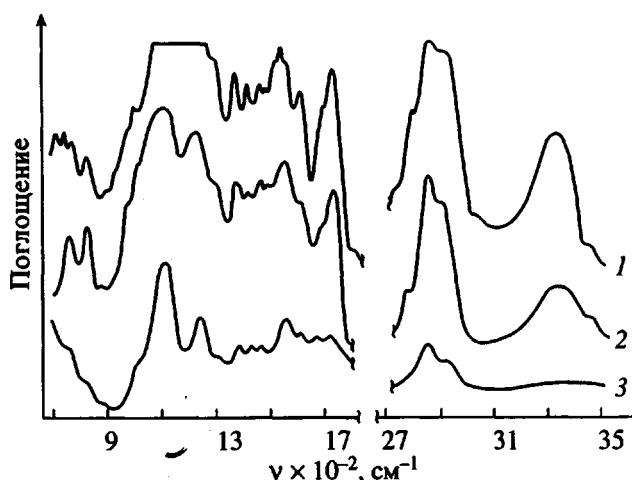
ническом растворе. В последнем случае изотонический раствор использовали в качестве модельной среды плазмы крови. В табл. 1 приведены результаты механических испытаний пленок.

Поскольку при хранении исключались процессы фотодеструкции (образцы хранились в темноте), уменьшение напряжения при разрыве у об-

разцов, долгое время контактировавших с воздухом, следует связывать с окислением полимера. Это подтверждается отсутствием заметного изменения свойств пленок при нахождении в изотоническом растворе и согласуется с данными работы [4], где рассмотрены механизмы окисления ПУ, причем отмечено, что наличие полипропиленгликоля, как в нашем случае, существенно увеличивает окисляемость.

Приведенные выше результаты исследований процессов старения ПУ основываются на использовании макрохарактеристик материала (напряжение при разрыве и т.п.). При этом невозможно получить информацию о механизмах деструкции, обуславливающих падение прочностных характеристик полимера со временем. Для этой цели возможно применение метода ИК-спектроскопии с использованием как обычных методов исследования поглощения тонких слоев, так и метода МНПВО, т.е. исследования деструктивных изменений, происходящих на поверхности. Для изучения процессов, связанных со старением в объеме материала, были зарегистрированы ИК-спектры поглощения ПУ-пленок, изготовленных без растворителя, из ацетонового раствора, с применением пластификатора, а также после  $\gamma$ -облучения дозой 2.5 Мрад. Пленки находились под воздействием кислорода воздуха, поскольку одна поверхность была открыта. ИК-спектры представлены на рисунке. Спектр 1 соответствует поглощению в тонком слое (толщина ~30 мкм). Интенсивная полоса в области 1250–1100  $\text{см}^{-1}$  – поглощение фторопластовой пленки. С использованием литературных данных [8] проведено отнесение полос поглощения. В табл. 2 приведены данные лишь для наиболее характерных полос уретановых групп, поскольку, как будет показано ниже, именно в этих областях спектры претерпевают наиболее значительные изменения. Во всех случаях не наблюдалось изменения спектров во времени в течение шести месяцев и более. Таким образом, отсутствует деструкция полимера в объеме исходной пленки независимо от условий получения, а также после  $\gamma$ -облучения.

Была исследована поверхность ПУ-пленок методом МНПВО. На рисунке приведены ИК-спек-



ИК-спектры пленок ПУ: 1 – поглощение в тонком слое, 2 – МНПВО после изготовления, 3 – МНПВО после 30 суток хранения на воздухе.

тры, полученные сразу после изготовления пленок и через 30 суток (спектры 2 и 3 соответственно). В процессе хранения спектры образцов претерпевают изменения. Уменьшается интенсивность полос в областях поглощения: Амид I, Амид II, Амид III и  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ,  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CC})$ . Исчезают полосы в области  $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ , где расположены полосы поглощения Амид IV, Амид V, Амид VI. В спектре 3 не наблюдается полос поглощения Амид A, но появляется малоинтенсивная полоса  $1650\text{ cm}^{-1}$ , которая может быть отнесена к колебаниям бензольного кольца при изменении степени замещения, либо к амиду мочевины. Следовательно, процессы деструкции затрагивают прежде всего уретановые группы, разрушая при этом сетку физических связей. Аналогичные изменения наблюдаются в спектре ПУ на основе бутандиола-1,4 и метилен-бис-4-фенилдиизоцианата при термодеструкции [4]. ИК-спектры, полученные методом МНПВО, поверхности ПУ-пленки, находившейся в течение шести месяцев в изотоническом растворе, практически не изменились, т.е. при хранении образцов в таких условиях деструктивные изменения отсутствуют.

Таким образом, показано, что на поверхности исследуемых ПУ-пленок при контакте с кислоро-

дом воздуха происходят деструктивные окислительные процессы, связанные прежде всего с разрушением уретановых групп. Это приводит к быстрому ухудшению механических свойств ПУ-пленки. При этом существенных изменений в объеме материала не происходит.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатова Т.Э., Пхакадзе Г.А. Полимеры в эндо-протезировании. Киев: Наукова думка, 1983.
2. Игнатьева Э.К., Валетдинов Р.К. // Механика полимеров. 1976. № 5. С. 903.
3. Южелевский Ю.А., Соколов С.В. // Хим. пром-сть. 1987. № 12. С. 14.
4. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
5. Заиков Г.Е., Палищук А.Я. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 6. С. 644.
6. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979.
7. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988.
8. Ватулов В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1987.

### Aging of Polyurethane Films

V. P. Begishev\*, S. V. Ivanov\*, V. A. Romanova\*, and V. I. Karmanov\*\*

\* Institute of Natural Sciences, Perm' State University,  
ul. Genkelya 4, Perm', 614600 Russia

\*\* Institute of Technical Chemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences,  
ul. Lenina 13, Perm', 614000 Russia

**Abstract**—Aging of polyurethane films was studied using IR absorption and ATR spectroscopy, and mechanical tests. It was found that no degradation of the polymer occurs in the bulk of the material. Degradation of the material proceeds at the surface of the samples under the action of atmospheric oxygen, which leads primarily to the destruction of urethane groups.