

УДК 541.64:547.458.81

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2001 г. С. В. Рябов*, Ю. Ю. Керча*, Н. Е. Котельникова**, Р. Л. Гайдук*,
В. И. Штомпель*, Л. А. Косенко*, А. Г. Яковенко*, Л. В. Кобриня*

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 15.01.2001 г.

Принята в печать 26.04.2001 г.

Методом реакционного формования получены полимерные композиционные материалы, в которых полимерной матрицей служит уретансодержащий полимер, а в качестве наполнителя – микрокристаллическая целлюлоза. Методами ИК-спектроскопии, рентгенографии и ДСК исследованы особенности межмолекулярных взаимодействий в композитах, их структура, термическая стабильность и гидролитическая устойчивость в щелочной, нейтральной и кислотной средах. Показано, что при содержании целлюлозы до 20 мас. % имеет место наибольшее (за счет межмолекулярных физических взаимодействий) совмещение компонентов системы. При содержании целлюлозы 30 и 40 мас. % происходит микрофазовое разделение компонентов с образованием механической смеси полимеров. Полученные композиции способны к биодеструкции в окружающей среде.

В настоящее время существуют различные подходы к созданию биодеградируемых полимерных материалов: наполнение природными полимерами, способными к деградации в окружающей среде, модификация природных полимеров с целью усиления их деградирующих свойств, а также синтез полимеров с использованием возобновляемых продуктов растительного происхождения [1–4].

В данной работе развивается подход, основанный на использовании в качестве матричного полимера сегментированного ПУ, а в качестве наполнителя – порошкообразной микрокристаллической целлюлозы (**МКЦ**). Сегментированные ПУ являются весьма удобными объектами исследований, так как химические связи в них близки по своему характеру к химическим связям многих природных высокомолекулярных соединений. Кроме этого, биодеструкцию сегментированных ПУ можно регулировать, варьируя природу гибких и жестких блоков, изменяя таким образом кристалличность и надмолекулярную структуру

полимеров. Выбор МКЦ в качестве наполнителя был обусловлен ее способностью к биодеградации и возможностью получения однородных с ПУ композитов, благодаря ее полярной природе и дисперсному состоянию. Цель настоящей работы – создание методом реакционного формования биодеградируемых полимерных композиционных материалов путем введения МКЦ в форполимерную смесь и исследование их структурных особенностей, а также природы и характера межмолекулярных взаимодействий, термических характеристик и гидролитической устойчивости в нейтральной, щелочной и кислотной средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходного ПУ, используемого в качестве образца сравнения (без наполнителя), осуществляли традиционным методом с получением на первой стадии изоцианатного форполимера (**ИФП**) на основе олигоокситетраметиленгликоля (**ОТМГ**) с $M = 1000$ и смеси (65% 2,4- и 35% 2,6-) изомеров толуилендизоцианата (**ТДИ**), взятых в мольном со-

E-mail: jotas@mail.kar.net (Рябов Сергей Владимирович).

отношении 1 : 2 соответственно. Реакцию вели до получения содержания изоцианатных групп в ИФП, близкого к расчетному. На второй стадии реакции ИФП в массе обрабатывали стехиометрическим количеством бифункционального удлинителя цепи 1,4-бутандиола с получением (после окончания полимеризации) исходного ПУ.

Наполнителем служила порошкообразная МКЦ, полученная из хлопковой целлюлозы со следующими характеристиками: $M \sim 2.7 \times 10^4$ (степень полимеризации 170), влажность 1 мас. %, размер частиц 60–100 мкм [5].

Реакционное формирование композиций проводили в гетерогенных условиях в отсутствие растворителя при 90°C. Композиты с содержанием природного полимера 5–40 мас. % получали при введении их в реакционную смесь для синтеза полиуретанов на основе ОТМГ, ТДИ и 1,4-бутандиола при мольном соотношении компонентов 1 : 2 : 1. Таким образом были получены композиты с содержанием МКЦ 5, 10, 20, 30 и 40% соответственно. Синтезированные образцы представляли собой пленочные материалы, частично растворимые в ДМФА и DMAA.

ИК-спектроскопические исследования процесса формирования композитов, а также структуры поверхности проводили на спектрофотометре UR-20 при скорости сканирования 50 см⁻¹/мин. Структуру поверхности изучали с помощью приставки НПВО (стекла KRS) под углом 45°.

Так как наиболее часто встречающиеся в почвенных растворах значения pH лежат в области 4–9, исследуемые образцы выдерживали в течение 4 месяцев при 25°C в следующих 0.1 M буферных растворах: натрий-фосфатном при pH 7.0; *трикс*-(гидроксиметил)аминометана при pH 8.5 и натрий-цитратном при pH 4.0. Растворы заменяли на свежеприготовленные через каждые 48 ч. Буферы готовили по методике [6]. Термофизические характеристики композиций изучали методом дифференциальной микрокалориметрии [7] в интервале –100...+200°C при скорости нагревания 2.0 ± 0.5 град/мин и навесках $(0.2\text{--}0.4) \times 10^{-3}$ кг.

Структуру смесей полимеров изучали методом широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, монохроматизированное Ni-фильтром). Для проведения исследований использовали рентгенооптическую схему Дебая–Шерера.

Микрогетерогенную структуру смесей ПУ и МКЦ изучали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием малоугло-

вой рентгеновской камеры КРМ-1 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, монохроматизированное Ni-фильтром, щелевая коллимация первичного рентгеновского луча по методу Кратки, выполнение условий бесконечной высоты первичного рентгеновского луча). Для регистрации рассеянных рентгеновских лучей полимерами использовали сцинцилляционный детектор в режиме автоматического пошагового сканирования. Коррекцию профилей рассеяния рентгеновских лучей, смазанных щелевой коллимацией первичного рентгеновского луча, осуществляли по методу Шмидта [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выяснения реакционной способности разного типа гидроксильных групп, содержащихся в макромолекуле МКЦ по отношению к изоцианатным группам, перед формированием композиций был проведен эксперимент на модельных системах. Смесь МКЦ и ТДИ в равном (по массе) количестве (при этом достигался большой избыток изоцианатных групп) нагревали до 90°C. Прохождение реакции контролировали по изменению интенсивности полосы поглощения групп NCO в ИК-спектре на частоте 2280 см⁻¹. После выдерживания смеси ТДИ–МКЦ в течение 1 ч при 90°C интенсивность полосы NCO, как и в параллельно проведенном эксперименте на исходном ТДИ (без МКЦ), уменьшилась на одинаковую величину (~10%), т.е. только за счет взаимодействия изоцианатных групп с остаточной влагой, содержащейся в МКЦ, и влагой воздуха (появление в спектре полос колебаний мочевинных групп). При этом в ИК-спектре смеси не наблюдалось полос, характерных для уретановых связей.

Таким образом, в данных условиях формирования композиций МКЦ выступает в роли инертного наполнителя ПУ-матрицы.

Известно, что характер межфазного взаимодействия в наполненной полимерной системе зависит от соотношения величины поверхностной энергии наполнителя и матрицы [10]. Учитывая тот факт, что как полимерная фаза, так и МКЦ имеют полярную природу, то их поверхностная энергия не будет значительно различаться, следовательно, можно ожидать определенного взаимного влияния компонентов на их структуру и свойства.

На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости теплопемкости ПУ-систем с различным содержанием МКЦ (0, 10, 20 и 40%), а в таблице – их термические характеристики. На кривой I, характеризующей исходный ПУ, проявляется только широкий низкотемпературный перегиб, характеризующий процесс расстекловывания гибкоцеп-

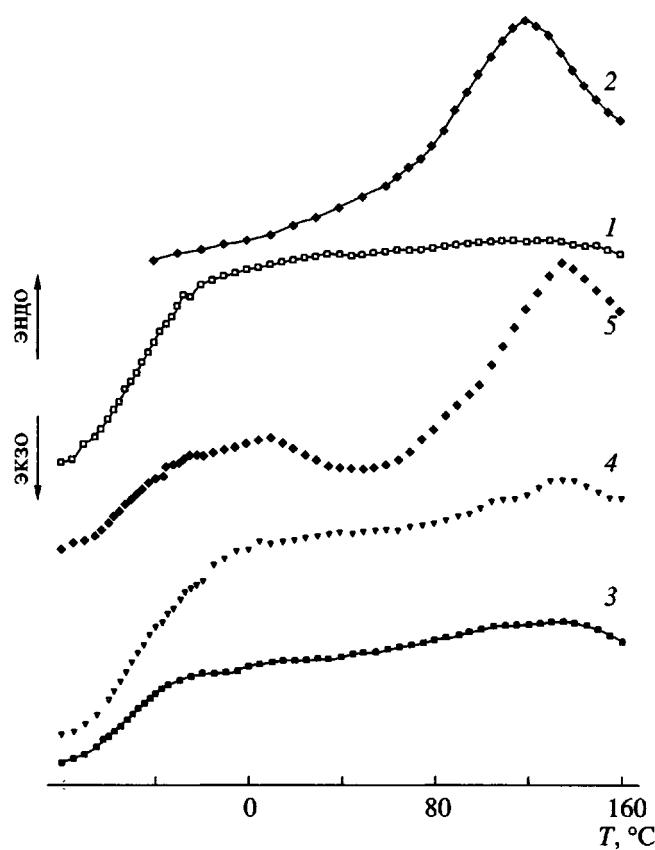


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости ПУ (1), МКЦ (2), смесей ПУ–МКЦ с содержанием МКЦ 10 (3), 20 (4) и 40% (5).

ной олигоэфирной составляющей ПУ, что является свидетельством отсутствия выраженной микрогетерогенности системы, характерной для сегментированных ПУ.

Введение 10% МКЦ мало влияет на интервал стеклования, но при этом сильно уменьшается ΔC_p при стекловании. В свою очередь 20%-ное со-

держание МКЦ служит как интервал стеклования, так и скачок теплоемкости при стекловании. Кроме того, на кривой $C_p = f(T)$ появляется эндо-термический максимум, который мы связываем с плавлением МКЦ. При 40%-ном содержании МКЦ характер термограммы нагревания не меняется, но положение экстремума, обусловленного плавлением МКЦ, смещается в более высокотемпературную область. Этот факт можно объяснить повышением степени совершенства кристаллической фазы МКЦ, из-за межструктурной пластификации последней, осуществляемой гибкими сегментами ПУ. Таким образом, степень взаимного влияния компонентов системы ПУ–МКЦ зависит от ее состава, и в наибольшей степени оно проявляется для системы с 20%-ным содержанием МКЦ. Этот вывод находится в хорошем соответствии с данными рентгеновских исследований.

Как свидетельствуют кривые широкогоуглового рассеяния рентгеновских лучей (рис. 2), для исходных полимеров (ПУ и МКЦ) характерны различные фазовые состояния. Так, проявление симметричного дифракционного максимума диффузного типа ($2\theta \sim 20.2^\circ$) на кривой рассеяния исходного ПУ (рис. 2, кривая 1) указывает на существование ближней упорядоченности (трансляционной) во взаимном расположении фрагментов макроцепей. В свою очередь присутствие на кривой рассеяния индивидуальной МКЦ (рис. 2, кривая 7) ряда дифракционных максимумов, наиболее интенсивным из которых является максимум с угловым положением $2\theta = 22.8^\circ$, указывает на существование дальнего порядка в расположении атомных слоев в объеме полимера.

При анализе широкогоугловых кривых рассеяния рентгеновских лучей смесей ПУ и МКЦ обнаружено, что уже при содержании МКЦ 5 мас. % наблюдается слабо выраженная асимметрия ди-

Термические характеристики композитов на основе ПУ и МКЦ

Образец	T_c , °C			ΔC_p , кДж/кг К		$T_{пл}$, °C (для МКЦ)
	начало	конец	интервал	для 1 кг композиции	для 1 кг исходного ПУ	
ПУ исходный	-62	-28	34	-	1.420	-
ПУ + 10% МКЦ	-65	-30	35	0.720	0.800	-
ПУ + 20% МКЦ	-62	-35	27	0.750	0.930	130
ПУ + 40% МКЦ	-65	-32	33	0.780	1.300	135
МКЦ исходная	-	-	-	-	-	120

фракционного максимума, характеризующего близкую упорядоченность макроцепей ПУ-матрицы (рис. 2, кривая 2). Эта асимметрия проявляется в угловой области, где существует наиболее интенсивный дифракционный максимум МКЦ. Она также более выражена на кривой рассеяния смеси, содержащей 10 и 20 мас. % МКЦ, что указывает на большее проявление кристаллической фазы МКЦ в смесях. При введении в ПУ 30 и 40 мас. % кристаллизующегося полимера на дифрактограмме появляются все дифракционные максимумы, характерные для индивидуальных ПУ и МКЦ.

Чтобы оценить возможность существования взаимного влияния компонентов полимерной смеси на их структуру, было проведено сопоставление экспериментальных кривых рассеяния с кривыми, рассчитанными в предположении об аддитивности вкладов компонентов смеси в дифракционную картину

$$I_{add} = I_1 w_1 + I_2 w_2,$$

где I_1, I_2 – интенсивность рассеяния индивидуальными полимерами, а w_1, w_2 – их массовая доля в смесях.

Из сопоставления экспериментальных и расчетных кривых широкогоуглового рассеяния рентгеновских лучей смесей ПУ и МКЦ хорошо видно (рис. 2), что при увеличении доли МКЦ в смесях 5–20 мас. % существует различие между этими кривыми, тогда как при дальнейшем росте доли МКЦ до 30 и 40 мас. % соответственно не наблюдается различий для кривых во всем угловом интервале исследований. На основании этого, как и результатов калориметрических исследований, можно сделать вывод, что при содержании МКЦ до 20 мас. % в смесях с ПУ между компонентами имеет место наибольшее взаимодействие компонентов благодаря наибольшему диспергированию частиц МКЦ в ПУ-матрице, тогда как при увеличении доли МКЦ в смесях до 30 и 40 мас. % этот эффект проявляется в меньшей мере благодаря полному разделению фаз с выделением компонентов смеси в отдельные микрообласти. Для подтверждения этого предположения важным являлось проведение исследований микрогетерогенной структуры смесей этих полимеров.

Как свидетельствует проявление диффузного интерференционного максимума ($2\theta \sim 1.12^\circ$) на кривой малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходного ПУ (рис. 3), существует периодичность в пространственном расположении микрообластей гетерогенности в объеме этого полимера. Учитывая то, что ПУ является аморфным полимером, микрообластями гетерогенности в его объеме могут быть лишь гибкие и жесткие домены. Как изве-

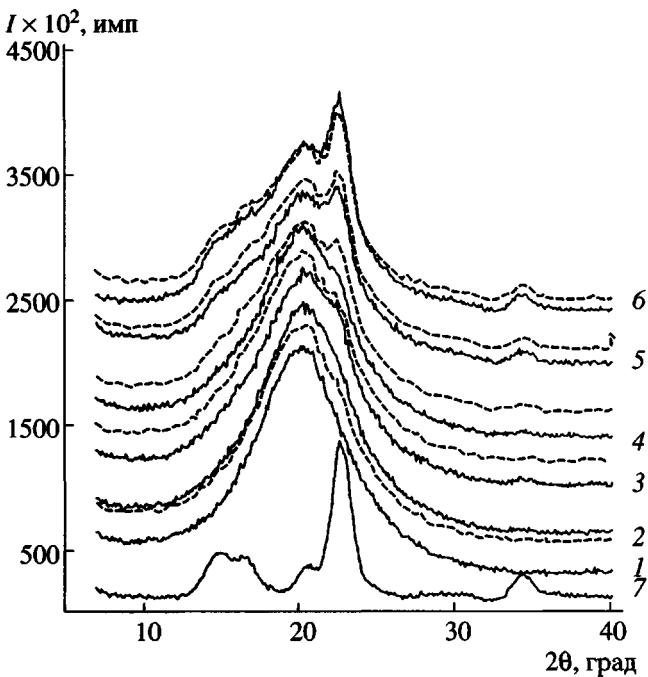


Рис. 2. Кривые широкогоуглового рассеяния рентгеновских лучей смесей ПУ-МКЦ с содержанием МКЦ 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 (6) и 100% (7). Сплошные линии – экспериментальные значения, штриховые – расчетные значения в предположении об аддитивности вкладов компонентов в кривую рассеяния.

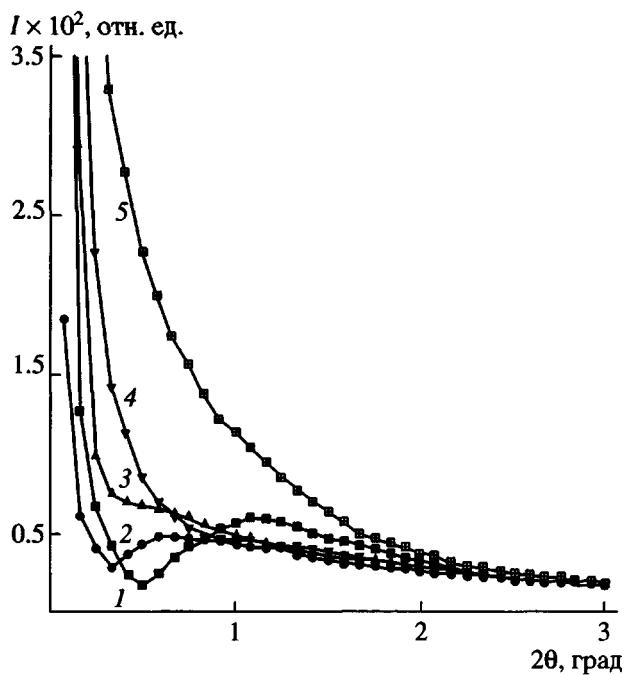


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей смесей ПУ-МКЦ с содержанием МКЦ 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 40% (5).

стно [11], движущей силой ассоциации жестких блоков в домены в уретанодержащих полимерах является образование межмолекулярных водородных связей с участием полярных групп жестких блоков, а также термодинамическая несовместимость гибких и жестких блоков в системе. Из расчетов по уравнению Брэгга ($D = \lambda/2\sin\theta$, где 2θ – угловое положение интерференционного максимума на кривой рассеяния) следует, что среднее расстояние между жесткими (или гибкими) доменами в ПУ составляет около 8 нм.

Введение в ПУ-матрицу 5 мас. % МКЦ вызывает понижение интенсивности интерференционного максимума (рис. 3, кривая 2) и смещение его в направлении первичного рентгеновского луча ($2\theta \sim 0.62^\circ$), по сравнению с максимумом на кривой рассеяния исходного ПУ (рис. 3, кривая 1). Это свидетельствует об уменьшении степени упорядоченности жестких блоков в доменах и возрастании междоменного расстояния ($D \sim 14$ нм) в ПУ-матрице. По-видимому, данный эффект обусловлен, с одной стороны, межмолекулярными физическими взаимодействиями между полярными группами компонентов, а с другой стороны – внедрением в междоменное пространство ПУ макрочепей МКЦ.

В то же время увеличение доли МКЦ в композиции с ПУ до 10 мас. % способствует частичному возрастанию интенсивности рассеяния в области проявления интерференционного максимума с тенденцией к его вырождению, наряду с дальнейшим смещением последнего в направлении первичного луча ($2\theta \sim 0.45^\circ$). Возрастание интенсивности рассеяния в угловой области 0.05° – 0.70° еще больше усиливается, когда доля МКЦ в смеси достигает 20 мас. %. При этом интерференционный максимум, характеризующий периодичность в пространственном расположении гибких и жестких доменов ПУ-матрицы, на кривой рассеяния отсутствует. И наконец, при увеличении доли МКЦ до 40 мас. % наблюдается значительно более высокая интенсивность рассеяния (кривая 5), по сравнению со смесями, содержащими 10 и 20 мас. % МКЦ, что характеризует существенно иное структурное состояние полимерной системы.

Наблюдаемое изменение характера малоуглового рассеяния рентгеновских лучей при последовательном увеличении доли МКЦ в смесях с ПУ до 10, 20 и 40 мас. % дает основание для вывода о том, что уже при 10 мас. % МКЦ в смесях реализуются начальные стадии процесса фазового разделения полимеров. Интенсивность этого процесса возрастает при увеличении доли МКЦ до 20 мас. %, а полимерная смесь, содержащая 40 мас. % МКЦ (60 мас. % ПУ), характеризуется полным фазовым

разделением с выделением полимеров в отдельные микрообласти, образующие, согласно данным широкоголовой рентгенографии (рис. 2), механическую смесь.

Рентгенографические и калориметрические методы исследования системы ПУ–МКЦ позволили установить, что только при содержании МКЦ в ней до 20 мас. % имеет место взаимное влияние компонентов на их структурную организацию, тогда как при более высокой концентрации МКЦ в системе (30 и 40 мас. %) доминирующим является микрофазовое разделение компонентов с образованием механической смеси компонентов. На этом основании для исследования гидролитической устойчивости в различных водных средах была выбрана система с содержанием МКЦ 20%.

Известно [12], что деструкция полимеров под действием окружающей среды зависит от многих факторов. Основными требованиями для проявления полимером способности к биодеструкции являются наличие лабильной (расщепляемой) связи, наличие определенного типа конформаций макромолекулы, присутствие в цепи макромолекулы как гидрофильных (вероятно, для лучшего смачивания и набухания полимерного образца), так и гидрофобных сегментов. Величина ММ полимеров также оказывает влияние на их биодеструкцию. Ранее было показано [13], что введение заместителей усиливает способность полимеров к биодеструкции – как гидрофильные, так и гидрофобные заместители способствуют этому процессу. Микроструктура полимера также является одним из факторов, позволяющих целенаправленно регулировать его биодеструкцию.

Нами были проведены ИК-спектроскопические исследования структуры поверхности серии образцов исходного сегментированного ПУ, полученного из ОТМГ 1000, ТДИ, 1,4-бутандиола и композита на его основе – наполненного МКЦ (20 мас. %), в средах с pH (8.5, 7.0 и 4.0). Подбор буферных растворов осуществляли таким образом, чтобы они моделировали значения pH наиболее распространенных типов почв.

Было изучено влияние различных буферных растворов на образцы ПУ–МКЦ, полученных в виде пленок, которые выдерживали в буферных растворах в течение 4 месяцев при pH 7.0; 8.5 и 4.0 соответственно. Через каждые 2 недели проводили ИК-спектроскопические исследования образцов.

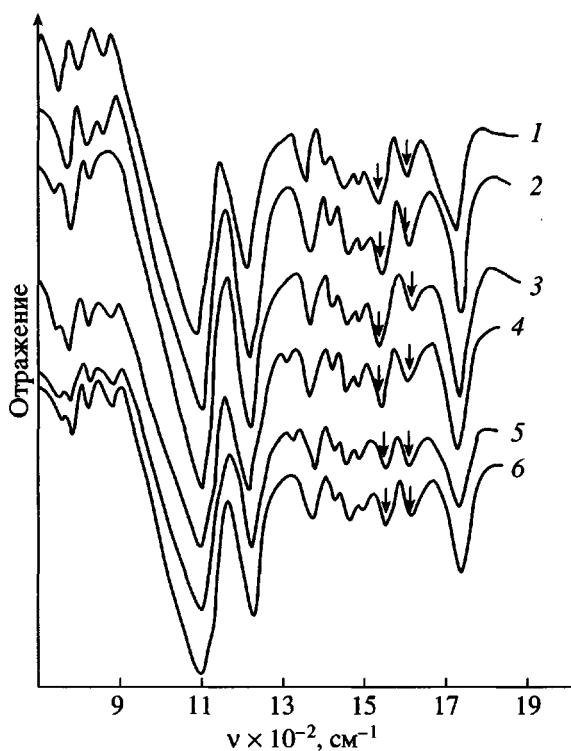


Рис. 4. ИК-спектры отражения образцов, выдержанных в буферных растворах в течение 30 суток. Исходный ПУ (1–3) и смесь ПУ+20% МКЦ (4–6) в нейтральном (1, 4), щелочном (2, 5) и кислом растворе (3, 6).

На рис. 4 приведены ИК-спектры поверхности исходных и наполненных образцов ПУ, которые подвергались действию модельных сред. Как видно, ненаполненные образцы более стойки к действию модельной среды, в то время как в спектрах образцов наполненных МКЦ наблюдаются значительные изменения. Так, даже при выдерживании их в средах с различными pH в течение двух недель значительно падает интенсивность полосы при $\nu = 1560 \text{ см}^{-1}$, которая характеризует деформационные колебания групп NH уретановых фрагментов. Для сравнения в качестве внутреннего стандарта нами была выбрана полоса $\nu = 1603 \text{ см}^{-1}$, характеризующая колебания C=C бензольных групп в уретановых фрагментах, которые в наименьшей степени подвержены внешнему воздействию. При выдерживании наполненных образцов в соответствующих растворах больше одного месяца наблюдается еще более значительное падение интенсивности уретановой полосы, что указывает на разрыв уретановых связей под действием как кислой, так и щелочной сред. Регулярное взвешивание указывало на потерю массы исследуемых образцов на 3% на протяжении 30 суток. Ве-

роятно, что введение МКЦ в сегментированные ПУ приводит к формированию более рыхлой (дефектной) структуры, что в свою очередь способствует большему и интенсивному проникновению молекул МКЦ в глубинные слои ПУ-матрицы и усилинию взаимодействия с уретановыми фрагментами, а также повышению гидрофильности уретановых ассоциатов. Резонно допустить, что наполненные сегментированные ПУ могут сильнее подвергаться влиянию агрессивных воздействий и быстрее деструктировать в окружающей среде, чем их ненаполненные уретановые аналоги. Наибольшие изменения в спектрах в области колебания групп NH наблюдаются в щелочной среде, причем как для исходных образцов, так и для наполненных; при этом для наполненных образцов такая тенденция выражена более ярко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Writer S. // Techno. Jpn. 1995. V. 28. № 4. P. 10.
2. Kalachandra S., Taylor D.E., Deporter C.D. // Polymer. 1993. V. 34. № 4. P. 778.
3. Arvanitoyannis J.S. // J. Macromol. Sci. C. 1999. V. 39. № 2. P. 205.
4. Васнев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 12. С. 2073.
5. Petropavlovsky G.A., Kotelnikova N.E., Vasiliava G.G. // Cellul. Chem. Technol. 1971. V. 5. № 2. P. 105.
6. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М.: Мир, 1991.
7. Годовский Ю.К., Барский Ю.П. // Пласт. массы. 1965. № 7. С. 57.
8. Schmidt P.W., Hight R.J. // Acta Cryst. 1960. V. 13. P. 480.
9. Chu B., Tan Greti D.M. // Acta Cryst. 1964. V. 18. P. 1083.
10. Липатов Ю.С. Будущее полимерных композиций. Киев: Наукова думка, 1984.
11. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. № 11. С. 53.
12. Swift G. // Directions for Environmentally Biodegradable Polymer Research. Acc. Chem. Res. 1993. V. 26. № 3. P. 105.
13. Huang S., Bitritto M., Brenkly G. // Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1977. V. 18. № 1. P. 438.

Biodegradable Polymer Composites Based on Polyurethane and Microcrystalline Cellulose

S. V. Ryabov*, Yu. Yu. Kercha*, N. E. Kotel'nikova**, R. L. Gaiduk*,
V. I. Shtompel', L. A. Kosenko*, A. G. Yakovenko*, and L. V. Kobrina*

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—The polymer composites based on an urethane-containing polymer as a matrix and microcrystalline cellulose as a filler were prepared by the method of reaction molding. The specific features of intermolecular interactions in the resulting composites, their structure, and thermal hydrolytic stability in neutral, alkaline, and acid media were studied by IR spectroscopy, X-ray diffraction, and DSC. It was shown that the maximum compatibility of the system components (because of physical intermolecular interactions) is observed for the composites containing up to 20 wt % cellulose. Systems with a cellulose content of 30 and 40 wt % show the microphase separation of the components with the formation of a polymer blend. It was established that the resulting composites are capable of environmental biodegradation.