

Т.В.Руденчик, Р.А.Рожнова, В.В.Давиденко, І.Б.Демченко

МЕХАНІЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУМАРАТВМІСНИХ ЕПОКСИПОЛІУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, НАПОВНЕНИХ ФЕРОЦЕНОМ

Досліджено теплофізичні та фізико-механічні властивості фумаратвмісних епоксиполіуретанів (ЕПУ). Виявлено залежність цих характеристик від складу композиційних матеріалів, наявності наповнювача та його концентрації. Встановлено, що температура склування та міцність на розрив залежать як від концентрації фероцену в композиції, так і від співвідношення вихідних компонентів при синтезі ЕПУ.

ВСТУП. Епоксиполіуретани є перспективними полімерними матеріалами для використання в медичній практиці як імплантантів довготривалого терміну дії [1, 2] завдяки біосумісності, високим фізико-механічним показникам, біостабільності. Однак розробка нових біологічно активних епоксиполіуретанових композиційних матеріалів медичного призначення з комплексом покращених властивостей на сьогодні залишається актуальною проблемою.

Одним із найбільш поширених способів покращення функціональних характеристик полімерних матеріалів є введення до складу полімерних матриць модифікаторів властивостей — наповнювачів різної природи [3, 4], що в свою чергу приводить до зміни властивостей матеріалу: підвищення термостабільності [5], зростання динамічного модулю пружності та міцності при стисканні [6], підвищення жорсткості [7] та зміни температури склування [8]. Таким чином, поєднання наповнювача з полімерною матрицею дозволяє отримувати матеріали з кращими властивостями, а варіюючи його кількість, можна отримати композити із заданими характеристиками.

Нами були розроблені [9, 10] фумаратвмісні ЕПУ-композиційні матеріали, наповнені фероценом різної концентрації, які отримували на основі ізоціанатного форполімеру, синтезованого шляхом взаємодії олігооксипропіленфумарату (ООПФ) з надлишком 2,4;2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) за різного мольного співвідношення компонентів. Як олігомерний компонент використовували епоксидіанову смолу ЕД-20, подовжувач ланцюга — 1,4-бутандіол. Твердження епоксидної складової здійснювалося низькомолекулярною олігоаміноамідною смолою Л-20.

Вибір фероцену як наповнювача при ство-

ренні біологічно активних ЕПУ обумовлений його широким застосуванням у різних галузях, у тому числі в медицині, де його сполуки використовують при отриманні препаратів для лікування залізодефіцитної анемії з одночасно вираженими протипухлинними та протимікробними властивостями [10, 11].

Отримані полімерні матеріали запропоновано використовувати в медицині як біологічно активні кісткові імплантанти тривалого терміну дії [10, 11]. Оскільки на сьогодні відсутні відомості щодо впливу фероцену як наповнювача ЕПУ на властивості кінцевого продукту, виникає необхідність у проведенні таких досліджень.

Мета роботи — дослідження впливу різних концентрацій фероцену в складі ЕПУ-композиційного матеріалу на фізико-механічні та теплофізичні властивості.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для отримання епоксиполіуретанових композиційних матеріалів був використаний олігооксипропіленфумарат ($M=2600$), синтезований, як описано в роботі [12], 2,4-;2,6-толуїлендіізоціанат, епоксидіанова смола (ЕД 20); 1,4-бутандіол (Fluka, Німеччина), олігоамідний отверджувач епоксидних смол Л-20 ($M=830$, А.Ч.= 300 ± 15 , коефіцієнт стехіометрії — 2.77).

2,4-;2,6-толуїлендіізоціанат (ТДІ 80/20, суміш ізомерів у співвідношенні 80/20) ("Merck", $T_{\text{кип}} = (133 \pm 1)^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.5678$) очищали перегонкою у вакуумі (залишковий тиск 0.67 кПа, $T_{\text{кип}} = (100 \pm 1)^\circ\text{C}$). Розчинник — N,N'-диметилацетамід (ДМ-АА) ("Merck", 99.7 %, $M=87.12$, густина — $0.940 - 0.942 \text{ г/см}^3$) попередньо переганяли з сумішшю бензол—вода у вакуумі ($T_{\text{кип}} = (52 \pm 1)^\circ\text{C}/14 \text{ мм рт.ст.}$) [13]. 1,4-бутандіол (БД) ("Fluka", $M=90.12$, $n_D^{20} = 1.014$) використовували без

додаткового очищення.

Об'єкти дослідження — епоксиполіуретанові композиційні матеріали, отримані на основі ізоціанатного форполімеру (ІФП), синтезованого за різного мольного співвідношення ООПФ до ТДІ як 1:2.0 та 1:2.5 у середовищі ДМАА при постійному перемішуванні реакційної суміші [14]. В ізоціанатний форполімер поступово вводили розрахункову кількість ЕД-20 за мольного співвідношення ЕД-20 до ІФП як 6:1 та БД. Реакцію проводили за температури 50 °С. У подальшому в реакційну суміш при постійному перемішуванні додавали фероцен у розчині ДМАА (70 %-й). При формуванні зразків ЕПУ реакційну масу отверджували Л-20. Масове співвідношення ЕПУ:Л-20=2:1. Отриману суміш виливали на тефлонові підкладки та сушили при (80 ± 5) °С до постійної ваги. Композити одержували у вигляді пластинок товщиною 1–1.5 мм.

Вміст вільних NCO-груп контролювали титриметричним методом [15]. Кількість наповнювача фероцену в ЕПУ складала 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0 % мас. Теплофізичні властивості полімерів вивчали методом ДСК у діапазоні температур від –90 до +200 °С (прилад TA Instrument Q2000) зі швидкістю нагріву 20 °С/хв. Вимірювання густини зразків (ρ , г/см³) проводили гідростатичним методом у середовищі ізооктану. Фізико-механічні показники, такі як міцність при розриві (σ , МПа) та відносне подовження (ϵ , %), визначали за ГОСТ 14236 на модернізованій машині 2166 Р-5 зі швидкістю розширення захватів 50 ± 5 мм/с.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Оскільки властивості наповнених композиційних матеріалів залежать від хімічної природи полімерної основи і наповнювача, його концентрації, розміру частинок, питомої поверхні, а також від способу введення в полімерну матрицю [16], здавалось доцільним дослідити вплив різних концентрацій фероцену на фізико-механічні властивості ЕПУ-композиційних матеріалів.

При проведенні фізико-механічних досліджень було встановлено, що міцність на розрив ЕПУ-композитів залежить від вмісту наповнювача і змінюється нелінійно (рис. 1). На кривій розривної міцності ЕПУ-композиційних матеріалів з фероценом першої серії (ООПФ:ТДІ=1:2) (рис. 1) для концентрації 0.1 % мас. спостерігається зменшення міцності при розриві. При зро-

станні вмісту наповнювача до 0.5 % мас. відбувається зростання розривної міцності. Але при подальшому збільшенні кількості наповнювача вона зменшується, тобто залежність руйнуючої міцності наповненого полімеру від вмісту наповнювача носить екстремальний характер.

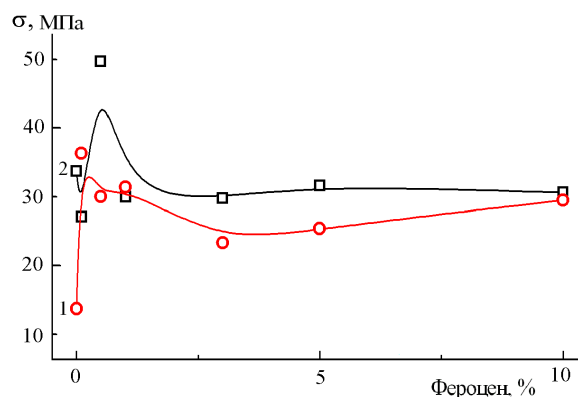


Рис. 1. Залежність міцності на розрив σ від концентрації фероцену: 1 — ООПФ:ТДІ=1:2.5; 2 — 1:2.0.

Для композиційних матеріалів другої серії на основі форполімеру, отриманого з надлишком ізоціанатних груп (ООПФ:ТДІ=1:2.5), для концентрації 0.1 % мас. спостерігається максимум розривної міцності. Збільшення вмісту фероцену в композиції до концентрації 10 % мас. зменшує зазначений показник (рис. 1).

Введення фероцену до складу ЕПУ-композиційних матеріалів (ООПФ:ТДІ=1:2.5) приводить до підвищення міцності на розрив у 1.3–2.7 рази, а при ООПФ:ТДІ=1:2.0 — у 0.3–1.5 рази. Максимальне значення міцності на розрив для ЕПУ (ООПФ:ТДІ=1:2.0) характерне для композицій із вмістом наповнювача 0.5 % мас.

Відносне подовження полімерів теж зазнає змін у співвідношенні компонентів ІФП:ЕПУ другої серії (ООПФ:ТДІ=1:2.5) і характеризується більш високими значеннями, порівняно з ЕПУ першої серії (ООПФ:ТДІ=1:2), що можна пояснити більшим вмістом у композитах другої серії уретанової складової.

Нелінійна з вираженими максимумами зміна міцності композиційних матеріалів у залежності від вмісту наповнювача може бути пояснена наявністю межі поділу між наповнювачем та полімерною матрицею, в якій спостерігаються два протилежних процеси. З одного боку, відбувається зміцнення композита внаслідок переходу матрич-

ного матеріалу в просторі між частинками з об'ємного стану в плівковий, який характеризується більшою міцністю і структурованістю. З іншого боку, зі збільшенням вмісту наповнювача зростає кількість дефектів, пор і пустот на межі поділу, що обумовлює зниження міцності композиційних матеріалів [17].

З метою дослідження особливостей теплофізичних властивостей наповнених фероценом ЕПУ-композитів були вивчені методом ДСК епоксиполіуретани на основі ООПФ-2600 при варіюванні складу ізоціанатного форполімеру та за різного наповнення фероценом, оскільки зміна складу композиційного матеріалу може привести до різних теплофізичних властивостей таких матеріалів.

Оскільки температурні залежності теплоємності від вмісту наповнювача та складу уретанової складової в епоксиполіуретанових композиційних матеріалах носили один і той же характер, нами наведені криві теплоємності тільки для ЕПУ, синтезованого за співвідношення ООПФ до ТДІ як 1:2.0 без фероцену (ЕПУ-1) та з наповненням фероценом 5 % мас. (ЕПУ-6) (рис. 2). На термограмах як ненаповненого, так і наповненого фероценом ЕПУ спостерігається один стрибок теплоємності і, відповідно, одна температура склування. Тобто досліджувані системи є однофазними.

Порівнюючи результати для ЕПУ-композиційних матеріалів, отриманих за різного мольного співвідношення ООПФ до ТДІ, встановили, що для ЕПУ обох серій (ООПФ:ТДІ 1:2 та 1:2.5) при першому і другому прогріві спостерігається підвищення стрибка теплоємності ΔC_p (рис. 3, а) та зниження $T_{скл}$ (рис. 3, б) у зразків, наповнених фероценом в кількості 0.1 та 0.5 % мас.

Залежності стрибка теплоємності від концентрації фероцену мають складний нелінійний характер. Збільшення наповнювача в композиції (зменшення кількості полімерної матриці) повинно приводити, при відсутності специфічної взаємодії, до лінійного зменшення стрибку теп-

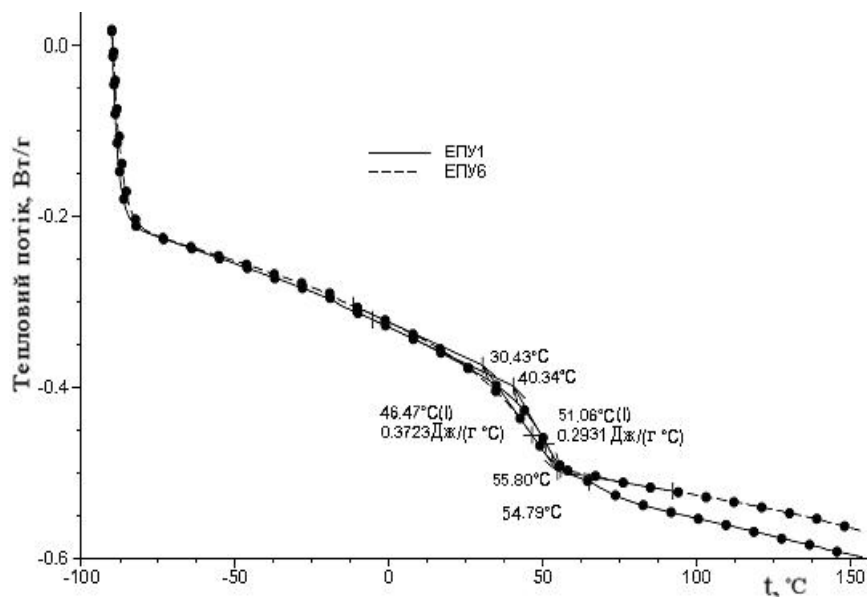


Рис. 2. Типові термограми зразків ЕПУ.

лоємності при склуванні в залежності від вмісту наповнювача. Як видно з рис. 3, а, для малих концентрацій фероцену (до 5 %) можна припустити наявність специфічної взаємодії фероцену з полімерною матрицею, причому характер цієї взаємодії змінюється з ростом концентрації наповнювача — якщо вона більше 5 %, спостерігається перехід до класичного характеру залежностей.

Отримані результати можна пояснити наступним чином. Стрибок теплоємності при склуванні зумовлений головним чином проявом сегментальної рухливості макромолекули, в той час як абсолютне значення теплоємності в склоподібному стані визначається коливанням молекулярних груп [18]. Введення наповнювачів у полімер в більшості випадків приводить до збільшення $T_{скл}$ та зниження C_p , зумовленого тим, що сегментальна рухливість макромолекул зменшується внаслідок переходу деякої частини макромолекул у граничні шари. В той же час з введенням наповнювачів у жорстко ланцюговий полімер знижується густина пакування в граничних шарах (розрихлення), в результаті зменшується кількість контактів між ланками макромолекул. Це може приводити до збільшення рухливості та зниження $T_{скл}$. Також неможливо виключити вплив розчинника на зв'язки між полімером та наповнювачем, тобто на ті зв'язки, які зумовлюють збільшення температури склу-

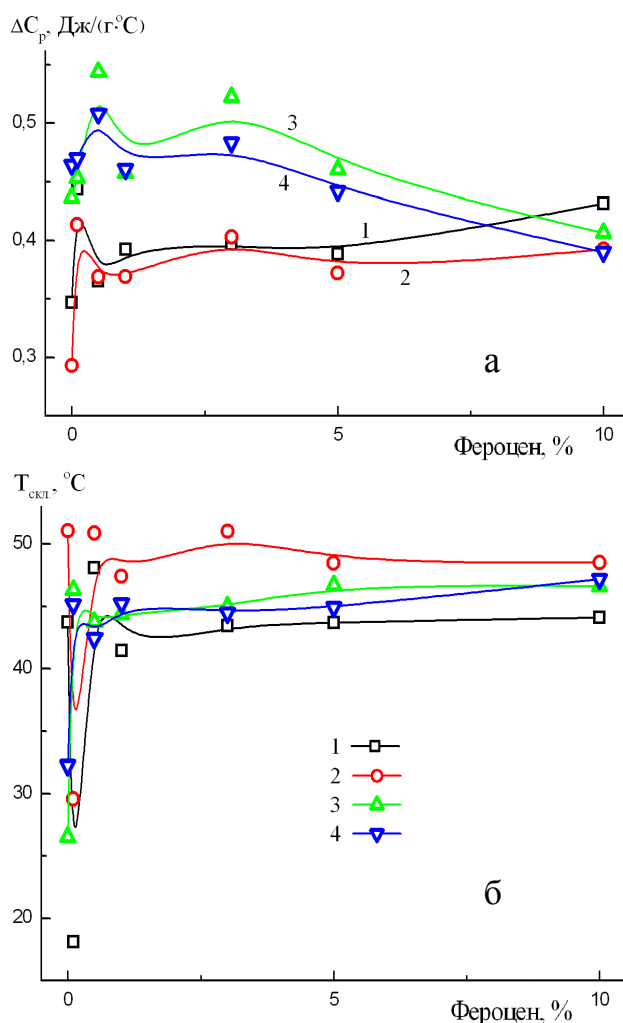


Рис. 3. Залежність стрибка теплоємності ΔC_p (а) і температури склування $T_{\text{скл}}$ ЕПУ (б) від кількості фероцену в композиті. 1, 2 — ООПФ:ТДІ=1:2, 1-й та 2-й прогріви; 3, 4 — ООПФ:ТДІ=1:2.5, 1-й та 2-й прогріви.

вання наповнених полімерів. Наявність розчинника при синтезі ЕПУ-матеріалів приводить до зміни умов взаємодії полімеру з поверхнею наповнювача, що пов'язано з його впливом на рухливість ланцюгів та конкуруючих взаємодій розчинника з поверхнею наповнювача.

Отримані результати корелюють з даними фізико-механічних випробувань (рис. 1), згідно з якими композиційний матеріал ЕПУ-2, наповнений фероценом в кількості 0.1 % мас., з найбільшим стрибком теплоємності ΔC_p та меншою $T_{\text{скл}}$ у ряді досліджуваних ЕПУ першої серії характеризується найбільшим показником відно-

сного подовження ($\epsilon = 17\%$) та нижчою міцністю на розрив у порівнянні з ЕПУ-1.

Для ЕПУ-композиційних матеріалів другої серії, отриманих на основі ізоціанатного форполімеру з надлишком ізоціанатних груп (ООПФ:ТДІ=1:2.5), було встановлено, що для всіх досліджуваних зразків з фероценом при першому прогріві спостерігається підвищення стрибка теплоємності ΔC_p та підвищення $T_{\text{скл}}$ (рис. 3).

Зміни стрибка теплоємності (ΔC_p) при введенні фероцену можуть бути зумовлені зміною рухливості ланцюгів при введенні наповнювача (адсорбція макромолекул поверхнею наповнювача може приводити до зниження рухливості ланцюгів, а зростання надлишкового об'єму в системі внаслідок самоасоціації кожного з компонентів — до зростання рухливості) [19].

Таким чином, на теплофізичні властивості досліджуваних полімерів впливає співвідношення компонентів. Порівнюючи полімерні композити, можна сказати, що ЕПУ другої серії (ООПФ:ТДІ=1:2.5) з більшим вмістом ТДІ характеризуються нижчою $T_{\text{скл}}$ у порівнянні з полімерами першої серії (ООПФ:ТДІ=1:2) з його меншим вмістом (крім ЕПУ-1(1) та ЕПУ-3(1), ЕПУ-5(1) з наповненням фероцену у кількості 0.5 та 3.0 % мас.). Оскільки в ЕПУ другої серії (ООПФ:ТДІ=1:2.5) уретанова складова має більшу довжину ланцюга у порівнянні з ЕПУ першої серії (ООПФ:ТДІ=1:2), це спричиняє меншу молекулярну рухливість та, як наслідок, вищу $T_{\text{скл}}$.

Отже, $T_{\text{скл}}$ полімерів залежить не тільки від наявності в їх складі фероцену, а й від концентрації наповнювача. Необхідно відмітити значне підвищення $T_{\text{скл}}$ ЕПУ (ООПФ:ТДІ=1:2.0) при другому нагріві (рис. 3, б). $T_{\text{скл}}$ всіх вивчених систем знаходяться в інтервалі 18.12—51.06 °С.

Густина досліджуваних полімерних зразків знаходиться в діапазоні від 0.99 до 1.09 г/см³ (рис. 4). ЕПУ без вмісту наповнювача характеризуються дещо вищими значеннями густини порівняно з ЕПУ, наповненими фероценом.

Порівнюючи вплив фероцену на густину ЕПУ з різним співвідношенням компонентів, бачимо, що зміни, викликані вмістом та різною концентрацією наповнювача, дуже близькі для цих співвідношень. Обидві криві свідчать про зменшення густини композиційних матеріалів при введенні до їх складу фероцену у кількості 0.1 % мас. і подальше її підвищення

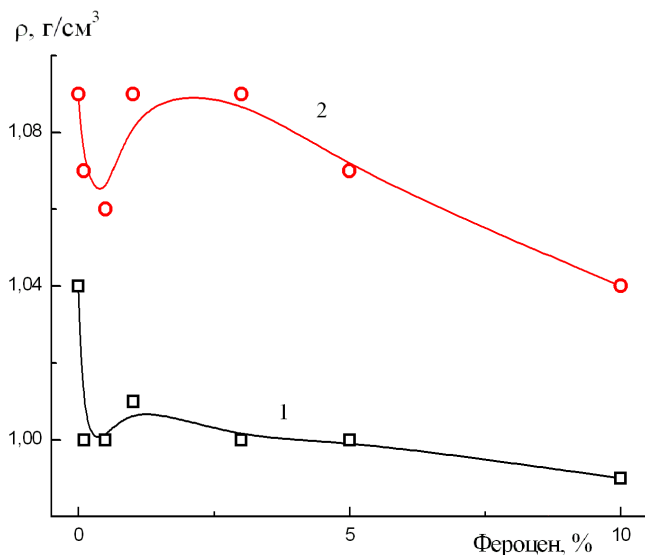


Рис. 4. Зміна густини ЕПУ-композицій від вмісту фероцену та співвідношення компонентів ізоціанатного форполімеру ООПФ:ТДІ: 1 – 1:2; 2 – 1:2.5.

до вмісту наповнювача 1.0 % мас. Причому густина ЕПУ, де ООПФ:ТДІ=1:2.5, має дещо більші значення.

ВИСНОВКИ. Таким чином, теплофізичні та фізико-механічні властивості фумаратвмісних ЕПУ залежать від складу композиційних матеріалів. Їх $T_{\text{скл}}$ та міцність на розрив залежать не тільки від наявності у їх складі фероцену, а й від концентрації наповнювача. Співвідношення компонентів (ООПФ до ТДІ) при синтезі ЕПУ-композиційних матеріалів теж помітно впливає на властивості досліджуваних зразків.

РЕЗЮМЕ. Исследованы теплофизические и физико-механические свойства фумаратсодержащих эпоксиполиуретанов (ЭПУ). Обнаружена зависимость этих характеристик от состава композиционных материалов, наличия наполнителя и его концентрации. Установлено, что температура стеклования и прочность при разрыве зависят как от концентрации фероцена в композиции, так и от соотношения исходных компонентов при синтезе ЭПУ.

SUMMARY. Thermophysical and physical-mechanical properties of fumarate-containing epoxy-polyurethanes (EPU) are investigated. The dependence of these characteristics on structure of composite materials, presence of filler and its concentration has been bound.

It is established that a glass temperature and durability on a rupture depend on the concentration of ferrocene in composition and from relation of starting components at the synthesis of EPU.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. України на корисну модель 59922, Україна МПК8 C08L 63/02, C08L 75/04, A61F 2/18, A61K 31/00. -Опубл. 10.06.2011; Бюл № 11.
2. Галатенко Н.А., Куксін А.М., Рожнова Р.А., Астапенко О.О. // Доп. НАН України. -2007. -№ 3. -С. 142—147.
3. Старокадомский Д.Л., Телегеев И., Головань С.В. // Пластические массы. -2010. -№ 7. -С. 35—40.
4. Быков Е.А., Дегтярев В.В. // Там же. -2006. -№ 1. -С. 32—36.
5. Горбунова Н.О., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Левенець С.Г. // Полімер. журн. -2011. -33, № 1. -С. 82—88.
6. Рогалев А.В. Дис. ... канд. техн. наук. -Барнаул, 2007.
7. Галатенко Н.А., Куксін А.М., Рожнова Р.А., Астапенко О.О. // Полімер. журн. -2008. -30, № 2. -С. 168—172.
8. Беев А.А., Беева Д.А., Абаев А.М. и др. // Современные наукоемкие технологии. -2006. -№ 3. -С. 60—61.
9. Руденчик Т.В., Рожнова Р.А. // Укр. науково-медичний молодіжний журн. -2012. -№ 2. -С. 117.
10. Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Кулеш Д.В. та ін. // Пластична та реконструктивна хірургія. -2012. -№ 1. -С. 18—24.
11. Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А. // VI наук.-техн. конф. "Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості". -2012. -Львів: Вид-во Львів. політехніки. -С. 244.
12. Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Бондаренко П.О. та ін. // Полімер. журн. -2012. -34, № 2. -С. 185—190.
13. Беккер Г., Бергер В., Домике Г. Органикум. Практикум по органической химии в 2-х т. -М.: Мир, 1979. -Т. 2.
14. Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Бондаренко П.О. та ін. // Доп. НАН України. -2012. -№ 5. -С. 146—151.
15. Сиги С., Ханна Д.Г. Количественный анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
16. Мишак В.Д., Семіног В.В., Гомза Ю.П. та ін. // Полімер. журн. -2008. -30, № 2. -С. 146—153.
17. Бобрышев А.Н., Авдеев Р.И., Жарин Д.Е. и др. // Пластические массы. -2003. -№ 1. -С. 15—17.
18. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. -М.: Химия, 1997.
19. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. -Киев: Наук. думка, 1983.

Надійшла 21.09.2012