

Н. О. Горбунова, Н. А. Галатенко, Р. А. Рожнова, А. М. Куксін

Синтез та дослідження біоактивних наноструктурованих поліуретан-епоксидних композиційних матеріалів

(Представлено академіком НАН України Є. В. Лебедєвим)

На основі поліуретан-епоксидної композиції було отримано нові біологічно активні матеріали для пластики кісткових тканин. Досліджено структуру і фізико-механічні властивості цих композицій. Показано вплив наповнювачів на процеси структуроутворення.

Нанокompозитні матеріали як об'єкт наукових і практичних розробок мають великий науковий потенціал. На сьогодні великого значення набуває розширення спектра наноструктурованих і функціональних матеріалів з використанням біологічно активних сполук. Відділом полімерів медичного призначення НАН України розроблено біоактивні матеріали для пластики кісткових тканин на основі макродізоціанатів [1, 2], поліуретан-епоксидних (ЕПУ) композицій [3–6], до складу яких були введені неорганічні біологічно активні наповнювачі, що здатні стимулювати процеси остеосинтезу: трикальцієфосфат, гідроксіапатит, остеоапатит, а також лікарські речовини з протизапальною, антисептичною, імуномодуючою дією. Таким чином, було науково обгрунтовано можливість одночасної стимуляції біодеградації та процесів остеосинтезу.

Мета роботи авторів даного повідомлення — синтез і дослідження впливу неорганічних наповнювачів на фізико-механічні властивості та процеси структуроутворення.

Для цього було отримано гібридні нанокompозити на основі ЕПУ композиції, які є реакційною масою епоксидіанового олігомеру ЕД-20, поліуретану і епоксиоліуретанового кополімеру. Епоксиоліуретановий кополімер виконує роль компатибілізатора: зменшує міжфазну напругу, розмір фазорозділених структур і, отже, призводить до поліпшення фізико-механічних властивостей. Полімерну ЕПУ основу отримували синтезом поліуретану в середовищі епоксидного олігомеру марки ЕД-20 (ММ 420, епоксидне число 21,6), на основі ПОПГ (2000), ТДІ 80/20 і 1,4-бутандіола (Merck) (рис. 1).

Для отвердіння композиції використовували отверджувач епоксидної складової Л-20, що є продуктом взаємодії полімеризованих етерів лляної олії з поліетиленамінами. В процесі отвердіння утворюється суцільна взаємопов'язана двофазова структура [7].

Перспективними методами регулювання фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів є фізико-хімічна модифікація полімерів, яку проводили методом введення в полімерну матрицю тонкодисперсних неорганічних наповнювачів і лікарських речовин.

Відомо, що при наповненні полімерної матриці фізико-механічні властивості цих композицій залежать від хімічної природи наповнювача, концентрації, розміру частинок, питомої поверхні, а також від способу введення наповнювача у полімерну матрицю [8].

Як неорганічні наповнювачі для створення композицій використовували силікагель з питомою поверхнею $322 \text{ м}^2/\text{г}$, який отримували шляхом кислотного гідролізу і поліконденсації тетраетоксисилану (рис. 2), та аеросил марки А-175. Аеросил має тільки зовнішню поверх-

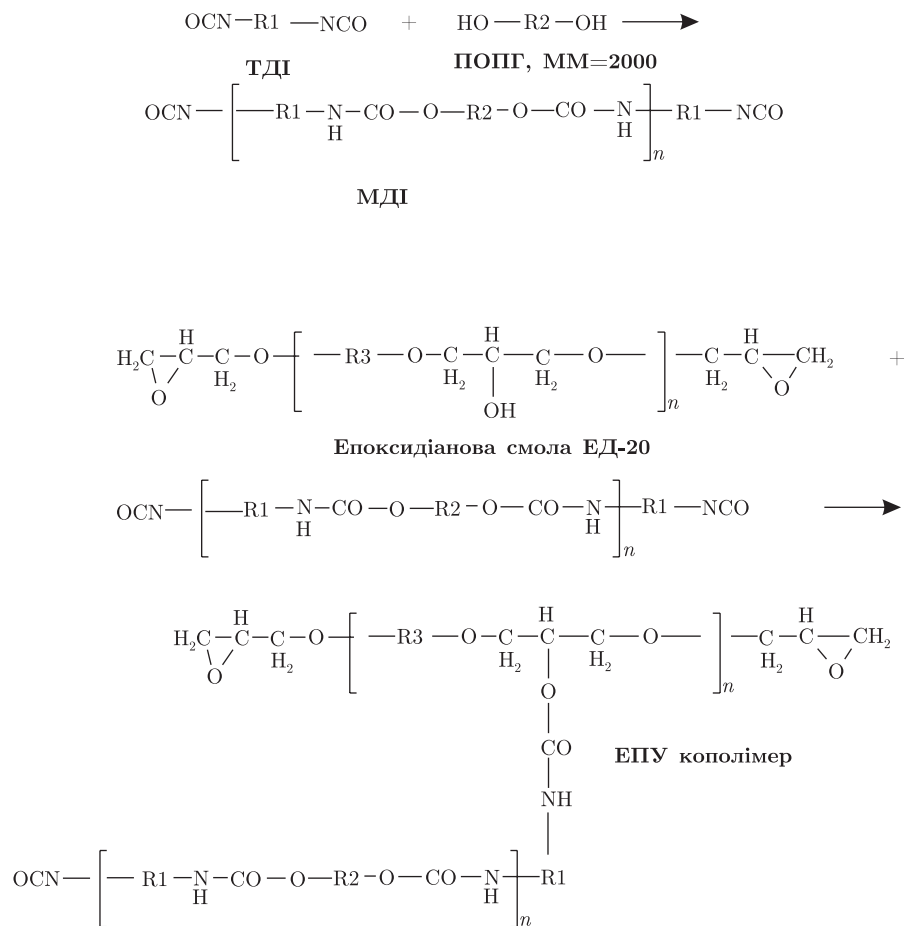


Рис. 1. Схема синтезу епоксиполіуретанового кополімеру

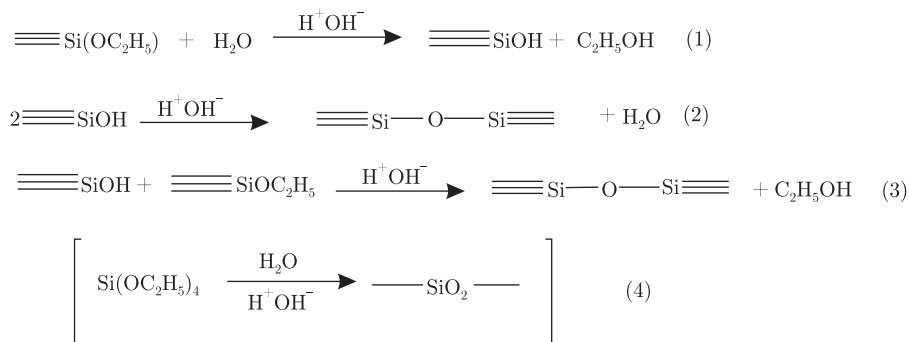


Рис. 2. Схема синтезу силікагелю: 1 – перша стадія, гідроліз тетраетоксисилану, 2, 3 – шляхи проходження другої стадії – конденсації, 4 – схема сумарного рівняння

ню, а тонкопористий осаджений силікагель – значну частку внутрішньої поверхні. Активні силанольні групи неорганічних наповнювачів в умовах імплантації можуть виступати центрами кристалізації апатитової фази і стимулювати процеси остеосинтезу [9].

Враховуючи медичне призначення композицій, до їх складу вводили лікарські речовини: канаміцин і стрептоміцин – антибіотики широкого спектра дії, які ефективні проти

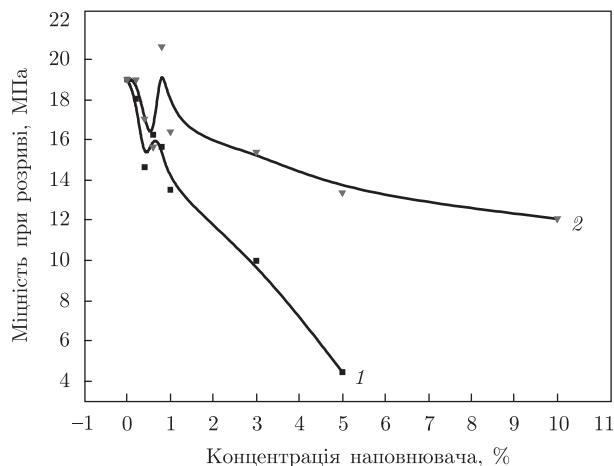


Рис. 3. Залежність міцності при розриві композиційних матеріалів на основі ЕПУ: 1 — ЕПУ + аеросил; 2 — ЕПУ + силікагель

більшості граммпозитивних і грамнегативних бактерій, в тому числі і проти мікобактерій туберкульозу [10].

В результаті проведених досліджень встановлено вплив наповнювачів на процеси структуроутворення, залежність фізико-механічних характеристик (міцність при розриві) полімерних матеріалів від концентрації і природи введеного наповнювача. Фізико-механічні показники визначали на модернізованій розривній машині 2166 Р5 при швидкості руху верхньої траверси 10 мм/хв за ГОСТ 11262–80. Встановлено, що міцність композитів залежно від концентрації неорганічних наповнювачів змінюється нелінійно, аеросил і силікагель у невеликих кількостях сприяють зростанню міцності композита: при масовій концентрації наповнювача 0,6–0,8% спостерігається максимум міцності при розриві (20 МПа). При подальшому збільшенні концентрації наповнювачів фізико-механічні показники знижуються, що може бути пов'язано з утворенням дефектів на межі поділу фаз в результаті неповного змочування поверхні часток з формуванням пор (рис. 3).

Структуру отриманих композитів вивчали методом ІЧ-спектроскопії (ІЧ-спектрометр з фур'є-перетворенням Tensor-37, фірми "Bruker").

Аналіз спектрів вихідної отверділої ЕПУ композиції та композицій, що містять стрептоміцин, канаміцин, силікагель і аеросил, показує, що при введенні наповнювачів відбуваються значні зміни по всій області ІЧ-спектра. Зміни у спектрах при введенні до складу композицій органічних (канаміцин і стрептоміцин) і неорганічних (силікагель і аеросил) наповнювачів майже аналогічні. На рис. 4 зображено ІЧ-спектри ЕПУ матриці і ЕПУ композиції з стрептоміцином. Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до публікацій [11, 12]. Порівнюючи спектри ЕПУ та ЕПУ з наповнювачем, спостерігаємо зниження інтенсивності смуги з частотою коливань NH — 3296 см^{-1} , але при цьому зростає її ширина. Змінюється профіль смуг ν -коливань C–H, у вихідній композиції наявні смуги $2958, 2923$ і 2854 см^{-1} , у присутності наповнювачів з'являється нова смуга 2879 см^{-1} , а дві смуги дещо зміщуються (в положення 2917 і 2851 см^{-1}). Відповідно змінилися і δ -коливання C–H в області $1350\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ і $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Також зменшилися смуги валентних коливань уретанового фрагмента C=O 1726 см^{-1} і C–O 1232 см^{-1} , також відбувся перерозподіл інтенсивності смуг валентних коливань NH-груп у положеннях 1535 і 1509 см^{-1} . Зростає інтенсивність смуги 1103 см^{-1} із зміщенням її в положення 1083 см^{-1} , з'являється нова смуга 1005 см^{-1} . Ця

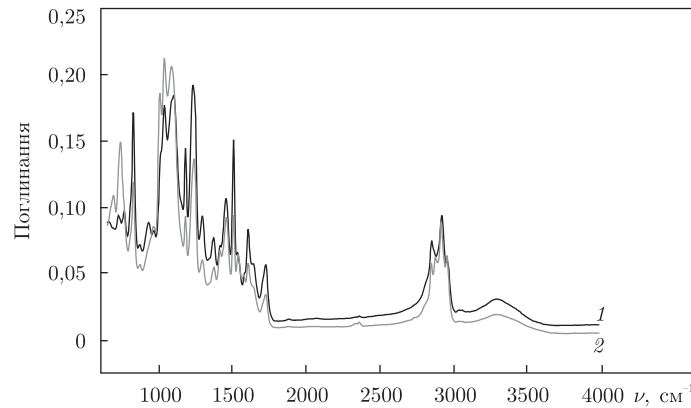


Рис. 4. ІЧ-спектри: 1 – ЕПУ; 2 – ЕПУ + стрептоміцин

область ($1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) відповідає за ν -коливання С–О (простоефірної, спиртової груп). Такі зміни інтенсивності смуг у спектрах наповнених композитів вказують на те, що активні групи наповнювачів впливають на процеси структуроутворення ЕПУ матриці, викликають появу в полімерній основі зародків структуроутворення, які розташовуються на межі поділу між частинкою і полімером. Поглиблення процесів структуроутворення відбувається переважно за рахунок формування міжмолекулярних водневих зв'язків.

Таким чином, в результаті проведеної роботи встановлено вплив неорганічних наповнювачів на міцнісні властивості композицій, визначені оптимальні концентрації наповнювачів. Методом ІЧ спектроскопії показано, що наявність на поверхні органічних і неорганічних наповнювачів активних груп, які можуть взаємодіяти з полімерною основою, впливає на процеси структуроутворення, сприяє формуванню специфічної структури з утворенням водневих зв'язків, що впливає на морфологію і властивості ЕПУ композицій.

Отримані біоактивні композиції можуть бути використані як імплантати для лікування кісткових патологій.

1. Галатенко Н. А., Збанацька Н. Л., Нечаєва Л. Ю., Гриценко В. П. Изучение свойств композиции для остеопластики с декаметоксином // Полимер. журн. – 2005. – **27**, № 3. – С. 202–206.
2. Нечаєва Л. Ю., Галатенко Н. А., Храмовский В. А. Разработка биодеструктурируемых полимерных композиций для эндопротезирования с пролонгированным выходом иммуномодулятора // Доп. НАН України. – 1994. – № 9. – С. 143–147.
3. Декл. пат. на корисну модель 13318 Україна, МПК С09К 3/32. Полімерний композиційний матеріал для пластики кісткових тканин / Н. А. Галатенко, А. М. Куксін, О. О. Остапенко, Р. А. Рожнова. – Оpubл. 15.03.2006; Бюл. № 3.
4. Пат. 79557 Україна, МПК⁸ С2, С 08J 3/20. Спосіб одержання полімерного композиційного матеріалу / А. М. Куксін, Н. А. Галатенко, Р. А. Рожнова, О. О. Остапенко. – Оpubл. 25.06.2007; Бюл. № 9.
5. Галатенко Н. А., Куксін А. М., Рожнова Р. А., Астапенко О. О. Біодеградуемий матеріал біоактивної дії на основі поліуретан-епоксидних композицій як носій лікарських речовин // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 2. – С. 169–173.
6. Галатенко Н. А., Куксін А. М., Рожнова Р. А., Астапенко О. О. Поліуретан-епоксидні композиції з підвищеними механічними властивостями для реконструктивних операцій у щелепно-лицьовій хірургії // Доп. НАН України. – 2007. – № 3. – С. 142–148.
7. Мужев В. В., Лебедев Є. В., Нестеров А. Є., Куксін А. М. Синтез і фазове розділення епоксиполіуретанових систем // Композиц. полімер. матеріали. – 2003. – **25**, № 2. – С. 95–101.
8. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – Москва: Химия, 1978. – 312 с.

9. *Cho S. B., Miyaji F., Kokubo T. et al.* Apatite formation on silica gel in simulated body fluid: effects of structural modification with solvent-exchange // *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.* – 1998. – **9**. – P. 279–284.
10. *Машиковский М. Д.* Лекарственные средства. Ч. 1; 12-е изд. – Москва: Медицина, 1998. – 736 с.
11. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры молекул. – Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1957. – 444 с.
12. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффолер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных : Пер. с англ. – Москва: Мир; БИНОМ. Лаб. знаний, 2006. – 438 с.

*Институт хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 18.05.2009

N. O. Gorbunova, N. A. Galatenko, R. A. Roznova, A. M. Kuksin

Bioactive nanostructured epoxy-polyurethane materials synthesis and investigation

New bioactive epoxy-polyurethane materials for plastics of bone have been obtained. The structure and physicomechanical properties of the compositions have been investigated.