

Т. В. Травинская, К. Пападокостаки, Ю. В. Савельев,
Н. Канелопулос

Полиуретан-альгинатные водные смеси и гидрогели на их основе

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)

Mixed binary films of different compositions have been obtained on the basis of polyurethane ionomer and alginate. As a result of their treatment with calcium chloride, ionically crosslinked hydrogels have been formed. The dependences of thermal, mechanical, and wateruptake properties on the composition have been studied. The interrelationship between components and a role of each of them are determined. The data confirming a miscibility of components in both series of films are given.

Одним из перспективных направлений в области высокомолекулярных соединений в новом тысячелетии является создание полимеров на основе полисахаридов природного происхождения, в частности альгинатов. Благодаря низкой стоимости, доступности возобновляемых источников сырья и высокой биоразлагаемости они находят применение в медицине, фармацевтической, упаковочной, пищевой и других отраслях промышленности [1]. Характерная особенность альгинатов — их способность к образованию гелей и различных смесевых композиций с синтетическими полимерами. Поскольку основными требованиями “зеленой химии” являются экологическая безопасность и биоразлагаемость конечных продуктов, особый интерес вызывают смеси альгинатов с водорастворимыми полимерами, в том числе с полиуретанами, так как последние потенциально совместимы с альгинатами: в обоих присутствуют гидрофильные группы [2, 3]. Это дает возможность создавать на их основе временные сетки — полимерные гели, в которых физические сшивки могут разрушаться и восстанавливаться. Известно, что смеси полиуретанов с природными полимерами легко разлагаются под влиянием микроорганизмов с образованием CO_2 , H_2O , глюкозы, простых ароматических эфиров, производных глюкопиранозы и нитратов [4, 5]. В данной работе сделана попытка получить новые термопластичные материалы с регулируемыми свойствами на основе смесей полиуретанового иономера и альгината, определить их свойства в зависимости от состава, выяснить роль каждого из компонентов и взаимосвязь между ними.

Экспериментальная часть. Анионоактивный полиуретан (ПУ) синтезировали двухстадийным методом [6]. На первой стадии был получен макродиизоцианат с концевыми NCO группами на основе полиокситетраметилгликоля (ММ 1000) и гексаметилендиизоцианата, взятых в мольном соотношении 1,00 : 1,86. На второй стадии в реакционную массу добавляли в качестве удлинителей смесь дигидразида изофталевой кислоты с диангидридом пиромеллитовой кислоты в мольном соотношении 0,70 : 0,35. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 60 °С с последующей нейтрализацией карбоксильных групп

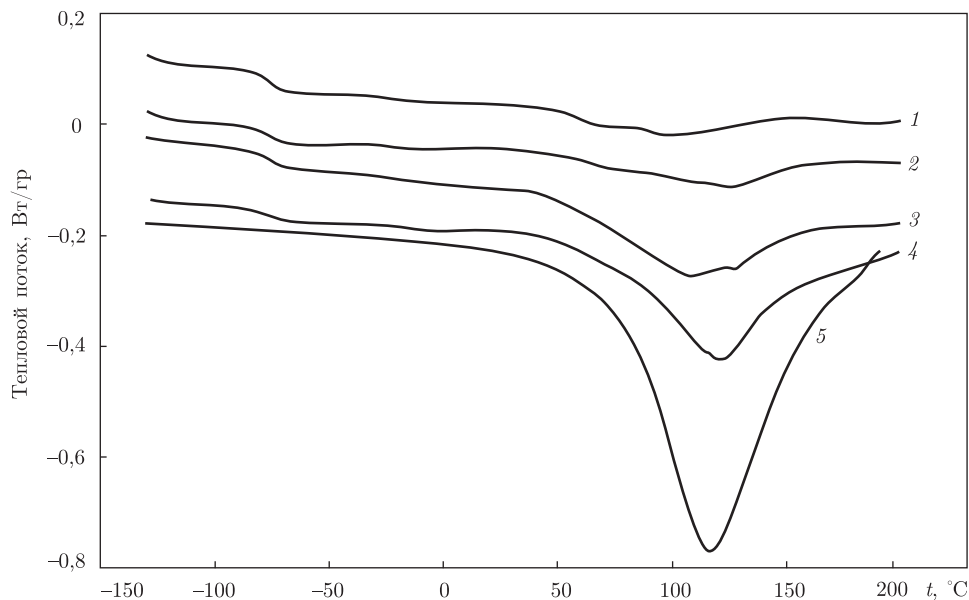


Рис. 1. ДСК термограммы ПУ-АН гидрогелей: 1 – ПУ; 2 – ПУ-АН 90/10; 3 – ПУ-АН 80/20; 4 – ПУ-АН 50/50%; 5 – АН (для ясности, кривые последовательно сдвинуты по оси ординат)

(табл. 2), однако их обработка CaCl_2 приводит к повышению $T_{\text{ст}}$. При массовом содержании АН $> 15\%$ влияние CaCl_2 проявляется в интенсивном снижении значения α -перехода, что является результатом более плотной упаковки макроцепей компонентов. $T_{\text{ст}}$ шитых образцов систематически сдвигается в область более высоких температур с увеличением содержания АН (см. рис. 1), при этом эндотермический пик для ПУ-АН 90/10, 80/20% (мас.) растет и сдвигается в сторону низких температур. Такие изменения в температурных переходах обусловлены специфическими реакциями поперечных сшивок полимерных составляющих. Известно, что альгинат легко сшивается в присутствии ионов двухвалент-

Таблица 1. Теплофизические характеристики ПУ-АН смесевых пленок (с.п) и гидрогелей (гг): температура стеклования ($T_{\text{ст}}$) и скачок теплоемкости ΔC_p

Характеристика ПУ-АН		Образец ПУ-АН % (мас.)						
		100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	50/50	0/100
$T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$	с.п	-77,6	-77,9	-77,6	-77,0	-77,4	-77,9	—
	гг	-76,2	-75,7	-75,3	-75,0	-74,5	-73,0	—
$\Delta C_p, \text{Дж}/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$	с.п	0,41	0,40	0,38	0,39	0,38	0,27	—
	гг	0,40	0,38	0,36	0,34	0,30	0,21	—

Таблица 2. Зависимость разрывной прочности (σ) и относительного удлинения (ε) смесевых ПУ-АН пленок (с.п) и гидрогелей (гг)

Характеристика ПУ-АН	Содержание АН, % (мас.)									
	5		10		15		20		50	
	с.п	гг	с.п	гг	с.п	гг	с.п	гг	с.п	гг
$\sigma, \text{МПа}$	15,8	20,5	17,6	23,8	18,0	27,6	20,0	29,0	24,3	36,5
$\varepsilon, \%$	350	280	275	201	150	75	100	50	75	25

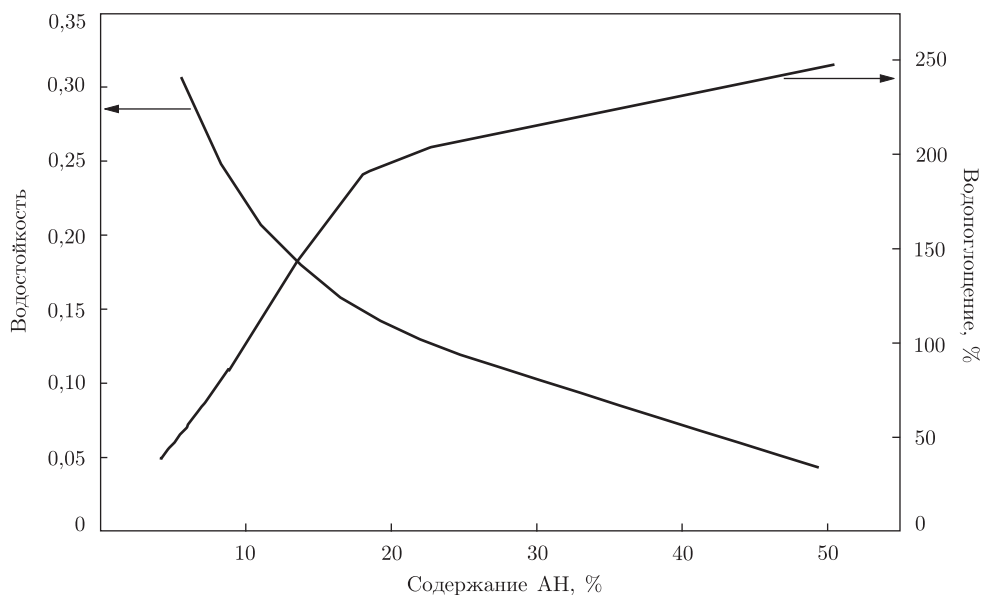


Рис. 2. Зависимость водопоглощения и водостойкости ПУ-АН гидрогелей от содержания АН

ных металлов путем образования хелатных комплексов между карбоксилатными анионами и катионами металла [7]. В свою очередь, ПУ иономер под влиянием хлорида кальция может формировать свою сетку посредством комплексообразования, реакций электростатического взаимодействия ионных центров, а также за счет внутренних и внешних водородных связей между функциональными группами ПУ и АН. Следует отметить, что в бинарных системах проявляется только одна $T_{ст}$, что указывает на совместимость компонентов и формирование смешанной аморфной микрофазы, в которой имеет место взаимопроникновение компонентов. Скачок теплоемкости в гидрогелях уменьшается с увеличением содержания АН вследствие иммобилизации фракции олигоэфирной микрофазы в результате интермолекулярных взаимодействий ПУ и АН.

Зависимости разрывной прочности и относительного удлинения от содержания АН представлены в табл. 2. Разрывная прочность гидрогелей возрастает с увеличением доли АН, достигая максимального значения (36,5 МПа) при его 50% содержании. Увеличение количества АН и Ca^{2+} катионов приводит к увеличению числа поперечных связей и формированию более жесткой структуры. С увеличением плотности сетки количество свободных молекул АН и длина участков цепей между сшивками уменьшаются, что приводит к ограничению их подвижности. Чем выше содержание АН в образце, тем ниже относительное удлинение.

Водопоглощение гидрогелей повышается с увеличением содержания АН (рис. 2). При этом основной эффект наблюдается при малом его содержании (до 15%). Увеличение содержания АН приводит к изменению угла наклона кривой и более пологой зависимости водопоглощения от состава. Рост водопоглощения падает в результате увеличения количества задействованных катионов Ca^{2+} и, соответственно, увеличения числа заряженных групп и плотности сетки. Способность слабо сшитых гелей к значительному набуханию связана с существованием как кулоновских взаимодействий, так и с осмотическим давлением подвижных противоионов, присутствующих в геле. При небольших количествах АН и, соответственно, заряженных участков, вклад кулоновского отталкивания между одноименно

заряженными звеньями отсутствует из-за большого расстояния между ними, и основной вклад в водопоглощение вносит осмотическое давление противоиона [14]. На рис. 2 представлено также влияние АН на водостойкость гидрогелей. С увеличением содержания АН водостойкость снижается за счет высокой гидрофильности ионно-заряженных участков. Чем больше содержание ионов в системе, тем ниже водостойкость.

Таким образом, из водных растворов смесей АН и анионоактивного ПУ получены бинарные пленки различного состава, на основе которых сформированы гидрогели. Наблюдаемая слабо зависящая от состава бинарных пленок $T_{ст}$ и ее сдвиг в область более высоких температур в гидрогелях с увеличением содержания АН свидетельствуют о формировании полимерами термодинамически совместимой фазы. Физические свойства гелей определяются составом и могут регулироваться в широком диапазоне за счет соотношения компонентов и концентрации Ca^{2+} . Механические свойства и термическая устойчивость гидрогелей выше в сравнении с бинарными пленками. Степень набухания гидрогелей возрастает с увеличением содержания АН, предполагая их возможное использование в качестве водоудерживающих материалов с хорошими термическими и механическими свойствами.

1. Хотимченко Ю., Ковалев В., Савченко О., Зиганишина О. Физико-химические свойства, физиологическая активность и применение альгинатов – полисахаридов бурых водорослей // Биология моря. – 2001. – **27**, № 3. – С. 151–162.
2. Сухорукова С., Травинская Т., Чумак Л. Влияние водорастворимых полимеров на реологические свойства анионоактивных полиуретановых латексов // Пласт. массы. – 1988. – № 10. – С. 23–24.
3. Long Yu, Katherine Dean, Lin Li. Polymer blends and composites from renewable resources // Progr. Polym. Sci. – 2006. – No 31. – P. 576–602.
4. Qiangxian Wu, Lina Zhang. Preparation and characterization of thermoplastic starch mixed with waterborn polyurethane // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – **40**, No 2. – P. 558–564.
5. Pegoretti A., Fambri L., Penati A., Kolarik J. Hydrolytic resistance of model poly (ether urethane ureas) and poly(ester urethane ureas) // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – **70**, No 3. – P. 577–586.
6. Сухорукова С., Левченко Н., Греков А., Храновский В. Синтез и характеристика анионных полиуретанов // Высокомолекул. соединения. Сер. А. – 1984. – **26**, № 5. – С. 932.
7. Щипунов Ю. А., Конева Е. Л., Постнова И. В. Гомогенные альгинатные гели: фазовое поведение и реологические свойства // Там же. – 2002. – **44**, № 7. – С. 1201–1211.
8. Ярошенко В. В., Яковенко А. Г., Греков А. П. Полиуретановые иономеры и водные дисперсии на их основе // Новые методы получения и исследования полимеров. – Киев: Наук. думка, 1974. – С. 3–31.
9. Bhattacharyya J. Physical chemical crosslinking of polyurethane // Handbook of polymer Science and Technology / Ed. N.P. Cheremisinoff. Vol. 2. – New York: Marcel Dekker, 1989. – 578 p.
10. Lattimer R. P., Williams R. C. Low-temperature pyrolysis products from a polyether-based urethane // J. Analyt. Appl. Pyrol. – 2002. – **63**, No 1. – P. 85–104.
11. Herrera M., Matuschek G., Kettrup A. Thermal decomposition of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI // Polym. Degr. Stab. – 2002. – **78**, No 2. – P. 323–331.
12. Petrovic Z. S., Javni I., Divjakovic V. Structure and physical properties of segmented polyurethane elastomers containing chemical crosslinks in the hard segment // J. Pol. Sci., Part B. – 1998. – **36**, No 2. – P. 221–235.
13. Xiao C. B., Gao S. J., Zhang L. N. Blend films from konjac glucomannan and sodium alginate solutions and their preservative effect // J. Appl. Pol. Sci. – 2000. – **77**, No 3. – P. 617–626.
14. Филиппова О. Е. “Восприимчивые” полимерные гели // Высокомолекул. соединения. Сер. С. – 2000. – **42**, № 12. – С. 2328–2352.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Национальный центр научных исследований

“Демокритос” Института физической химии, Афины

Поступило в редакцию 25.12.2007