

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 12, с. 2069–2078

### СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64.547.473-314

### СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА БИОДЕСТРУКТИРУЕМЫХ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ ИЗ ПОЛИКАПРОЛАКТОН- И ПОЛИ(*L*-ЛАКТИД)ДИОЛОВ

© 2002 г. У. К. Стирна\*, В. В. Тупурейна\*\*, И. В. Севастьянова\*,  
А. В. Дзене\*\*, М. М. Мисане\*

\*Латвийский государственный институт химии древесины  
LV-1006 Латвия, Рига, ул. Дзэрбенес, 27

\*\*Рижский технический университет  
Институт полимерных материалов  
LV-1048 Латвия, Рига, ул. Азенес, 14/24

Поступила в редакцию 22.04.2002 г.  
Принята в печать 15.08.2002 г.

Синтезированы сегментированные полизифиуретаны с биодеструктивными жесткими и гибкими сегментами с использованием поликапролактондиолов с  $M_n = 570$ – $3470$ , а также 1,6-гексаметилендиизоцианата и удлинителей цепи – полилактиддиолов с  $M_n = 240$ – $3200$ . Методами ДСК, ЯМР и ИК-спектроскопии исследовано влияние молекулярной массы жесткого и гибкого сегментов на структуру, тепловые и физико-механические свойства и биодеструктурируемость пленок под действием липазы *Rhizopus arrhizus* в буферном растворе (рН 7.4) при 37°C. Данные ДСК, ИК-спектроскопии, а также расчетные значения коэффициента молекулярной упаковки  $K$  указывают на более высокую упорядоченность структуры гибкого сегмента, образованного поликапролактондиолами, по сравнению с жестким сегментом. Потери массы с поверхности пленок в результате ферментативной деструкции уменьшаются с увеличением степени кристалличности гибкого и жесткого сегментов.

#### ВВЕДЕНИЕ

Полилактиды (ПЛА) – биодеструктивные полимеры, продукты метаболизма которых нетоксичны, поэтому ПЛА широко применяют в качестве биоматериалов в области медицины [1–4]. Основной недостаток, затрудняющий использование ПЛА в качестве биоматериалов для мягких тканей, – это их высокая жесткость. Полизифиуретаны (ПЭУ), получаемые из полилактиддиолов (ПЛАД), также являются жесткими полимерами [5–7]. Проведен обширный цикл исследований по синтезу гидроксилсодержащих сополиэфиров путем сополимеризации  $\epsilon$ -капролактона (КЛ) с мо-

лочной кислотой, *L*-лактидом или *D,L*-лактидом [8–10]. На основе указанных сополиэфиров получены биодеструктируемые ПЭУ, которые характеризуются высокой эластичностью, но относительно низкими прочностными показателями [10].

Известно, что сегментированные полизифиуретаны (СПЭУ) обладают высокими деформационно-прочностными показателями и низкими значениями температуры стеклования гибкого сегмента, которые достигаются в основном за счет фазового разделения жестких и гибких сегментов с образованием полимера доменной структуры [11]. С целью получения биодеструктируемых СПЭУ для образования жесткого сегмента чаще всего используют диизоцианаты алифатической или циклоалифати-

E-mail: ripors@edi.lv (Стирна Улдис Карлович).

ческой структуры, например 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), изофурондиизоцианат, бис-(циклогексилметан)-4-изоцианат и лизиндиизоцианат [6, 10, 12, 13]. Для удлинения цепи при синтезе СПЭУ в большинстве случаях используют гликоли [14], однако в таком случае жесткие сегменты являются относительно устойчивыми к ферментативной деструкции. Для получения СПЭУ с биодеструктируемыми жесткими сегментами в качестве удлинителя цепи используют диолы из диэфиров на основе фенилаланина [15], глицеромоноолеат [16], 2-амино-1-бутанол, тиодиэтилендиол, 2-меркаптоэтиловый диол [17], а также диолы, представляющие собой сложноэфирные олигоэфиры с  $M_n = (2.1-4.4) \times 10^3$ , получаемые переэтерификацией поли(*R*-3-гидроксибутират) этиленгликolem [18]. Анализ перечисленных способов получения СПЭУ с биодеструктивными жесткими сегментами показывает целесообразность использования жесткоцепных диолов сложноэфирного строения для удлинения цепи, что позволяет увеличить содержание в структуре СПЭУ неустойчивых к гидролизу сложноэфирных групп и уменьшить содержание относительно устойчивых к гидролизу уретановых групп.

В настоящей работе представлены результаты исследований структуры СПЭУ с биодеструктивными гибкими и жесткими сегментами, изучения их тепловых, физико-механических и биодеструктивных свойств. Гибкий сегмент полученных полимеров образован с использованием поликацетондиолов (ПКЛД) с  $M_n = 570-3470$ , а жесткий сегмент – удлинителей цепи ПЛАД с  $M_n = 240-3200$  и ГМДИ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПКЛД синтезировали из КЛ и инициатора 1,4-бутандиола (БД). Полимеризацию КЛ проводили при 120°C в течение 20 ч, используя катализатор – октоат олова. ПЛАД получали из *L*-лактида в присутствии инициатора БД и катализатора октоата олова при температуре 140°C в течение 50 ч. Перед проведением полимеризации *L*-лактид предварительно очищали двукратной перекристаллизацией из раствора сухого толуола.  $M_n$  синтезированных диолов рассчитывали по содержанию гидроксильных групп, определенных методом ацетилирования.

Синтез СПЭУ проводили двустадийным способом. На первой стадии получали форполимер, содержащий группы NCO: к 20%-ному раствору ПКЛД в сухом толуоле добавляли ГМДИ и 0.02 мас. % октоата олова, реакцию проводили при 80°C в течение 4 ч. На второй стадии к форполимеру добавляли удлинитель цепи ПЛАД и катализатор октоат олова в количестве 0.05 мас. %. Соотношение групп NCO : OH во всех случаях составляло 1.15 : 1.0. После выдержки при 80°C в течение 1 ч содержимое выливали на фторопластовую подложку. Полученные пленки имели толщину около 150 мкм. Перед экспериментами проводили их термообработку в режиме нагревание при 120°C в течение 2 ч с последующим охлаждением со скоростью 2 град/мин.

Плотность пленок определяли методом флотации в растворе сульфата магния в терmostатируемой ячейке при 20 ± 0.1°C согласно ГОСТ 15139-69.

Температуру стеклования  $T_c$ , температуру плавления  $T_{mp}$  и энタルпию плавления  $\Delta H_{mp}$  синтезированных диолов и СПЭУ находили на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler DSC-30". Первое нагревание образцов осуществляли в интервале 20–200°C, затем образцы охлаждали со скоростью 100 град/мин, а повторное – в диапазоне –100 ... +200°C при скорости нагревания 10 град/мин в инертной атмосфере. Все характеристики определяли при использовании оригинальной программы Mettler Graph Ware TA 72 PS.5.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  образцов ПКЛД и ПЛАД измеряли на спектрометре "Mercury 200 BB" при 200 МГц в растворе  $\text{CDCl}_3$ .

ИК-спектры СПЭУ снимали на спектрометре "Perkin Elmer". Образцы отливали на призмах KBr из 2%-ного раствора полимера в  $\text{CHCl}_3$ . Перед снятием спектра образцы выдерживали в вакууме при 40°C в течение 24 ч.

Деформационно-прочностные характеристики СПЭУ при растяжении проводили на образцах в виде двусторонних лопаток по методике, описанной ранее [16].

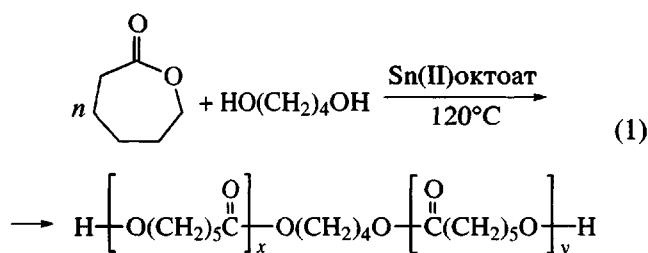
Эксперименты по ферментативной деструкции пленок СПЭУ осуществляли на образцах пленок размерами 20 × 20 мм, толщиной около 150 мкм. Перед проведением эксперимента пленки высушивали в вакууме при температуре 40°C в тече-

ние 24 ч. Ферментативную деструкцию проводили при 37°C в 0.1 N растворе фосфатного буфера (pH 7.4) в присутствии липазы *Rhizopus arrhizus*; концентрация липазы 0.5 мг/мл. После отбора образцов пленок в ходе эксперимента их промывали в дистиллированной воде, сушили в вакууме при 40°C и взвешивали. Потерю массы в результате ферментативной деструкции рассчитывали в мг/см<sup>2</sup>.

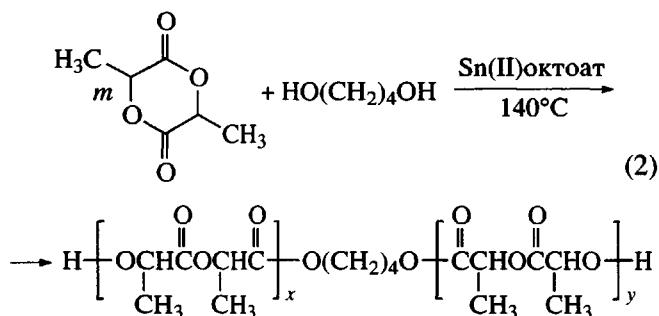
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез и структура диолов*

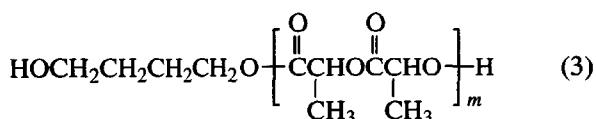
При синтезе СПЭУ для образования гибкого сегмента использовали ПКЛД с  $M_n = 570\text{--}3470$ . Синтез ПКЛД протекает при полимеризации КЛ в присутствии инициатора БД по уравнению



ПЛАД с  $M_n = 240\text{--}3200$ , используемый в качестве удлинителя цепи при образовании жесткого сегмента, синтезировали из *L*-лактида в присутствии инициатора БД. Реакция протекает следующим образом:



При относительно низких значениях  $M_n$  для ПЛАД (в пределах 240–390), согласно данным ЯМР <sup>1</sup>H, образуются также диолы такой структуры:



На ЯМР <sup>1</sup>H-спектре ПКЛД (рис. 1а) видны сигналы протонов метиленовых групп. Сигналы при

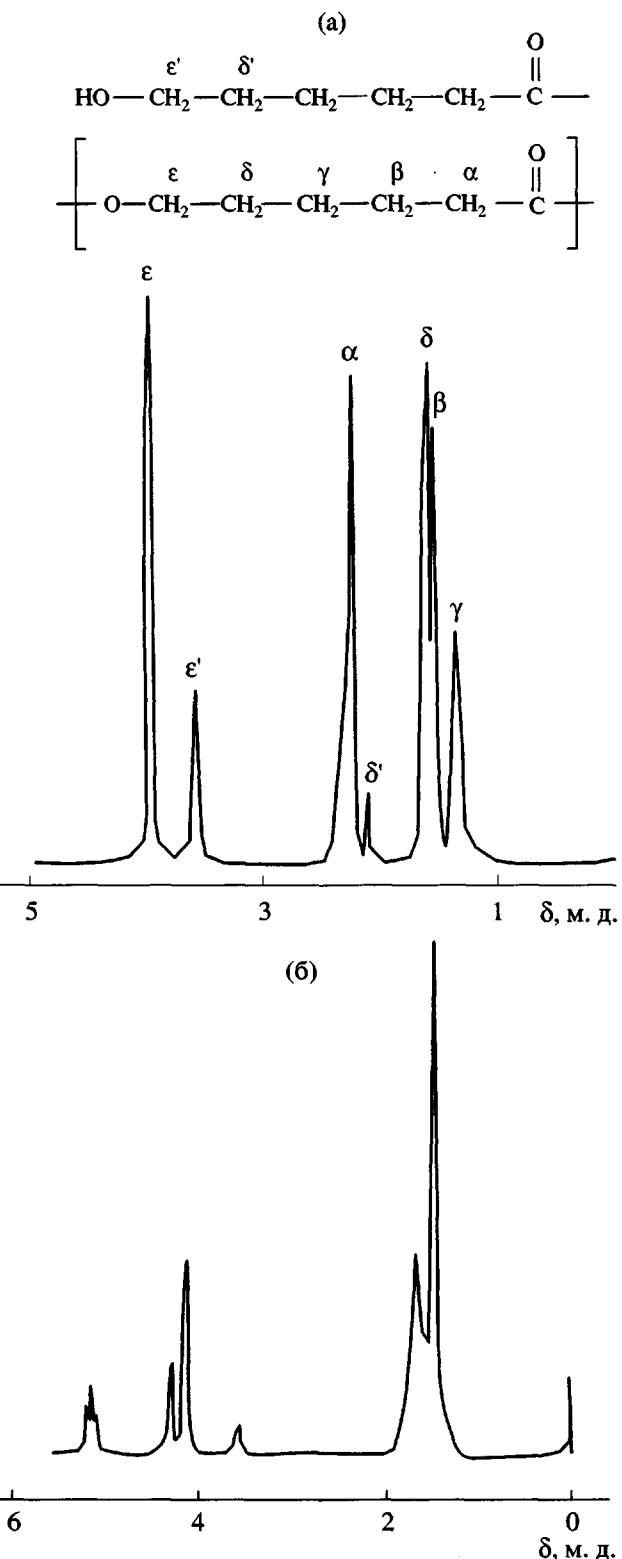


Рис. 1. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H диолов ПКЛД-3 (а) и ПЛАД-2 (б).

4.01 и 3.59 м. д. относятся к группам  $-\text{CH}_2\text{O}-$  и  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . Сигналы при 5.25 и 4.30 м. д. в спектре ПЛАД (рис. 1б) соответствуют группам  $-\text{CH}-\text{O}-$ ,

Таблица 1. Характеристики синтезированных диолов

Диол	[Цикл]/[БД]*, моль/моль	$M_n$	$T_c$	$T_{пл}$	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$X_c$ , %
ПЛАД-1	53/47	240	—	—	—	—
ПЛАД-2	68/32	390	—	—	—	—
ПЛАД-3	83/17	770	—	—	—	—
ПЛАД-4	89/11	1320	—	90	8.1	8.7
ПЛАД-5	93/7	1880	41	101	20	21.9
ПЛАД-6	95/5	3200	43	115	24	25.8
ПКЛД-1	82/18	570	—	38	46	39.5
ПКЛД-2	89/11	930	—	41	77	60.9
ПКЛД-3	93/7	1590	-64	51	100	76.1
ПКЛД-4	94/6	1920	-63	53	108	78.4
ПКЛД-5	97/3	3470	-61	60	108	78.4

\*L-лактид в случае ПЛАД и ε-капролактон при синтезе ПКЛД.

расположенным в цепи и связанным со вторичной группой OH. Сигнал при 1.53 м. д. отвечает метильным группам ПЛА-звена. На спектре ЯМР  $^1\text{H}$  имеется сигнал при 3.63 м. д., который можно отнести к протонам метиленовой группы БД, связанной с первичной группой OH. Сигнал при 1.76 м. д. характерен для метиленовых групп БД, не связанных с атомом кислорода, а при 4.15 м. д. – для групп  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , связанных с ним.

Из спектров ЯМР  $^1\text{H}$  следует, что ПКЛД содержит первичные группы OH, а ПЛАД – преимущественно вторичные группы OH, являющиеся менее активными при взаимодействии с динозицианатами.

Из табл. 1 видно, что ПКЛД с  $M_n = 570$ –3470 имеют полукристаллическую структуру. ПЛА-диолы с

$M_n = 240$ –770 аморфны, а при значениях  $M_n = 1320$  и 1880 являются полукристаллическими, однако степень кристалличности  $X_c$  у них низкая. Степень кристалличности ПКЛД рассчитывали по значениям энталпии плавления  $\Delta H_{пл}$  из ДСК-термограмм, с учетом энталпии плавления полностью кристаллического поликарболактона  $\Delta H_0 = 142$  Дж/г [19], по уравнению

$$X_c = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H_0} \times 100 \quad (4)$$

Степень кристалличности ПЛАД рассчитывали аналогичным образом с учетом энталпии плавления полностью кристаллического ПЛА,  $\Delta H_0 = 93$  Дж/г [20]. Из ДСК-термограмм второго нагревания  $T_c$ , определенные для ПКЛД, близки по значениям с данными других авторов [13]. С увеличением  $M_n$  синтезированных диолов повышаются их  $T_{пл}$  и  $\Delta H_{пл}$ , что свидетельствует об увеличении степени упорядоченности их структуры.

#### Структура и тепловые свойства СПЭУ

Для исследования влияния молекулярной массы жесткого сегмента  $M_{жс}$  на деформативно-прочностные и тепловые свойства СПЭУ были получены образцы, в которых варьировали  $M_n$  ПЛАД в пределах 240–3200, при постоянной молекулярной массе гибкого сегмента  $M_{rc}$ , составляющей 930, 1920 или 3470.

На рис. 2 представлены ДСК-термограммы для СПЭУ, гибкий сегмент которых образует ПКЛД, а жесткий сегмент – ПЛАД. Из кривых 3 и 5 видно, что при первом нагревании образцов на термограммах имеются четко выраженные эндотермы при 53 и 55°C, обусловленные плавлением кристаллической фазы гибкого сегмента при  $M_{rc} = 3470$ , однако для  $M_{rc} = 930$  и  $M_{жс} = 2250$  эндотермы в этой области температур отсутствуют, что указывает на аморфную структуру гибкого сегмента. Эндотерма при 113°C (кривая 1) связана с плавлением кристаллической фазы жесткого сегмента. На термограммах повторного нагревания (кривые 2, 4, 6) при температурах 8, -47 и -52°C видны перегибы, характерные для  $T_c$  гибкого сегмента.

Как видно из табл. 2,  $T_c$  гибкого сегмента в зависимости от  $M_{жс}$  имеет сложный характер. Рост  $T_c$  гибкого сегмента от -29 до 14°C при увеличе-

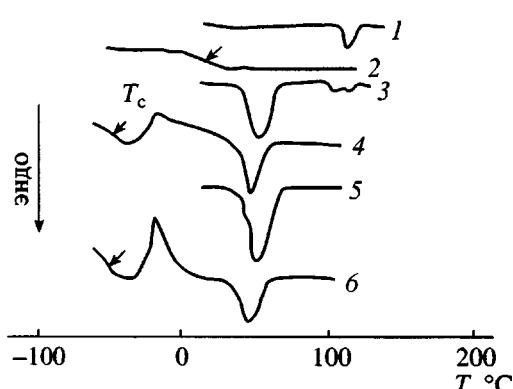


Рис. 2 ДСК-термограммы первого (1, 3, 5) и повторного нагревания (2, 4, 6) образцов СПЭУ 2-5 (1, 2), СПЭУ 3-5 (3, 4) и СПЭУ 5-1 (5, 6).

Таблица 2. Параметры структуры и тепловые характеристики СПЭУ

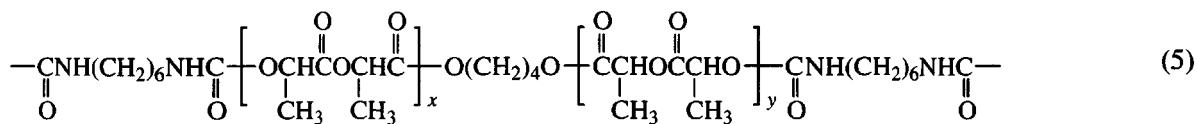
Полиэфир-уретан*	$M_{rc}$	$M_{xc}$	$T_c$	$T_{пл1}$	$T_{пл2}$	$\Delta H_{пл1}$	$\Delta H_{пл2}$	$X_c, \%$
			°C			Дж/г		
СПЭУ 2-1	930	610	—	—	—	—	—	—
СПЭУ 2-2	930	760	-29	48	—	2.7	—	3.4
СПЭУ 2-3	930	1140	-9	51	—	4.7	—	7.2
СПЭУ 2-4	930	1690	-5	53	114	4.8	0.5	8.7
СПЭУ 2-5	930	2250	14	—	113	—	6.8	—
СПЭУ 4-1	1920	610	-53	44	—	43	—	46
СПЭУ 4-2	1920	760	-42	45	—	37	—	44
СПЭУ 4-3	1920	1140	-35	47	—	40	—	44
СПЭУ 4-4	1920	1690	-32	47	—	7.0	—	9.0
СПЭУ 4-5	1920	2250	-18	44	—	11	—	17
СПЭУ 5-1	3470	610	-48	51	—	53	—	44
СПЭУ 5-2	3470	760	-50	53	—	45	—	39
СПЭУ 5-3	3470	1140	-30	55	—	61	—	59
СПЭУ 5-4	3470	1690	-45	52	—	46	—	47
СПЭУ 5-5	3470	2250	-47	55	105	41	3.7	48
СПЭУ 1-5	570	2250	25	—	123	—	3.5	—
СПЭУ 3-5	1590	2250	-19	—	115	—	1.0	—

\*Первая цифра обозначает номер ПКЛД, вторая – ПЛАД, участвующие в образовании СПЭУ (табл. 1).

нии  $M_{xc}$  от 760 до 2250 и  $M_{rc} = 930$  свидетельствует о повышении взаимной растворимости жестких и гибких сегментов. При  $M_{rc} = 1920$  и 3470 значения  $T_c$  ниже, чем в предыдущем варианте, что указывает на увеличение степени сепарации фаз гибкого и жесткого сегментов. При  $M_{rc} = 1590$  и 3470 этот сегмент имеет полукристаллическую структуру, и  $X_c$  составляет от 9 до 59%, а при  $M_{rc} = 1920$  с повышением  $M_{xc}$  от 610 до 2250 значения  $X_c$  понижаются. При  $M_{rc} = 3470$  степень кристал-

личности СПЭУ с ростом  $M_{xc}$  существенно не меняется.

Жесткие сегменты СПЭУ, содержащие *L*-лактидные блоки, как и ПЛАД, проявляют слабую склонность к кристаллизации, которая протекает только при  $M_{xc} = 1690$  и 2250. СПЭУ, синтезированные из ПЛАД с  $M_n = 3200$ , были хрупкими полимерами. Структура жесткого сегмента СПЭУ, образовавшегося при взаимодействии ПЛАД и ГМДИ, представлена ниже.



На рис. 3 показана зависимость коэффициента молекулярной упаковки  $K$ , рассчитанного по методике [21] от  $M_{xc}$ . Как видно из рис. 3 с ростом  $M_{xc}$  от 610 до 1690 коэффициент  $K$  уменьшается

из-за аморфной структуры этого сегмента, а при  $M_{xc} = 2250$  увеличивается. Изложенные выше данные хорошо согласуются с результатами ДСК, а именно: с повышением  $M_{rc}$  растет упорядоченность

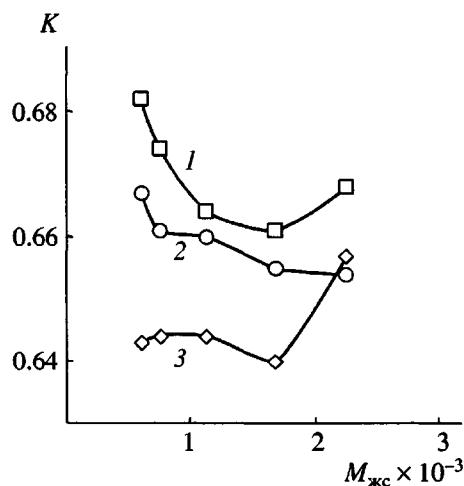


Рис. 3. Зависимость коэффициента молекулярной упаковки  $K$  от  $M_{жс}$  пленок СПЭУ с  $M_{гс} = 3470$  (1), 1920 (2) и 920 (3).

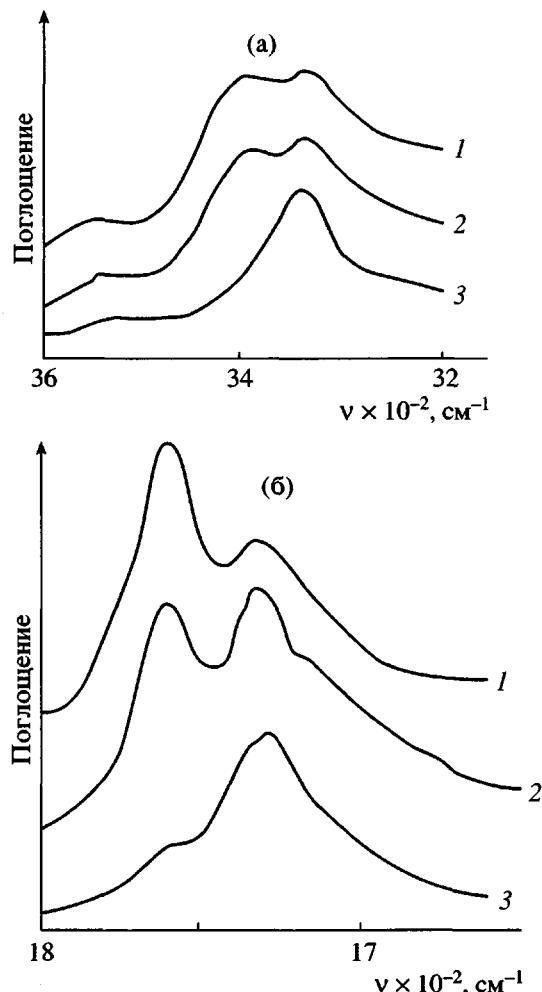


Рис. 4. ИК-спектры в области 3400 (а) и 1700 см<sup>-1</sup> (б) для СПЭУ 2-5 (1), СПЭУ 4-5 (2) и СПЭУ 4-1 (3).

структур и степень кристалличности этого сегмента. Только при  $M_{жс} = 2250$  у него проявляется небольшая степень кристалличности.

Анализ ИК-спектров поглощения синтезированных СПЭУ в зоне групп NH показывает (рис. 4а), что при  $M_{жс} = 2250$  на спектре имеется поглощение при  $3390\text{ см}^{-1}$ , характерное для групп NH, не связанных с водородной связью. При  $M_{жс} = 610$  поглощение в области  $3390\text{ см}^{-1}$  проявляется слабо. Наличие в гибком сегменте звеньев ПКЛ существенно повышает межмолекулярное взаимодействие, и пик поглощения групп NH, смещается до  $3340\text{ см}^{-1}$ , что характерно для уретановых групп, связанных водородной связью. Анализ области поглощения карбонильных групп  $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  (рис. 4б) показывает, что с ростом содержания гибкого сегмента увеличивается интенсивность полосы  $1730\text{ см}^{-1}$ , характерной для ПКЛ кристаллической структуры [22]. Увеличение содержания жесткого сегмента, образованного ПЛА-звеньями, приводит к появлению пика  $1760\text{ см}^{-1}$ , относящегося к карбонильным группам лактидного звена [23]. Следует отметить, что наличие двух пиков поглощения карбонильных групп при  $1732$  и  $1761\text{ см}^{-1}$  отмечено также для блок-сополиэфиров, синтезированных из ε-капролактона и L-лактида [23].

Таким образом, результаты ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными ДСК, приведенными в табл. 2, а также с характером изменения коэффициента  $K$  (рис. 3): СПЭУ с высоким содержанием ПКЛ-звеньев характеризуются более упорядоченной структурой, чем СПЭУ с высоким содержанием жестких сегментов аморфной структуры. Только при  $M_{жс} = 1690$  или 2250 проявляется небольшая степень кристалличности жесткого сегмента СПЭУ.

Синтезированные СПЭУ являются термопластичными эластомерами, которые растворимы в хлороформе и в ДМФА.

#### Физико-механические свойства СПЭУ

Известно, что деформационно-прочностные свойства СПЭУ сложным образом зависят от таких факторов, как соотношение жестких и гибких сегментов, энергия когезии групп, образовавших сегменты, степень кристалличности сегментов, коэффициент упаковки макромолекул  $K$ , молекулярная масса полимера, степень фазового разделения гиб-

кого и жесткого сегментов и ряда других [11, 16, 22]. Одним из факторов, способствующих росту степени разделения фаз для СПЭУ, гибкий сегмент которых образует ПКЛД, является прирост  $M_{rc}$  [13, 16], а другим фактором – термодинамическая несовместимость сегментов. Об ожидаемом фазовом разделении или взаимной растворимости доменов гибких и жестких сегментов СПЭУ можно судить по разнице параметров растворимости этих сегментов.

Из табл. 3 видно, что звено лактида характеризуется более высокими значениями параметра растворимости  $\delta'$  по сравнению с звеном ПКЛ, образовавшим гибкий сегмент, что обусловлено более высоким содержанием полярных сложноэфирных групп в звене лактида. Значения  $\delta'$  были рассчитаны согласно методике [24]. Полученное значение  $\delta'$  для звена ПЛА хорошо согласуется с величиной  $\delta' = 22.75 \text{ Дж}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$ , приведенной другими авторами [2].

При  $M_{xc} = 610$ – $1690$  наблюдается увеличение значений предела прочности при растяжении  $\sigma_m$  и начального модуля упругости  $E$  для пленок СПЭУ (рис. 5), что согласуется с более высокой полярностью жесткого сегмента. При  $M_{xc} = 2250$  предел прочности при растяжении понижается и при  $M_{xc} = 3900$  пленки СПЭУ были хрупкими. Максимальное значение  $\sigma_m$  пленок СПЭУ достигается при  $M_{rc} = 3470$  (рис. 5, кривая 3), и оно обусловлено высокой степенью кристалличности этого сегмента, а также более высокой степенью фазового разделения гибких и жестких сегментов по сравнению со СПЭУ с  $M_{rc} = 920$ . Достаточно большая разница между значениями  $\delta'$  жесткого и гибкого сегментов способствует их фазовому разделению (табл. 3). Зависимости относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon_m$  пленок СПЭУ от  $M_{xc}$ , представленные на рис. 5б, имеют сложный характер, откуда следует, что возможно получение эластомеров, обладающих прочностью при растяжении  $\sigma_m = 3.6$ – $27.5 \text{ МПа}$ ,  $\varepsilon_m = 450$ – $950\%$  и  $E = 6.2$ – $199 \text{ МПа}$ .

С целью изучения влияния  $M_{rc}$  на деформационно-прочностные свойства СПЭУ были получены образцы пленок, где гибкий сегмент образован с помощью ПКЛД с  $M_n = 570$ – $3470$ , а жесткий сегмент – при взаимодействии ПЛАД с  $M_n = 1880$  и ГМДИ. Мольное соотношение ПКЛД : ГМДИ : ПЛАД во всех случаях составляло 1 : 2.3 : 1. Из рис. 6 видно,

**Таблица 3.** Показатель параметра растворимости  $\delta'$  звеньев ПКЛ, ПЛА и жестких сегментов синтезированных СПЭУ

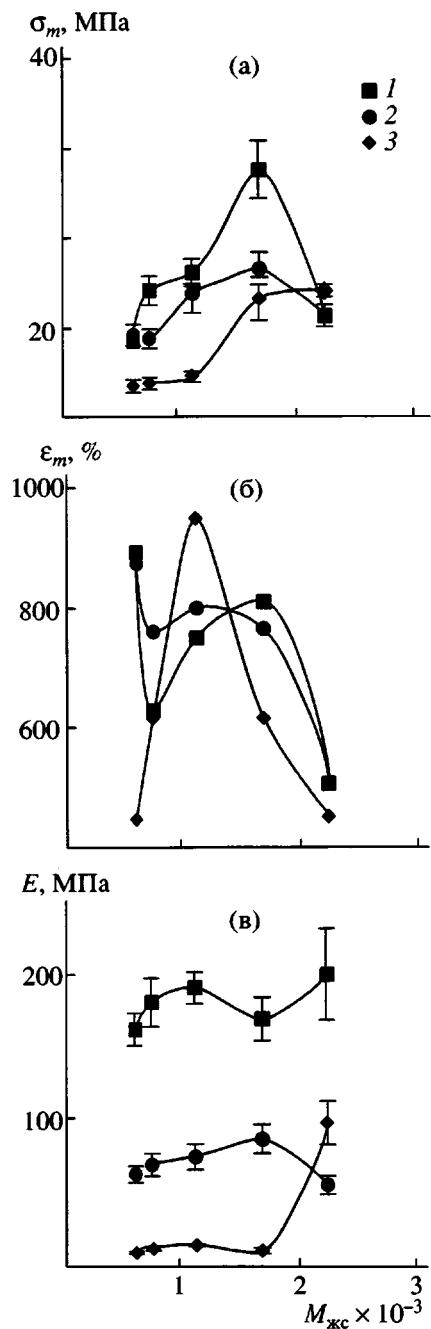
Формула звена	$\delta', \text{Дж}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$
$-\text{OCH}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{  }}} \text{O}-$	22.74
$-\text{O}(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{  }}}-$	20.82
Жесткий сегмент с $M = 610$ – $2250$ (уравнение (5))	23.63–22.86

что зависимости  $\sigma_m$  и  $E$  от  $M_{rc}$  имеют V-образный характер. С ростом  $M_{rc}$  от 570 до 1590  $\sigma_m$  понижается от 27.7 до 10.5 МПа, а  $E$  от 133 до 69.8 МПа. Эти результаты согласуются с данными о характере изменения прочностных свойств СПЭУ, полученных из ПКЛД с различной  $M_n$  и дизоцианата ароматической структуры [16]. С ростом  $M_{rc}$  от 1920 до 3470 значения  $\sigma_m$ , а также  $E$  пленок СПЭУ увеличиваются. Это связано с повышением степени кристалличности и ростом степени фазового разделения гибкого и жесткого сегментов, что подтверждают и небольшие значения  $\Delta T_c$ , рассчитанные как разница между  $T_c$  ПКЛ и  $T_c$  СПЭУ [13, 16]. Из рис. 6 видно, что максимальное значение  $\varepsilon_m$ , составляющее около 500%, достигается при минимальном значении  $E$  пленок СПЭУ.

#### Биодеструкция пленок СПЭУ

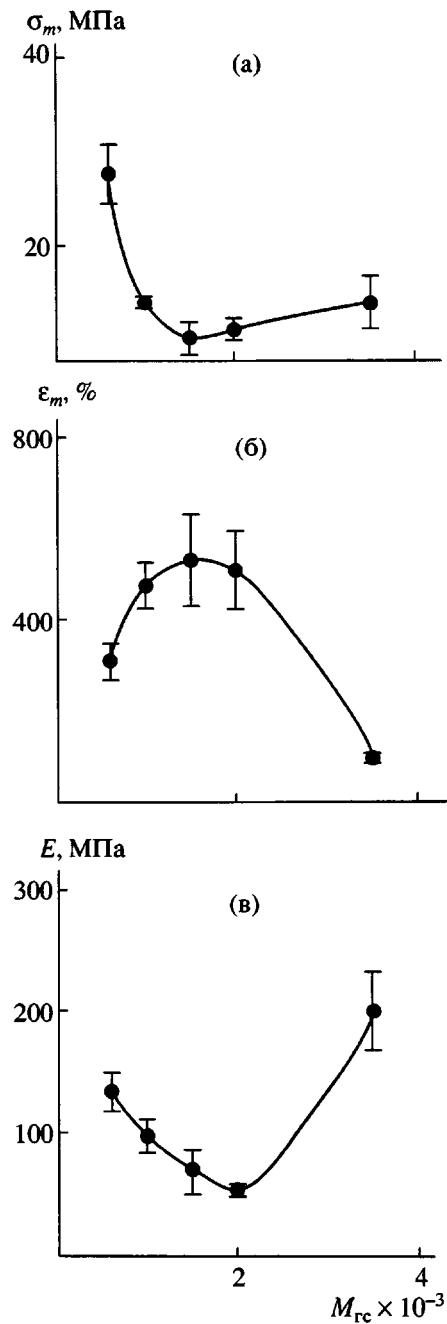
СПЭУ, жесткий сегмент которых образован дизоцианатами ароматической структуры, а удлинятелем цепи являются гликоли, характеризуются относительно высокой стойкостью к ферментативной деструкции [25]. Так как полилактиды характеризуются биодеструктивностью, следовало ожидать, что СПЭУ, содержащие в жестком сегменте лактидные звенья, также будут подвергаться биодеструкции под действием ферментов.

Исследуемые СПЭУ являются гидрофобными полимерами (водопоглощение исследуемых пленок составляет от 1.0 до 1.8 мас. % в течение 7 суток), поэтому их гидролитическая деструкция под действием липазы *Rhizopus arrhizus* в буферном растворе (рН 7.4) при 37°C протекает с поверхности пленок. Время экспозиции пленок составляет 14 суток. Это обусловлено тем, что затруднена диффузия воды и, тем более, громоздких молекул ферmenta в массу полимера, имеющего гидрофобную по-



**Рис. 5.** Зависимость предела прочности при растяжении  $\sigma_m$  (а), относительного удлинения  $\varepsilon_m$  (б) и начального модуля упругости  $E$  (в) пленок СПЭУ с  $M_{rc} = 3470$  (1), 1920 (2) и 920 (3).

верхность [26]. По этой причине целесообразно потерю массы в результате биодеструкции СПЭУ рассчитывать на единицу поверхности пленок. Из табл. 4 видно, что при  $M_{rc} = 930$  потери массы пленок СПЭУ в результате ферментативной деструкции понижаются с увеличением  $M_{xc}$ , что являет-



**Рис. 6.** Зависимость предела прочности при растяжении  $\sigma_m$  (а), относительного удлинения  $\varepsilon_m$  (б) и начального модуля упругости  $E$  (в) от  $M_{rc}$  при  $M_{xc} = 2250$ .

ся причиной роста степени кристалличности гибкого сегмента с повышением молекулярной массы жесткого сегмента. При  $M_{rc} = 3470$  потери массы в результате биодеструкции ниже, чем для образцов указанных примеров и это обусловлено высокой степенью кристалличности гибкого сегмента

**Таблица 4.** Характеристики биодеструкции СПЭУ, синтезированных из ПКЛД и ПЛАД (время экспозиции пленок 14 суток)

Полиэфиуретан	Потери массы	
	мг/см <sup>2</sup>	мас. %
СПЭУ 2-2	1.800 ± 0.030	8.07 ± 1.42
СПЭУ 2-4	0.665 ± 0.105	2.99 ± 0.48
СПЭУ 2-5	0.457 ± 0.045	2.05 ± 0.14
СПЭУ 4-2	0.952 ± 0.047	4.28 ± 0.19
СПЭУ 5-4	0.144 ± 0.028	1.20 ± 0.11

(табл. 2). Очевидно, что в наибольшей степени ферментативной деструкции подвергаются СПЭУ с низкой степенью кристалличности.

Таким образом, в настоящей работе показано, что для получения СПЭУ с биодеструктивными жесткими сегментами можно использовать ПЛАД с  $M_n = 240-1880$ . Применение для получения СПЭУ более высокомолекулярных ПЛАД отрицательно влияет на их физико-механические свойства. Варьирование  $M_{rc}$  и  $M_{xc}$  дает возможность синтезировать СПЭУ, которые имеют аморфную структуру, структуру с полукристаллическими, только жесткими или гибкими сегментами, а также структуру, в которой оба сегмента являются полукристаллическими. Методами ДСК, ИК-спектроскопии и расчета коэффициента молекулярной упаковки  $K$  показано, что гибкие сегменты обладают более упорядоченной структурой по сравнению с жесткими сегментами, образованными ПЛАД и ГМДИ. Оптимальный комплекс деформационно-прочных свойств пленок СПЭУ достигается при  $M_{rc} = 3470$  и  $M_{xc} = 1690$ . Потери массы при ферментативной деструкции уменьшаются с увеличением степени кристалличности гибкого и жесткого сегментов СПЭУ. Полученные СПЭУ являются термопластичными эластомерами, которые могут представлять интерес для создания биодеструктивных биоматериалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yumin Yuan, Ruckenstein E. // Polym. Bull. 1998. V. 40. № 4-5. P. 485.
- Grijpma D.W., van Hofslot R.D.A., Super H., Nijenhuis A.J., Pennings A.J. // Polym. Eng Sci. 1994. V. 34. № 22. P. 1673.
- Jozlasse C.A.P., Topp M.D.C., Veenstra H., Grijpma D.W., Pennings A.J. // Polym. Bull. 1994. V. 33. P. 599.
- Yoda R. // Biomater Sci., Polym. Ed. 1998. V. 9. № 6. P. 561.
- Wel Zhong, Jinjie Ge, Zhenyu Gu, Wenjun Li, Xin Chen, Yi Zang, Yuliang Yang // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 10. P. 2546.
- Kylmä J., Häkkinen M., Seppälä J.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 13. P. 1865.
- Hiljanen-Vainio M., Kylmä J., Hiltunen K., Seppälä J.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 10. P. 1335.
- Malin M., Hiljanen-Vainio M., Karjalainen T., Seppälä J.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. № 8. P. 1289.
- Hiltunen K., Seppälä J.V., Häkkinen M. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 8. P. 1091.
- Kylmä J., Seppälä J.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 10. P. 2876.
- Buist J.M. Developments in Polyurethane-1. London: Appl. Sci. Publ., 1978.
- Storey R.F., Wiggins J.S., Puckett A.D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 11. P. 2345.
- Bogdanov B., Toncheva V., Schacht E., Finelli L., Sarti B., Scandola M. // Polymer. 1999. V. 40. № 11. P. 3171.
- Saunders J.H., Frish K.C. Polyurethanes. New York; London: Wiley, 1962.
- Skarja G.A., Woodhouse K.A. // Biomater Sci., Polym. Ed. 1998. V. 9. № 3. P. 271.
- Стирна У.К., Тупурейна В.В., Якушин В.А., Дзене А.В., Шиц И.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 33.
- Gorna K., Polowinski S., Gogolewski S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 1. P. 156.
- Gamal R. Saad, Lee Y.J., Seliger H. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 4. P. 703.
- Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Academic, 1980. V. 3. P. 54.
- Hiki S., Miyamoto M., Kimura Y. // Polymer. 2000. V. 41. № 20. P. 7369.

21. Аскадский А.А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1122.
22. Skarja G.A., Woodhouse K.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 75. № 12. P. 1522.
23. Haitao Qian, Jianzhong Bei, Shenguo Wang // Polym. Degrad. and Stability. 2000. V. 68. № 3. P. 423.
24. Fedors R.F. // Polym. Eng Sci. 1974. V. 14. № 2. P. 147.
25. Vermette P., Wang G.B., Santerre J.B. // Biomater Sci., Polym Ed. 1999. V. 10. № 7. P. 715.
26. Young Duk Kim, Sung Chul Kim // Polym Degrad. and Stability. 1998. V. 62. № 2. P. 343.

## Synthesis and Characterization of Biodegradable Segmented Poly(ester urethanes) Derived from Poly(caprolactone diols) and Poly(*L*-lactide diols)

U. K. Stirna\*, V. V. Tupureina\*\*, I. V. Sevast'yanova\*, A. V. Dzene\*\*, and M. M. Misane\*

\*Latvian State Institute of Wood Chemistry,  
Dzerbenes st. 27, Riga LV 1006, Latvia

\*\*Institute of Polymeric Materials, Riga Technical University,  
Azenes st. 14/24, Riga LV 1048, Latvia

**Abstract**—Segmented poly(ester urethanes) containing biodegradable hard and soft segments were synthesized from poly(caprolactone diols) with  $M_n = 570\text{--}3470$ , 1,6-hexamethylene diisocyanate, and poly(lactide diols) with  $M_n = 240\text{--}3200$  as chain extenders. Using DSC and NMR and IR spectroscopy, the effects of the molecular mass of hard and soft segments on the structure, thermal behavior, and mechanical properties of the synthesized polymers, as well as the biodegradability of films initiated by *Rhizopus arrhizus* lipase in a buffer solution (pH 7.4) at 37°C were studied. The data of DSC and IR spectroscopy together with the calculated values of the molecular packing coefficient  $K$  indicate that soft segments derived from poly(caprolactone diols) exhibit a higher level of ordering compared to hard segments. The weight loss from the surface of films due to enzymatic degradation decreases with increasing the degree of crystallinity of soft and hard segments.