

УДК 541.64:542.938

ВЛИЯНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ В СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНАХ НА ИХ ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ И ФЕРМЕНТАТИВНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ

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

*Латвийский государственный институт химии древесины
LV-1006 Рига, ул. Дзербенес, 27

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

Поступила в редакцию 18.06.2001 г.
Принята в печать 27.09.2001 г.

Синтезированы сегментированные полиэфируретаны с использованием поликапролактондиолов с $M_n \sim 1500$ и 3500, 1,6-гексаметилендиизоцианата, бис-(циклогексилметан)-4-изоцианата, а также смеси 2,4- и 2,6-толуилидендиизоцианата и удлинителя цепи. Методами ДСК, ЯМР и ИК-спектроскопии исследовано влияние расположения боковых цепей ($C_{17}H_{33}COO-$) при гибком, жестком или обоих сегментах полиуретанов на их структуру, тепловые свойства и гидролитическую устойчивость. Более гидрофобными являются полиуретановые пленки, содержащие боковую цепь при гибком сегменте. Боковые цепи, расположенные при гибком сегменте или при обоих сегментах, снижают гидролитическую устойчивость пленок в 10%-ном растворе NaOH или под действием липазы Candida Rugosa в 0.1 N фосфатном буферном растворе. Боковые цепи, расположенные при жестком сегменте, не оказывают существенного влияния на скорость деструкции.

ВВЕДЕНИЕ

Сегментированные сложноэфирные полиэфируретаны (СПЭУ) обладают превосходным комплексом эксплуатационных свойств, имеют хорошую биологическую совместимость и поэтому находят применение в медицине [1–3]. Среди биодеструктируемых материалов большой интерес представляют СПЭУ, гибкий сегмент которых состоит из полиэфиров алифатической структуры. В условиях *in vitro* продукты метаболизма, выделяющиеся в результате биодеструкции из таких СПЭУ, являются безвредными или почти безвредными для организма [4, 5]. Часто для получения биодеструктивных СПЭУ используют полиэфирдиолы, синтезированные из молочной кислоты, *l*-лактида или *dl*-лактида [6–8], ϵ -капролактона [9–11] и полигидроксибутират [5, 12], а также их сополиэфиры [4, 13–16]. Увеличение числа метиленовых групп между сложноэфирными фрагментами в основной цепи полиэфира, а также гидрофобность гибкого сегмента затруд-

няют протекание гидролиза СПЭУ в 10%-ном растворе NaOH и ферментативной деструкции [17]. Установлено, что потери массы полиэфиров алифатической структуры, а также СПЭУ при их гидролизе или ферментативной деструкции, уменьшаются с ростом степени кристалличности полимера [4, 18, 19].

Наличие в структуре полиэфиров или СПЭУ боковых групп или боковых цепей оказывает влияние на их гидролитическую устойчивость. По данным Furukawa и соавторов [20], метильные или этильные группы, введенные в гибкий сегмент СПЭУ, повышают их гидролитическую устойчивость. Установлено, что боковые цепи в виде остатка высших жирных кислот, введенные в жесткий сегмент полиэфируретанов, отщепляются в среде компоста [21]. Отсутствуют данные о влиянии длинных боковых цепей алифатической структуры на гидролитическую и ферментативную деструкцию СПЭУ.

На примерах СПЭУ на основе глицерина и лициндиизоцианата показано, что в результате био-

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

деструкции выделяется безвредный для организма глицерин и при этом не происходит изменения pH среды [22]. Использование в качестве гидроксилсодержащих соединений моноглицеридов высших жирных кислот может открыть новые возможности получения СПЭУ для создания нетоксичных биодеструктируемых материалов.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния расположения боковых цепей в виде остатка олеиновой кислоты при жестком, гибком или обоих сегментах СПЭУ на их гидролиз в 10%-ном растворе NaOH или под действием липазы *Candida Rugosa*. Гибкий сегмент исследованных СПЭУ был образован поликапролактондиолами (ПКЛД) полукристаллической или аморфной структуры, а жесткий сегмент – удлинителем цепи и диизоцианатами ароматической или неароматической структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПКЛД и глицеромоноолеата

ПКЛД, не содержащие боковые цепи, синтезировали из ε-капролактона, используя 1,4-бутандиол (БД) в качестве стартового вещества. При синтезе ПКЛД, содержащих боковую цепь при гибком сегменте, с той же целью применяли глицеромоноолеат (ГО). Условия синтеза ПКЛД описаны в предыдущей статье [23]. ГО синтезировали в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капилляром для инертного газа. К 184 г олеиновой кислоты (0.66 моля) добавляли 300 г глицерина (3.24 моля) и 0.184 г NaOH (0.0046 моля). Синтез осуществляли при 220°C в атмосфере аргона и завершали при достижении кислотного числа ниже 5 мг KOH/g. Для удаления свободного глицерина из полученного продукта, его промывали дистilledированной водой и отделяли на разделительной воронке. Оставшуюся воду удаляли вакуумной отгонкой при 120°C. ГО очищали перекристаллизацией, растворяя его в гексане при 40°C, с последующим охлаждением до комнатной температуры. После трехкратной перекристаллизации полученный ГО имел гидроксильное число 318 мг KOH/g, а температура плавления, определенная методом ДСК, составляла 56°C.

Синтез СПЭУ

Синтез СПЭУ проводили двустадийным способом по ранее описанной методике [23] и пленки отливали из 30%-ного раствора смеси сухого толуола и 1,4-диоксана (в объемном соотношении 7 : 3) на фторопластовую подложку. Мольное соотношение ПКЛД : диизоцианат : удлинитель цепи со-

ставляло 1 : 3 : 2. В качестве диизоцианатов использовали смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов в соотношении 80 : 20 (ТДИ), бис-(циклогексилметан)-4-изоцианат (Н₁₂МДИ) и 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ). Соотношение групп NCO : OH во всех случаях составляло 1.1 : 1.0. Полученные пленки имели толщину около 200 мкм. Перед экспериментом проводили их термообработку при 120°C в течение 4 ч с последующим охлаждением со скоростью 2 град/мин.

Испытание ПКЛД и СПЭУ

Плотность пленок определяли методом флотации в растворе сульфата магния в терmostатируемой ячейке при 20 ± 0.1°C. Краевой угол смачивания поверхности пленок водой измеряли по профилю неподвижной капли жидкости.

ИК-спектры СПЭУ снимали на пленках, отлитых из 2%-ного раствора смеси толуола и 1,4-диоксана (призма KBr).

ЯМР ¹H-спектры ПКЛД и ГО измеряли на спектрометре "Mercury 200 BB" при 200 МГц в растворе CDCl₃.

Температуру стеклования T_c, температуру плавления T_{пп} и энタルпию плавления ΔH_{пп} ПКЛД и СПЭУ определяли на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler DSC-30". Первое нагревание образцов осуществляли в интервале 20–200°C в инертной атмосфере, а повторное – в диапазоне –100...+200°C. Скорость нагревания 10 град/мин.

Исследование гидролитической и ферментативной деструкции СПЭУ

Гидролиз СПЭУ проводили при 37°C в 10%-ном растворе NaOH, используя пленки размером 20 × 20 мм и толщиной около 200 мкм. Образцы в ходе эксперимента периодически отбирали, промывали в дистilledированной воде при перемешивании на магнитной мешалке, сушили в вакууме при 60°C и взвешивали. Эксперименты по ферментативной деструкции СПЭУ осуществляли на аналогичных образцах в 0.1 N растворе фосфатного буфера (pH 6.84) в присутствии липазы *Candida Rugosa*. Концентрация липазы составляла 2 мг/мл. После каждого отбора проб на оставшиеся образцы в 0.1 N буферный раствор заливали свежую порцию липазы. Потери массы в результате ферментативной деструкции рассчитывали в μg/cm².

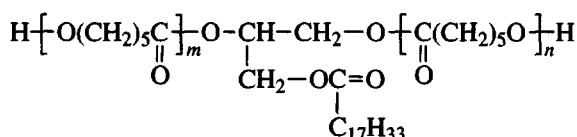
Таблица 1. Характеристики синтезированных диолов

Диол	Стартовое вещество	ϵ -Капролактон/стартовое вещество, моль/моль	M_n , г/моль	T_c , °C	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
ГО	—	—	370	—	56	55
ПКЛД 35	БД	30/1	3470	-61	60	108
ПКЛДГО 35	ГО	27.5/1	3680	-64	55	94
ПКЛД 15	БД	12.4/1	1590	-64	51	100
ПКЛДГО 15	ГО	10/1	1620	-65	58	34

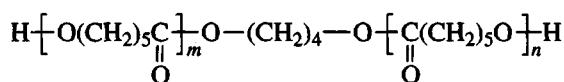
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и структура ПКЛД

С целью определения влияния расположения длинных боковых цепей в сегментах СПЭУ на их гидролитическую и ферментативную деструкцию, синтезировали модельные ПКЛД с боковыми цепями



и без боковых цепей



В первом случае в качестве гидроксилсодержащего компонента для полимеризации ϵ -капролактона использовали ГО, а во втором случае – БД.

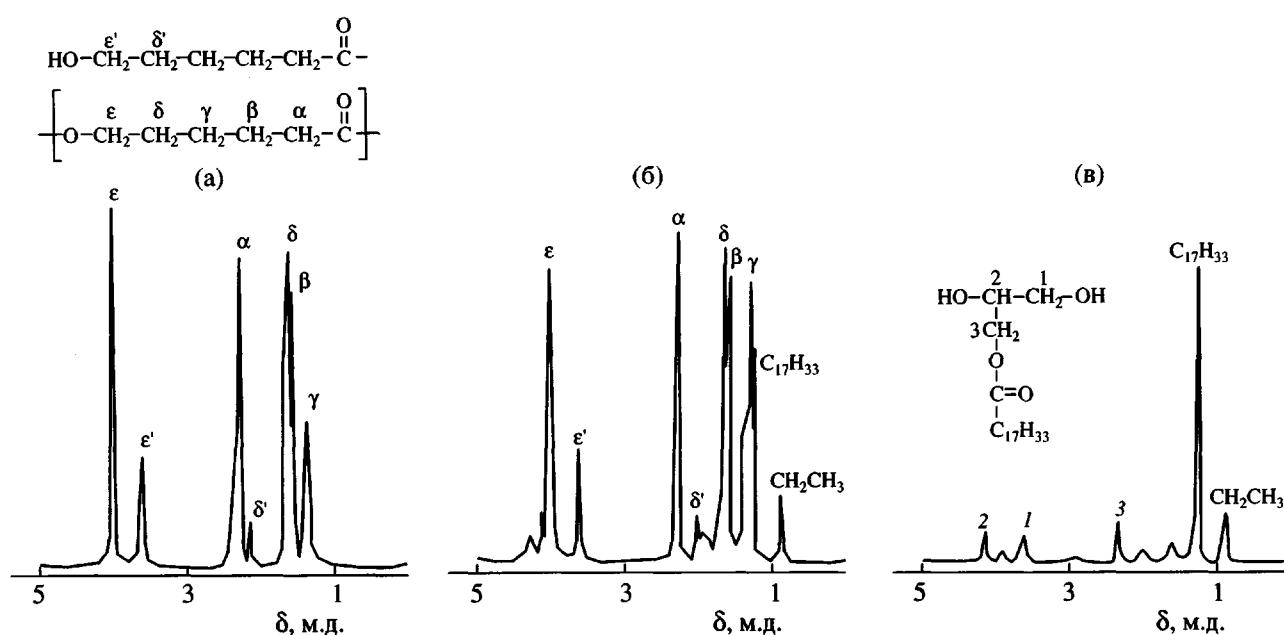
В табл. 1 представлены некоторые характеристики синтезированных ПКЛД, а также ГО, полученные с помощью ДСК. Значения M_n ПКЛД и ГО рассчитывали по содержанию гидроксильных групп, определенному методом ацетилирования. Как видно, наличие в структуре ПКЛДГО 35 длинной боковой цепи лишь незначительно снижает его $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ и мало влияет на T_c . С уменьшением M_n диола до 1620 (ПКЛДГО 15), наблюдается большее снижение $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$. Очевидно, длинная боковая алифатическая цепь препятствует образованию упорядоченных структур в ПКЛДГО, но не может полностью нарушить их кристаллизацию, как это наблюдается при синтезе СПЭУ из полизифиров алифатической структуры, содержащих часто расположенные метильные или этильные группы [20].

На рис. 1а и 1б представлены спектры ЯМР ^1H , где видны сигналы протонов метиленовых групп ПКЛД 15 и ПКЛДГО 15. Сигналы при 3.6 и 2.1 м. д. соответственно относятся к метиленовым группам в цепи и концевым группам. ГО (рис. 1в) и ПКЛДГО 15 (рис. 1б) имеют сигналы, характерные для группы $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ при 1.24 м. д., а также сигнал при 0.87 м. д., относящийся к группам CH_2CH_3 высших жирных кислот [24, 25].

Структура и тепловые свойства СПЭУ

Степень кристалличности и упорядоченность структуры исследованного полимера влияют на скорость гидролиза полизифиров алифатической структуры и СПЭУ, особенно в присутствии ферментов [17, 26]. Из данных, представленных в табл. 2, следует, что плотность синтезированных СПЭУ снижается, если жесткий сегмент образуют ГМДИ или $\text{H}_{12}\text{МДИ}$, что согласуется с существующими представлениями о влиянии структуры дизоцианата на плотность полиуретанов [27]. Расположение боковых цепей в СПЭУ также оказывает влияние на их плотность. Однако, как видно из табл. 2, одна боковая цепь при гибком сегменте в большей степени снижает плотность СПЭУ, чем две боковые цепи при жестком сегменте.

Плотность СПЭУ снижается в наибольшей степени при наличии боковых цепей в обоих сегментах. Степень упорядоченности структуры полимеров можно охарактеризовать коэффициентом молекулярной упаковки K [23, 28]. Из табл. 2 видно, что наибольшее понижение коэффициента K наблюдается для СПЭУ с боковыми цепями при гибком сегменте или при обоих сегментах, а при наличии боковых цепей при жестком сегменте изменения незначительные. Такой характер влияния расположения боковых цепей в сегмен-

Рис. 1. Спектры ЯМР¹Н диолов ПКЛД 15 (а), ПКЛДГО 15 (б) и ГО (в).

таких синтезированных СПЭУ на их плотность и коэффициент *K* объясняется большой степенью фазового разделения сегментов: боковая цепь при гибком сегменте способна препятствовать

кристаллизации этого сегмента, а боковые цепи при жестком сегменте не могут повлиять на его кристаллизацию. Действительно, как следует из табл. 2, боковые цепи при жестком сегменте,

Таблица 2. Параметры структуры синтезированных СПЭУ

Диол/диизоцианат/удлини- тель цепи	Содержание гибких сегментов, мас. %	Расположение боковой цепи*	Число боковых цепей в сегментах	Плотность, г/см ³	Коэффициент <i>K</i>
ПКЛД 35/ГМДИ/БД	82.5	—	—	1.136	0.672
ПКЛДГО 35/ГМДИ/БД	74.3	ГС	1	1.112	0.665
ПКЛД 35/ГМДИ/ГО	73.7	ЖС	2	1.116	0.673
ПКЛДГО 35/ГМДИ/ГО	71.8	ГС, ЖС	3	1.099	0.660
ПКЛД 35/H ₁₂ МДИ/БД	7.1	—	—	1.131	0.680
ПКЛДГО 35/H ₁₂ МДИ/БД	71.7	ГС	1	1.109	0.667
ПКЛД 35/H ₁₂ МДИ/ГО	69.9	ЖС	2	1.117	0.675
ПКЛДГО 35/H ₁₂ МДИ/ГО	65.4	ГС, ЖС	3	1.112	0.660
ПКЛД 35/ТДИ/БД	82.1	—	—	1.158	0.684
ПКЛДГО 35/ТДИ/БД	76.6	ГС	1	1.138	0.679
ПКЛД 35/ТДИ/ГО	73.5	ЖС	2	1.136	0.679
ПКЛДГО 35/ТДИ/ГО	69.1	ГС, ЖС	3	1.120	0.675
—/ГМДИ/ГО	—	ЖС	1	1.048	0.646
ПКЛД 15/ГМДИ/ГО	57.0	ЖС	2	1.079	0.642
ПКЛД 15/H ₁₂ МДИ/ГО	51.6	ЖС	2	1.078	0.654

* ГС – гибкий сегмент, ЖС – жесткий сегмент.

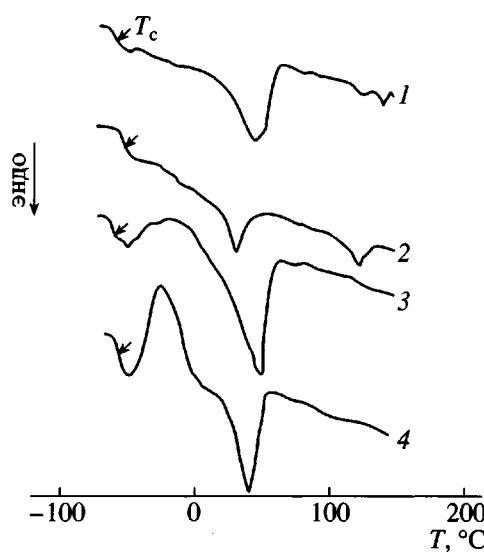


Рис. 2. ДСК-термограммы повторного нагревания образцов ПКЛД 35/ГМДИ/БД (1), ПКЛДГО 35/ГМДИ/БД (2), ПКЛД 35/ГМДИ/ГО (3) и ПКЛДГО 35/ГМДИ/ГО (4).

независимо от структуры диизоцианата, образовавшего этот сегмент, мало влияют на упаковку макромолекул, по сравнению со СПЭУ, не содержащих боковых цепей. Это объясняется хорошим заполнением свободного объема между доменами жестких сегментов и отсутствием стерических затруднений для образования упорядоченных структур в доменах гибких сегментов [23]. СПЭУ, синтезированные из ПКЛД 15 и ПКЛДГО 15, имеющих небольшую степень кристалличности, характеризуются соответственно низкими значениями коэффициента K .

На рис. 2 представлены ДСК-термограммы образцов, гибкий сегмент которых образован ПКЛД 35 и ПКЛДГО 35, а жесткий сегмент – ГМДИ с различным расположением боковых цепей в структуре СПЭУ. Термограммы образцов СПЭУ, содержащих боковые цепи при жестком или обоих сегментах, имеют экзотермические пики “холодной” кристаллизации при -15 и -24°C соответственно. Данный факт указывает на то, что длинные боковые цепи в структуре СПЭУ увеличивают гибкость полукристаллического гибкого сегмента. Термограммы СПЭУ, не содержащих боковые цепи или содержащих их при гибком сегменте, имеют две эндотермы. Первая эндотерма в области 43 – 57°C связана с плавлением кристаллической фазы гибкого сегмента $\Delta H_{\text{пл}1}$, а вторая эндотерма в области 125 – 139°C – с плавлением кристаллической фазы жесткого сегмента $\Delta H_{\text{пл}2}$. Степень кристалличности гибкого сегмента α_c СПЭУ рассчитана по значениям энтальпии плав-

ления из ДСК-термограмм, используя энтальпию плавления полностью кристаллического поликарбоната, равную 142 Дж/г [29]. Как видно из данных, представленных в табл. 3, только СПЭУ, содержащие боковые цепи при гибком сегменте, отличаются меньшей степенью кристалличности, чем СПЭУ, не содержащие боковых цепей. СПЭУ с боковыми цепями при жестком сегменте имеют более высокую степень кристалличности гибкого сегмента, нежели образцы, не содержащие боковых цепей. Исходя из этого следует, что боковые цепи при жестком сегменте увеличивают гибкость основной цепи как жесткого, так и гибкого сегмента и при этом облегчают кристаллизацию последнего. Небольшие значения $\Delta H_{\text{пл}2}$, указывают на невысокие значения степени кристалличности жесткого сегмента. Жесткие сегменты СПЭУ не кристаллизуются, если они образованы из ТДИ, имеющего несимметрическую структуру молекулы [10, 23]. Расположение боковых цепей при жестком или обоих сегментах СПЭУ препятствует образованию упорядоченных структур в доменах жестких сегментов, поэтому их кристаллизация не происходит.

Тепловые характеристики СПЭУ, определенные по данным ДСК-термограмм, обобщены в табл. 3, из которой следует, что боковая цепь, расположенная при гибком сегменте, способствует повышению T_c СПЭУ, если жесткий сегмент образован ГМДИ или $\text{H}_{12}\text{МДИ}$.

О степени микрофазного разделения в СПЭУ судили по величине ΔT_c , определенной по разнице между T_c ПКЛД и T_c СПЭУ [9]. По значениям ΔT_c можно сделать вывод о том, что наилучшее смешение жестких и гибких сегментов проходит в СПЭУ, жесткий сегмент которых образован ТДИ (ΔT_c составляет от 14 до 19 град), а в меньшей степени в случае использования ГМДИ или $\text{H}_{12}\text{МДИ}$. Полученные результаты согласуются с данными других авторов, исследовавших влияние структуры диизоцианата на фазовое разделение сегментов в СПЭУ, синтезированных из ПКЛД [10]. Если жесткий сегмент образован ТДИ, то расположение боковых цепей в структуре мало влияет на величину ΔT_c и соответственно на фазовое разделение. Расположение боковых цепей в структуре СПЭУ, жесткий сегмент которых образован диизоцианатами алифатической структуры, снижает степень фазового разделения, однако такое влияние невелико. Структура диизоцианата, образовавшего жесткий сегмент, мало влияет на величину $T_{\text{пл}1}$ образцов СПЭУ, не содержащих боковых цепей,

Таблица 3. Термические свойства и степень кристалличности СПЭУ

Диол/дизоцианат/удлинитель цепи	T_c , °C	$\Delta H_{пл\ 1}$, Дж/г	$T_{пл\ 1}$, °C	$\Delta H_{пл\ 2}$, Дж/г	$T_{пл\ 2}$, °C	α_c , %
ПКЛД 35/ГМДИ/БД	-56	46	52	2	139	44
ПКЛДГО 35/ГМДИ/БД	-50	13	43	11	125	12
ПКЛД 35/ГМДИ/ГО	-56	52	57	-	-	50
ПКЛДГО 35/ГМДИ/ГО	-56	47	45	-	-	45
ПКЛД 35/Н ₁₂ МДИ/БД	-55	44	51	3.8	136	37
ПКЛДГО 35/Н ₁₂ МДИ/БД	-47	16	44	1.1	138	14
ПКЛД 35/Н ₁₂ МДИ/ГО	-50	38	49	-	-	35
ПКЛДГО 35/Н ₁₂ МДИ/ГО	-52	49	4	-	-	50
ПКЛД 35/ГДИ/БД	-42	43	54	-	-	36
ПКЛДГО 35/ГДИ/БД	-45	29	46	-	-	25
ПКЛД 35/ГДИ/ГО	-47	33	51	-	-	31
ПКЛДГО 35/ГДИ/ГО	-49	43	47	-	-	38
-/ГМДИ/ГО	15	-	-	-	-	-
ПКЛД 15/ГМДИ/ГО	-51	2.1	54	-	-	2.7

но при введении боковых цепей в гибкий сегмент СПЭУ наблюдается ее понижение.

ИК-спектры СПЭУ с различным расположением боковых цепей в сегментах представлены на рис. 3. Как видно, с включением боковых цепей в СПЭУ пик групп NH смешается от 3310 cm^{-1} до 3320, 3350 и 3380 cm^{-1} для СПЭУ с боковыми цепями при гибком, жестком или обоих сегментах СПЭУ соответственно, причем пики становятся размытыми. Таким образом, боковые цепи, расположенные при гибком сегменте, из-за высокой степени фазового разделения сегментов мало влияют на образование межмолекулярных водородных связей типа уретан–уретан между жесткими сегментами СПЭУ. Боковые цепи при жестких сегментах хорошо заполняют свободный объем между ними, при этом они экранируют уретановые группы, препятствуя образованию прочных водородных связей типа уретан–уретан в доменах жестких сегментов [30].

Исследование гидролиза СПЭУ в 10%-ном растворе NaOH

На рис. 4 показан характер изменения потерь массы пленок СПЭУ в 10%-ном растворе NaOH

во времени в ходе гидролиза при 37°C. Полученные данные согласуются с тем, что при гидролизе полизифиров в водном растворе щелочи наблюдается линейный характер потерь массы до 50 мас. % [17]. В ряде работ [10, 17, 31] показано, что скоп-

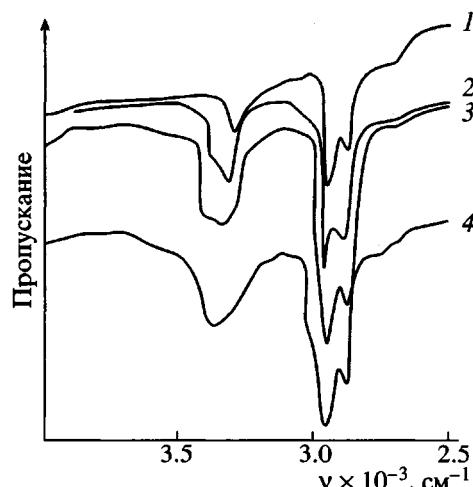


Рис. 3. ИК-спектры образцов ПКЛД 35/ГМДИ/БД (1), ПКЛДГО 35/ГМДИ/БД (2), ПКЛД 35/ГМДИ/ГО (3) и ПКЛДГО 35/ГМДИ/ГО (4).

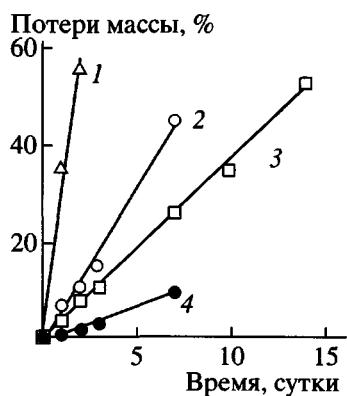


Рис. 4. Зависимость потери массы образцов ПКЛДГО 35/ГМДИ/ГО (1), ПКЛДГО 35/ГМДИ/БД (2), ПКЛД 35/ГМДИ/ГО (3) и ПКЛД 35/ГМДИ/БД (4) от продолжительности гидролиза в 10%-ном растворе NaOH при 37°C.

рость гидролиза СПЭУ и полиэфиров алифатической структуры увеличивается с ростом содержания гидрофильных групп в основной цепи полимера. Однако результаты, представленные в табл. 4, не подтверждают это: с повышением со-

Таблица 4. Параметры гидролитической и ферментативной деструкции СПЭУ

Диол/диизоцианат/удли- нитель цепи	Краевой угол смачивания водой, град	Потери массы в 10%-ном растворе NaOH, %/сутки	v, $\mu\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$
ПКЛД 35/ГМДИ/БД	86 ± 5	1.36	0.24
ПКЛДГО 35/ГМДИ/БД	113 ± 6	64.2	0.41
ПКЛД 35/ГМДИ/ГО	109 ± 8	2.71	0.22
ПКЛДГО 35/ГМДИ/ГО	112 ± 5	31.5	0.43
ПКЛД 35/H ₁₂ МДИ/БД	79 ± 3	0.96	0.20
ПКЛДГО 35/H ₁₂ МДИ/БД	93 ± 3	27.0	0.31
ПКЛД 35/H ₁₂ МДИ/ГО	90 ± 5	6.33	0.21
ПКЛДГО 35/H ₁₂ МДИ/ГО	108 ± 7	>50	0.34
ПКЛД 35/ТДИ/БД	86 ± 7	0.92	0.084
ПКЛДГО 35/ТДИ/БД	128 ± 4	15.10	0.15
ПКЛД 35/ТДИ/ГО	109 ± 6	4.30	0.10
ПКЛДГО 35/ТДИ/ГО -/ГМДИ/ГО	122 ± 5	>50	0.17
ПКЛД 15/ГМДИ/ГО	-	47.2	0.37
ПКЛД 15/H ₁₂ МДИ/ГО	-	8.23	-

держания длинных боковых цепей в структуре исследуемых СПЭУ скорость гидролиза в 10%-ном растворе NaOH увеличивается.

Как видно из рис. 4 и табл. 4, одна боковая цепь, расположенная при гибком сегменте, оказывает большее влияние на потери массы в результате гидролиза СПЭУ, чем две боковые цепи при жестком сегменте. Такая тенденция влияния расположения боковых цепей на гидролиз пленок наблюдается независимо от химической структуры использованного диизоцианата, образовавшего жесткий сегмент СПЭУ, и совпадает с характером влияния расположения боковых цепей на величину коэффициента K.

Предварительно можно судить об ожидаемой гидролитической устойчивости полимеров по их гидрофильно-гидрофобным свойствам, которые можно охарактеризовать величиной краевого угла смачивания. С увеличением данного показателя гидролитическая устойчивость полимера, как правило, повышается [10, 17, 31]. Показатели краевого угла смачивания водой исследуемых пленок СПЭУ приведены в табл. 4. Видно, что гидрофобность поверхности пленок в зависимости от структуры использованного диизоцианата меняется в последовательности ГМДИ < H₁₂МДИ < ТДИ. СПЭУ, содержащие одну боковую цепь при гибком сегменте, являются более гидрофобными, нежели образцы с двумя боковыми цепями, расположенными при жестком сегменте. Высокие значения краевого угла смачивания СПЭУ с боковыми цепями в их сегментах объясняются выходом гибких боковых цепей на поверхность раздела фаз воздух – полимер, что отмечают также другие авторы [32].

Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что боковые цепи, расположенные при жестком сегменте, мало влияют на потери массы СПЭУ в результате гидролиза в 10%-ном растворе NaOH, а большее влияние оказывают боковые цепи, расположенные при гибком сегменте или при обоих сегментах. Гидрофобные СПЭУ, содержащие боковые цепи при гибком сегменте, в большей степени подвергаются гидролизу, нежели более гидрофильные СПЭУ, не содержащие боковых цепей.

Эти результаты указывают на влияние и других факторов на скорость гидролиза СПЭУ, кроме содержания в их структуре сложноэфирных групп и гидрофильно-гидрофобных свойств их поверхности. Диффузионные процессы влияют на скорость гидролиза исследованных полимеров, протекающего в гетерогенной среде. В этой связи увеличение свободного объема в аморфных

областях гибких сегментов, связанное с уменьшением коэффициента K и снижением упорядоченности структуры СПЭУ, способствует проникновению молекул воды в полимер и соответственно ускорению его гидролиза.

Гидролитическая деструкция СПЭУ под действием липазы

Протекание ферментативной деструкции, как и гидролиза полиэфиров и СПЭУ под действием раствора щелочи, обусловлено наличием в них групп, способных к гидролитическому расщеплению, и зависит от степени кристалличности и гидрофильно-гидрофобных свойств полимеров [26]. Исследуемые СПЭУ являются гидрофобными полимерами: водопоглощение пленок в течение 1 суток не превышает 1.0 мас.%. Согласно данным табл. 4, исследованные образцы имеют полукристаллическую или аморфную структуру. Гидролитическая деструкция гидрофобных полимеров под действием ферментов протекает с поверхности пленок, так как вода и тем более большие молекулы ферментов, не могут быстро проникнуть во внутрь полимера [17]. Из кривых, представленных на рис. 5, видно, что в зависимости от времени гидролиза в присутствии липазы *Candida Rugoza* потери массы с поверхности пленок имеют двустадийный характер. Процесс гидролиза протекает быстрее на первой стадии (в течение первых 2–4 недель), чем на второй. На первой стадии ферментативному гидролизу в основном подвергаются аморфные участки гибкого сегмента СПЭУ, отличающиеся большим свободным объемом между сегментами по сравнению с микрообластями, имеющими кристаллическую структуру. Медленное протекание ферментативной деструкции пленок на второй стадии процесса объясняется и снижением концентрации липазы, которая может образовывать комплексы с поверхностью субстрата [17].

Аналогичный характер протекания биодеструкции СПЭУ под действием липаз наблюдали и другие авторы [33]. Для уменьшения влияния этого эффекта на скорость гидролиза при отборе образцов каждый раз добавляли в буферный раствор свежую порцию липазы. По линейным участкам кривых изменения массы на второй стадии реакции (рис. 5) рассчитывали константы скорости ферментативной деструкции [26]. Согласно данным табл. 4, константы скорости потери массы имеют небольшие значения, что частично объясняется низкой активностью липазы *Candida Rugoza*, на что указывают также другие авторы [26]. Величины констант скорости потери массы показывают, что СПЭУ аморфной структуры (в

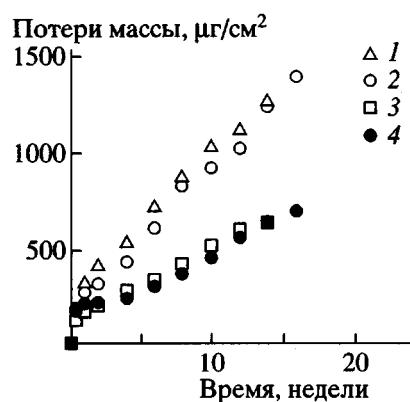


Рис. 5. Зависимость потери массы образцов ПКЛДГО 35/ГМДИ/ГО (1), ПКЛДГО 35/ГМДИ/БД (2), ПКЛД 35/ГМДИ/ГО (3) и ПКЛД 35/ГМДИ/БД (4) от продолжительности деструкции в 0.1 N растворе фосфатного буфера и липазы *Candida Rugoza* при 37°C.

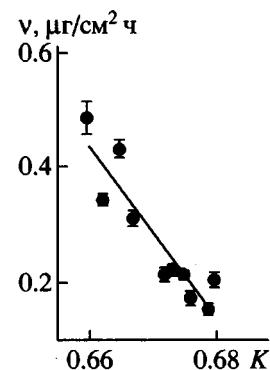


Рис. 6. Зависимость скорости v ферментативной деструкции образцов СПЭУ от коэффициента молекулярной упаковки K .

том числе образец, полученный из ГО и ГМДИ) более подвержены ферментативной деструкции по сравнению с образцами полукристаллической структуры. Влияние расположения боковых цепей в сегментах СПЭУ проявляется одинаково при ферментативной деструкции и при гидролизе пленок в 10%-ном растворе NaOH, а именно: боковые цепи, расположенные при жестком сегменте мало влияют на гидролитическую деструкцию, а боковые цепи при гибком сегменте или при обоих сегментах, существенно повышают скорость гидролиза пленок СПЭУ. Как видно из рис. 6, константы скорости потери массы при ферментативной деструкции падают в зависимости от коэффициента молекулярной упаковки по линейному закону. По данным табл. 4 видно, что введением в гибкий или в оба сегмента СПЭУ длинных боковых цепей в виде остатка высших жирных кислот можно существенно повлиять на

скорость протекания ферментативной деструкции v .

Таким образом, в настоящей работе показано, что СПЭУ, жесткий сегмент которых образован с помощью ТДИ, имеют более высокую гидролитическую и ферментативную устойчивость по сравнению со СПЭУ, жесткий сегмент которых образован с помощью ГМДИ или Н₁₂МДИ. Длинные боковые цепи алифатической структуры в наибольшей степени влияют на гидролитическую устойчивость СПЭУ из ПКЛД, в основном за счет уменьшения коэффициента упаковки макромолекул K и снижения степени упорядоченности структуры СПЭУ. Полученные результаты показывают, что модификация структуры СПЭУ, синтезированных из ПКЛД, путем введения боковых цепей ($C_{17}H_{33}COO-$) в гибкий или жесткий сегменты, позволяет целенаправленно регулировать их гидрофильно-гидрофобные свойства и гидролитическую устойчивость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoda R. // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 1998. V. 9. № 6. P. 561.
2. Kylmä J., Seppälä J.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 10. P. 2876.
3. De Groot J.H., de Vrijer R., Vilde R.S. // Polym. Bull. 1997. V. 38. № 2. P. 211.
4. Storey R.F., Wiggins J.S., Puckett A.D. // J. Polym. Sci. A. 1994. V. 32. № 11. P. 2345.
5. Lendlein A., Colussi M., Neuenschwander P., Suter U.W. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 13. P. 2702.
6. Hiltunen K., Seppälä V., Häkkinen M. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 64. № 5. P. 865.
7. Wei Zhong, Jinjie Ge, Zhenyu Gu, Wenjun Li, Xin Chen, Yi Zhang, Yuliang Yang // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 10. P. 2548.
8. Shilov V.V., Blyznyk V.N., Lipatov Yu. S. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. № 11. P. 1563.
9. Seefried C.G., Koleske J.V., Critchfield F.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. № 22. P. 2503.
10. Skarja G.A., Woodhouse K.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 75. № 12. P. 1522.
11. Bogdanov B., Toncheva V., Schacht E., Finelli L., Sarti B., Scandola M. // Polymer. 1999. V. 40. № 11. P. 3171.
12. Borkenhagen M., Stoll R.C., Neuenschwander P., Suter U.W., Aebsicher P. // Biomaterials. 1998. V. 19. № 23. P. 2156.
13. Yumin Yuan, Ruckenstein E. // Polym. Bull. 1998. V. 40. № 4/5. P. 485.
14. Hiljanen-Vainio M., Kylmä J., Hiltunen K., Seppälä J. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 10. P. 1335.
15. Kylmä J., Seppälä J.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 10. P. 2876.
16. Kylmä J., Harkonen M., Seppälä J.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 13. P. 1865.
17. Kim Y.D., Kim S.C. // Polym. Degrad. Stability. 1998. V. 62. № 2. P. 343.
18. Eldsater C., Erlandson B., Renstad A.C., Albertson A.C., Karlson S. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1297.
19. Tsuji H., Ikada Y. // Polym. Degrad. Stability. 2000. V. 67. № 1. P. 179.
20. Furukawa M., Shiiba T., Murata S. // Polymer. 1999. V. 40. № 7. P. 1791.
21. Alksnis A., Stirna U. // Jahrestagung der GUS. "Umwelteinflusse, erfassen, simulieren, bewerten". Karlsruhe, 1999. S. 12-1.
22. Jian Ying Zhang, Beckman E.J., Picsco N.P., Agarwal S. // Biomaterials. 2000. V. 21. № 12. P. 1247.
23. Стирна У.К., Тупурейна В.В., Якушин В.А., Дзене А.В., Щиц И.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 33.
24. Kawahara S., Kakubo T., Sakdapipanich J.T., Isono Y., Tanaka Y. // Polymer. 2000. V. 41. № 20. P. 7483.
25. Gourson C., Benhaddou R., Granet R., Krausz P., Verneuil B., Branland P., Chauvelon G. // J. Polym. Sci. A. 1999. V. 74. № 13. P. 3040.
26. Koyama N., Doi Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 18. P. 5843.
27. Becker R. // Plaste und Kautchuk. 1974. № 2. S. 915.
28. Аскадский А.А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1122.
29. Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1980. V. 3. P. 54.
30. Стирна У.К., Якушин В.А., Алкснис А.Ф., Щиц И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 7. С. 1206.
31. Nagata M., Kiyotsukuri T., Takeuchi S., Tsutsumi N., Sakai W. // Polym. Int. 1997. V. 42. № 1. P. 33.
32. Dong an Wang, Jian Ji, Lin-xian Feng // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 14. P. 1574.
33. Koyama N., Doi Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 826.

The Effect of Location of Side Chains in Segmented Poly(ester urethanes) on Their Hydrolytic and Enzymatic Degradation

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

*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) were synthesized using poly(caprolactonediols) with $M_n \sim 1500$ and 3500, hexamethylene diisocyanate, and bis(cyclohexylmethane)-4-isocyanate, as well as the mixtures of 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanates and a chain extender. The effect of ($C_{17}H_{33}COO-$) side chains located at flexible, rigid, or both segments of poly(urethanes) on their structure, thermal properties, and hydrolytic stability was studied by DSC and NMR and IR spectroscopy. Films of poly(urethanes) containing side chains at flexible segments were shown to be more hydrophobic. Side chains attached to the flexible segment or both segments reduce the hydrolytic stability of films in a 10% solution of NaOH or under the action of *Candida Rugoza* lipase in a 0.1 N phosphate buffer solution. Side chains located at the rigid segment have an insignificant effect on the rate of degradation.