



УДК 620.22(075.8): 615.462

*Г.И. Горяйнов, В.М. Капралова,  
В.В. Лобода, О.Н. Саракуз, А.И. Слуцкер*

## **ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТРЕХМЕРНОЙ СЕТКИ В НОВЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВО-СИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ**

*G.I. Goryainov<sup>1</sup>, V.M. Kapralova<sup>2</sup>,  
V.V. Loboda<sup>3</sup>, O.N. Sarakuz<sup>4</sup>, A.I. Slutsker<sup>5</sup>*

*<sup>1, 4</sup> Tekhnologii polimernikh materialov, LLC,  
5/7 Dvinskaya St., St. Petersburg, 198035, Russia.  
<sup>2, 3, 5</sup> St. Petersburg State Polytechnical University,  
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.*

## **CHARACTERISTICS OF 3D CROSS-LINKING IN NEW POLY(ESTERURETHANSILOXANE) ELASTOMERS**

---

Определена молекулярная масса, приходящаяся на один узел пространственной сетки, по условиям синтеза и на основании измерения условно-равновесного модуля растяжения, а также равновесный коэффициент набухания, что доказывает образование трехмерной молекулярной сетки в новых полиэфируретаново-силоксановых эластомерах. ЭЛАСТОМЕРЫ. СОПОЛИМЕРЫ. ПОЛИЭФИРУРЕТАНСИЛОКСАН. СЕТКА. НАБУХАНИЕ.

The densi-equilibrium module measurements. Equilibrium swelling coefficients were investigated to confirm the formation of 3D cross-linking in segmented poly(esterurethansiloxane) elastomers have been obtained from stoichiometry of synthesis and quasi-eD cross-linking in new elastomers. ELASTOMERS. COPOLYMERS. POLY(ESTERURETHANSILOXANE). CROSS-LINKING. SWELLING.

---

Новые трехмерно сшитые блок-сополимеры эфируретана и силоксана являются весьма перспективными для создания медицинских имплантатов нового поколения, обладающих повышенной прочностью и долговечностью.

Новые пространственно сшитые полиэфируретаново-силоксановые эластомеры обладают всем комплексом свойств, присущих сетчатым полимерам. К наиболее существенным их особенностям относятся способность к большим обратимым деформациям и возможность получения изделий нужной формы непосредственно на этапе отверждения. Кроме того, новые эластомеры, являясь сополимерами эфируретанов и силоксанов, сочетают достоинства, присущие этим полимерам по

отдельности, а именно прочность, стойкость к стиранию, биосовместимость. Разумеется, свойства конкретного эластомера зависят от соотношения блоков эфируретана и силоксана в составе сополимера и их молекулярных масс, а также от количества сшивок. Одно из основных достоинств нового материала – это возможность направленной вариации физико-механических свойств путем комбинирования трех параметров: числа сшивок, молекулярной массы блоков эфируретана и силоксана, а также их соотношения в процессе синтеза (путем регулирования молекулярных масс форполимеров и выбора отверждающего агента). Такое комбинирование и оказывает влияние на плотность образующейся трехмерной сетки [1].

Структурными параметрами, определяющими свойства сшитых полимеров, являются плотность поперечных связей или длина молекулярных цепей между узлами сетки; химический состав и распределение поперечных связей; исходная молекулярная масса полимера; структура полимерной цепи, входящая в сетку. В качестве численных характеристик статистических пространственных полимерных сеток наиболее часто используют следующие величины:

функциональность узлов  $f_y$ , определяемую как число цепей, сходящихся в узле;

молекулярная масса  $M_c$  отрезка цепи, заключенного между узлами;

число цепей между узлами в единице объема  $N_c$ ;

число молей цепей  $n_c$ , заключенных между узлами;

показатель сшивания  $\gamma_c$  – число поперечных связей на одну макромолекулу;

число узлов в единице объема  $v_c$ ;

степень сшивания  $\beta_c$  – доля сшитых звеньев на одну макромолекулу.

Поскольку сшивки распределены в основном статистически, то все перечисленные показатели являются средними величинами и связаны между собой следующими соотношениями [2]:

$$n_c = \rho / M_c = N_c / N_A;$$

$$v_c = (N_c f_y) / 2 = (N_A \rho f_y) / 2 M_c;$$

$$\gamma_c = M_n / M_c;$$

$$\beta_c = m / M_c;$$

$$\gamma_c = \beta_c n,$$

где  $\rho$  – плотность полимера;  $N_A$  – число Авогадро;  $M_n$ ,  $m$  – средняя молекулярная масса полимера и молекулярная масса мономерного звена;  $n$  – степень полимеризации.

По плотности сшивания сетки можно разделить на редкие и густые. К редким относятся сетки, имеющие значения  $v_c$  до  $10^{29} \text{ м}^{-3}$ , а к густым – сетки с большей плотностью.

В общем случае густота (плотность) сшивок в химически сшитом полимере придает ему большие, по сравнению с несшитым полимером аналогичного строения, механическую прочность и жесткость, ограниченное

набухание в растворителях и другие свойства. Это обусловлено тем, что при сшивании цепей, начиная с некоторого значения  $M_c$ , зависящего от гибкости цепи и интенсивности межмолекулярного взаимодействия, происходит ограничение молекулярной подвижности и числа конформаций цепей между узлами сетки. Таким образом, можно управлять свойствами сшитого полимера, варьируя параметры пространственной сетки химических связей.

Для ряда образцов новых пространственно сшитых полиэфируретаново-силоксановых эластомеров молекулярная масса, приходящаяся на один узел сетки, определялась двумя способами: по соотношению реагентов при синтезе и на основании измеренного условно-равновесного модуля прочности. Совпадение значений  $M_c$ , полученных различными способами, служит подтверждением образования в синтезированных эластомерах пространственной сетки химических связей.

Образцы эластомеров изготавливались следующим образом. Компоненты композиции – жидкие олигомерные полиоксипропилен-триизоцианаты и жидкие олигомерные уретансодержащие силоксаны с концевыми группами NCO смешивались под вакуумом при комнатной температуре в двугорлой стеклянной колбе с мешалкой (для удаления пузырьков воздуха) в течение 5 – 10 мин. После этого туда же добавлялось расчетное количество отвердителя и катализатора, смесь еще 5 – 10 мин перемешивалась под вакуумом и затем заливалась в металлические шелевые формы (или открытые формы из фторопласта) для получения образцов в виде пластин. Время отверждения материалов при комнатной температуре составляло двое суток. Момент окончания процесса отверждения определяли по кинетическим кривым зависимости твердости по Шору отверждаемого материала от времени (до достижения постоянных значений этого показателя [1]).

Молекулярная масса  $M_c$ , приходящаяся на один узел разветвления (или на одну поперечную связь), или, другими словами, молекулярная масса повторяющегося Т-образного звена сшитого полимера, – это молекулярная масса полимера, деленная на число его узлов разветвления. Так, например, если полиуретан получен из 1000 г смеси компонентов при



их стехиометрическом соотношении, причем триола содержится в 1000 г 0,25 моль, а все остальные компоненты бифункциональные, то при условии полного расходования всех реакционноспособных групп  $M = 1000/0,25$ , то есть 4000. Полученное значение соответствует молекулярной массе повторяющегося Т-образного звена сшитого полимера, синтезированного из трехфункционального мономера.

Расчетное значение  $M_c$  изготовленных твердых эластомеров определялось с учетом того, что каждый моль трехфункционального компонента (полиоксипропилентриизоцианата или триола) образует полтора моля отрезков цепей между сшивками.

Экспериментальным методом величину  $M_c$  определяли, исходя из значений измеряемого условно-равновесного модуля растяжения образцов, по формуле:

$$E = \frac{G}{S_0} \left( \frac{l_0}{l - l_0} \right),$$

где  $E$ , МПа – условно-равновесный модуль;  $G$ , МПа – растягивающая образец нагрузка после часа растяжения;  $S_0$ , см<sup>2</sup> – исходная площадь

поперечного сечения;  $l, l_0$  – конечная и исходная длины рабочего участка образца, соответственно.

Условно-равновесный модуль растяжения определялся на разрывной машине с камерой для термостатирования после 1 ч растяжения на 50 % при 70 °С по методике для ненаполненных резин [3].

На основании кинетической теории высокоэластичности определяемый модуль связан с величиной  $M_c$  формулой

$$E = 3\rho RT/M_c;$$

тогда

$$M_c = 3\rho RT/E,$$

где  $\rho$ , г/см<sup>3</sup> – плотность полимера;  $T$ , К – температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная [4, 5].

Исходные данные для расчетов:  $\rho = 1,1$  г/см<sup>3</sup>;  $T = 343$  К;  $l_0 = 2,5$  см;  $S_0 = 0,12$  см<sup>2</sup>.

Найденные экспериментальные и расчетные значения молекулярной массы, приходящейся на один узел сетки, а также физико-механические свойства серии эластомеров приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

**Характеристики образцов отвержденных полиэфируретаново-силоксановых сополимеров**

№ образца	Отвердитель	Соотношение масс ПЭ:ПС	Молекулярная масса, Да		$M_c$ , Да/ узел		$G$	$E$
			ПЭ	ПС	расчетная	экспериментальная		
1	Триол	80/20	872	1330	1200	1120	0,050	0,84
2		50/50			1350	1410	0,040	0,66
3	Диамин	80/20			1380	1254	0,045	0,75
4		50/50			1450	1400	0,040	0,67
5	Триол	80/20	2543	2470	1800	1720	0,033	0,55
6		50/50			2050	2180	0,026	0,43
7	Диамин	80/20			2100	2000	0,028	0,47
8		50/50			2300	2230	0,025	0,42
9	Триол	80/20	5730	5650	5400	5500	0,010	0,17
10		50/50			6750	6640	0,084	0,14
11	Диамин	80/20			5000	5190	0,011	0,18
12		50/50			5800	5680	0,096	0,16
21		90/10	1120	1075	1130	1190	0,045	0,79

ПЭ, ПС – полиуретановые и полисилоксановые звенья полимерной цепи;

$M_c$  – удельная молекулярная масса, приходящаяся на один узел разветвления (или одну поперечную связь)

Как следует из данных табл. 1, имеется вполне хорошее соответствие расчетного и экспериментального значений  $M_c$ . Это свидетельствует о том, что метод использования олигомерных полисилоксанов и полиоксипропилентриолов примерно одинаковой молекулярной массы, примененный в данной работе для получения эластомеров с регулярным расположением в молекулярной цепи сегментов различной химической природы, а также варьирование массового соотношения этих сегментов и использование разветвленных полиэфируретанов и трехфункциональных отвердителей позволяют получить пространственно сшитые материалы с четко регулируемой плотностью их пространственной сетки. Нужно заметить, что полученные пространственные сетки являются густыми, поскольку  $v_c$  для них составляет в среднем  $(2 - 8) \cdot 10^{32} \text{ м}^{-3}$ .

При этом, как и следовало ожидать, применение в качестве отверждающего агента диамина приводит к получению материалов с большими расчетными и экспериментальными значениями  $M_c$ , по сравнению с таковыми для образцов с использованием триола (при равных значениях молекулярной массы полиэфирных и полисилоксановых сегментов и их массового соотношения) для малых (около 1000) и средних (около 2500) значений молекулярной массы полиуретановых и полисилоксановых фрагментов в сополимере. Это связано с тем, что диамин в большей степени выступает в роли удлинителя полимерной цепи и в меньшей — в качестве агента образования биуретовых химических узлов пространственной сетки (при взаимодействии мочевиновых групп с изоцианатными при дозировке диамина в количестве, меньшем эквивалентного). Для больших значений молекулярной массы форполимерных фрагментов (около 5500) этот факт, видимо, перестает играть основную роль, и как расчетные, так и экспериментальные значения  $M_c$  для образцов, полученных с использованием триола, немного выше, чем таковые для образцов, полученных с отвердителем диамином.

Наибольший интерес по совокупности физико-механических свойств представляют образцы № 5 и № 7, полученные с использованием полиэфирных и полисилоксановых сегментов средней молярной массы (2543 и 2470, соот-

ветственно) и при их соотношении 80 : 20. При этом образец № 5 (отвердитель триол) может быть использован для изготовления мягких имплантатов, а образец № 7 (отвердитель диамин) — для изготовления более жестких имплантатов.

Сополимеры с соотношением фрагментов 50 : 50 мало перспективны, так как имеют невысокие физико-механические показатели. Это согласуется с данными работы [6], где отмечается, что оптимальным содержанием полисилоксана в термопластичных полиэфируретановых блоксополимерах для медицинских имплантатов является 5 – 20 % масс.

На основании данных о значениях  $M_c$  и физико-механических свойствах образцов первой серии для дальнейших исследований были выбраны некоторые из них, и их состав был модифицирован с целью получить удовлетворительные физико-механические характеристики. Были использованы следующие параметры синтеза: высокое (до 90 %) содержание полиэфируретановых звеньев, невысокие молекулярные массы фрагментов, отвердитель — диамин. Для полученной дополнительной серии образцов эластомеров также было получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений  $M_c$ .

В качестве примера образца с удовлетворительными свойствами из дополнительной серии в табл. 1 приведены данные для образца № 21.

Видно, что, во-первых, хорошее совпадение значений молекулярной массы, приходящейся на один узел пространственной сетки, сохраняется. Во-вторых, образец № 21, отличающийся меньшими значениями молекулярных масс как полиэфируретанового, так и полисилоксанового фрагментов по сравнению с образцом № 11, имеет меньшее значение  $M_c$ , т. е. большую плотность сетки.

Важным подтверждением образования пространственной сетки в полимере является его ограниченное набухание в термодинамически хорошем растворителе.

Набухание представляет собой увеличение объема твердого тела вследствие поглощения им из окружающей среды жидкости или пара. Способность к набуханию — характерная особенность тел, образованных высокомолекулярными веществами. Набухание обусловлено



диффузионными процессами, которые обычно сопровождаются сольватацией, т. е. связыванием низкомолекулярного вещества полимером. Различают ограниченное и неограниченное набухание. В первом случае макромолекулы соединены достаточно прочно и набухание прекращается, достигнув определенного предела. Набухшее тело сохраняет форму и четкую границу раздела с жидкой средой. Во втором случае взаимная диффузия растворителя в полимерное тело и полимера в растворяющую среду постепенно приводит к исчезновению границы раздела между набухающим телом и жидкостью. Такое набухание завершается полным растворением полимера. Иногда ограниченное набухание с возрастанием температуры переходит в неограниченное.

На практике набухание характеризуется степенью набухания (или коэффициентом набухания) — отношением объема (массы) набухшего полимера к его исходному объему (массе):

$$Q_V = \frac{V_n - V_0}{V_0} \cdot 100\% \quad Q_m = \frac{m_n - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

где  $V_n$ ,  $V_0$  — объемы стандартного образца полимера после и до набухания;  $m_n$ ,  $m_0$  — масса стандартного образца полимера после и до набухания.

Иногда степень набухания удобно характеризовать отношением массы поглощенного растворителя к единице массы полимера. Скорость набухания может оцениваться либо по увеличению массы или объема образца за заданный отрезок времени (первый способ), либо по наклону зависимости степени набухания от времени (второй способ); чем наклон больше, тем выше скорость набухания [6].

Степень набухания увеличивается со временем, постепенно приближаясь к равновесному значению. Поглощение жидкости шитым полимером ограничивается наличием поперечных химических связей между макромолекулами (сшивками) в сетчатых полимерах. В первом случае степень набухания, как правило, невелика даже при относительно большом содержании аморфной фазы (набухание до двух-трехкратного объема), во втором — при малом числе поперечных химических связей. При этом полимер может поглощать очень большое количество жидкости, иногда значительно (в десятки раз)

превосходящее массу самого полимера, но при густой сетке поглощение растворителя невелико. Предел набухания обусловлен при этом изменением энтропии ввиду нарушения равновесной конформации отрезков цепи между узлами сетки при изменении объема полимера во время набухания.

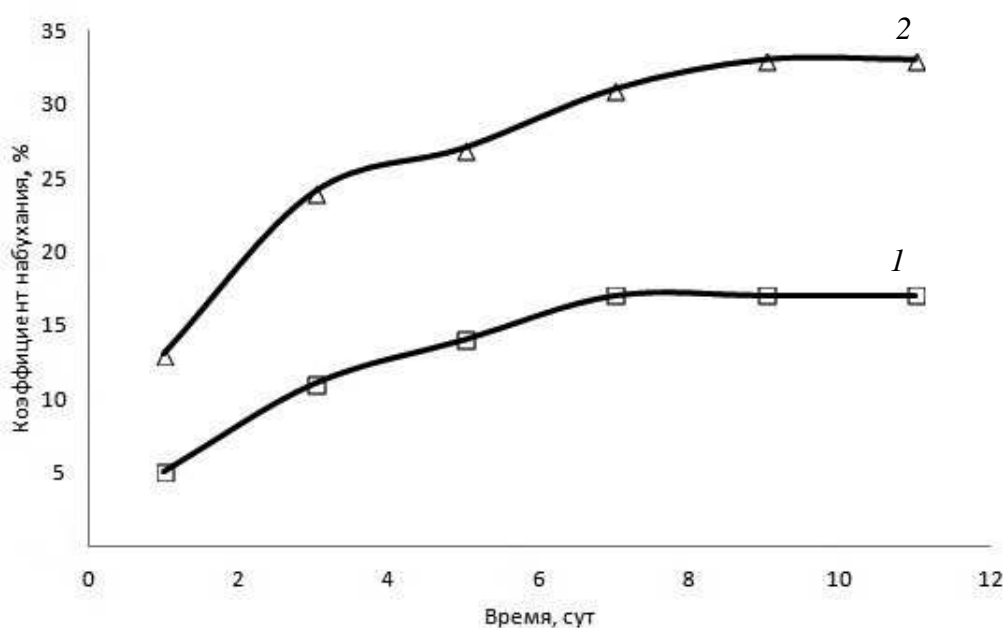
Были проведены эксперименты по набуханию в толуоле синтезированных образцов № 11 из первой партии и № 21 из дополнительной партии эластомеров (при комнатной температуре). Указанные образцы (см. табл. 1) различались молекулярной массой фрагментов полиэфируретана (ПЭ) и полисилоксана (ПС) и их соотношением, а отверждающий агент был использован один и тот же — диамин.

Результаты экспериментов по равновесному набуханию приведены в табл. 2 и на рисунке. Видно, что, во-первых, хорошее совпадение значений молекулярной массы, приходящейся на один узел пространственной сетки, сохраняется. Во-вторых, образец № 21, отличающийся меньшими значениями молекулярных масс как полиэфируретанового, так и полисилоксанового фрагментов, имеет меньшее значение  $M_c$ , по сравнению с образцом № 11, т. е. большую густоту сетки. Кроме того, видно, что наибольший рост коэффициента набухания происходит в первые 3 — 5 сут пребывания сополимеров в растворителе, а затем происходит замедление этого роста, и коэффициент набухания выходит на постоянное значение. Ограниченное набухание служит доказательством образования трехмерной сетки в полимере. Кроме того, видно, что окончательное значение коэффициента набухания зависит от молекулярной массы фрагментов сополимера и, следовательно, от значения молекулярной массы, приходящегося на один узел сетки, т. е. от густоты сетки. Образец № 11 с меньшей густотой пространственной сетки, т. е. с большим свободным объемом, набухает сильнее. Также видно, что скорость набухания (наклон начального участка зависимости степени набухания от времени) выше для образца № 21. Это естественно, поскольку плотность сетки шивок в этом образце ниже, что обеспечивает большую конформационную свободу отрезков цепей между сшивками и более свободное проникновение растворителя в межцепное пространство.

Т а б л и ц а 2

**Кинетика набухания эластомеров различного состава**

№ образца	Соотношение ПЭ : ПС	Молекулярная масса, Да		Равновесный коэффициент набухания, %, за период времени					
		ПЭ	ПС	1 сут	3 сут	5 сут	7 сут	9 сут	11 сут
11	80 /20	5730	5650	13	24	27	31	33	33
21	90/10	1120	1075	5	11	14	17	17	17



Кинетика равновесного набухания эластомеров № 11 (1) и № 21 (2) в толуоле. Температура комнатная

Следует заметить, что форполимеры — как олигоэфируретановые, так и олигосилоксановые — полностью растворимы в толуоле. Именно этот растворитель применялся в опытах по определению молекулярной массы форполимеров (указанной как молекулярная масса фрагментов сополимера) методом эбулиоскопии. Также для сравнения был проведен эксперимент по набуханию дивинилстирольного линейного несшитого блок-сополимера марки ДСТ-30, который полностью растворился в толуоле через 24 ч. Для новых же сополимеров с

пространственной сеткой свойственно ограниченное набухание.

Таким образом, доказано наличие в новых эластомерах пространственной сетки, плотность (или густоту) которой можно регулировать. Это позволяет считать, что поставленная задача получения нового полиэфируретановосилоксанового сополимера с трехмерной молекулярной сеткой успешно выполнена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Государственный контракт от 12 апреля 2011 г. № 16.513.11.3049).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Саракуз, О.Н.** Новые пространственно сшитые сегментированные полиэфируретансилоксановые эластомеры для медицинских имплантатов [Текст] / О.Н. Саракуз, Г.И. Горяйнов, В.М. Капралова, А.И. Слуцкер // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2012. – № 1 (141). – С. 100 – 107.
2. **Тугов, И.И.** Химия и физика полимеров [Текст] / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
3. Резина. Метод определения условно-равновесного модуля [Текст]: ГОСТ 11053–75. – Введ. 1973 – 01 – 01. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 7 с.
4. **Регель, В.Р.** Кинетическая природа прочности твердых тел [Текст] / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
5. **Хохлов, А.Р.** Статистическая физика макромолекул [Текст] / А.Р. Хохлов, А.Ю. Гросберг. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры, 1989. – 344 с.
6. **Штильман, М.И.** Полимеры медико-биологического назначения [Текст] / М.И. Штильман // Высокомолек. соедин. Сер. А. – 2010. – Т. 52. – № 9. – С. 1551 – 1569.
7. **Шур, А.М.** Высокомолекулярные соединения [Текст] / А.М. Шур. – М.: Химия, 1981. – 656 с.

---

**ГОРЯЙНОВ Георгий Иванович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ОАО «Технологии полимерных материалов».

198035, г. Санкт-Петербург, Двинская ул., 5/7  
ggcomposite@mail.ru

**КАПРАЛОВА Виктория Маратовна** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
kapralova2006@yandex.ru

**ЛОБОДА Вера Владимировна** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
vera\_loboda@mail.ru

**САРАКУЗ Олег Николаевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ОАО «Технологии полимерных материалов».

198035, г. Санкт-Петербург, Двинская ул., 5/7

**СЛУЦКЕР Александр Ильич** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29