

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ ИЗ ГЛИЦЕРОМОНОСТЕАРАТА

© 2003 г. У. К. Стирна\*, В. В. Тупурейна\*\*, И. В. Севастьянова\*, А. В. Дзене\*\*,  
М. М. Мисане\*, Д. М. Вилсоне\*

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

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

Поступила в редакцию 06.02.2003 г.  
Принята в печать 16.04.2003 г.

Синтезированы полиэфируретаны с использованием глицеромоностеарата, поликапролактондиолов, полилактиддиолов и их блок-сополимеров, а также 1,6-гексаметилендиизоцианата. Методами ДСК, ЯМР и ИК-спектроскопии исследовано влияние боковых цепей  $-\text{CH}_2\text{COOC}_{17}\text{H}_{35}$  на структуру и тепловые свойства ПЭУ. Полиуретаны, синтезированные из глицеромоностеарата, обладают характерными свойствами комб-сополимеров, в которых зигзагообразные боковые цепи образуют кристаллическую фазу за счет их ван-дер-ваальсова взаимодействия. Полимеры, содержащие боковые цепи, являются термопластичными жесткоцепочечными или эластомерными и растворимы в хлороформе и хлористом метилене. Изучены закономерности биодеструкции полученных полиуретанов под действием липазы *Rhizopus arrhizus*.

### ВВЕДЕНИЕ

Путем включения в структуру полимеров длинных боковых цепей можно улучшать такие их свойства, как гидрофобность, биологическая совместимость, фрикционные и адгезионные свойства, такие полимеры называются комб-сополимерами (comb copolymers) [1–5]. Наиболее распространенным способом получения комб-сополимеров является синтез привитых полимеров путем радикальной полимеризации. Свойства сополимеров в значительной степени зависят от плотности прививки боковых цепей и их длины [6]. Некоторые сополимеры характеризуются температурным переходом на ДСК-термограмме, обусловленным плавлением кристаллической фазы, образованной за счет межмолекулярного взаимодействия длинных боковых цепей между собой [2].

Установлено влияние длинных боковых цепей в виде остатков олеиновой кислоты, расположенных в жестких, гибких или в обоих сегментах на физико-механические и тепловые свойства сегментированных полиэфируретанов (ПЭУ), синтезированных из  $\epsilon$ -поликапролактондиолов

(ПКЛД) [7]. Пленки таких ПЭУ обладают относительно хорошей гидролитической устойчивостью, что объясняется гидрофобностью их поверхности, однако на ДСК-термограммах отсутствует эндотермический пик плавления кристаллической фазы, возникающий за счет межмолекулярного взаимодействия боковых цепей, характерных для ряда подобных сополимеров [7, 8]. Сведения о синтезе ПЭУ, которые обладают свойствами комб-сополимеров, способных образовывать кристаллическую фазу за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия боковых цепей, отсутствуют.

В настоящей работе представлены результаты исследований по получению ПЭУ из глицеромоностеарата (ГМС) и полилактиддиолов (ПЛАД), синтезированных из *L*-лактида, *D,L*-лактида и их блок-сополимеров с  $\epsilon$ -капролактоном (КЛ) и ПЭГ-1000. Изучено также влияние длинных боковых цепей  $-\text{CH}_2\text{COOC}_{17}\text{H}_{35}$  в структуре этих ПЭУ на их деформационно-прочностные, тепловые свойства и на ферментативную деструкцию под действием липазы *Rhizopus arrhizus* в буферном растворе при 37°C.

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ПЭУ, содержащих длинные боковые цепи, использовали ГМС, очищенный вакуумной дистилляцией (содержание основного вещества 98%). ПКЛД получали по методике [7]. Перед проведением полимеризации *L*-лактид или *D,L*-лактид предварительно очищали двукратной перекристаллизацией из раствора сухого толуола с соответствующими  $T_{пл} = 96$  и  $125^{\circ}\text{C}$ . В качестве стартового вещества при полимеризации *L*-лактида и *D,L*-лактида использовали 1,4-бутандиол. Тройные блок-сополимеры из КЛ и *L*-лактида или *D,L*-лактида синтезировали двустадийным способом. На первой стадии к 1,4-бутандиолу в стеклянную ампулу добавляли КЛ и катализатор полимеризации октоат олова 0.05 мас. % и продували ее аргоном. Полимеризацию на этой стадии проводили при  $120^{\circ}\text{C}$  в течение 36 ч, а затем добавляли *L*-лактид или *D,L*-лактид и продолжали полимеризацию при той же температуре в течение 120 ч. Тройные блок-сополимеры, содержащие полилактидные (ПЛА) и ПЭГ-блоки, получали путем добавления *L*-лактида или *D,L*-лактида к высушенному макроинициатору – ПЭГ-1000, выполняющему в данном случае роль стартового вещества, а затем и октоата олова 0.05 мас. % при  $120^{\circ}\text{C}$  в течение 120 ч.

ПЭУ синтезировали одностадийным способом в присутствии катализатора октоата олова в количестве 0.1 мас. % в 20%-ном растворе сухого толуола при соотношении групп NCO : OH = 1.1 : 1.0. Во всех случаях в качестве динизоцианата при синтезе ПЭУ использовали 1,6-гексаметилендинизоцианат (**ГМДИ**). После 4 ч полимеризации при 60°C раствор полимера выливали на фторопластовую подложку. После испарения растворителя образцы пленок сушили при 110°C в течение 2 ч.

ИК-спектры ПЭУ регистрировали на спектрометре "Perkin Elmer" на пленках, отлитых на призмах KBr из 2%-ного раствора полимера в сухом хлороформе. Перед снятием спектра образцы выдерживали в вакууме при 40°C в течение 24 ч.

Спектры ЯМР<sup>1</sup>Н образцов диолов и ПЭУ снимали на спектрометре "Mercury 200 BB" при 200 МГц в растворе CDCl<sub>3</sub>.

Температуру стеклования  $T_c$ , температуру плавления  $T_{пл}$  и энталпию плавления  $\Delta H_{пл}$  для ПЭУ определяли на дифференциальном сканиру-

ющем калориметре “Mettler DSC-30”. Первое нагревание образцов осуществляли в интервале температур 20–150°C, затем образцы охлаждали со скоростью 100 град/мин, а повторное – в диапазоне –100...+150°C при скорости нагревания 10 град/мин.

Эксперименты по ферментативной деструкции проводили на образцах пленок размером 15 × 15 мм, толщиной около 150 мкм в 0.1 N растворе фосфатного буфера (рН 7.4) в присутствии липазы *Rhizopus arrhizus*; концентрация липазы 0.5 мг/мл. Ферментативную деструкцию осуществляли при 37°C. Потери массы в результате ферментативной деструкции определяли после промывки пленок в дистиллированной воде, сушили в вакууме при 40°C в течение 24 ч и взвешивали.

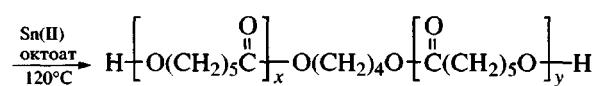
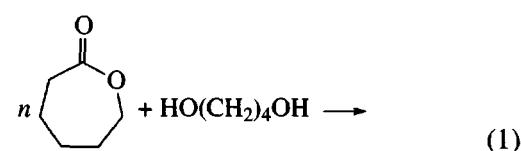
Деформационно-прочностные характеристики ПЭУ при растяжении проводили на образцах пленок в виде двусторонних лопаток по методике, описанной ранее [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

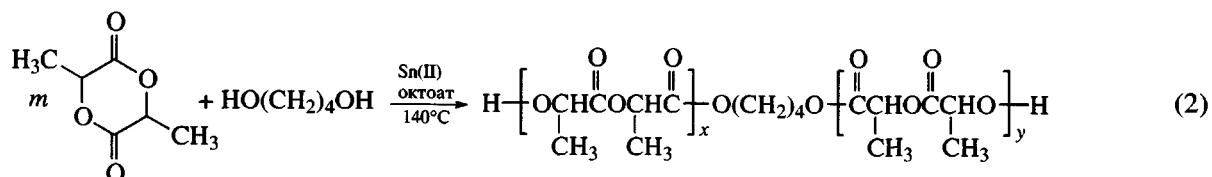
## *Синтез диолов и их характеристика*

Для синтеза ПЭУ с боковыми цепями в их структуре кроме ГМС использовали диолы, характеристика которых представлена в табл. 1. ПЭГ или диолы, содержащие поликапролактоновые (ПКЛ)-блоки, участвовали в образовании гибких сегментов, а ПЛАД или ПЛА-блоки в блок-сополимерах и ГМС при взаимодействии с ГМДИ образовали жесткие сегменты.

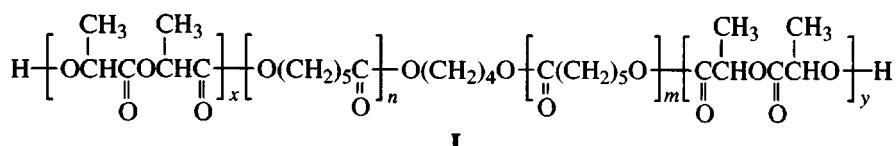
В качестве стартовых веществ при полимеризации *L*-лактида, *D,L*-лактида и КЛ использовали 1,4-бутандиол, ПЭГ-1000 или ГМС. Образование ПКЛД из КЛ в присутствии 1,4-бутандиола про текает по схеме



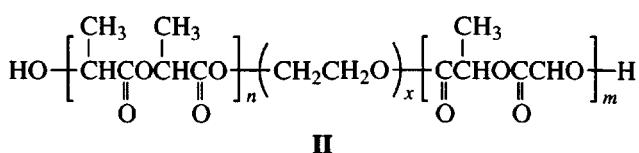
Аналогично протекает полимеризация *L*-лактата или *D,L*-лактата в присутствии 1,4-бутандиола:



Тройные блок-сополимеры, синтезированные из КЛ, L-лактида или *D,L*-лактида, имеют структуру



Для получения гидрофильных ПЭУ синтезировали блок-сополимеры типа АБА, где А соответствует блоку ПЛА, а Б – блоку ПЭГ-1000. Тройные блок-сополимеры, синтезированные из ПЭГ-1000 и *L*-лактида или *D,L*-лактида, имеют структуру



Мягкие условия синтеза блок-сополимеров, в частности, относительно низкая температура – 120°C, устранили возможность протекания переэтерификации в ходе полимеризации.

Характеристики полимерных диолов представлены в табл. 1. Молекулярную массу  $M_n$  диолов рассчитывали по содержанию гидроксильных

групп, определенных методом ацетилирования. ПЛАД с  $M_n = 250-1800$ , синтезированные из *DL*-лактида, имели аморфную структуру, а диол 6, полученный из *L*-лактида, а также все диолы, содержащие ПКЛ-блоки, – полукристаллическую структуру. На рис. 1 представлены ДСК-термограммы некоторых диолов, использованных для получения ПЭУ. Из кривой 5 видно, что блок-сополимер, синтезированный из КЛ и *L*-лактида (диол 9), характеризуется четким эндотермическим пиком плавления кристаллической фазы при  $41^\circ\text{C}$  (блок ПКЛ) и размытым пиком при  $96^\circ\text{C}$  (блок ПЛА); значения  $\Delta H_{\text{пл}}$  этих блоков составляют 22 и 11 Дж/г соответственно. Тройной блок-сополимер, синтезированный из ПЭГ-1000 и *L*-лактида (кривая 4), также имеет два эндотермических пика на ДСК-термограмме. Эндотермический пик при  $52^\circ\text{C}$  соответствует плавлению кристаллической фазы ПЭГ-блоков, а пик при  $103^\circ\text{C}$  – плавлению кристаллической фазы, образованной

**Таблица 1.** Характеристики синтезированных диолов

Диол	Стартовое вещество	КЛ*, моли	<i>L</i> -лактид*, моли	<i>D,L</i> -лактид*, моли	<i>M<sub>n</sub></i>
1	1,4-Бутандиол	24.6	—	—	2900
2	»	4.4	—	—	590
3	»	—	—	1.0	250
4	»	—	—	2.1	390
5	»	—	—	12.0	1800
6	»	—	21.9	—	3200
7	ПЭГ-1000	—	21.1	—	4000
8	»	—	—	14.1	3000
9	1,4-Бутандиол	17.1	13.5	—	3900
10	»	18.2	—	32.6	6800
11	ГМС	21.9	—	—	2800

\* Количество молей на моль стартового вещества.

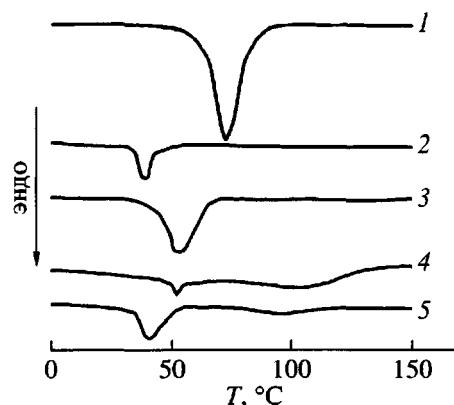


Рис. 1. ДСК-термограммы первого нагревания диолов: 1 – ГМС, 2 – диол 10, 3 – диол 11, 4 – диол 7, 5 – диол 9.

поли(*L*-лактид)-блоками с  $\Delta H_{\text{пл}} = 4.4$  и 16 Дж/г соответственно. Блок-сополимер, синтезированный из КЛ и *DL*-лактида (кривая 2), характеризуется одним пиком при 39°C с  $\Delta H_{\text{пл}} = 15$  Дж/г, обусловленной плавлением кристаллической фазы, образованной ПКЛ-блоками. Отсутствие на термограмме второго эндотермического пика подтверждает аморфность структуры поли(*DL*-лактид)-блоков [9]. Использование при полимеризации КЛ в качестве стартового вещества полимеризации ГМС вместо 1,4-бутандиола (диол 11) лишь частично уменьшает степень кристалличности синтезированного ПКЛД:  $T_{\text{пл}} = 53^{\circ}\text{C}$ , а  $\Delta H_{\text{пл}} = 94$  Дж/г (кривая 3). ГМС имеет полукристаллическую структуру с пиком плавления при 72°C и высоким значением  $\Delta H_{\text{пл}} = 169$  Дж/г (рис. 1, кривая 1).

Химическая структура диолов 7 и 10, являющихся блок-сополимерами, характеризуется спектрами ЯМР<sup>1</sup>Н, представленными на рис. 2, со следующими сигналами

Диол 7: ЯМР<sup>1</sup>Н ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.53$ – $1.59$  (3H,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 3.61$ – $3.65$  (4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ ),  $\delta = 4.3$  (1H  $-\text{CH}-\text{OH}$ ),  $\delta = 5.1$ – $5.2$  м.д. (1H  $-\text{CH}-\text{O}-$ ).

Диол 10: ЯМР<sup>1</sup>Н ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.35$ – $1.38$  (6H,  $\text{O}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ ),  $\delta = 1.56$ – $1.59$  (3H,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2.30$  (2H,  $\text{O}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ ),  $\delta = 4.05$  (2H,  $\text{O}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ ),  $\delta = 5.1$ – $5.2$  м.д. (1H  $-\text{CH}-\text{O}-$ ).

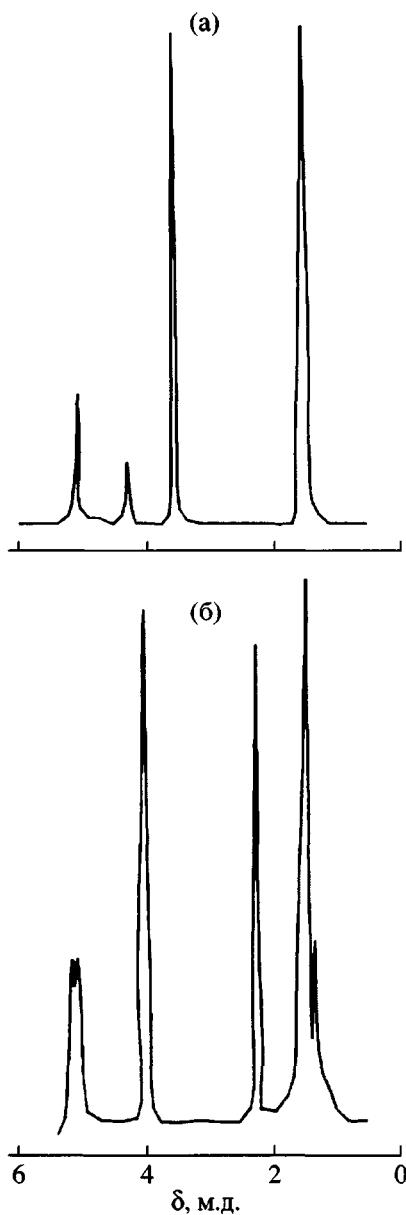
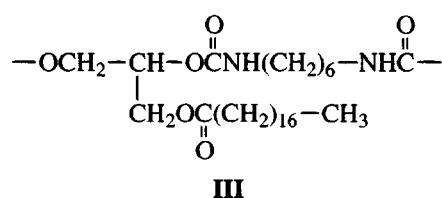


Рис. 2. Спектры ЯМР<sup>1</sup>Н диолов 7 (а) и 10 (б).

#### Структура и свойства полиефиуретанов

Все ПЭУ получены одностадийным способом. ПЭУ, имеющие сегментированную структуру и синтезированные из ПКЛД или блок-сополимеров, содержащих ПКЛ- или ПЭГ-блоки, получали при мольном соотношении диол : ГМС : ГМДИ = 1 : 2 : 3.3 со следующим повторяющимся звеном:



**Таблица 2.** Параметры структуры повторяющегося звена сополимеров, синтезированных из ГМДИ и ГМС

Фрагмент структуры	$M_w$	$V_w$ , см <sup>3</sup> /моль	$\delta'$ , Дж <sup>1/2</sup> /см <sup>3/2</sup>
Основная цепь	229	125.6	22.4
Боковая цепь	297	206.1	18.1

В отличие от комб-сополимеров, полученных привитой полимеризацией по радикальному механизму, синтезированные нами комб-сополимеры отличаются способом введения боковой цепи в их структуру, которое происходит в процессе ступенчатой полимеризации при взаимодействии ГМДИ и ГМС.

В табл. 2 приведены значения  $M_w$  повторяющегося звена основной и боковой цепи, ван-дерваальсова объема  $V_w$  и значения параметров растворимости  $\delta'$  соответствующих участков цепи. Величины  $\delta'$  основной и боковой цепи повторяющегося звена ПЭУ (структура III) рассчитывали согласно методике [10]. Основная цепь повторяющегося звена, содержащая полярные уретановые группы, имеет более высокое значение  $\delta'$  по сравнению с  $\delta'$  для боковой цепи, что способствует микрофазовой сепарации, а также межмолекулярному взаимодействию цепей.

На рис. 3 представлены спектры ЯМР<sup>1</sup>Н образцов ПЭУ-4, ПЭУ-9 и ПЭУ-14, имеющие следующие характерные сигналы:

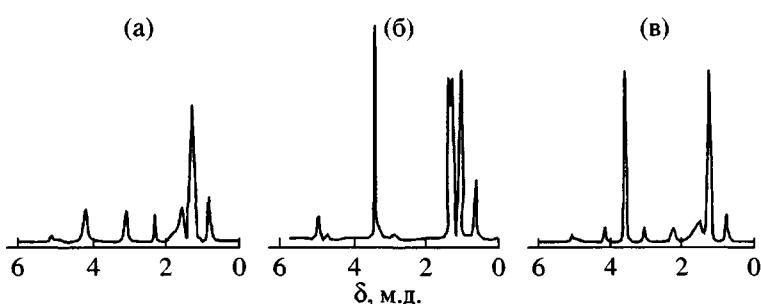
ПЭУ-4: ЯМР<sup>1</sup>Н ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.87$  (3Н, ГМС,  $-CH_2CH_3$ ),  $\delta = 1.24$  [32 Н, ГМС,  $(-CH_2)_16$ ],  $\delta = 1.48-1.59$  (8Н,  $-NH-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH-$ ),  $\delta = 2.30$  (2Н, ГМС,  $-CH_2COO-$ ),  $\delta = 3.13-3.16$  (4Н,  $-NH-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH-$ ),  $\delta = 4.19$  (2Н,  $O=COCH_2$ ),  $\delta = 4.97$  (2Н,

$-NH-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH-$ ),  $\delta = 5.10$  м.д. (1Н,  $-CH-O-$ ).

ПЭУ-9: ЯМР<sup>1</sup>Н ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.87$  (3Н, ГМС,  $-CH_2CH_3$ ),  $\delta = 1.24$  [32 Н, ГМС,  $(-CH_2)_16$ ],  $\delta = 1.48-1.55$  (8Н,  $-NH-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH-$ ),  $\delta = 1.55-1.59$  (3Н,  $-CHCH_3$ ),  $\delta = 3.14-3.17$  (4Н,  $-NH-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH-$ ),  $\delta = 3.62-3.67$  (4Н,  $-CH_2CH_2O-$ ),  $\delta = 4.95$  (2Н,  $-NH-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH-$ ),  $\delta = 5.1-5.21$  м.д. (1Н,  $-CH-O-$ ).

ПЭУ-14: ЯМР<sup>1</sup>Н ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.87$  (3Н, ГМС,  $-CH_2CH_3$ ),  $\delta = 1.24$  [32 Н, ГМС,  $(-CH_2)_16$ ],  $\delta = 1.48-1.59$  (8Н,  $-NH-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH-$ ),  $\delta = 2.26-2.33$  (2Н, ГМС,  $-CH_2COO-$ ),  $\delta = 3.13-3.16$  (4Н,  $-NH-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH-$ ),  $\delta = 3.63$  (4Н,  $-CH_2CH_2O-$ ),  $\delta = 4.19$  (2Н,  $O=COCH_2$ ),  $\delta = 4.96$  (2Н,  $-NH-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH-$ ),  $\delta = 5.11$  м.д. (1Н,  $-CH-O-$ ).

Анализ ИК-спектров ПЭУ, содержащих в структуре боковые цепи  $-CH_2COOC_{17}H_{35}$ , в зоне групп NH показывает (рис. 4а), что в спектре имеются полосы поглощения при  $3330\text{ см}^{-1}$ , характерные для групп NH, связанных водородной связью. Это свидетельствует о том, что длинные боковые цепи существенно не препятствуют плотной упаковке макромолекул и межмолекулярному взаимодействию основных цепей полимера. Группы NH для ПЭУ-8 и ПЭУ-9, содержащие ПЛА-блоки, менее склонны к ассоциации, на что указывает смещение пика поглощения, характерного для групп NH до  $3410\text{ см}^{-1}$ . Характерной особенностью синтезированных полиэфируретанов является наличие в структуре полимера сложноэфирной группы, расположенной в боковой цепи (структура III). Анализ ИК-спектра поглощения в области  $1700\text{ см}^{-1}$  (рис. 4б) показывает, что карбонильные группы, расположенные в



**Рис. 3.** Спектры ЯМР<sup>1</sup>Н образцов ПЭУ-4 (а), ПЭУ-9 (б) и ПЭУ-14 (в).

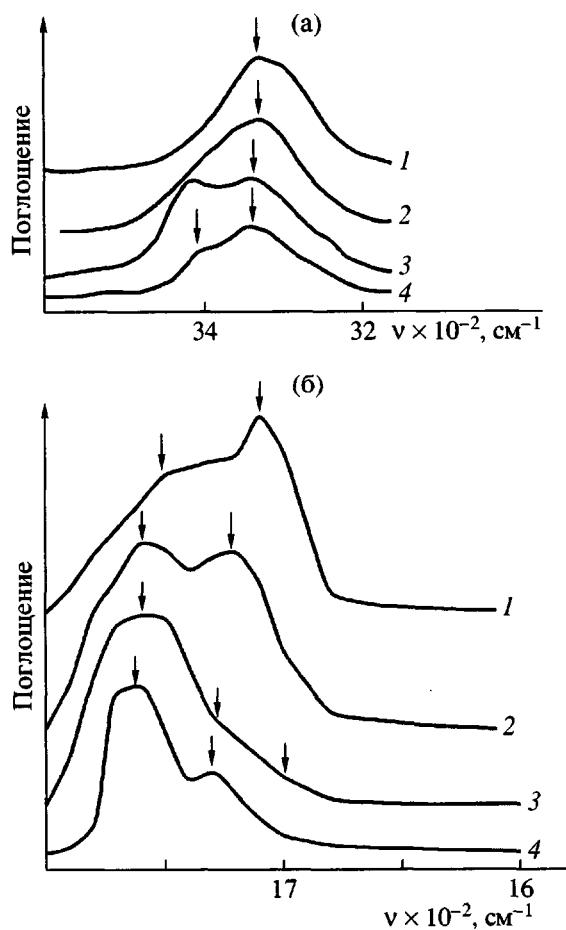


Рис. 4. ИК-спектры поглощения образцов ПЭУ-4 (1), ПЭУ-14 (2), ПЭУ-8 (3), ПЭУ-9 (4) в области 3400 (а) и 1700  $\text{cm}^{-1}$  (б).

боковых цепях, а также в ПЛА-блоках, не участвуют в образовании водородных связей. Об этом свидетельствует наличие поглощения на частотах 1750–1760  $\text{cm}^{-1}$ . Поглощение при 1710–1730  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к карбонильным группам уретановых групп, связанных водородной связью. Это хорошо согласуется с наличием пиков поглощения в зоне групп NH при 3330  $\text{cm}^{-1}$ , указывающих на участие уретановых групп в образовании водородных связей.

На рис. 5 представлены ДСК-термограммы для ряда синтезированных ПЭУ. Из кривой 1 видно, что на термограмме ПЭУ-4 имеется эндотермический пик при 39°C, обусловленный плавлением его кристаллической фазы, образованной зигзагообразными боковыми цепями  $-\text{CH}_2\text{OOCCH}_{17}\text{H}_{35}$  за счет их ван-дер-ваальсова взаимодействия. Большое значение  $\Delta H_{\text{пл}}$  (табл. 3) указывает на высокую степень упорядоченности боковых цепей

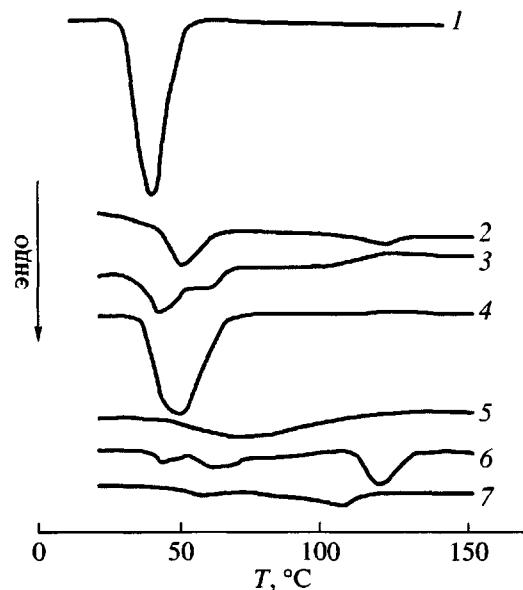


Рис. 5. ДСК-термограммы первого нагревания образцов ПЭУ-4 (1), ПЭУ-8 (2), ПЭУ-13 (3), ПЭУ-2 (4), ПЭУ-10 (5), ПЭУ-9 (6) и ПЭУ-11 (7).

этого полимера, о чем свидетельствует также высокое значение коэффициента молекулярной упаковки  $k = 0.672$ , рассчитанного по методике, предложенной Аскадским [11].

Из табл. 3 следует, что ПЭУ из смеси ПЛАД и ГМС также имеют кристаллическую фазу с  $T_{\text{пл}} = 36\text{--}49^\circ\text{C}$ , обусловленную межмолекулярным взаимодействием боковых цепей, и его типичная ДСК-термограмма представлена кривой 2 на рис. 5. Пик при 49°C, обусловлен плавлением кристаллической фазы, образованной в результате межмолекулярного взаимодействия боковых цепей. Эндотермический пик при 120°C связан с плавлением кристаллической фазы жестких сегментов, образованных при взаимодействии ГМДИ и ПЛАД. Установлено, что ПЭУ на основе ПЛАД и ГМДИ, не содержащие боковых цепей, не имеют эндотермического пика плавления в области 35–50°C. Жесткие сегменты, образованные при взаимодействии поли(*D,L*-лактид)-блоков с ГМДИ, имеют аморфную структуру, что связано с аморфной структурой поли(*D,L*-лактида) [9]. ПЭУ, содержащие поли(*L*-лактид)-блоки, способны образовывать кристаллическую фазу, однако низкие значения  $\Delta H_{\text{пл}}$  указывают на небольшую степень упорядоченности таких структур, что согласуется с ранее приведенными данными о тепловых свойствах ПЭУ из ПЛАД и ГМДИ [12]. ПЭУ из тройного блок-сополимера, содержащее-

Таблица 3. Характеристики параметров структуры и тепловых свойств ПЭУ

Полимер	Диол для синтеза ПЭУ	Содержание гибкого сегмента, мас. %	Содержание боковой цепи, мас. %	$T_c$ , °C	$T_{пл}$ , °C	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г
ПЭУ-1	1	74.0	—	-56	52	46
ПЭУ-2	1, ГМС	70.2	15.0	-58	49	37
ПЭУ-3	2, ГМС	17.4	40.7	—	—	—
ПЭУ-4	ГМС	—	54.3	35	39	43
ПЭУ-5	3, ГМС	—	41.7	12	40	20
ПЭУ-6	4, ГМС	—	38.5	14	36	18
ПЭУ-7	5, ГМС	—	19.8	32	40	4.6
ПЭУ-8	6, ГМС	—	12.4	47	49, 120	7.6, 1.1
ПЭУ-9	7, ГМС	18.9	12.0	16	42, 58, 117	2.0, 3.4, 7.7
ПЭУ-10	8, ГМС	20.9	15.1	-3	68	16
ПЭУ-11	9, ГМС	42.4	6.4	-11	56, 106	1.9, 3.2
ПЭУ-12	10, ГМС	25.3	7.7	—	43	7.1
ПЭУ-13	11, ГМС	63.2	16.0	-55	41	32
ПЭУ-14	ГМС, ПЭГ-2000	21.6	40.1	—	42	42

го ПЭГ- и поли(*D,L*-лактид)-блоки, характеризуется хорошей их взаимной растворимостью, о чем свидетельствует наличие на ДСК-термограмме только одного эндотермического максимума (рис. 5, кривая 5) размытого характера в области 40–110°C. Наличие трех эндотермических пиков на ДСК-термограмме ПЭУ-9 (рис. 5, кривая 6) при 42, 58 и 117°C обусловлено существованием в полимере кристаллических фаз, образованных боковыми цепями, ПЭГ- и поли(*L*-лактидными)-блоками соответственно. На ДСК-термограмме ПЭУ-11 (рис. 5, кривая 7) имеются два пика при 56 и 106°C, характерных для ПКЛ- и поли(*L*-лактидных)-блоков, вступивших в реакцию с ГМДИ. Наличие в основной цепи ПЭУ блоков сложно-эфирного типа или блоков из простых эфиров уменьшает возможность межмолекулярного взаимодействия боковых цепей, что приводит к понижению  $\Delta H_{пл}$  кристаллической фазы, образованной этими цепями. Использование ГМС в качестве стартового вещества при полимеризации КЛ лишь незначительно снижает упорядоченность структуры гибкого сегмента ПЭУ, полученного из этого диола, о чем свидетельствует понижение  $\Delta H_{пл}$  для ПЭУ-2 до 37 Дж/г, по сравнению с ПЭУ-1 ( $\Delta H_{пл} = 46$  Дж/г), не содержащего боковых цепей. Из табл. 3 видно, что при содержании боковых цепей в ПЭУ от 12.0 до 54.3% в комб-сополимере образуется характерная кристаллическая фаза за счет их межмолекулярного взаимодействия.

Значение  $T_c$  гибкого сегмента ПЭУ-2, образованного ПКЛ-блоками (табл. 3), найденное из ДСК-термограмм повторного нагревания, имеет низкое значение -58°C. Это означает, что длинные боковые цепи, расположенные в жестком сегменте, не препятствуют фазовой сепарации доменов жестких и гибких сегментов. Из табл. 3 следует, что ПЭУ, содержащие ПЭГ- и ПЛА-блоки, имеют  $T_c < 20$ °C и являются эластомерами. Наличие в структуре ПЭУ лактильных звеньев с высоким значением параметра растворимости ( $\delta' = 22.74$  Дж $^{1/2}$ /см $^{3/2}$ ) [10, 12], способствует повышению их  $T_c$ . Как видно из табл. 3, с увеличением  $M_n$  ПЛАД от 250 до 3200,  $T_c$  для ПЭУ, не содержащих гибких сегментов, повышается с 12 до 47°C.

Как следует из табл. 3 и 4, ПЭУ-4 из ГМС и ГМДИ имеет жесткие основные и гибкие боковые цепи. ПЭУ-2, ПЭУ-3 и ПЭУ-13, содержащие ПКЛ-блоки и боковые цепи, обладают свойствами эластомеров ( $\epsilon_m = 450$ –780%, а  $\sigma_m = 12.7$ –36.6 МПа). ПЭУ из ГМС и содержащие также ПЛА-блоки, характеризуются относительно высокими значениями  $E = 115$ –497 МПа, но меньшей эластичностью по сравнению с ПЭУ, содержащими ПКЛ-блоки,  $\epsilon_m = 25$ –230%. С увеличением  $M_n$  для ПЛАД от 250 до 3200 наблюдается тенденция роста значений  $\sigma_m$  и  $E$  этих ПЭУ. Из проведенных ранее исследований следует, что ПЭУ на основе ПЛАД с  $M_n = 3200$  являются хрупкими материалами [12]. Путем синтеза ПЭУ из смеси ПЛАД и

Таблица 4. Характеристики свойств ПЭУ, содержащих боковые цепи

Полимер	$\sigma_m$ , МПа	$\varepsilon_m$ , %	E, МПа	$\Delta m^*$ , мас. %	W (через 7 суток), мас. %
ПЭУ-1	$16.3 \pm 1.7$	$547 \pm 35$	$132 \pm 19$	2.80	1.10
ПЭУ-2	$36.6 \pm 6.1$	$690 \pm 50$	$5.5 \pm 0.9$	2.40	1.42
ПЭУ-3	$22.6 \pm 7.8$	$450 \pm 55$	$126 \pm 22$	4.06	0.79
ПЭУ-4	$23.0 \pm 1.1$	$13 \pm 3.1$	$315 \pm 42$	2.60	1.25
ПЭУ-5	$11.9 \pm 1.9$	$205 \pm 50$	$168 \pm 46$	—	2.17
ПЭУ-6	$9.9 \pm 2.0$	$230 \pm 12$	$115 \pm 11$	—	2.19
ПЭУ-7	$31.1 \pm 2.2$	$120 \pm 16$	$426 \pm 45$	—	1.90
ПЭУ-8	$43.0 \pm 6.3$	$25 \pm 3.2$	$497 \pm 16$	4.83	0.21
ПЭУ-9	$20.4 \pm 6.2$	$470 \pm 60$	$119 \pm 7.1$	46.1	4.95
ПЭУ-10	$6.0 \pm 0.6$	$747 \pm 115$	$12.7 \pm 3.2$	52.1	18.9
ПЭУ-11	$6.4 \pm 1.3$	$610 \pm 90$	$7.5 \pm 0.6$	—	2.02
ПЭУ-12	$2.4 \pm 0.3$	$795 \pm 125$	$8.4 \pm 1.4$	49.8	24.1
ПЭУ-13	$12.7 \pm 2.9$	$780 \pm 55$	$5.8 \pm 1.3$	—	1.45
ПЭУ-14	$9.0 \pm 0.5$	$735 \pm 60$	$113 \pm 18$	4.03	21.4

\* Потери массы в результате биодеструкции через 28 суток.

ГМС (ПЭУ-8) можно получать полимеры с высокими деформационно-прочностными показателями. Для ПЭУ из блок-сополимеров в образовании гибкого сегмента участвует его центральная часть, состоящая из ПЭГ- или ПКЛ-блоков, а краевые ПЛА-блоки при взаимодействии с ГМДИ образуют жесткий сегмент. ПЭУ-9 из тройного блок-сополимера поли(*L*-лактид)-ПЭГ-поли(*L*-лактид) характеризуется высокими деформационно-прочностными показателями, что обусловлено высокой жесткостью основной цепи, содержащей ПЛА-блоки. ПЭУ-10, ПЭУ-11 и ПЭУ-12 из блок-сополимеров типа АБА: поли(*D,L*-лактид)-ПЭГ-поли(*D,L*-лактид) и поли(*L*-лактид)-ПКЛ-поли(*L*-лактид) являются очень эластичными материалами ( $\varepsilon_m = 610\text{--}795\%$ ), что связано с наличием в их структуре гибких сегментов, образованных ПЭГ- или ПКЛ-блоками. Из табл. 4 видно, что можно получать как жесткоцепные, так и эластомерные комб-сополимеры класса ПЭУ с высокими деформационно-прочностными показателями путем включения длинных боковых цепей в структуру ПЭУ.

Скорость ферментативной деструкции ПЭУ зависит от содержания в их структуре групп, подвергающихся гидролитическому расщеплению, а также от гидрофильно-гидрофобных свойств и

степени кристалличности [8, 13, 14]. Из рис. 6 (кривая 5) видно, что в зависимости от продолжительности гидролиза в присутствии липазы *Rhizopus arrhizus* потери массы для пленок ПЭУ-4 из ГМС и ГМДИ невелики. Наличие в структуре та-

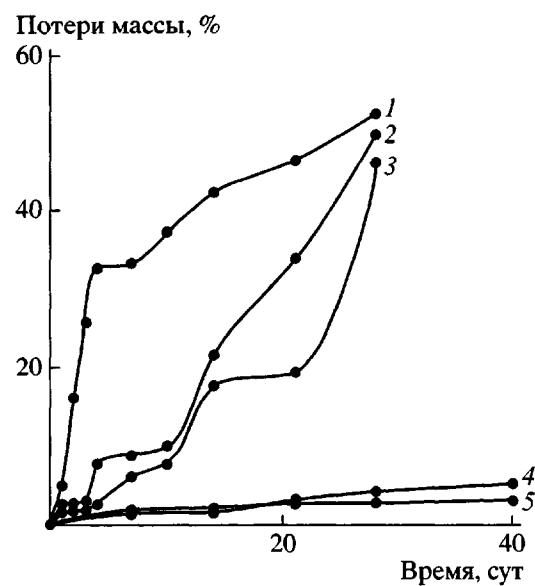


Рис. 6. Зависимость потери массы образцов ПЭУ-10 (1), ПЭУ-12 (2), ПЭУ-9 (3), ПЭУ-14 (4) и ПЭУ-4 (5) от продолжительности деструкции в 0.1 N растворе фосфатного буфера (рН 7.4) и липазы *Rhizopus arrhizus* при 37°C.

ких ПЭУ ПЭГ-блоков значительно повышает их водопоглощение  $W$ , однако потери массы при биодеструкции повышаются незначительно (рис. 6, кривая 4 и табл. 4). ПЭУ на основе ГМС, содержащие также ПЛА-блоки, имеют более высокие значения потери массы при ферментативной деструкции. Результаты табл. 4 и рис. 6 показывают, что можно получать хорошие материалы путем включения в структуру ПЭУ блоков ПЭГ и ПЛА, которые гидрофильны и легко подвергаются гидролизу: потери массы через 28 суток составляют 46.1–52.1 мас. %. Это согласуется с тем, что ПЭГ-блоки в блок-сополимерах облегчают протекание ферментативной деструкции [15, 16]. После экспозиции ПЭУ-пленок, содержащих ПЛА-блоки, свыше 28–45 суток начинается их сильная эрозия с отщеплением фрагментов пленки, поэтому точное определение величины потери массы становится невозможным.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что можно получать ПЭУ, обладающие свойствами, характерными для комб-сополимеров, путем введения в структуру длинных боковых цепей  $-\text{CH}_2\text{COOC}_{17}\text{H}_{35}$ . Зигзагообразные боковые цепи в структуре ПЭУ способны к образованию кристаллической фазы за счет их ван-дер-ваальсова взаимодействия. Синтезированы эластомерные и жесткоцепные термопластичные ПЭУ, растворимые в хлороформе и хлористом метилене. Получены как гидрофильные, так и гидрофобные ПЭУ, потери массы которых в результате ферментативной деструкции под действием липазы *Rhizopus arrhizus* при 37°C в течение 28 суток составляют 2.4–52.1 мас. %. Синтезированные ПЭУ могут представлять интерес для создания биодеструктируемых биоматериалов, не выделяющих токсичные продукты и обладающих высокими деформационно-прочностными свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plate N.A., Shibaev V.P. // *Macromol. Revs.* 1974. V. 8. № 1. P. 117.
2. Keshav S., Gautam and Ali Dhinojwala // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 5. P. 1137.
3. Kinning D.J. // *Adhes.* 1997. V. 60. № 2. P. 249.
4. Hester J.F., Banerjee P., Mayes A.M. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 5. P. 1643.
5. Dessipri E., Tirrell D.A., Atkins E.D. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 10. P. 3545.
6. Stepanyan R., Subbotin A., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 14. P. 5640.
7. Стирна У.К., Тупурейна В.В., Якушин В.А., Дзене А.В., Шиц И.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 33.
8. Стирна У.К., Тупурейна В.В., Мисане М.М., Дзене А.В., Севастьянова И.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 824.
9. Tasaka F., Ohya Y., Ouchi T. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 16. P. 5494.
10. Fedors R.F. // *Polym. Eng. Sci.* 1974. V. 114. № 2. P. 147.
11. Аскадский А.А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1122.
12. Стирна У.К., Тупурейна В.В., Севастьянова И.В., Дзене А.В., Мисане М.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2069.
13. Kim Y.D., Kim S.C. // *Polym. Degrad Stability*. 1998. V. 62. № 2. P. 343.
14. Koyama N., Doi Y. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 18. P. 5843.
15. Kwang-Sok Kim, Sungno Chung, In-Joo Chin, Mal-Nam Kim, Jin-San Yoon // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 72. № 3. P. 341.
16. Dairui Chen, Hongli Chen, Jianzhong Bei, Shenguo Wang // *Polym. Int.* 2000. V. 49. P. 269.

## Synthesis, Structure, and Properties of Poly(ester urethanes) Based on Glycerol Monostearate

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

\*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**—Poly(ester urethanes) (PEUs) were synthesized from glycerol monostearate; poly(caprolactonediols), poly(lactidediols), and their block copolymers; and 1,6-hexamethylene diisocyanate. The effect of  $\text{CH}_2\text{COOC}_{17}\text{H}_{35}$  side chains on the structure and thermal behavior of PEUs were studied by DSC and  $^1\text{H}$  NMR and IR spectroscopy. Polyurethanes derived from glycerol monostearate show properties typical of comb copolymers in which zigzag side chains make up the crystalline phase via van der Waals interactions. Side-chain poly(ester urethanes) are thermoplastic rigid-chain or elastomeric polymers which show solubility in chloroform and methylene chloride. The biodegradation of the synthesized polymers under the action of a *Rhizopus arrhizus* lipase was investigated.