

УДК 541(64+49)

БУТИЛЕНОКСИД-СИЛОКСАНУРЕТАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, СТРУКТУРА

© 2019 г. Л. И. Макарова^а, Г. Г. Никифорова^{а,*}, Л. В. Филимонова^а, М. И. Бузин^а,
В. Г. Васильев^а, Е. С. Афанасьев^а, М. Н. Ильина^а, О. В. Сеницына^а, Е. Г. Кононова^а,
И. О. Волков^а, Н. Н. Самсонова^б, С. П. Новикова^б, В. С. Папков^а

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^бНациональный медицинский исследовательский Центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева
121552 Москва, Рублевское ш., 135, Россия

*e-mail: ggn@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 23.04.2018 г.

После доработки 29.08.2018 г.

Принята в печать 12.09.2018 г.

Описан направленный одностадийный синтез полиблочных полибутиленоксид-силоксануретановых эластомеров с определенной химической структурой, задаваемой изменением содержания бутиленоксидного и диметилсилоксанового преполимеров с концевыми группами NCO. Синтез проводили при комнатной температуре в метилэтилкетоне без катализаторов и удлинителей цепи с использованием ароматических диаминов в качестве сшивающих агентов. Предложенный способ позволяет получать сополимеры с разнообразной структурой. Такие сополимеры обладают высокими деформационно-прочностными характеристиками и перспективны в плане медицинского использования.

DOI: 10.1134/S2308113919010078

Силоксануретановые блок-сополимеры (ПСУ) сочетают в себе уникальные свойства полиорганосилоксанов (высокая гидролитическая и термическая стабильность, низкая температура стеклования, низкая поверхностная энергия, гидрофобность, биологическая инертность) с ценными свойствами органических полиуретанов (твердость, эластичность, механическая прочность и износостойкость), продолжая тем самым вызывать интерес у исследователей к дальнейшему изучению.

Различные аспекты модификации полиуретанов полисилоксанами рассмотрены в ряде работ [1–11], посвященных синтезу сополимеров полиблочной структуры, сопоставительному анализу их фазового состояния, морфологии, механических и термических свойств. В них описано влияние водородных связей на свойства этих сополимеров, охарактеризованы их гидрофобность, газопроницаемость и биоинертность, оценены перспективы применения в биомедицинской практике, а также в качестве покрытий и материалов для электроники [7–11].

Следует отметить, что предметом указанных выше исследований, как правило, были ПСУ, полученные сложным многостадийным синтезом в среде различных растворителей с применением катализатора и с использованием олигоалкиленоксидов, карбофункциональных олигосилок-

сандиолов и различных диизоцианатов как основных исходных соединений.

Содержание настоящей работы – описание нового синтетического подхода к получению полибутиленоксид-силоксануретановых (ПБОСУ) эластомеров с определенной химической структурой. Отличительной чертой этого подхода можно назвать использование в качестве исходных компонентов силоксановых и бутиленоксидных преполимеров с концевыми изоцианатными группами, которые, являясь термодинамически несовместимыми при смешении в блочном состоянии, реагируют с диаминами в общем растворе при комнатной температуре в отсутствие катализатора. При этом образуются сополимеры строго заданной полиблочной структуры, варьируемой содержанием олигосилоксановых фрагментов, вводимых в сополимерную цепь. Этот метод открывает широкие возможности направленного синтеза ПБОСУ самой разнообразной структуры, пригодных для решения различных практических задач. Для иллюстрации синтетического уровня и возможностей разработанного метода приведены также некоторые механические характеристики синтезированных сополимеров и кратко рассмотрены перспективы их возможного использования в медицинской сфере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

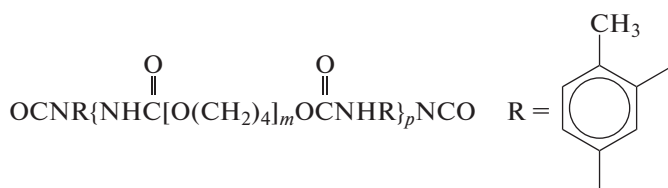
2,4-Толуилеңдиизоцианат (ТДИ) – техниче-ский продукт перегоняли при давлении $P_{\text{ост}} = 7-8$ мм рт.ст. и температуре кипения $T_{\text{кип}} = 114-115^{\circ}\text{C}$. Диамины 2,4-толуилеңдиамин (ТДА) (98%; “Acros Organics”) и 1,3-фенилеңдиамин (ФДА) (99%; “Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Метилэтилкетон (х.ч.) перегоняли, собирая фракцию с температурой кипения $79-81^{\circ}\text{C}$, сушили молекулярными ситами 3Å , затем повторно перегоняли.

Синтез бис-(β -оксиэтоксиметил)тетраметилди-силоксана и α,ω -бис-(β -оксиэтоксиметил)олигоди-метилсилоксана (ОКД) проводили по усовершен-ствованной методике [12]. Среднечисловые молеку-лярные массы ОКД определяли по содержанию

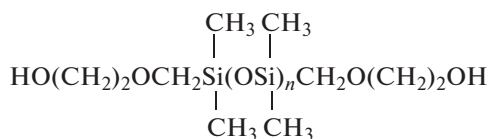
концевых гидроксильных групп [13]. Количество во-ды в олигомерах контролировали по Фишеру [14].

Преполимер I (схема) получали на основе оли-гобутиленоксида и 2,4-толуилеңдиизоцианата (аналог СКУ-ПФЛ-100, Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственная фирма “Адгезив”, Россия); концентрацию кон-цевых групп NCO определяли по методике [15].

Синтез силоксансодержащего преполимера II проводили следующим образом: к 2.2 молям ТДИ прибавляли 1 моль ОКД, смесь перемешивали 2–3 мин и выдерживали 24 ч при комнатной темпе-ратуре. Завершенность реакции контролировали по отсутствию полосы поглощения групп OH в ИК-спектрах (3448 см^{-1}):

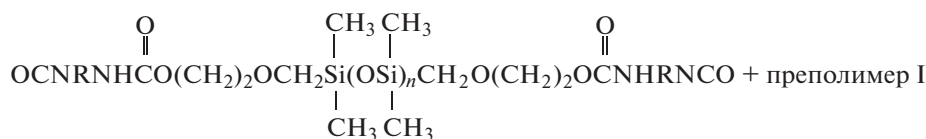


Преполимер I $M_n = 1.5 \times 10^3$

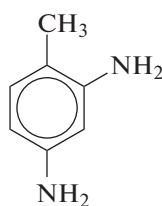


ОКД ($M_n = 0.86, 1.95, 2.46$) $\times 10^3$

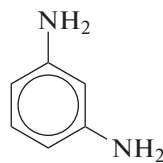
↓ 2 ТДИ



Преполимер II



ТДА



ФДА

ПБОСУ шитые сополимеры ПБОСУ

III

IV

Синтез сетчатых ПБОСУ III и IV на основе преполимеров I и II осуществляли в МЭК. В колбу последовательно загружали силоксансодержащий преполимер II и преполимер I, взятые в различных массовых соотношениях, добавляли МЭК (концентрация смеси преполимеров в МЭК составляла 20 мас. %). К полученному раствору при комнатной температуре и перемешивании приливали раствор ТДА или ФДА в МЭК ($c = 2$ мас. %), затем реакционную смесь фильтровали, отливали на тефлоновую подложку, сушили и прогревали 3 ч при 100°C . Все полимеры получили в виде прозрачных, слабоокрашенных пленок.

Исследования методом ДСК осуществляли на приборе DSC-822e ("Mettler Toledo", Швейцария) в атмосфере аргона при скорости нагревания 10 град/мин на образцах массой ~ 10 мг.

Термомеханические испытания проводили на приборе TMA Q-400 фирмы "TA Instruments" при скорости нагревания 5 град/мин и скорости охлаждения ~ 3 град/мин. Нагрузка на образец составляла 1 Н, диаметр образца 2.54 мм.

Механические характеристики пленок сополимеров определяли на универсальной испытательной машине LR50KPlus ("Lloyd Instruments", Великобритания) при скорости деформирования $50\text{--}1000$ мм/мин.

Микроструктуру поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения "Tescan Mira LMU" (Чехия). Топографию поверхности полимера, закрепленного на токопроводящем скотче, изучали в режиме высокого вакуума с помощью стандартного детектора вторичных электронов Эверхарта–Торнли. Для предотвращения зарядки образца и сохранения тонкой поверхностной структуры ненапыленный образец исследовали в режиме низких значений ускоряющего напряжения и малых значений тока электронного зонда (1 кВ и 20 пА соответственно).

Методом АСМ образцы исследовали в полу-контактном режиме на воздухе при комнатной температуре на сканирующем зондовом микроскопе "ФемтоСкан" ("Центр перспективных технологий", Россия). Применяли кантилеверы NA_HR серии ETALON производства "NT-MDT" (Россия) со средними резонансными частотами ~ 380 и 230 кГц и радиусом скругления зонда ~ 10 нм. Полученные изображения обрабатывали в программе "ФемтоСкан Онлайн".

ИК-спектры образцов снимали на ИК-фурье-спектрометре "Bruker Vertex 70v", (НПВО, алмазная кювета).

Гемосовместимость пленок сополимеров оценивали по клиническому анализу крови и по коагулограмме в контакте с полимерами в сравнении с показателями крови без контакта с полимерами

(в качестве контроля); продолжительность исследований составила 30 и 60 мин. Исследования проводили на автоматическом гематологическом анализаторе "Cell Dyn Ruby" ("Abbott", США) и гемостазиологическом автоматическом анализаторе свертывающей системы крови ACL TOP-700 (США) в Отделе клинической лабораторной диагностики Национального медицинского исследовательского центра сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева Минздрава России.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены соотношения исходных реагентов и некоторые свойства синтезированных полибутиленоксид-силоксануретанов.

Известно, что характерной чертой полисилоксануретанов является склонность к микрофазовому разделению, обусловленному термодинамической несовместимостью компонентов, существенно различающихся по параметрам растворимости (олигобутиленоксид – $\delta = 19.2$ (МПа)^{0.5} и олигодиметилсилоксан $\delta = 14.6$ (МПа)^{0.5}) [3, 4]. Так, микрофазовое разделение в синтезированных в данной работе ПБОСУ обнаруживается при содержании силоксанового компонента ≥ 14 мас. % (в III-7, III-8, III-9, IV-4, IV-5), что следует из наличия двух значений T_c , близких к значениям температуры стеклования обоих преполимеров. В ПБОСУ остальных составов (согласно данным ДСК и ТМА) проявляется только стеклование фазы, образованной блоками олигобутиленоксида. Температуру стеклования силоксановой фазы определить не удалось вследствие ее низкого содержания, или кинетических–термодинамических препятствий к выделению в отдельную фазу диметилсилоксановых блоков при их низкой концентрации и невысокой ММ.

Сопоставление механических свойств ПБОСУ различного состава (рис. 1; табл. 1) показало, что все исследованные сополимеры обладают высокими деформационно-прочностными характеристиками: напряжение при разрыве лежит в пределах $38\text{--}57$ МПа, а относительное удлинение при разрыве отдельных образцов достигает 1000% , что превосходит в ряде случаев показатели, характерные для промышленных полиуретановых эластомеров [16, 17]. Следует также отметить, что для образцов одного и того же состава с ростом ММ силоксанового блока возрастает деформация при разрыве.

Зависимость прочности при разрыве от массового содержания силоксанового блока показана на рис. 2, из которого видно, что прочность уменьшается с увеличением ММ и массового содержания этих блоков, характеризующихся более низким межмолекулярным взаимодействием.

Таблица 1. Некоторые характеристики ПБОСУ

Обозначение ПБОСУ	Преполномер II, n/M_n	Мольное соотношение II : I : ТДА (ФДА)	$W, \%$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{МПа}$
III-1	0	0 : 10.01 : 9.99	0	-59	730	56
IV-1	0	0 : 10.01 : (9.99)	0	-58	720	55
III-2	9/1240	0.5 : 9.51 : 9.99	2.5	-61	740	57
IV-2	30/2850	0.16 : 9.85 : (9.99)	2.5	-55	900	56
III-3	9/1240	1.77 : 8.24 : 9.99	7.0	-60	600	53
III-4	24/2340	0.67 : 9.34 : 9.99	7.0	-61	840	44
IV-3	30/2850	0.51 : 9.5 : (9.99)	7.0	-57	1050	40
III-5	9/1240	3.04 : 6.97 : 9.99	14	-61	560	38
III-6	24/2340	1.52 : 8.49 : 9.99	14	-58	670	40
IV-4	30/2850	1.05 : 8.96 : (9.99)	14	-119, -58	970	47
III-7	9/1240	3.34 : 6.67 : 9.99	16	-121, -66	560	57
III-8	9/1240	5.005 : 5.005 : 9.99	24	-115, -78	680	45
III-9	24/2340	2.79 : 7.22 : 9.99	24	-119, -55	560	38
IV-5	30/2850	1.97 : 8.04 : 9.99	24	-121, -55	600	34

Примечание. W – массовое содержание силоксанового фрагмента.

При циклических испытаниях пленок ПБОСУ (IV-1, IV-2, IV-3, IV-4) в режиме растяжение–сокращение был обнаружен значительный гистерезис при повторном растяжении (рис. 3), что может быть связано с разрушением межмолекулярных взаимодействий. Площадь гистерезисной петли существенно уменьшается на втором и последующих циклах, достигая квазиравновесного значения на четвертом цикле. Отметим, что ана-

логичные гистерезисные явления были выявлены ранее в полиуретанах и полиуретан-мочевинах на основе полипропиленоксида различной молекулярной массы и в полиуретан-мочевинах на основе полидиметилсилоксана [18, 19]. Наиболее существенное уменьшение гистерезисной петли на втором и последующих циклах происходит в ПБОСУ при минимальном содержании силоксанового компонента 2.5 мас. % (образец IV-2).

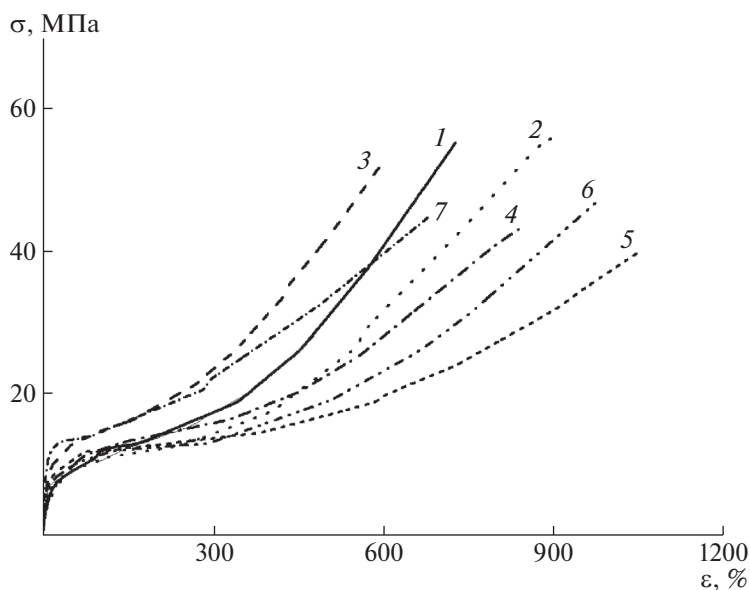


Рис. 1. Кривые растяжения пленок ПБОСУ IV-1 (1), IV-2 (2), IV-3 (3), IV-4 (4), III-3 (5), III-4 (6), III-8 (7). Номера у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

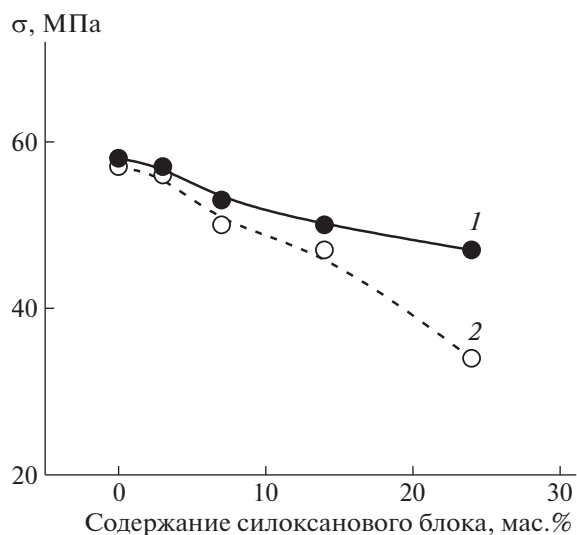


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве от массового содержания силоксанового блока с $M_n = 1240$ (1) и 2850 (2).

Частотная зависимость модулей накопления и модуля потерь пленок синтезированных сополимеров была исследована в режиме осциллирующих синусоидальных колебаний.

На рис. 4 представлены частотные зависимости модулей упругости G' и потерь G'' при 20°C для сополимеров с различным содержанием силоксанового компонента. Видно, что во всем исследованном интервале частот и при любом количестве силоксанового компонента $G' > G''$, что характерно для эластомеров. Зависимость G' от

массового содержания силоксанового компонента, представленная на рис. 5, демонстрирует, что с увеличением ММ и массового содержания силоксанового блока происходит падение G' , указывающее на уменьшение числа узлов (эластически активных цепей) в сетчатом полимере из-за сокращения доли уретанового компонента, в котором межмолекулярные водородные связи играют роль дополнительных физических узлов. Такой вывод, в принципе, сочетается с данными ИК-спектроскопии, согласно которым при одинаковом массовом содержании силоксанового блока в сополимере интенсивности полос, относящихся к колебаниям трех типов водородно-связанных групп С=О, различающихся по силе Н-связи, (1720, 1713, 1693 см^{-1}) и водородно-связанных групп NH (3290 см^{-1}), а также интенсивность полосы Амид-II (1550 см^{-1}) больше в сополимерах, содержащих силоксановые блоки с меньшей ММ, что указывает на большую плотность водородных связей в этих сополимерах.

О характере водородных связей в сополимерах с различной длиной силоксанового блока можно судить по полосе поглощения групп С=О (рис. 6). Эта полоса структурирована — она состоит из набора полос поглощения, количество которых, их интенсивность и положение зависят от силы водородных связей (сила возрастает в порядке уменьшения частоты полосы). В сополимерах на основе силоксанового блока с $M_n = 1240$ самая интенсивная полоса поглощения относится к самой слабой водородной связи (1725–1730 см^{-1}). Остальные полосы (1711, 1693, 1679 см^{-1}), отвечающие более сильным водородным связям, имеют

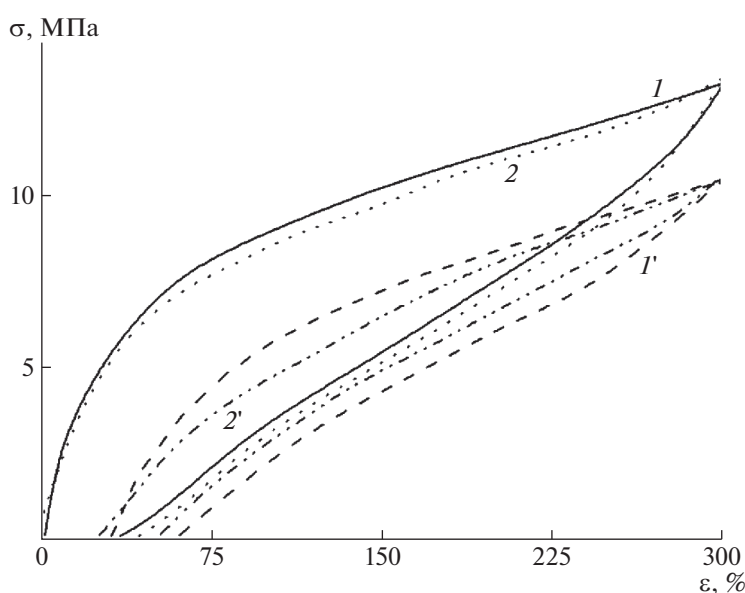


Рис. 3. Кривые циклических испытаний образцов IV-1 (1, 1') и IV-2 (2, 2'); первый цикл (1, 2) и пятый цикл (1', 2').

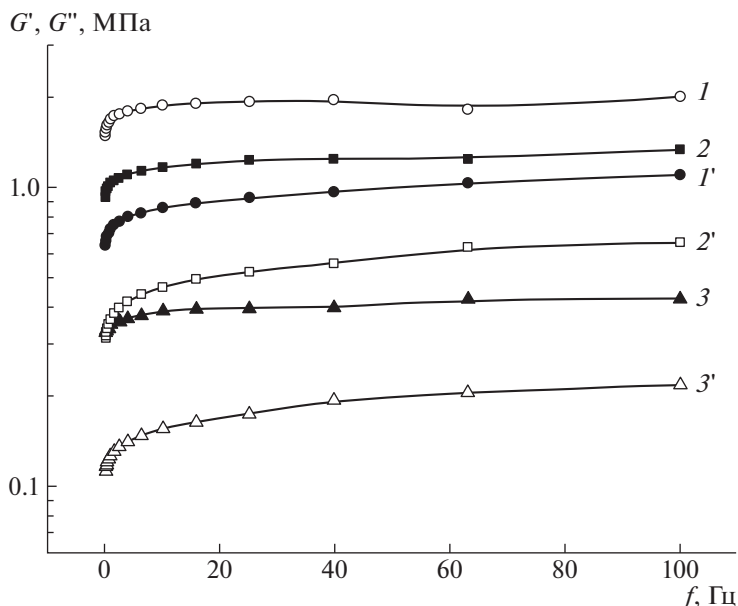


Рис. 4. Частотная зависимость G' (1–3) и G'' (1'–3') для ПБОСУ с содержанием силоксанового блока 0 (1, 1'), 2.5 (2, 2') и 24.0 мас. % (3, 3').

меньшую интенсивность по сравнению с полосой 1725 см^{-1} , что предполагает их меньшее содержание в сополимерах. Для сополимера на основе силоксанового блока с $M_n = 2340$ четырехкомпонентная структура полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ проявляется особенно четко, что может свидетельствовать о наиболее упорядоченном строении сетки водородных связей в этом случае.

Одна из возможных областей практического применения ПБОСУ, синтезируемых по разработанной методике в отсутствие катализатора (как правило, экологически вредных органических

соединений олова), – материалы биомедицинского назначения. Материалы и изделия, предназначенные для контакта с кровью, должны отвечать очень строгим медико-биологическим требованиям, прежде всего обладать гемосовместимостью.

В Национальном медицинском исследовательском центре сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева Минздрава России были проведены предварительные исследования *in vitro* гемосовместимости образцов полиуретана (III-1) и ПБОСУ (III-2 и III-5). Гемосовместимость оценивали по клиническому анализу крови и по коагулограмме. Было исследовано влияние этих

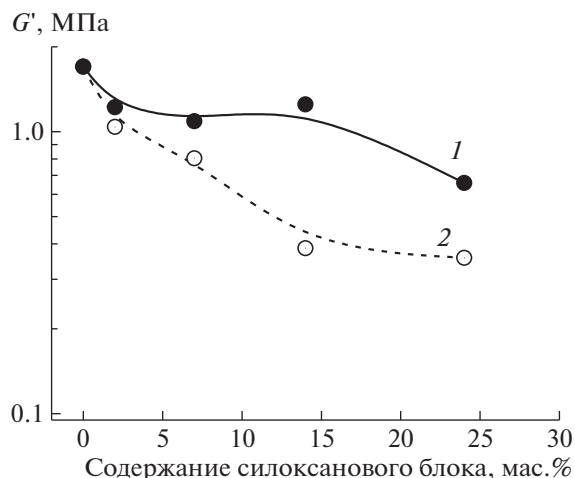


Рис. 5. Зависимость G' для ПБОСУ при частоте 1 Гц от массового содержания силоксанового блока с $M_n = 1240$ (1) и 2850 (2).

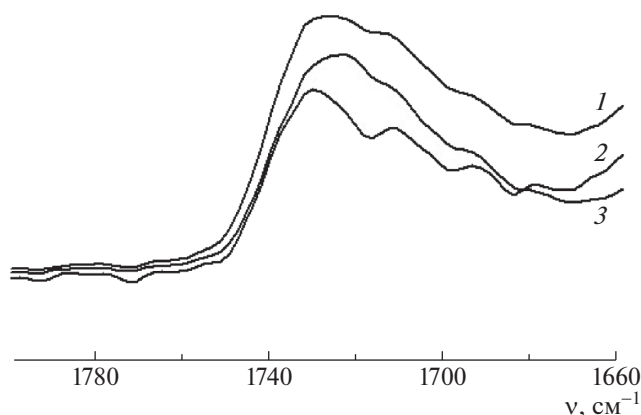


Рис. 6. Зависимость полосы поглощения карбонильной группы уретанового фрагмента от ММ силоксанового блока в ПБОСУ III-8 (1), III-9 (2) и IV-5 (3).

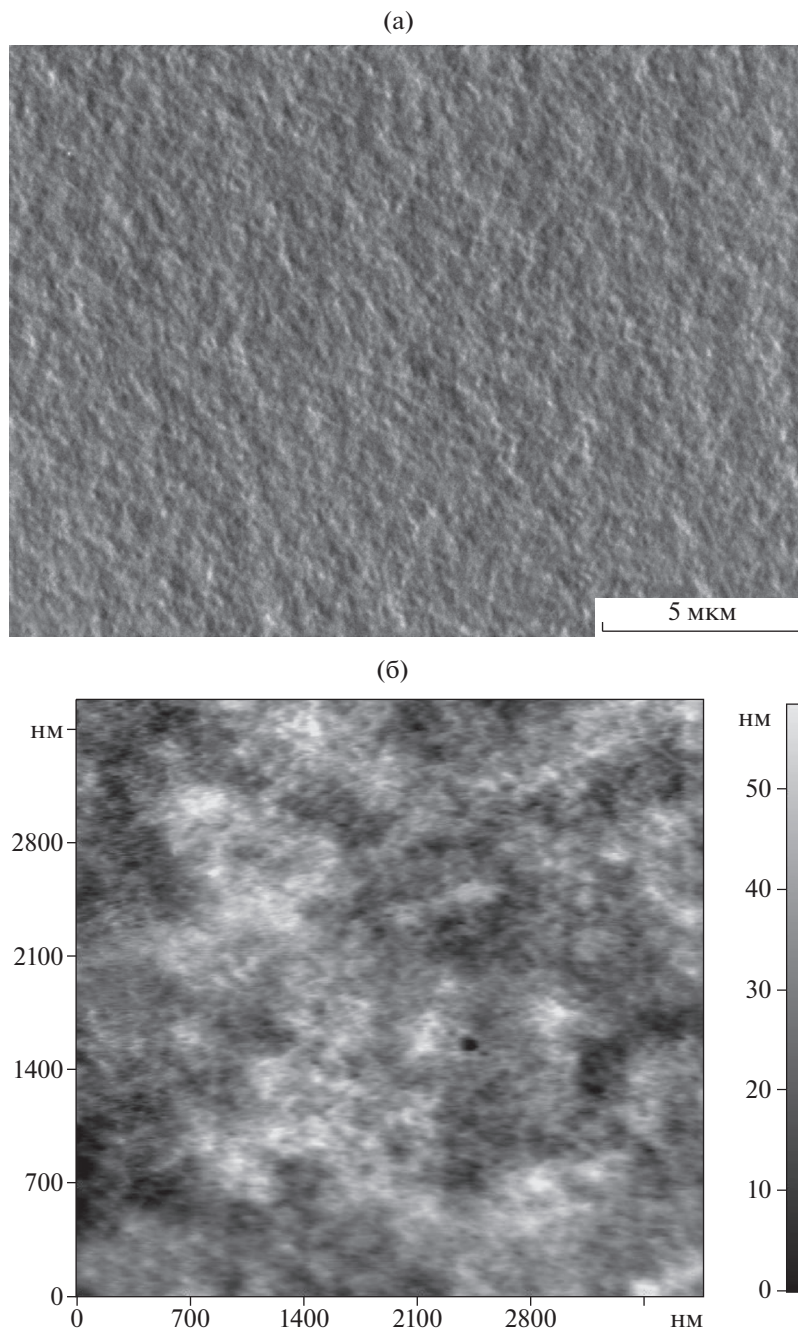


Рис. 7. Изображения СЭМ (а) и АСМ (б) образца ПИ-8.

сополимеров на основные звенья системы гемостаза — тромбоцитарное, плазменно-коагуляционное, плазменно-антикоагуляционное, фибринолитическое. Показано, что после контакта крови со всеми исследованными полимерными материалами не наблюдалось выраженного отрицательного влияния на систему гемостаза.

Так, не наблюдалось значительного изменения количества форменных элементов крови (эритроцитов, тромбоцитов, лейкоцитов). Число тромбоцитов и лейкоцитов через 60 мин контакта с кровью незначительно снизилось (на ~10%), ве-

роятно, вследствие адгезии на поверхности исследованных сополимеров.

Количество эритроцитов, их объем, среднее содержание гемоглобина практически не меняется относительно параметров исходной крови. Уровень свободного гемоглобина, свидетельствующего о наличии гемолиза, был незначительно увеличен (на ~3%).

Материалы практически не оказали влияния на плазменное (коагуляционное) звено гемостаза: активное частичное тромбиновое время, про-

тромбиновое время и уровень фибриногена после контакта с кровью.

Коагулограмма для всех исследованных сополимеров практически не изменилась, что свидетельствует о гемосовместимости.

Таким образом, гемосовместимость синтезированных ПБОСУ в сочетании с их высокими деформационно-прочностными характеристиками позволяет представлять их перспективными материалами для дальнейшего исследования *in vitro* и *in vivo* с целью применения в разработке лепестковых искусственных клапанов сердца, а также в баллонах для контр-пульсации.

В этом аспекте, является важным продолжающееся исследование морфологии поверхности пленок синтезированных ПБОСУ. На данном этапе методами СЭМ и АСМ обнаружена глобулярная морфология поверхности пленок сополимеров, характерная для аморфных полимеров. На рис. 7 приведены изображения СЭМ и АСМ для образца П-8 в качестве наглядной иллюстрации реализуемой шероховатости поверхности пленок сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 15-03-04366).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Madhavan K., Reddy B.S.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 9. P. 2980.
2. *Райгородский И.М., Рабкин В.С., Куреев В.В.* // Высокмолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 445.
3. *Benrashid R., Nelson G.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 10. P. 1847.
4. *Chukhlanov V.Y., Ionova M.* // American J. Polym. Sci. 2012. V. 2. № 5. P. 129.
5. *Askari F., Barikani M., Barmar M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 130. № 3. P. 1743.
6. *Hernandez R., Weksler J., Padsalgikar A., Runt J.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 15. P. 5441.
7. *Zhu R., Wang X., Yang J., Wang Y., Zhang Z., Hou Y., Lin F.* // Biomed. Mater. 2017. V. 12. № 1. P. 015011.
8. *Stefanovic I.S., Spirkova M., Poreba R., Steinhart M., Ostojic S., Tesevic V., Pergal M.V.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 14. P. 3960.
9. *Dandeniya L.S., Gunatillake P.A., Adhikari R., Bown M., Shanks R., Adhikari B.* // J. Biomed. Mater. Res. B. 2018. V. 106. № 5. P. 1712.
10. *Chen Y., Wang Y., Ye Y., Ma L., Liu Y.* // Mater. Exp. 2016. V. 6. № 4. P. 371.
11. *Zia K.M., Ahmad A., Anjum S., Zuber M., Anjum M.N.* // J. Elastom. Plast. 2015. V. 47. № 7. P. 625.
12. *Андрианов К.А., Макарова Л.И.* // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. С. 595.
13. *Han K.W.* // Analyst. 1967. V. 92. № 1094. P. 316.
14. *Wieland G., Fisher K.* Water Determination by Karl Fischer Titration: Theory and Applications. Darmstadt: GIT Verlag GmbH, 1987.
15. *Marand A., Dahlin J., Karlsson D., Skarping G., Dalene M.* // J. Environ. Monit. 2004. V. 6. P. 606.
16. *Дорожкин В.П., Курпичников П.А.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 3. С. 521.
17. *Летуновский М.П.* // Полиуретановые технологии. 2005. № 1. С. 14.
18. *Ertem S.P., Yilgor E., Kosak C., Wilkes G.L., Zhang M., Yilgor I.* // Polymer. 2012. V. 53. № 21. P. 4614.
19. *Yilgor I., Eynur T., Bilgin S., Yilgor E., Wilkes G.L.* // Polymer. 2011. V. 52. № 2. P. 266.