

УДК :541.64:678.6

Біосумісні наноккомпозити на основі поліуретан-полі(2-гідроксіетилметакрилат)ної матриці та наповнювача, модифікованого біологічно активною амінокислотою гліцин: структура і термодинаміка взаємодій

Л.В. Карбанова¹, Ю.П. Гомза¹, С.Д. Несін¹, О.М. Бондарук¹, Е.П. Воронін², Л.В. Носач²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна; BondarukOksanaM@i.ua

²Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН України
17, вул.Генерала Наумова, Київ, 03164, Україна

Синтезовані біосумісні наноккомпозити на основі поліуретану, полі(2-гідроксіетилметакрилат)у (ПГЕМА) та нанокремнезему, модифікованого біологічно активною амінокислотою гліцин. Досліджено структуру створених наноккомпозитів методом малокутового рентгенівського розсіювання. Виявлено залежність інтенсивності розсіювання і середнього розміру частинок наповнювача від вмісту складових полімерної матриці та концентрації нанонаповнювача. Досліджено термодинамічні параметри взаємодії полімерних компонентів матриці та нанонаповнювача при формуванні наноккомпозитів. Показано, що вільна енергія змішування поліуретану, ПГЕМА і напів-ВПС з наповнювачем має від'ємне значення для систем з невисоким вмістом ПГЕМА, а отже при формуванні наноккомпозитів енергія вивільняється та формуються щільні, міцні шари полімеру на поверхні нанонаповнювача. При збільшенні вмісту ПГЕМА вільна енергія змішування набуває додатних значень, що є результатом конкуренції двох процесів: формування щільних поверхневих шарів на поверхні наповнювача та формування міжфазних прошарків з надлишковим вільним об'ємом.

Ключові слова: наноккомпозити, поліуретан, полі(2-гідроксіетилметакрилат), біологічно активні речовини, гліцин, структура, термодинаміка взаємодій.

Вступ.

Полімерні наноккомпозити викликають значний інтерес протягом останніх десятиліть як у науковців, так і технологів [1–6] при розробці наноккомпозитів з покращеними механічними, термічними та іншими властивостями у порівнянні з вихідними компонентами [1, 3, 6] і звичайними композиційними матеріалами [7]. Як полімерні матриці для наноккомпозитів найчастіше використовують індивідуальні полімери [3–6, 8–11], хоча для цього можуть бути придатні і багатокомпонентні полімерні системи, отримані методом взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) [12, 13]. Існування декількох рівнів хімічної і структурної гетерогенності в таких матрицях може надати додаткові можливості для регулювання властивостей наноккомпозитів.

Відомо, що структура та властивості ВПС контролюються кінетикою формування полімерних сіток і термодинамікою взаємодій між складовими [12]. Введення наповнювачів у такі системи може привести до покращення сумісності полімерних компонентів внаслідок зміни швидкості мікрофазового поділу в

наповнених системах [14, 15]. Описано декілька успішних прикладів введення нанонаповнювачів у ВПС [15–17]. Особливий інтерес може представляти створення наноструктурованої матриці, яка складається з біологічно сумісних компонентів. Можливості способу синтезу ВПС або напів-ВПС дають змогу створювати сучасні біоматеріали [18–20]. Введення в такі полімерні матриці спеціальних нанонаповнювачів з поверхнею, модифікованою біологічно активними речовинами, може забезпечити композиту специфічні фармакологічні властивості [21]. Адсорбційна модифікація поверхні пірогенного нанокремнезему дає змогу перевести біологічно активні речовини в високодисперсний стан і отримати мономолекулярні та полімолекулярні шари біологічно активних речовин на поверхні наночастинок [22]. Це значно знижує міграцію біологічно активних речовин у полімерній матриці і створює умови для їх депонування.

У наших попередніх роботах були синтезовані та досліджені напів-ВПС на основі поліуретану (ПУ) та

полі(2-гідроксіетилметакрилату) (ПГЕМА) [18, 23, 24], а також наноккомпозити, що містили синтетичні нанодалмази [25] і наноксиди [26, 27] на їх основі, як демпфуючі і біомедичні матеріали. Було показано, що ці системи мають в основному двофазну, наногетерогенну структуру з неповним поділом фаз, а також виражену динамічну гетерогенність у межах надзвичайно розширених переходів склування у ПГЕМА та ПУ.

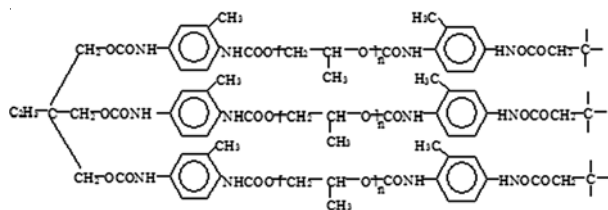
В цьому дослідженні була запропонована нова концепція наноккомпозитів для біомедичного застосування. Як наповнювач для полімерної матриці – напів-ВПС на основі ПУ та полі(2-гідроксіетилметакрилату), був використаний нанокремнезем з поверхнею, модифікованою біологічно активною речовиною – амінокислотою гліцин. Модифікування поверхні наночастинок вихідного пірогенного кремнезему було здійснено механо-сорбційним методом [22].

Відомо, що амінокислота гліцин відіграє ключову роль в уповільненні дегенерації м'язової тканини [28], в адекватному функціонуванні центральної нервової системи [29, 30], у відновленні пошкоджених тканин [31, 32], оскільки він у великих кількостях міститься в шкірі і сполучній тканині. Синтез гліцину відбувається в нервовій тканині організму, але його концентрація недостатня у випадках системних захворювань або при травмах.

Створені наноккомпозити можуть бути використані як системи доставки лікарських засобів для лікування ряду захворювань, які потребують системної концентрації гліцину [28–33]. У цій роботі були досліджені структурні властивості та термодинаміка змішування полімерних компонентів з наповнювачем у наноккомпозитах, створених на основі поліуретан-полі(2-гідроксіетилметакрилат)ної матриці та нанокремнезему, модифікованого амінокислотою гліцин.

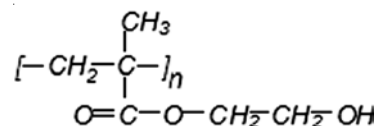
Експериментальна частина.

Матеріали. Напів-ВПС синтезовані на основі тривимірної ПУ та лінійного ПГЕМА. Поліуретанова сітка отримана в два етапи. Першим етапом було отримання адукту триметилпропану з толуїлендіізоціанатом, синтез якого описаний в роботі [23]. Поліуретанова сітка була отримана з поліоксипропіленгліколю (ММ 2000) і адукту триметилпропану з толуїлендіізоціанатом (за співвідношення, рівного 1:2 г-екв.) за температури 353 К. Хімічна будова синтезованого поліуретану наведена нижче:



Напів-ВПС отримані методом послідовного синтезу. Поліуретанова сітка піддавалася набуханню в мо-

номері 2-гідроксіетилметакрилаті, що містив ініціатор фотополімеризації, до рівноважного стану. Потім проводили фотополімеризацію мономеру в температурно-контрольованому приладі. В результаті фотополімеризації отримали другий полімер – лінійний полі-2-гідроксіетилметакрилат, хімічна будова якого наведена нижче:



Синтезовані напів-ВПС витримували в вакуумі до досягнення постійної ваги. Для формування наноккомпозитів нанокремнезем, модифікований амінокислотою гліцин, вводили в реакційну суміш на стадії синтезу поліуретану в кількості від 3 до 15 % за вагою. Для рівномірного розподілу наповнювача в полімерній матриці у процесі формування наповненої системи використовували ультразвук із застосуванням диспергатора УЗДН-А. Наповнювач попередньо отримували методом газозфазного механосорбційного модифікування у кульовому млині. На поверхню нанорозмірного кремнезему було нанесено тришарове покриття з гліцину для застосування їх як наповнювачів взаємопроникних полімерних сіток медичного призначення.

Методи дослідження. Особливості мікрогетерогенної структури вихідних ненаповнених напів-ВПС і наноккомпозитів на їх основі, що містили наповнювач денсил і наповнювач з поверхнею, модифікованою амінокислотою гліцин, досліджували методом малокутового рентгенівського розсіювання. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів отримували у вакуумній камері типу Кратки, у випромінюванні мідного анода, монохроматизованого повним внутрішнім відображенням і нікелевим фільтром [24]. Зйомку проводили в режимі багаторазового крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0,03 до 4,00°, що відповідає величинам хвильового вектора (q), від 0,022 до 2,860 nm^{-1} ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$; θ – половина кута розсіювання; l – довжина хвилі рентгенівського випромінювання). При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці, щільністю, або мікропорожнеч) з характерними розмірами (зумовленими як $2\pi/q$) від 2 до 280 нм. Попередню обробку кривих МКР проводили з використанням програми FFSAXS [25]. При цьому використовували процедури видалення частки розсіювання камерою і матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

Основою для розрахунків термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів і наповнювача у наноккомпозитах були експериментальні ізо-терми сорбції парів низькомолекулярних розчинників

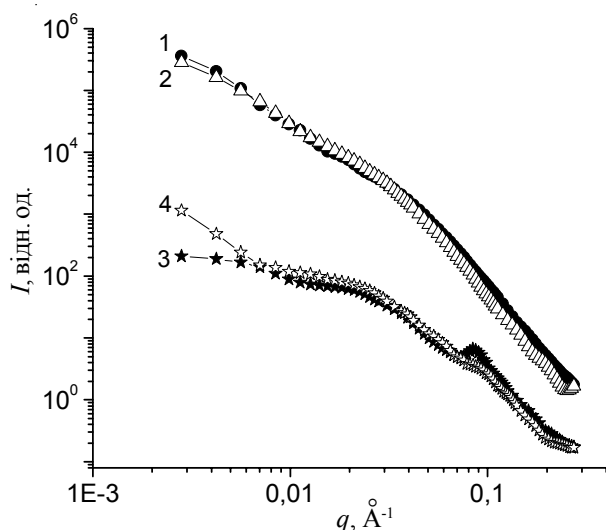


Рис. 1. Експериментальні залежності інтенсивності розсіювання $I(q)$ від вектора розсіювання (q) для зразків: наповнювач денсил (1); наповнювач денсил, модифікований амінокислотою гліцин (2); напів-ВПС з 17 і 37 % ПГЕМА (3, 4 відповідно)

вказаними вище зразками. Сорбцію парів хлористого метилену зразками індивідуальних полімерів, напів-ВПС, наноккомпозитів і нанонаповнювачів досліджували за $T = 298$ К за допомогою вакуумної установки з терезами Мак-Бена з використанням молібденових спіралей з чутливістю 3–4 мг/мм.

Результати досліджень та їх обговорення.

На рис. 1 наведені криві малокутового розсіювання для вихідних компонентів наноккомпозитів, а саме для двох матриць: напів-ВПС ПГЕМА/ПУ 17/83 і напів-ВПС ПГЕМА/ПУ 37/63, та наповнювачів: денсилу, денсилу з поверхнею, модифікованою амінокислотою гліцин. Основні відмінності наведених на рис. 1 кривих для двох напів-ВПС полягають у різному ступені вираженості

поліуретанового дифракційного максимуму, що проявляється за $q = 0,08$, який добре виражений для напів-ВПС із вмістом 17 % ПГЕМА (рис. 1, крива 3), і практично не прослідковується для напів-ВПС із вмістом 37 % ПГЕМА (рис. 1, крива 4) Поліуретановий дифракційний максимум, що проявляється для вихідного поліуретану за $q = 0,093$ нм⁻¹ [24, 26], зумовлений наявністю характерного для більшості тривимірних ПУ квазіперіодичного типу розподілення областей мікрофазового поділу, збагачених жорсткими фрагментами поліуретанового ланцюга [24, 26, 27].

Крива розсіювання денсилом (рис. 1, крива 1) характеризується наявністю двох ділянок лінійного ходу інтенсивності: перша з них у діапазоні q від 0,027 до 0,200 нм⁻¹ з нахилом 4,0, а друга від 0,5 до 2,7 нм⁻¹ з нахилом 2,1. Значення нахилу першої ділянки 4,0 відображає наявність практично гладкої поверхні частинок нанонаповнювача. А нахил другої ділянки відображає масово-фрактальний характер агрегації вищезазначених первинних частинок [34]. Ділянка перегину між ними (в діапазоні від 0,2 до 0,5 нм⁻¹) відповідає вкладу Guinier, за яким можна розрахувати радіус обертання частинок нанонаповнювача (R_g) у припущенні їх сферичної форми [34]. Розрахунки, проведені відповідно до алгоритму Guinier, дали значення $R_g = 5,0$ нм. Для частинок сферичної форми це відповідає їх діаметру $d_{sf} = R_g \cdot 2,58 = 12,9$ нм.

Крива малокутового розсіювання для денсилу, модифікованого гліцином (рис. 1, крива 2), досить близька до кривої розсіювання для немодифікованого денсилу. На рис. 2 подані результати моделювання для наповнювачів денсилу та денсилу, модифікованого гліцином, за алгоритмом Бьюкейжа [34]. З результатів моделювання випливає, що модифікування нанонаповнювача призводить до зменшення нахилу першої ділянки кривої з 4,0 (для вихідного денсилу) до 3,8. При цьому значення R_g модифікованого наповнювача зростає з 5,0

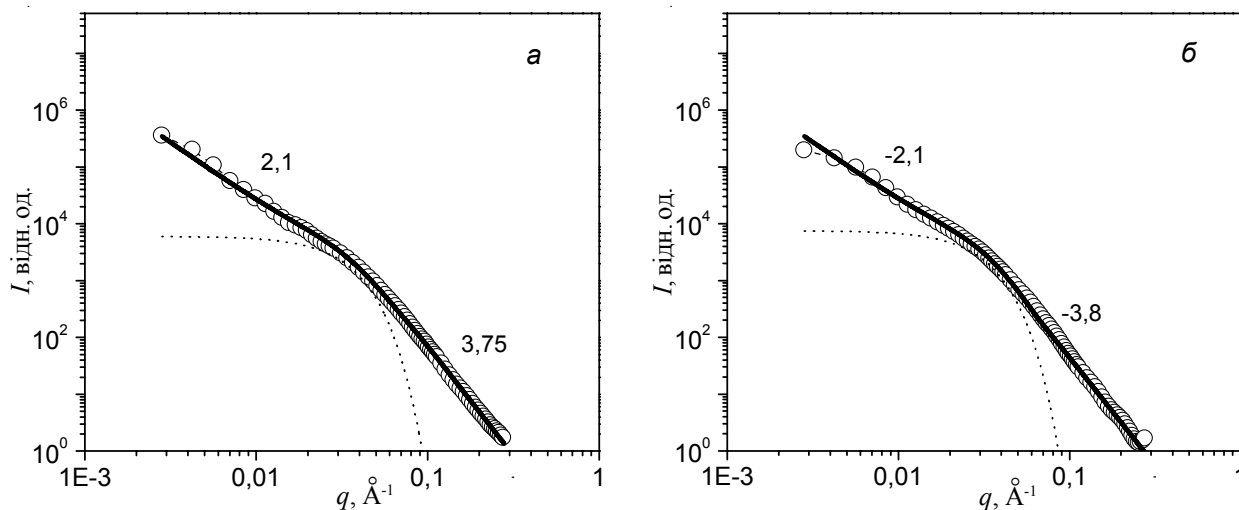


Рис. 2. Результати моделювання за алгоритмом Бьюкейжа кривої для: денсилу (а); денсилу, модифікованого гліцином (б)

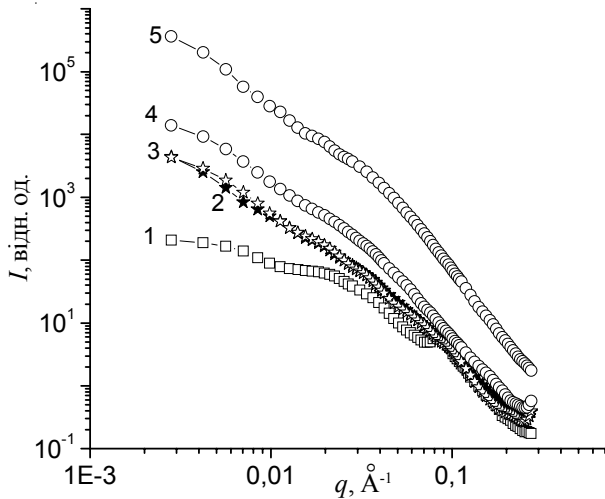


Рис. 3. Експериментальні залежності інтенсивності розсіювання $I(q)$ від вектора розсіювання (q) для зразків: напів-ВПС з 17% ПГЕМА (1); напів-ВПС з 17% ПГЕМА та із вмістом 3, 5 і 15% наповнювача, модифікованого гліцином (2–4 відповідно); наповнювач денсил, модифікований амінокислотою гліцин (5)

(для немодифікованого денсилу) до 6,0, тобто значення ефективного діаметра частинок модифікованого наповнювача зростає до 15,5 нм.

Отже, в результаті модифікування, амінокислота гліцин утворює на відносно гладкій поверхні частинок денсилу шари товщиною 1,3 нм. Масово-фрактальний характер агрегації первинних частинок наповнювача при його модифікації не змінюється, про це свідчить збереження другого нахилу лінійної ділянки 2,1.

На рис. 3 наведені криві малокутового розсіювання для наноккомпозитів на основі матриці напів-ВПС 17/83, що містять 3–15% наповнювача, модифікованого гліцином, у порівнянні з розсіюванням вихідними

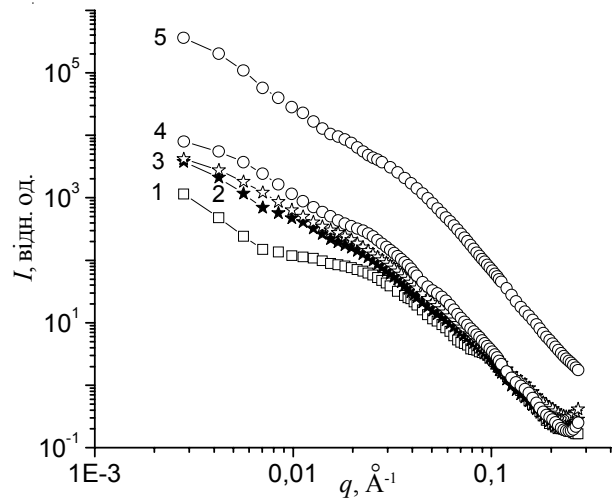


Рис. 4. Експериментальні залежності інтенсивності розсіювання $I(q)$ від вектора розсіювання (q) для зразків: напів-ВПС з 37% ПГЕМА (1); напів-ВПС з 37% ПГЕМА та із вмістом 3, 5 і 15% наповнювача, модифікованого гліцином (2–4 відповідно); наповнювач денсил, модифікований амінокислотою гліцин (5)

компонентами. З рисунка видно, що введення вже 3% модифікованого наповнювача призводить до кардинальних змін кривої малокутового розсіювання вихідної напів-ВПС. На відміну від наноккомпозиту з немодифікованим денсилом, де спостерігали збереження поліуретанового типу впорядкованості (проявлявся поліуретановий максимум) [27], у цьому наноккомпозиті проявів поліуретанового максимуму не спостерігали. До того ж, рівень розсіювання початкових ділянок кривої цього наноккомпозиту приблизно на порядок величини перевищує такий рівень для вихідної напів-ВПС. Хід інтенсивності цієї кривої для наноккомпозиту з 3% модифікованого наповнювача стає близьким до такої для індивідуального наповнювача.

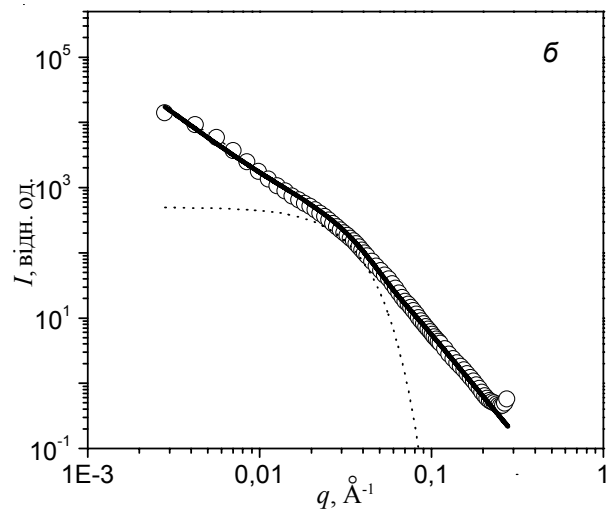
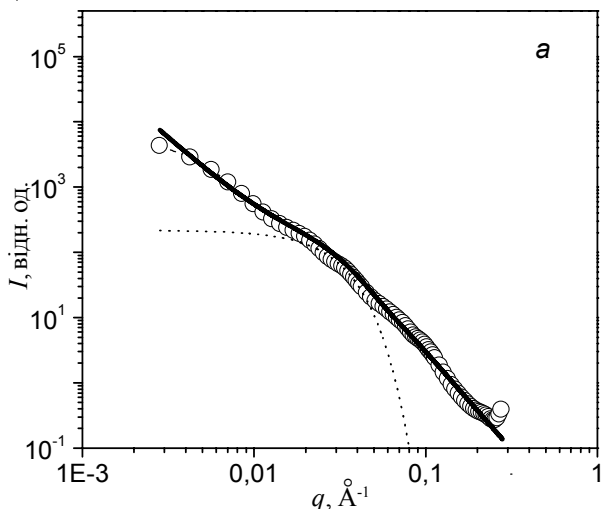


Рис. 5. Результати моделювання наноккомпозитів за алгоритмом Бьюкейжа: напів-ВПС 17/83 з 5 і 15% наповнювача, модифікованого гліцином (а, б відповідно)

Підвищення вмісту наповнювача до 5–15 % (рис. 3, криві 3, 4) веде до систематичного підвищення рівня розсіювання без зміни характеру його залежності від q .

На рис. 4 наведені криві малокутового розсіювання для наноккомпозитів на основі матриці напів-ВПС 37/63, що містять 3–15 % наповнювача, модифікованого гліцином, у порівнянні з кривими малокутового розсіювання вихідними компонентами. Слід зазначити, що крива розсіювання для напів-ВПС 37/63 (рис. 4, крива 1) характеризується менш вираженим поліуретановим максимумом, у порівнянні з напів-ВПС 17/83 (рис. 3, крива 1). Хоча хід розсіювання наноккомпозитами на основі матриці напів-ВПС 37/63 повторює закономірності, виявлені в разі напів-ВПС 17/83.

На рис. 5а, б наведені результати моделювання за Бьюкейжем для наноккомпозитів на основі напів-ВПС 17/83, що містять 5 і 15 % наповнювача, модифікованого гліцином. Слід акцентувати, що ці криві в першому наближенні представляють вклади розсіювання нано-наповнювачем, що міститься в наноккомпозитах. І наступна інтерпретація стосується структурних характеристик нано-наповнювача. З рис. 5а видно, що крива розсіювання наноккомпозитом, що містить 5 % наповнювача, модифікованого гліцином, на відміну від вихідного денсилу [27], демонструє, за аналогічного

розміру первинних частинок, різке зменшення значення нахилу першої ділянки з 3,8 до 3,1. Це свідчить про більшу шорсткість поверхні частинок, що пов'язано із залученням в криву розсіювання поверхневих шарів полімерної матриці на межі розділу з наповнювачем. Підвищення вмісту наповнювача, модифікованого гліцином, до 15 % (рис. 5б) не приводить до істотних змін цих характеристик. Тобто, R_g залишається рівним 6,0 нм, проте нахил першої ділянки дещо підвищується до 3,2.

Експериментальні криві малокутового розсіювання були співставлені з відповідними адитивними кривими, розрахованими на основі кривих розсіювання вихідними компонентами композиту (рис. 6). Помітне перевищення інтенсивності адитивних кривих пояснюється тим, що при їх розрахунку використовували криві розсіювання наповнювачем, що перебував у вакуумі, а експериментальні криві отримані для наповнювача, що перебував у середовищі полімерної матриці. Тому таке співставлення має якісний характер. Але воно дає змогу чітко бачити зникнення будь-яких проявів дифракційного поліуретанового максимуму на експериментальних кривих.

Крім того, загальний хід інтенсивності розсіювання практично повністю зберігається. Єдиною помітною відмінністю є значне зменшення нахилу першої лінійної

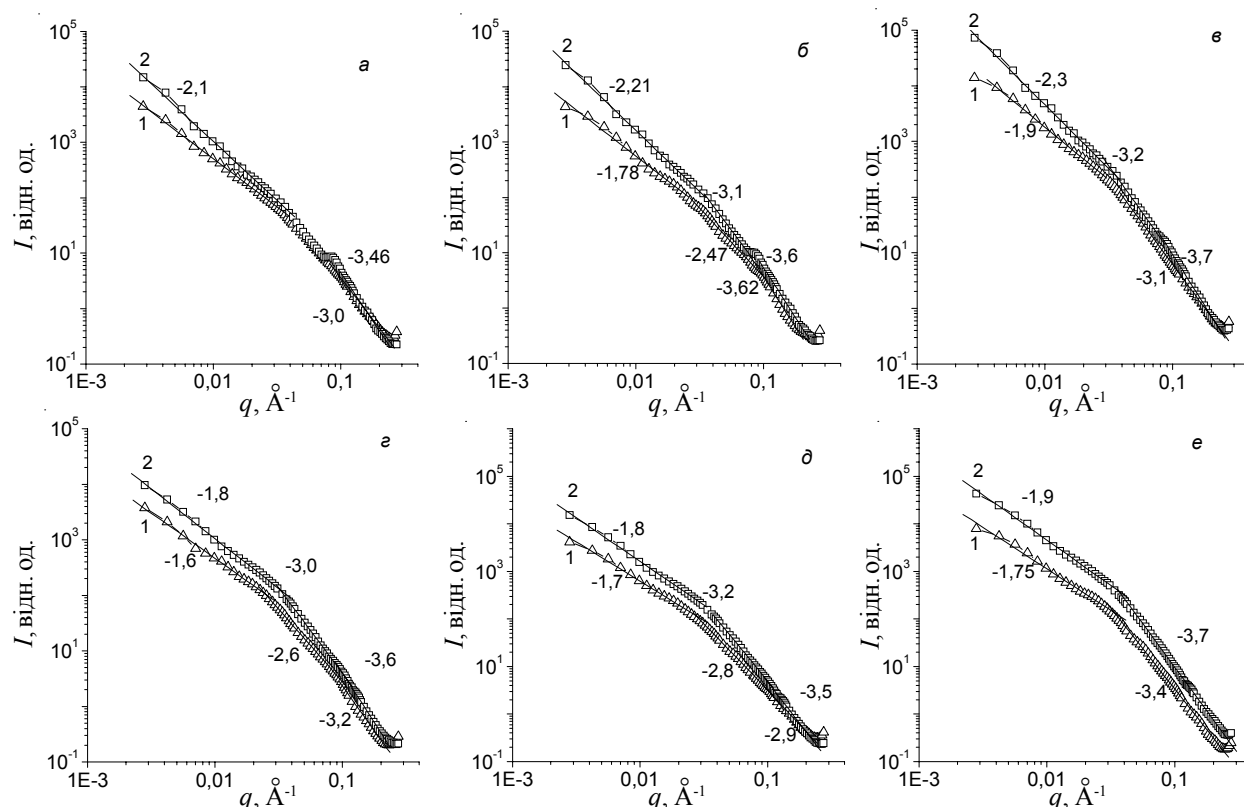


Рис. 6. Експериментальні криві малокутового розсіювання для наноккомпозитів, що містять денсил, модифікований гліцином, у зіставленні з відповідними адитивними кривими (2), розрахованими на основі кривих розсіювання (1) вихідними компонентами композитів: напів-ВПС 83ПУ/17 % ПГЕМА з вмістом 3, 5 і 15 % наповнювача, модифікованого гліцином (а, б, в відповідно); напів-ВПС 63ПУ/37 % ПГЕМА з вмістом 3, 5 і 15 % наповнювача, модифікованого гліцином (г, д, е відповідно)

Таблиця 1. Результат моделювання за Бьюкейжем у співставленні з адитивними кривими розсіювання для досліджених зразків наноккомпозитів

Полімерна матриця	Наповнювач, %	R_g	d_{sf} ($R_g \cdot 2,58$)	Нахили лінійних участків			
				S1		S2	
				експ	адитив	експ	адитив
напів-ВПС з 17 % ПГЕМА	3 % денсилу, модифікованого гліцином	6,0	15,48	-3,0	-3,5	-2,1	-1,7
напів-ВПС з 17 % ПГЕМА	5 % денсилу, модифікованого гліцином	6,0	15,48	-3,1	-3,6	-1,8	-2,2
напів-ВПС з 17 % ПГЕМА	15 % денсилу, модифікованого гліцином	6,0	15,48	-3,2	-3,7	-1,9	-2,3
напів-ВПС з 37 % ПГЕМА	3 % денсилу, модифікованого гліцином	6,0	15,48	-3,2	-3,6	-1,8	-1,8
напів-ВПС з 37 % ПГЕМА	5 % денсилу, модифікованого гліцином	6,0	15,48	-3,3	-3,5	-1,7	-1,8
напів-ВПС з 37 % ПГЕМА	15 % денсилу, модифікованого гліцином	6,0	15,48	-3,4	-3,7	-1,8	-1,9
-	100 % денсилу, модифікованого гліцином	6,0	15,48	-3,8	-	-2,0	-
-	100 % денсилу	5,0	12,90				

ділянки на кривих на основі напів-ВПС 17, наповненого наповнювачем, модифікованим гліцином (табл. 1). При переході до напів-ВПС 37 цей ефект виражений слабше. При цьому нахили інших лінійних ділянок, що відповідають за масово-фрактальний характер агрегації первинних частинок наповнювача, практично не змінюються. Таку зміну нахилів першої лінійної ділянки можна розглядати як свідчення утворення граничного шару матричного полімерного матеріалу на межі розділу з наповнювачем. При цьому шорсткість поверхні частинок зростає через формування поверхневого шару на межі розділу з наповнювачем, що складається з фрагментів полімерної матриці.

При дослідженні термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів і наповнювача у наноккомпозитах, що містили денсил, було показано, що вільна енергія взаємодії денсилу з полімерною матрицею, якою є напів-ВПС з 17 % ПГЕМА, мала від'ємне значення для всіх концентрацій наповнювача [27]. Це свідчило про термодинамічну стійкість і стабільність наповнених зразків, про високу адгезію полімерних компонентів до наповнювача денсилу. Представляло інтерес дослідити вплив модифікації поверхні денсилу амінокислотою гліцин на термодинамічні параметри взаємодії полімерних складових матриці та наповнювача, на адгезію полімерів до модифікованого наповнювача.

На рис. 7 наведені ізотерми сорбції парів хлористого метилену за $T=293$ К зразками ненаповненої вихідної

матриці напів-ВПС ПУ/ПГЕМА 83/17 (крива 1) і наноккомпозитів, що містять наповнювач, модифікований шарами гліцину, в кількості 3–15 % за вагою (криві 2–4) та індивідуальним наповнювачем (крива 5). Видно, що зразок вихідної матриці (рис. 7, крива 1) сорбує максимальну кількість парів хлористого метилену. При введенні наповнювача сорбційна ємність зразків знижується

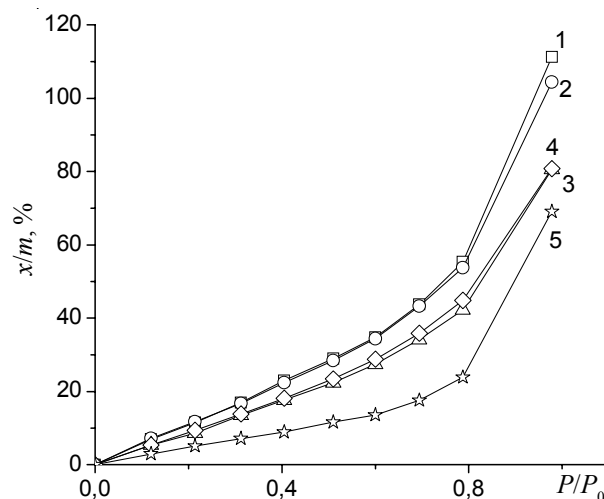


Рис. 7. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену за $T=293$ К зразками напів-ВПС і наноккомпозитів: напів-ВПС 17 % ПГЕМА (1); Напів-ВПС 17 % ПГЕМА з вмістом 3, 10 і 15 % наповнювача, модифікованого гліцином (2–4 відповідно); наповнювач, модифікований гліцином (5)

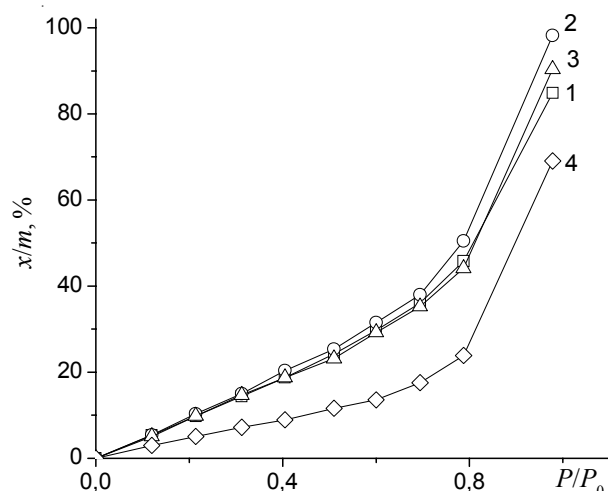


Рис. 8. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену за $T = 293$ К зразками напів-ВПС і наноккомпозитів: напів-ВПС 37 % ПГЕМА (1); 2 – напів-ВПС 37% ПГЕМА з вмістом 3 і 15 % наповнювача, модифікованого гліцином (2, 3 відповідно); наповнювач, модифікований гліцином (4)

(рис. 7, криві 2–4). На якісному рівні це свідчить про формування в наноккомпозитах щільно-упакованих граничних шарів полімерів на поверхні нанокремнезему, модифікованого амінокислотою гліцин. При цьому спостерігається немонотонне зниження сорбції парів хлористого метилену залежно від кількості введеного наповнювача: ізотерма сорбції парів хлористого метилену для наноккомпозиту з 10 % наповнювача розташована дещо нижче в порівнянні з ізотермою для наноккомпозиту, що містить 15 % наповнювача. Це може свідчити про агрегацію частинок нанокремнезему, модифікованого амінокислотою гліцин, у наноккомпозиті з його вмістом 15 %, та відносно зменшення ефективної поверхні наповнювача, на якій формуються граничні шари полімерів матриці. З рис. 7 (крива 5) видно, що сам наповнювач також сорбує значну кількість парів хлористого метилену.

З рис. 8 видно, що ситуація з наноккомпозитами, де матрицею є напів-ВПС з 37% ПГЕМА, істотно відрізняється від наноккомпозитів з матрицею напів-ВПС з 17% ПГЕМА. Для наноккомпозитів, де матрицею є напів-ВПС із вмістом 37 % ПГЕМА, сорбційна ємність вища, ніж для вихідної матриці. Це може бути пов'язано зі зміною умов фазового розподілу компонентів та особливостями їх взаємодії з наповнювачем при зростанні кількості ПГЕМА в напів-ВПС з 17 до 37 %. Було показано [35], що напів-ВПС середніх складів мають значну долю міжфазних прошарків, що характеризуються надлишковим вільним об'ємом. Отже, в наноккомпозитах на основі матриці ПУ/ПГЕМА 63/37 формуються як поверхневі шари полімерів на поверхні нанонаповнювача, так і міжфазні прошарки, що складаються з поліуретану та ПГЕМА, і мають надлишковий вільний об'єм. Сорбційна здатність наноккомпозитів

є результатом конкуренції цих двох процесів: формування щільних поверхневих шарів на поверхні наповнювача та формування міжфазних прошарків з надлишковим вільним об'ємом.

На основі експериментальних даних з сорбції парів хлористого метилену зразками наноккомпозитів була проведена оцінка ряду термодинамічних характеристик досліджуваних систем, а саме, обчислена вільна енергія взаємодії полімерної матриці з твердими поверхнями. В [36] для оцінки термодинамічних параметрів взаємодії полімеру з наповнювачем використано підхід, що раніше застосовували до систем полімер-полімер [37], який базується на фундаментальному положенні термодинаміки про незалежність ентальпії та вільної енергії системи від шляху процесу. В роботі [36] цей підхід було застосовано для систем полімер-наповнювач. У рамках цього підходу можна розрахувати параметри взаємодії полімеру з наповнювачем, коли відомі параметри взаємодії кожного з них та їх суміші з низькомолекулярною рідиною. На основі ізотерм сорбції нами розраховано зміну парціальної вільної енергії хлористого метилену ($\Delta\mu_1$) за рівнянням [37]:

$$\Delta\mu_1 = 1/M (RT \ln P/P_0), \quad (1)$$

де: M – молекулярна маса розчинника; P/P_0 – відносний тиск парів розчинника над системою полімер-розчинник.

Зміну парціальної вільної енергії індивідуальних полімерних компонентів ПУ, ПГЕМА, напів-ВПС і наповнених систем при сорбції $\Delta\mu_2$ визначали відповідно до рівняння Гіббса-Дюгема [37]:

$$W_1(d\Delta\mu_1/dW_1) + W_2(d\Delta\mu_2/dW_1) = 0, \quad (2)$$

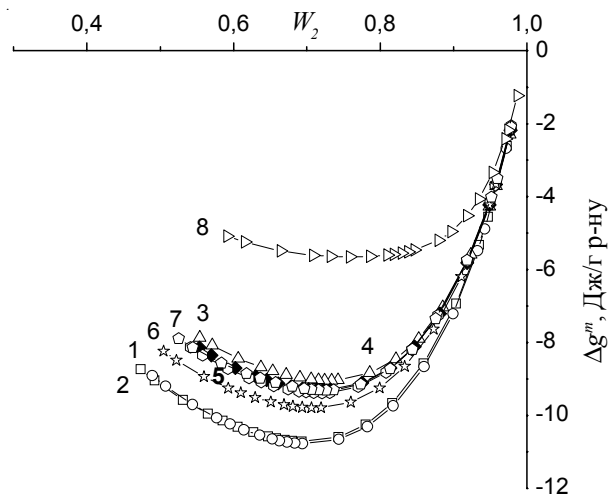


Рис. 9. Вільна енергія змішування (ΔG^m) полімерів і наповнювача з хлористим метиленом для зразків: напів-ВПС 17 % ПГЕМА (1); напів-ВПС 17 % ПГЕМА із вмістом 3, 10 і 15 % наповнювача, модифікованого гліцином (2–4 відповідно); напів-ВПС 37 % ПГЕМА (5); напів-ВПС 37 % ПГЕМА із вмістом 3 і 15 % наповнювача, модифікованого гліцином (6, 7 відповідно); наповнювач, модифікований гліцином (8)

де: W_1 і W_2 – вагові частки розчинника і полімеру.

Середню вільну енергію змішування напів-ВПС і нанокompatитів з розчинником Δg^m для розчинів різних концентрацій отримували за рівнянням [37]:

$$\Delta g^m = W_1 \Delta \mu_1 + W_2 \Delta \mu_2. \quad (3)$$

На рис. 9 наведені розраховані значення Δg^m для напів-ВПС, для нанокompatитів і для наповнювача денсилу з поверхнею, що модифікована амінокислотою гліцин. Видно, що всі досліджені системи напів-ВПС – хлористий метилен, нанокompatити – хлористий метилен, нанопоповнювач – хлористий метилен термодинамічно стійкі ($d^2 \Delta g^m / dW_2^2 > 0$). При цьому спорідненість хлористого метилену з напів-ВПС з 17 % ПГЕМА (рис. 9, крива 1) найвища. При введенні в полімерну матрицю наповнювача спорідненість хлористого метилену з нанокompatитами зменшується (рис. 9, криві 2–4). Спорідненість хлористого метилену з напів-ВПС із 37 % ПГЕМА (рис. 9, крива 5) менша в порівнянні з напів-ВПС із 17 % ПГЕМА (рис. 9, крива 1). Спорідненість хлористого метилену з нанокompatитами на основі полімерної матриці, якою є напів-ВПС з 37 % ПГЕМА, зменшується зі збільшенням вмісту наповнювача (рис. 9, криві 6, 7). Але має місце немонотонна залежність спорідненості хлористого метилену від кількості наповнювача.

На основі концентраційних залежностей середньої вільної енергії змішування розчинника з напів-ВПС, з нанокompatитами та з наповнювачем отримували значення ΔG_1 і ΔG_{111} – вільних енергій взаємодії полімеру та наповненого композиту з великою кількістю розчинника, як описано в [37]. Для розрахунку $\Delta G_{п-н}^*$ (вільної енергії взаємодії полімеру з наповнювачем) використовували рівняння [38]:

$$\Delta G_{п-н}^* = \Delta G_1 + n \Delta G_{111} - \Delta G_{111}, \quad (4)$$

де ΔG_{11} – вільна енергія взаємодії наповнювача з великою кількістю розчинника. Оскільки нанопоповнювач з поверхнею, модифікованою амінокислотою гліцин, сорбував значну кількість розчинника (рис. 8, крива 5), то членом ΔG_{11} в рівнянні (4) знехтувати було неможливо. Отже, значення ΔG_{11} також було розраховане з експериментальної ізотерми сорбції хлористого метилену

наповнювачем (рис. 9, крива 8).

У [39] розвинута концепція, що наповнювач, що сорбує пари розчинника, сам перебуває у збуреному стані і для нього також можна розрахувати значення $\Delta \mu_{2(нан)}$. Розрахунок $\Delta \mu_{2(нан)}$ проводили за рівнянням Гіббса-Дюгема аналогічно, як це було зроблено вище для полімерів. Потім за рівнянням:

$$\Delta g^m = W_1 \Delta \mu_1 + W_2 \Delta \mu_{2(нан)} \quad (5)$$

розраховували вільну енергію взаємодії хлористого метилену з наповнювачем, модифікованим амінокислотою гліцин. Залежність $\Delta g^m = f(W_2)$ для наповнювача (рис. 9, крива 8), як і для тривимірних полімерів, має вигляд кривих з мінімумом та обривається за граничної кількості розчинника. Розрахована величина ΔG_{11} для денсилу, модифікованого амінокислотою гліцин, дорівнює 8,6 Дж/г.

З використанням отриманого значення ΔG_{11} , за рівнянням (4) було розраховано значення вільної енергії взаємодії напів-ВПС з 17 % ПГЕМА з наповнювачем і напів-ВПС з 37 % ПГЕМА з наповнювачем ($\Delta G_{п-н}^*$). Результати розрахунків наведені в табл. 2.

Видно, що вільна енергія взаємодії денсилу, модифікованого амінокислотою гліцин, з полімерною матрицею ($\Delta G_{п-н}^*$), якою є напів-ВПС з 17 % ПГЕМА, має від'ємне значення для всіх досліджених концентрацій наповнювача (табл. 2). Це свідчить про термодинамічну стійкість і стабільність наповнених зразків напів-ВПС, про високу адгезію полімерних компонентів матриці до наповнювача, модифікованого амінокислотою гліцин. Зі зростанням кількості наповнювача $\Delta G_{п-н}^*$ немонотонно збільшується за абсолютною величиною: максимальне значення спостерігали для нанокompatиту з вмістом наповнювача 10 %. Це може свідчити про утворення агрегатів наночасток наповнювача, модифікованого амінокислотою гліцин, за його вмісту 15 % у нанокompatиті, і як результат – зменшення долі поверхневих шарів полімерів у цьому нанокompatиті, а отже і відносному зменшенні $\Delta G_{п-н}^*$.

При збільшенні долі ПГЕМА в полімерній матриці з 17 до 37 % значення $\Delta G_{п-н}^*$ стає додатнім (табл. 2) для вмісту наповнювача 3 та 15 %. Це є результатом

Таблиця 2. Вільна енергія взаємодії напів-ВПС з нанопоповнювачем денсилом, модифікованим амінокислотою гліцин відносно концентрації останнього

Склад зразка	Вільна енергія взаємодії полімер–наповнювач ($\Delta G_{п-н}^*$)
Напів-ВПС з 17 % ПГЕМА + 3 % денсилу, модифікованого амінокислотою гліцин	-0,529
Напів-ВПС з 17 % ПГЕМА + 10 % денсилу, модифікованого амінокислотою гліцин	-3,825
Напів-ВПС з 17 % ПГЕМА + 15 % денсилу, модифікованого амінокислотою гліцин	-2,799
Напів-ВПС з 37 % ПГЕМА + 3 % денсилу, модифікованого амінокислотою гліцин	+1,394
Напів-ВПС з 37 % ПГЕМА + 15 % денсилу, модифікованого амінокислотою гліцин	+ 0,922

конкуренції двох процесів: формування щільних поверхневих шарів на поверхні наповнювача та формування міжфазних прошарків з надлишковим вільним об'ємом у наноккомпозитах з полімерною матрицею напів-ВПС із 37 % ПГЕМА. При формуванні щільних поверхневих шарів енергія вивільняється, а при формуванні міжфазних прошарків з надлишковим вільним об'ємом вона поглинається [40, 41]. Зі збільшенням вмісту наповнювача денситу, модифікованого амінокислотою гліцин, доля перших зростає, і як результат, значення $\Delta G_{\text{п-н}}^*$ зменшується за абсолютною величиною, хоча залишається додатнім.

Висновки.

Дослідження, проведені методом малокутового рентгенівського розсіювання, свідчать, що модифікація поверхні денситу амінокислотою гліцин приводить до збільшення середнього розміру частинок за рахунок формування поверхневого шару модифікатора, що приводить до формування більш шорсткої поверхні наповнювача. Введення модифікованого нано наповнювача в полімерну матрицю істотно впливає на структуру матриці: повністю зникають прояви структурних особливостей вихідних напів-ВПС у наноккомпозитах за всіх досліджених концентрацій наповнювачів. Якщо при введенні денситу (немодифікованого наповнювача) за незначних його кількостей змінювалась інтенсивність поліуретанового дифракційного максимуму, що знаходиться при $q^* = 0,8 \text{ nm}^{-1}$, а при подальшому зростанні вмісту наповнювача спостерігали зникнення цього

ефекту, то при введенні денситу, модифікованого гліцином, повне зникнення поліуретанового дифракційного максимуму спостерігали навіть за мінімальних концентрацій наповнювача. При введенні модифікованого наповнювача в полімерну матрицю масово-фрактальний характер просторового розподілу часток зберігається. Однак шорсткість поверхні частинок зростає через формування поверхневого шару на межі розділу з наповнювачем, що складається з фрагментів полімерної матриці.

Вільна енергія взаємодії денситу, модифікованого амінокислотою гліцин, з полімерною матрицею напів-ВПС з 17 % ПГЕМА має від'ємне значення за всіх досліджених концентрацій наповнювача, що свідчить про термодинамічну стійкість і стабільність наповнених зразків напів-ВПС, про високу адгезію полімерних компонентів матриці до наповнювача, модифікованого амінокислотою гліцин. При збільшенні долі ПГЕМА в полімерній матриці з 17 до 37 % значення вільної енергії взаємодії полімер-наповнювач стає додатнім. Це є результатом конкуренції двох процесів: формування щільних поверхневих шарів на поверхні наповнювача та формування міжфазних прошарків з надлишковим вільним об'ємом у наноккомпозитах з полімерною матрицею напів-ВПС з 37 % ПГЕМА, адже при формуванні щільних поверхневих шарів енергія вивільняється, а при формуванні міжфазних прошарків з надлишковим вільним об'ємом вона поглинається.

Література

1. Paul D.R. and Robenson L.M., *Polymer*, 2008, **49**, №15: 3187-3204.
2. Jancar J., Douglas J.F., Starr F.W., Kumar S.K., Cassagnau P., Lesser A.J., Sternstein S.S. and Buehler M.J., *Polymer*, 2010, **51**, №15: 3321-3343.
3. Ray S.S. and Okamoto M., *Polym. Sci.*, 2003, **28**, №11: 1539-1641.
4. Alexandre M. and Dubois P., *Mater Sci. Eng.*, 2000, **28**, №1: 1-16.
5. Moniruzzaman M. and Winey K.I., *Macromolecules*, 2006, **39**, №16: 5194-5205.
6. Shaffer M.S.P., Sandler J.K.W. and Advani S., In *processing and properties of nanocomposites*, Singapore: World Sci. Publ., 2006: 460.
7. Bokobza L. and Chauvin J.P., *Polymer*, 2005, **46**, №12: 4144-4151.
8. Ke Y.G. and Stroeve P., *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*, Amsterdam, Holland: Elsevier, 2005: 394.
9. Mark J.E., Lee C.Y.C. and Bianconi P.A., *Hybrid organic-inorganic composites*, Washington: American Chemical Society Symposium, 1995: 585.
10. Noell J.L.W., Wilkes D.L., Mohanty D.K. and McGrath J.E., *J. of Appl. Polymer Sci.*, 1990, **40**, №7-8: 1177-1194.
11. Huang Z.H., Qu K.Y. and Wei Y., *J. of Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.*, 1997, **35**, №12: 2403-2409.
12. Lipatov Y.S., *Polymer reinforcement*, Toronto: Chem. Tech. Publishing, 1995: 385.
13. Lipatov Y.S. and Karabanova L.V., *Gradient interpenetrating polymer networks. Advances in Interpenetrating Polymer Networks*, Lancaster: Tech. Publ. Co., 1994: 191-212.
14. Karabanova L.V., Sergeeva L.M. and Boiteux G., *Composite Interfaces*, 2001, **8**, №3-4: 207-219.
15. Lipatov Y.S., Karabanova L.V. and Sergeeva L.M., *Polymer International*, 1994, **34**, №1: 7-13.
16. Zhang H., Wang B., Li H., Jiang Y. and Wang J., *Polymer International*, 2003, **52**, №9: 1493-1497.
17. Jeong H.M. and Lee S.H., *J. of Macromolecular Sci., Part B: Physics*, 2003, **42**, №6: 1153-1167.
18. Karabanova L.V., Lloyd A.W., Mikhalovsky S.V., Helias M., Philips G.P., Rose S., Mikhalovska L., Boiteux G., Sergeeva L.M. and Lutsyk E.D., *J. of Materials Sci.: Materials in Medicine*, 2006, **17**, №12: 1283-1296.
19. Karabanova L., Mikhalovsky S., Lloyd A., Boiteux G., Sergeeva L., Novikova T., Lutsyk E. and Meikle S., *J. of Material Chem.*, 2005, **15**, №4: 499-507.

20. Karabanova L.V., Mikhalovsky S.V. and Lloyd A.W., *J. of Material Chem.*, 2012, **22**, №16: 7919-7928.
21. Karabanova L.V., Gomza Yu.P., Nesin S.D., Bondaruk O.N., Geraschenko I.I., Voronin E.F., Nosach L.V., Zarko V.I. and Pakhlov E.M., *Nanorazmernie sistemy I nanomaterialy: issledovaniya v Ukraine*, Kiev: (Akademperiodika, 2014: 724-730.
22. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Nosach L.V., Pakhlov E.M., Guzenko N.V., Leboda R. and Skubiszewska-Zikba, J. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2006, **24**, №2: 143-157.
23. Karabanova L.V., Mikhalovsky S.V., Sergeeva L.M., Meikle S.T., Helias M. and Lloyd A.W., *Polym. Eng. and Sci.*, 2004, **44**, №5: 940-947.
24. Lipatov Yu.S., Shilov V.V., Gomza Yu.P. and Cruglyak N.E., *Rentgenographycheskie Metody Izucheniya Polimernykh Sistem (Radiographic methods for studing polymer system)*, Kiev: Naukova Dumka, 1982.
25. Vonk C.G., *FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data*, Geleen, DSM, 1974.
26. Shilov V.V., Karabanova L.V., David L., Seytre G., Gomza Yu.P., Nesin S.D., Sergeeva L.M., Lutsyk E.D. and Svjatina A.V., *Polimernyi Zhurnal (Polymer J.)*, 2005, **27**, №4: 255-267.
27. Karabanova L.V., Gomza Yu.P., Bondaruk O.M., Nesin S.D., Voronin E.P. and Nosach L.V., *Ukrainskyi Khimicheskii Zhurnal (Ukr. Chem. J.)*, 2015, **81**, №9: 52-59.
28. Ivashev M.N., Sergienko A.V., Savenko I.A. and Arl'it A.V., *Sovremennye Naukoemkie Tekhnologii (Modern High Technologies)*, 2014, **4**: 126-127.
29. Grigorova O.V., Romasenko L.V. and Faizulloev A.Z., *Praktycheskaia Medytsyna (Practical Medicine)*, 2012, **2**, №57: 178-182.
30. Dovgun S.S. and Demidova M.A., *Sovremennye Problemy Nauky i Obrazovaniia (Modern Problems of Science and Education)*, 2012, №3.
31. Voronkov A.V., Stepanova E.F., Jidkova Yu.Yu. and Gamzeleva O.Yu., *Fundamentalnye Issledovaniia (Fundamental Research)*, 2014, **3**, №2: 301-308.
32. Yuldashev N.M., Akborhodzhaeva H.N., Ziyamutdinova Z.K., Sultanhodjaev U.L. and Suleimanova G.G., *Sovremennye Problemy Nauky i Obrazovaniia (Modern Problems of Science and Education)*, 2013, №5: 342.
33. Zevak E.G., Ogienko A.G., Boldyreva E.V., Muz'S.A., Ogienko A.A., Covalenko Yu.A., Colesov B.A., Drebuschak V.A., Trofimov N.A., Manakov A.Yu. and Boldyrev V.V., *Nanotechnologii i Okhrana Zdorovia (Nanotechnology and Health)*, 2013, **5**, №3: 30-4330.
34. Beaucage G., *J. Appl. Cryst.*, 1995, **28**, №6: 717-728.
35. Karabanova L.V., Lutsyk E.D., Skiba S.I. and Sergeeva L.M., *Zbornyk Kompozytsyonnye Polymernye Materyaly (Collection Composite polymeric materials)*, 1989, **40**: 49-53.
36. Bessonov Yu.S., Tager A.A., Yushkova S.M., Comarov N.N., Guzev V.V. and Raphikov M.N., *Vysokomolekuliarnye Soedyneniia Serii A (Macromolecular compounds Part A)*, 1978, **20**, №1: 99-105.
37. Tager A.A., *Vysokomolekuliarnye Soedyneniia Serii A (Macromolecular compounds. Part A)*, 1972, **24**, №12: 2690-2698.
38. Kwei T., *J. Polym. Sci. Part A*, 1965, **3**, №9: 3229-3237.
39. Behring B.P., Myers A.L. and Sierpinski V.V., *Doklady AN SSSR (Reports of Academy of Sciences of the USSR)*, 1970, **193**: 119-128.
40. Tager A.A., *Vysokomolek. Soed.*, 1977, **19**, №8: 1654-1667.
41. Karabanova L.V., Gorbach L.A. and Skiba S.I., *Zbornyk Kompozytsyonnye Polymernye Materyaly (Ukraine) (Composite polymeric materials)*, 1991, **49**: 35-39.

Надійшла до редакції 31 травня 2016 р.

Биосовместимые наноккомпозиты на основе полиуретан-поли(2-гидроксиэтилметакрилат)ной матрицы и наполнителя, модифицированного биологически активной аминокислотой глицин: структура и термодинамика взаимодействий

Л.В. Карбанова¹, Ю.П. Гомза¹, С.Д. Несин¹, О.Н. Бондарук¹, Е.Ф. Воронин², Л.В. Носач²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины
17, ул. Генерала Наумова, Киев, 03164, Украина

Синтезированы биосовместимые наноккомпозиты на основе полиуретана, поли(2-гидроксиэтилметакрилат)а (ПГЭМА) и нанокремнезема, модифицированного биологически активной аминокислотой глицин. Исследовано структуру созданных наноккомпозитов методом малоуглового рентгеновского рассеивания. Выявлено зависимость интенсивности рассеивания и среднего размера частичек наполнителя от содержания составляющих полимерной матрицы и концентрации нанонаполнителя. Исследовано термодинамические параметры взаимодействий полимерных компонентов матрицы и нанонаполнителя при формировании наноккомпозитов. Показано, что свободная энергия смешения полиуретана, ПГЭМА и полу-ВПС с наполнителем имеет отрицательное значение для систем с невысоким содержанием ПГЭМА, а следовательно, при формировании наноккомпозитов энергия высвобождается и формируются плотные, прочные слои полимера на поверхности нанонаполнителя. При увеличении содержания ПГЭМА свободная энергия смешения приобретает положительные значения, что есть результатом конкуренции двух процессов: формирования плотных поверхностных шаров на поверхности наполнителя и формирования межфазных слоев с избыточным свободным объемом.

Ключевые слова: наноккомпозиты, полиуретан, поли(2-гидроксиэтилметакрилат), биологически активные вещества, глицин, структура, термодинамика взаимодействий.

Biocompatible nanocomposites based on polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) matrix and filler modified by biologically active amino acid glycine: structure and thermodynamics of interactions

L.V. Karabanova¹, Yu.P. Gomza¹, S.D. Nesin¹, O.M. Bondaruk¹, E.F. Voronin², L.V. Nosach²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02660, Ukraine; BondarukOksanaM@i.ua

²Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine
17, General Naumov str., Kyiv, 03680, Ukraine

The biocompatible nanocomposites based on polyurethane, poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and nanosilica modified by biologically active amino acid glycine are synthesized. The structure of the created nanocomposites was investigated by small-angle X-ray scattering. The dependence of the characteristics from the content of polymer matrix's components and nanofiller concentration was detected. The thermodynamic parameters of interaction between polymer matrix and nanofiller during formation of the nanocomposites were investigated. It was shown that the free energy of mixing of polyurethane, PHEMA and semi-IPNs with filler is negative for systems with low content of PHEMA, and thus the energy is released during process of the nanocomposites formation, and hence, durable polymer layers on the surface of nanofiller are formed. With increasing the PHEMA content the free energy of mixing moves to the positive value, which is the result of competition of two processes: the formation of dense surface layers on the surface of the filler, and the formation of interfacial layers with excess free volume.

Keywords: nanocomposites, polyurethane, poly(2-hydroxyethyl methacrylate), biologically active substances, glycine, structure, thermodynamics interactions.