

Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, С. А. Лукашевич, О. Д. Широков,
Є. Г. Левенець

Наноконпозиційні епоксиполіуретанові матеріали, що наповнені фулеритом

(Представлено академіком НАН України Є. В. Лебедевим)

*Розроблено нові наноконпозиційні матеріали на основі епоксиполіуретану (ЕПУ), який містить у своєму складі нанорозмірний фулерит. Встановлено вплив малих домішок фулериту на фізико-механічні властивості отриманих наноконпозицій. Досліджено вплив нанонаповнювача на його концентрації на структуру та властивості композита, здатність до біодеградації в умовах *in vitro*. Розроблені наноконпозиції проявляють здатність до біодеградації, наявність у складі ЕПУ нанонаповнювачів сприяє проходженню цього процесу.*

Ключові слова: епоксиполіуретан, наповнювач, фулерит, наноконпозиції.

Одним з найбільш простих і високоефективних методів створення полімерних наноконпозицій є структурна модифікація полімерних носіїв шляхом введення до їх складу нанонаповнювачів, які можуть значно покращувати або змінювати властивості самого композита.

Перспективний напрям досліджень хімії високомолекулярних сполук — це розроблення наноконпозиційних матеріалів, наповнених фулереном та фулеритом. Фулерит являє собою суміш фулеренів C₆₀ та C₇₀ і, завдяки своїм фізичним та хімічним властивостям [1, 2], є одним з найперспективніших нанонаповнювачів. Велика увага приділяється використанню фулероїдних нанонаповнювачів у фармакології та медицині при створенні нових лікарських препаратів [3–5].

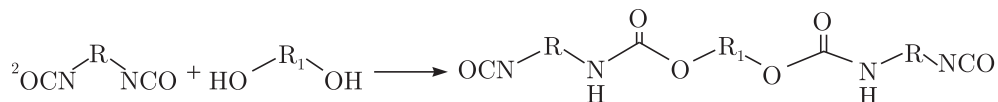
Враховуючи наведене вище, доцільним є створення наноконпозиційних матеріалів на основі біосумісного епоксиполіуретану та фулериту, які передбачаються для подальшого застосування в медицині, й дослідження впливу нанонаповнювача на фізико-механічні, теплофізичні властивості композиційного матеріалу, його структуру, здатність до біодеградації в умовах *in vitro*.

У процесі дослідження нами використовувався фулерит суміші C₆₀/C₇₀ фірми “Acros Organics” (Бельгія): C₆₀ — 68,7%; C₇₀ — 27,1%.

Епоксиполіуретанові (ЕПУ) наноконпозиційні матеріали отримували взаємодією ізоціанатного форполімеру (ІФП) на основі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ 2000) і 2,4-; 2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) при мольному співвідношенні компонентів 1,0 : 2,0 ($\tau = 1$ год, $t = 60$ °C) із епоксидіановою смолою ЕД-20 у масовому співвідношенні ЕД-20 : ІФП 1 : 1 ($\tau = 1$ год, $t = 75$ °C). В отриману реакційну масу (НСО приблизно 7,6–7,8%) вводили розраховану кількість подовжувача поліуретанового ланцюга 1,4-бутандіол (БД). Реакцію проводили при температурі (75 ± 5) °C до повного вичерпання ізоціанатних груп, які контролювали титриметрично. Фулерит вводили в композицію від 0,01 до 0,2% за масою.

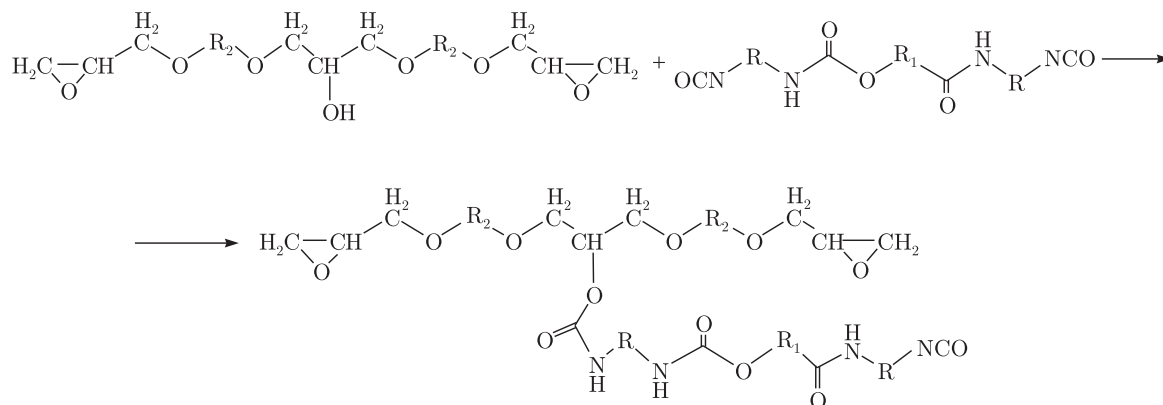
© Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, С. А. Лукашевич, О. Д. Широков, Є. Г. Левенець, 2015

Синтез епоксиполіуретанової основи. ЕПУ основу отримували шляхом синтезу поліуретану (ПУ) на основі ІФП й БД у середовищі епоксидного олігомеру (ЕД-20, продукт конденсації епіхлорогідрину з дифенілолпропаном). Синтез ЕПУ основи здійснювали в три стадії. На першій стадії здійснювали синтез ІФП (схема 1):



де R_1 — залишок молекули ТДІ; R_2 — залишок молекули ПОПГ.

На другій стадії синтезували ЕПУ форполімеру. Епоксидна смола слугувала середовищем, в якому досліджували ПУ і носій вторинних гідроксильних груп, за рахунок яких можлива взаємодія з ізоціанатними групами ІФП та утворення епоксиполіуретанового форполімеру. Мольне співвідношення ЕД-20: ІФП 5 : 1 (схема 2):

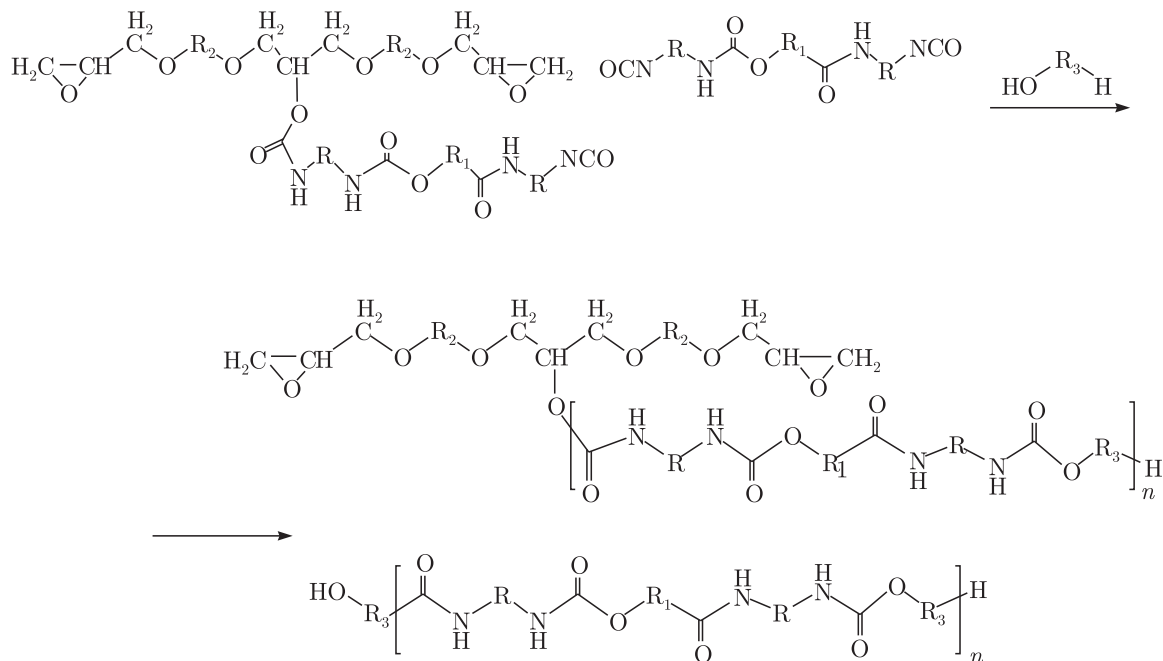


де R — залишок молекули ТДІ; R_1 — залишок молекули ПОПГ; R_2 — залишок молекули бісфенолу А.

Відомо, що в епоксидно-ізоціанатних системах без каталізатора при 60–70 °С проходить реакція уретаноутворення за рахунок взаємодії гідроксильних груп епоксидних олігомерів з ізоціанатними групами ізоціанатів. При цьому епоксидні групи участі в реакції не беруть [8–11].

Перебіг реакції контролювали за конверсією ізоціанатних груп методом ІЧ спектроскопії. Аналіз ІЧ спектрів реакційної суміші ЕД-20 із МДІ до і після нагрівання протягом 1 год при 70 °С показав, що відбуваються зміни, які вказують на утворення епоксиполіуретанового олігомеру: зростає інтенсивність смуги валентних коливань уретанового фрагмента $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1730 \text{ см}^{-1}$, при цьому спостерігається зниження інтенсивності смуги валентних коливань ОН-груп з максимумом 3400 см^{-1} та смуги валентних коливань NCO-груп (2268 см^{-1}). Конверсія ізоціанатних груп становила 20%.

На третій стадії здійснювали синтез ПУ й ЕПУ кополімеру. При введенні в реакційну суміш ЕД-20, ІФП й ЕПУ форполімеру (подовжувача полімерних ланцюгів БД (ОН : NCO 7 : 8) відбувається взаємодія кінцевих ізоціанатних груп ІФП й ізоціанатної групи бічного ланцюга епоксиполіуретанового форполімеру зі спиртовими групами БД. Утворюються ПУ й ЕПУ кополімер з подовженим бічним ПУ ланцюгом (схема 3):



де R — залишок молекули ТДІ, R₁ — залишок молекули ПОПГ, n = 7 ÷ 9.

Синтезована ЕПУ основа являє собою реакційноздатну суміш ЕПУ кополімеру, лінійного ПУ й ЕД-20. Фулерит вводили в ЕПУ основу при перемішуванні в кількості від 0,01 до 0,2% (за масою).

Оскільки в системі наявні епоксидні групи, при формуванні зразків ЕПУ основу піддавали отвердінню олігоаміноамідним отверджувачем епоксидних смол Л-20, що є продуктом конденсації димерів лінолевої кислоти з тетраетилентриаміном. Реакцію проводили при стехіометричному співвідношенні активних атомів водню отверджувача й епоксидних груп, яке розраховували з урахуванням коефіцієнта стехіометрії отверджувача. Твердіння відбувалось при температурі (80 ± 5) °С при додаванні отверджувача епоксидної складової Л-20 при стехіометричному співвідношенні активних атомів водню отверджувача й епоксидних груп, розрахованих аналогічно [6].

Вибір отверджувача зумовлений тим, що як і амініні отверджувачі олігоаміноаміди (Л-20) діють у широкому інтервалі температур. Крім того, отвердїлі полімери мають вищі показники водостійкості порівняно з епоксидно-амінініми системами, що пояснюється захисною дією аліфатичних фрагментів молекул отверджувача щодо полярних гідроксильних і амідних груп. Оскільки олігоаміноаміди — полімери відносно великої молекулярної маси, співвідношення Л-20 : ЕД-20 може змінюватися в досить широких межах, забезпечуючи отримання отвердїлих полімерів, властивості яких змінюються в межах від високої жорсткості до досить високої гнучкості. З цієї точки зору поліаміди можна вважати як отверджувачами, так і модифікаторами епоксидних смол [12].

У процесі отвердіння відбувається зростання молекулярної маси епоксидного олігомеру, і в результаті формується тривимірна густозшита структура. У багатоконпонентних системах, якою є синтезована ЕПУ основа, це спричинює зростання термодинамічної несутимності й, як наслідок, фазове роздїлення з утворенням двох фаз змінного складу й міжфазової області між ними. Двофазові епоксидні полімери мають вищі фізико-механічні показники, меншу крихкість [13].

Наявність у синтезованій полімерній основі ЕПУ кополімеру посилює міжфазові взаємодії [7]. ЕПУ кополімер виконує роль компатибілізатора при фазовому розділенні в процесі отвердіння: зменшує міжфазовий натяг, розмір фазорозділених структур і, отже, приводить до поліпшення фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів [8–11].

Таким чином, ЕПУ матеріали мають комплекс покращених властивостей: високу міцність, зумовлену епоксидною компонентою, й низьку крихкість, залежну від поліуретанової компоненти.

Зразки композицій витримували в сушильній шафі до постійної маси і отримували у вигляді пластинок завтовшки 1,3–1,5 мм. Було досліджено такі зразки композиційних матеріалів, які містили в своєму складі фулерит (ФТ), % за масою: ЕПУ; ЕПУ+0,01% ФТ (ЕПУ-0,01 ФТ); ЕПУ + 0,02% ФТ (ЕПУ-0,02 ФТ); ЕПУ + 0,04% ФТ (ЕПУ-0,04 ФТ); ЕПУ + 0,06% ФТ (ЕПУ-0,06 ФТ); ЕПУ + 0,08% ФТ (ЕПУ-0,08 ФТ); ЕПУ + 0,2% ФТ (ЕПУ-0,2 ФТ).

Фізико-механічні властивості композитів визначали за ГОСТ 14236 на модернізованій машині 2166 Р-5 зі швидкістю розширення захватів (50 ± 10) мм/с і швидкістю фіксації результатів 0,01 с.

Температуру склування композитів визначали методом ДСК у діапазоні температур від -90 до $+200$ °С (прилад “ТА Instrument Q2000”) при швидкості нагрівання 20 град/хв.

Здатність до біодеградації оцінювали за зміною фізико-механічних показників (міцність на розрив, відносне подовження), ефективної густини зшивання і теплофізичних характеристик зразків. Як модельне біологічне середовище було використано біологічне середовище 199 (БС 199).

Зразки композиційних матеріалів поміщали в стерильні бюкси, заливали по 25 мл БС 199 і термостатували при 37 °С терміном 3 та 6 міс.

Згідно з фізико-механічними випробуваннями, залежність міцності на розрив від масового вмісту фулериту має нелінійний характер з максимумом при 0,06% (табл. 1).

Нелінійні, з вираженими максимумами, зміни міцності композиційних матеріалів при незначному вмісті наповнювача пояснюють ефектом малих домішок, що проявляється у покращенні фізико-механічних властивостей композицій, наповнених малими концентраціями наповнювача.

Зі збільшенням періоду інкубації зразків з ФТ міцність на розрив знижувалась для всіх досліджуваних зразків. Для композиції з масовим вмістом 0,6% фулериту на 3 міс. інкубації спостерігалось зменшення міцності на розрив приблизно на 38 % і на 6 міс. — на 57%, у той час як для ненаповненого ЕПУ — 33 % й 53 % відповідно. Відносне подовження композицій зростало при їх перебуванні в біологічному середовищі в порівнянні з контролем приблизно

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості ЕПУ композиційних матеріалів, наповнених фулеритом до і після інкубації в БС 199

Зразок	Міцність на розрив, МПа / відносне подовження, %		
	до інкубації	3 міс. інкубації	6 міс. інкубації
ЕПУ	18,93/10,8	12,62/20,1	8,98/15,6
ЕПУ-0,01 ФТ	17,94/11,8	11,31/20,9	10,42/18,2
ЕПУ-0,02 ФТ	15,91/11,5	11,46/21,1	10,24/16,2
ЕПУ-0,04 ФТ	25/11,1	11,75/18,4	8,62/17,1
ЕПУ-0,06 ФТ	18,31/13,9	11,36/19,1	7,89/15,2
ЕПУ-0,08 ФТ	16,56/14,4	11,84/22,9	8,52/22,8
ЕПУ-0,2 ФТ	15,85/11,2	11,64/15,1	8,80/19,9

в 2 рази, що є позитивним моментом при їх подальшому використанні як імплантаційних матеріалів, оскільки дозволить зменшити ймовірність травмування оточуючих імплантат тканин.

Зміну структури ЕПУ композиційних матеріалів під дією модельного середовища оцінювали методом Флорі–Реннера за зміною ефективної густини зшивки зразків після інкубації протягом трьох і шести місяців у БС 199.

Згідно з проведеними дослідженнями, для всіх композицій при перебуванні в біологічному середовищі спостерігається зменшення середньої відстані між вузлами макромолекул $M_{сер}$ та підвищення значень ефективної густини зшивки, що може бути пов'язано зі зменшенням сегментальної рухливості макромолекул під впливом біологічного середовища (табл. 2).

Аналіз даних теплофізичних досліджень ЕПУ композицій з різним вмістом фулериту дозволив встановити (табл. 3), що після інкубації у БС 199 відбувається незначне зниження зміни теплоємності (ΔC_p) та підвищення температури склування, що узгоджується з даними ефективної густини зшивки та свідчить про зниження рухливості ланцюгів макромолекул, можливо, внаслідок адсорбції молекул низькомолекулярних речовин БС.

Таблиця 2. Ефективна густина зшивки ЕПУ композицій, наповнених фулеритом до і після перебування в БС 199

Зразок	$M_{сер}, \text{ г/моль}$			$\nu/V \times 10^3, \text{ моль/см}^3$		
	контроль	3 міс.	6 міс.	контроль	3 міс.	6 міс.
ЕПУ	393,96	345,09	354,17	2,6906	3,1006	3,0211
ЕПУ-0,01 ФТ	389,06	355,26	347,91	2,7502	3,0400	3,0755
ЕПУ-0,02 ФТ	391,16	345,72	340,91	2,7354	3,0950	3,1386
ЕПУ-0,04 ФТ	382,34	348,19	360,90	2,7985	3,0731	2,9648
ЕПУ-0,06 ФТ	418,85	369,42	364,76	2,5785	2,9235	2,9334
ЕПУ-0,08 ФТ	396,47	360,73	355,81	2,6736	2,9662	2,9792
ЕПУ-0,2 ФТ	454,70	363,99	357,03	2,4192	2,8847	2,9409

Таблиця 3. Теплофізичні характеристики ЕПУ композиційних матеріалів, наповнених фулеритом після інкубації в БС 199

Зразок	$t_{g1}, ^\circ\text{C}$	$t_{g2}, ^\circ\text{C}$	ΔC_{p1}		$t_i, ^\circ\text{C}$
			W/g	$J/(g \cdot ^\circ\text{C})$	
ЕПУ контроль	13,97	54,14	0,13	0,40	201,49
3 міс.	46,29	56,68	0,123	0,368	210,21
6 міс.	45,37	60,09	0,122	0,366	201,00
ЕПУ-0,01 ФТ (контр.)	31,3	58,17	0,097	0,292	208,46
3 міс.	50,00	59,99	0,100	0,301	202,27
6 міс.	43,46	57,09	0,1043	0,312	207,58
ЕПУ-0,04 ФТ	13,66	45,13	0,116	0,348	218,29
3 міс.	46,70	55,02	0,086	0,258	205,57
6 міс.	41,36	51,15	0,107	0,322	204,94
ЕПУ-0,08 ФТ	31,61	60,84	0,098	0,294	204,24
3 міс.	52,00	60,28	0,099	0,298	203,46
6 міс.	48,51	60,45	0,139	0,419	196,39
ЕПУ-0,2 ФТ	10,32	35,99	0,094	0,283	210,13
3 міс.	48,75	60,33	0,090	0,271	186,36
6 міс.	48,00	60,24	0,110	0,331	109,02

Адсорбційно зв'язана з поверхнею низькомолекулярна компонента виступає як модифікувальний шар і, отже, може викликати зміну рухливості макроланцюгів. Температура розкладу зменшується незначною мірою, що свідчить про руйнування хімічної структури під впливом БС 199.

Таким чином, розроблено нові наноконпозиції на основі епоксиполіуретану та нанонаповнювача фулериту (0,01–0,06% за масою). Встановлено вплив фулериту на міцнісні властивості отриманих композицій. При проведенні порівняльних фізико-механічних і фізико-хімічних випробувань розроблених композицій до і після інкубації в модельному біологічному середовищі встановлено, що розроблені наноконпозиції проявляють здатність до біодеградації, наявність у складі ЕПУ нанонаповнювачів сприяє проходженню цього процесу.

Цитована література

1. *Локтев В. М.* Легированный фуллерит — первый трехмерный органический сверхпроводник // Физика низких температур. – 1991. – **18**, № 3. – С. 217–238.
2. *Пиотровский Л. Б., Киселев О. И.* Фуллерены в биологии. – Санкт-Петербург: Росток, 2006. – 336 с.
3. *Bosi S., Da Ros T., Spalluto G., Prato M.* Fullerene derivatives: An attractive tool for biological applications // Eur. J. Med. Chem. – 2003. – **38**. – P. 913–923.
4. *Meng H., Xing G. M., Sun B. Y., Chai Z.* Potent angiogenesis inhibition by the particulate form of fullerene derivatives // ACS Nano. – 2010. – **4**. – P. 2773–2783.
5. *Vovk O. M., Andrievsky G. V., Kosevich M. V., Shelkovsky V. S., Vashchenko L. A.* On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1995. – **12**. – P. 1281–1282.
6. *Еселев А. Д., Бобылев В. А.* Эпоксидные смолы и отвердители для производства лакокрасочных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – № 4. – С. 2–8.
7. *Григорьева О. П., Слисенко О. В., Лебедев Е. В., Сергеева Л. М.* О фазовом разделении и методах компатибилизации компонентов в полимерных смесях // Полимер. журн. – 2009. – **31**, № 1. – С. 7–26.
8. *Файнерман А. Е., Лебедев Е. В., Куксин А. Н., Мужев В. В.* Молекулярно-массовые характеристики эпоксидно-полиуретановых олигомер-полимерных смесей // Укр. хім. журн. – 1990. – **56**, № 10. – С. 1110–1114.
9. *Мужев В. В., Нестеров А. Е., Лебедев Е. В., Слисенко О. В.* Реокинетика процесса формирования и физико-механические свойства эпоксиполиуретановых композиций в присутствии компатибилизатора // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 4. – С. 115–120.
10. *Мужев В. В., Лебедев Е. В., Нестеров А. Е., Куксин А. М.* Синтез і фазове розділення епоксиполіуретанових систем // Композ. полімер. матеріали. – 2003. – **25**, № 2. – С. 95–101.
11. *Сычева М. В., Гарипов Р. М., Дебердеев Р. Я.* Модификация эпоксидных материалов изоцианатами // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2009. – No 6. – С. 193–198.
12. *Чернин И. З., Сметов Ф. М., Мердев Ю. В.* Эпоксидные полимеры и композиции. – Москва: Химия, 1982. – 232 с.
13. *Бабкина Н. В., Алексеева Т. Т., Грищук С. И., Липатов Ю. С., Яровая Н. В.* Влияние кинетики образования полувзаимопроникающих полимерных сеток на вязкоупругие свойства в присутствии модифицированных аэросилов // Укр. хім. журн. – 2002. – **68**, № 8. – С. 107–110.

References

1. *Loktev V. M.* Low Temperature Phys., 1991, **18**, No 3: 217–238 (in Russian).
2. *Piotrovskiy L. B., Kiselev O. I.* Fullerenes in biology, Saint Petersburg: Rostok, 2006 (in Russian).
3. *Bosi S., Da Ros T., Spalluto G., Prato M.* Eur. J. Med. Chem., 2003, **38**: 913–923.
4. *Meng H., Xing G. M., Sun B. Y., Chai Z.* ACS Nano, 2010, **4**: 2773–2783.
5. *Vovk O. M., Andrievsky G. V., Kosevich M. V., Shelkovsky V. S., Vashchenko L. A.* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1995, **12**: 1281–1282.
6. *Eselev D. A., Bobylev V. A.* Adhesives. Sealants. Technology, 2005, No 4: 2–8 (in Russian).

7. Grigorieva O. P., Slisenko O. V., Lebedev E. V., Sergeeva L. M. Polym. J., 2009, **31**, No 1: 7–26 (in Russian).
8. Faynerman A. E., Lebedev E. V., Kuksin A. N., Muzhev V. V. Ukr. Chem. J., 1990, **56**, No 10: 1110–1114 (in Russian).
9. Muzhev V. V., Nesterov A. E., Lebedev E. V., Slisenko O. V. Quest. chem. and chem. technol., 2004, No 4: 115–120 (in Russian).
10. Muzhev V. V., Lebedev E. V., Nesterov A. E., Kuksin A. M. Compos. polym. mater., 2003, **25**, No 2: 95–101 (in Ukrainian).
11. Sychev M. V., Garipov R. M., Deberdeev R. Ya. Vestnik of the Kazan Technol. Univ., 2009, No 6: 193–198 (in Russian).
12. Chernin Z. I., Smekhov F. M., Merdev Yu. V. Epoxy polymers and compositions, Moscow: Chemistry, 1982 (in Russian).
13. Babkina N. V., Alekseeva T. T., Grischuk S. I., Lipatov Yu. S. Ukr. Chem. J., 2002, **68**, No 8: 107 – 110 (in Russian).

Інститут хімії високомолекулярних
сполук НАН України, Київ

Надійшло до редакції 22.06.2015

**Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, С. А. Лукашевич, А. Д. Широков,
Е. Г. Левенец**

Нанокпозиционные эпоксиполиуретановые материалы, наполненные фуллеритом

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Разработаны новые нанокпозиционные материалы на основе эпоксиполиуретана (ЭПУ), содержащего в своем составе наноразмерный фуллерит. Установлено влияние малых примесей фуллерита на физико-механические свойства полученных нанокпозиций. Исследовано влияние нанонаполнителя и его концентраций на структуру и свойства композита, способность к биодеструкции в условиях in vitro. Разработанные нанокпозиции проявляют способность к биодegradации, наличие состава ЭПУ нанонаполнителей способствует течению этого процесса.

Ключевые слова: эпоксиполиуретан, наполнитель, фуллерит, нанокпозиции.

**R. A. Rozhnova, N. A. Galatenko, S. A. Lukashevich, O. D. Shyrovkov,
Ye. G. Levenets**

Epoxy polyurethane nanocomposites filled with fullerite

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

New nanocomposite materials based on epoxy polyurethane (EPU) containing nanoscale fullerite in its composition are produced. The influence of small impurities of fullerite on physical and mechanical properties of the nanocomposites is established. The effect of a nanofiller and its concentration on the structure and properties of the composite and the ability to biodegradation in vitro is studied. The developed nanocomposites exhibit the biodegradability, and the presence of nanofillers in the EPU facilitates the course of the process.

Keywords: epoxy polyurethane, filler, fullerite, nanocomposite.