УДК 678.746.744

Н. Б. Семенюк, І. З. Дзяман, З. І. Боровець*, В. Й. Скорохода
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас,
*кафедра хімічної технології силікатів

ВПЛИВ ПРИРОДИ МІНЕРАЛЬНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛЕВИХ ПОРИСТИХ КОМПОЗИТІВ

© Семенюк Н. Б., Дзяман І. З., Боровець З.І., Скорохода В. Й., 2015

Досліджено полімеризацію композицій 2-гідроксіетилметакрилату із полівінілпіролідоном у присутності мінеральних наповнювачів і встановлено вплив природи та кількості наповнювача на кінетику полімеризації та склад кополімерів. Методом полімеризаційного наповнення одержано композити у вигляді пористих блоків, які рекомендовано для використання в процесах остеогенезу. Підтверджено утворення наночастинок срібла реакцією відновлення аргентуму нітрату у присутності 2-гідроксіетилметакрилату.

Ключові слова: пористі гідрогелі, полівінілпіролідон, гідроксіапатит, монтморилоніт, воластоніт, остеогенез.

The polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate compositions with polyvinylpyrrolidone and present mineral fillers has been studied. The influence of the nature and quantity of a mineral filler on polymerization kinetics and formula of copolymers have been revealed. As a result of polymerization filling, the porous block composites have been obtained which are recommended for use in bone formation. The formation of the silver nanoparticles through the silver nitrate reduction reaction with present 2-hydroxyethylmethacrylate has been proved.

Key words: porous hydrogels, polyvinylpyrrolidone, hydroxyapatite, montmorillonite, wollastonite, osteogenesis.

Постановка проблеми і її зв’язок з важливими науковими завданнями. Однією з найактуальніших проблем сучасної реконструктивної медицини є пошук нових та модифікація відомих остеопластичних композиційних матеріалів, придатних для регенерації кісткової тканини. Попередніми дослідженнями [1,2], виконаними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка”, одержано остеопластичні композити на основі кополімерів метакрилових естерів гліколів із полівінілпіролідоном (ПВП), які наповнені гідроксіапатитом (ГА). ГА сприяє активному вживлянню імплантатів у кісткову тканину та кращому їх функціонуванню. Вивчено вплив кількості ГА, природи і кількості пороутворювачів, співвідношення мономер: полімерна матриця у вихідній композиції на пористість композитів та їхні механічні властивості.

Однак, окрім ГА, інші мінеральні наповнювачі, їх вплив на закономірності одержання, структуру та властивості композитів не досліджувались, переваги і недоліки їхнього застосування не встановлено.

Мета роботи. Метою роботи було розробити нові композиційні матеріали на основі наповнених мінеральними наповнювачами кополімерів полівінілпіролідону з метакриловими

естерами, які були б придатними для застосування у медицині для процесів остеогенезу, встановити вплив кількості та природи наповнювача на кінетику полімеризації композицій, структуру та властивості композитів. Як мінеральний наповнювач, окрім ГА, було використано воластоніт (ВЛ) та монтморилоніт (ММ).

Експериментальна частина. Для досліджень використовували очищений перегонкою у вакуумі 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) торгової марки Bisomer (залишковий тиск 130 Н/м^2, $T_{кип}$ = 351 К), ПВП високої очистки торгової марки AppliChem GmbH з молекулярною масою 10…28·10^3; гідроксіапатит (ГА) $Ca_{10-x}(PO_4)_6(OH)_2$ з розміром частинок 0,05…1,25 мм (синтезований на кафедрі хімічної технології силікатів під керівництвом доц., к. т. н. Солохи І. В.), воластоніт $CaSiO_3$, монтморилоніт (Na, K, Ca)(Al, Fe, Mg, Cr)$_2$[(Si$_4$O$_{10}$](OH)$_2$·H$_2$O торгової марки Fluka. Кополімери отримували блоковою полімеризацією композицій за попередньо встановленими режимами [2, 3]. Кінетику полімеризації досліджували хімічним методом за зміною кількості непрореагованого мономера під час полімеризації [4]. Ефективність прищеплення (f) розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП до загальної кількості ПВП у вихідній композиції. Середній діаметр пор (d_n) та показник полідисперсності (PDI) зразків визначали вимірюванням розмірів 100…150 пор на мікроскопі МБС-9. Загальну пористість та густину композитів визначали за методом Манеґолда, який описано в [5].

Міцність матеріалів під час стискання визначали за допомогою універсальної випробувальної машини “Kimura” типу RT-601U із зусиллям до 10 кН. Для випробувань використовували зразки композитів діаметром 15 мм і висотою 10 мм. Визначали зусилля стискання під час досягнення 10 % деформації (P_{10}, Н). Міцність під час стискання розраховували за формулою $\sigma = P_{10}/S$, у якій S - площа перетину зразка, м^2.

Результати та їх обговорення. Технологічні параметри одержання полімерних композиційних матеріалів, до яких можна зарахувати склад вихідних композицій, тривалість синтезу, температуру та деякі інші, значною мірою визначають структуру та властивості композитів. Із метою визначення технологічних режимів синтезу пористих кополімерів ПВП, вивчення впливу на них кількості і природи неорганічного наповнювача здійснювали кінетичні дослідження полімеризації наповнених композицій ПВП з ГЕМА, ініційованої бензоїлу пероксидом (ПБ). Отримані кінетичні криві подано на рис. 1–3. Встановлено, що ГА в кількості до 70 % від маси вихідної мономер-полімерної суміші мало змінює початкову швидкість полімеризації (рис. 1).

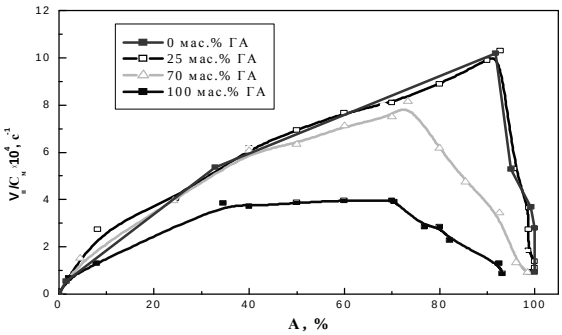

Рис. 1. Залежність приведеної швидкості полімеризації від конверсії мономера (А) за різного вмісту ГА у композиції (у % від маси полімер-мономерної композиції).
T=348 К; [AgNO$_3$]=1,5 мас.%; [ПБ]=1 мас.%

І лише на пізніх стадіях полімеризації, коли конверсія мономера сягає 70–75 % і більше, за вмісту ГА 70 мас.% швидкість полімеризації суттєво зменшується. За вмісту ГА 100 % від маси мономер-полімерної композиції зменшення швидкості полімеризації спостерігається на усіх стадіях процесу.

На швидкість полімеризації композицій суттєво впливає і природа наповнювача (рис. 2).

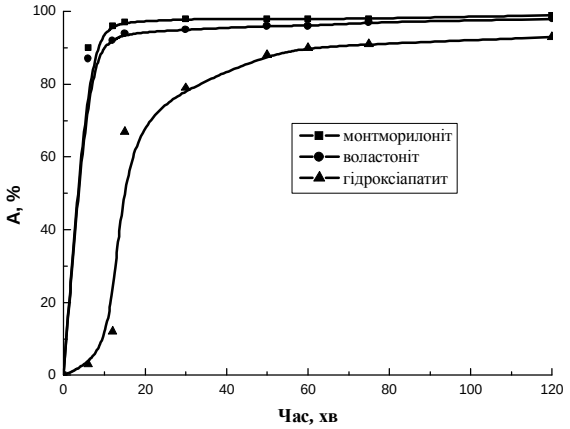

Рис.2. Вплив природи наповнювача на кінетику полімеризації. Т= 328 К. [ПБ]=1 мас.%. [ГЕМА: ПВП: наповнювач], мас. ч.: 7:3:7

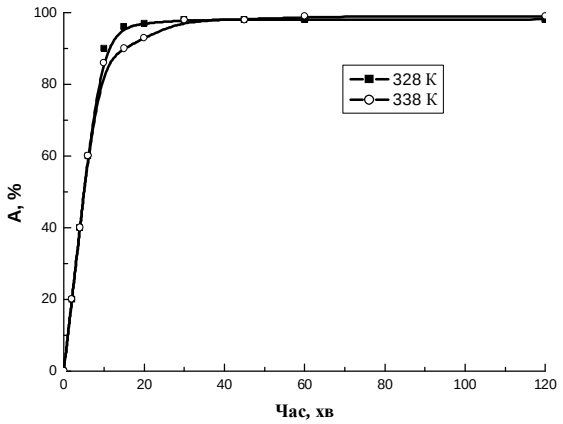

Рис.3. Вплив температури на вихід полімеру з наповнювачем монтморилоніт. [ГЕМА: ПВП: ММ], мас. ч.: 7:3:7. [ПБ]=1 мас.%

Порівняння кінетичних кривих полімеризації композицій залежно від природи наповнювача (рис. 2) показали, що композиції з монтморилонітом та воластонітом мають вищу реакційну здатність порівняно з композиціями, які як мінеральний наповнювач містять гідроксіапатит. Висока реакційна здатність композицій з монтморилонітом, на нашу думку, спричинена складною структурою його поверхні, в якій наявні негативні і позитивні заряди, внаслідок чого монтморилоніт може бути каталізатором йонної полімеризації. На користь йонного механізму полімеризації композицій ГЕМА з ПВП у присутності монтморилоніту свідчать результати досліджень (рис. 3), якими виявлено, що полімеризація відбувається з високою швидкістю і мало залежить від температури, що характерно власне для йонних реакцій полімеризації. Результати кінетичних досліджень було використано для обґрунтування температурних режимів одержання композитів. На властивості композитів на основі кополімерів ПВП з метакриловими естерами значно впливає склад кополімеру, який визначається співвідношенням ланок метакрилового мономера і макроланцюгів ПВП. Тому в роботі досліджували вплив природи наповнювача та складу вихідної композиції на ефективність прищеплення f та склад кополімерів (табл. 1, 2).

Таблиця 1

Залежність параметрів прищеплення та складу кополімерів від складу вихідної мономер-полімерної композиції *(Т = 348 К)*

№ з/п	Склад вихідної композиції, мас. ч.			f, %	Склад кополімеру, мас. %	
	ГЕМА	ПВП	наповнювач		поліГЕМА	ПВП
1	90	10	70 ГА	98,7	94,3	5,7
2	80	20	70 ГА	58,7	93,1	6,9
3	80	20	70 воластоніт	74,7	91,1	8,9
4	80	20	70 монтморилоніт	97,9	88,4	11,6
5	70	30	25 ГА	49,8	88,1	11,9
6	70	30	50 ГА	37,5	92,5	7,5
7	70	30	100 ГА	32,5	95,1	4,9

Із збільшенням вмісту ПВП у вихідній композиції ефективність прищеплення зменшується, що добре узгоджується з результатами досліджень полімеризації композицій ГЕМА з ПВП в блоці і в розчині без наповнювачів [6,7]. Для однакового складу мономер-полімерної композиції (табл. 1, п. 2–4) у випадку використання як наповнювача монтморилоніту за температури 348 К у реакцію прищеплення вступає значно більша кількість ПВП (майже 98 %), ніж у випадку воластоніту (74,7 %) та гідроксіапатиту (58,7 %), що теж є непрямим підтвердженням активної участі

монтморилоніту в ініціюванні полімеризації. У випадку гідроксіапатиту зі збільшенням його вмісту у композиції зменшується ефективність прищеплення (табл. 1, п. 5–7).

Окрім полімер-мономерної композиції та пороутворювача під час розроблення складу матеріалу для остеогенезу досліджували вплив природи та кількості наповнювачів на формування композиту та його властивості. Результати досліджень подано в табл.2.

Таблиця 2

Вплив кількості і природи мінерального наповнювача на властивості композитів
(ГЕМА: ПВП: ПЕГ-400 = 7:3:2 мас. ч., циклопентан - 10 мас.%; ПБ - 1 мас.%, 348 К)

№ з/п	Кількість наповнювача, мас. %	Пористість, %	Середній діаметр пор, мм	PDI	Умовна густина, кг/м^3	Міцність під час стискання, МПа
1	0	пори не утв.	-	-	1235*	85,7
2	25	90,0	1,190	1,99	650	98,8
3	50	80,4	1,195	1,98	611	100,7
4	70	67,3	0,935	1,27	419	102,6
5	70	75,3	0,793	1,22	501	105,3
6	70	69,2	1,029	1,43	898	91,1
7	100	67,1	1,405	1,76	553	100,7
8	150	38,8	0,456	1,69	1106	94,4

Наповнювач: 1-4,7,8 - гідроксіапатит, 5 - монтморилоніт, 6 - воластоніт.
** - дійсна густина.*

Під час отвердження композиції без наповнювача отримати спінений матеріал не вдалося навіть за оптимальної кількості спінювального агента. У цьому випадку, на наш погляд, спінення відбулось ще до того, коли композиція почала інтенсивно тверднути, що було підтверджено кінетичними дослідженнями. Додавання до вихідної композиції наповнювача, незалежно від його природи, підвищує механічні властивості композитів. Водночас у досліджуваному інтервалі вмісту наповнювача гідроксіапатиту 25–150 мас.% прослідковується чітка залежність: із збільшенням вмісту наповнювача пористість матеріалу зменшується. Очевидно, що існує якесь оптимальне значення вмісту гідроксіапатиту, для якого пористість матеріалу буде найвищою.

Оскільки розроблювані композити для процесів остеогенезу повинні мати фунгібактерицидну здатність, то попередніми дослідженнями авторів було обґрунтовано потребу введення до складу вихідних композицій солей аргентуму, які після взаємодії з полімерною матрицею ПВП, яка містить третинний нітроген, утворюють наночастинки срібла безпосередньо під час формування композиту без використання додаткових токсичних відновлювачів [8]. У результаті порівняного аналізу бактерицидних та фунгіцидних властивостей отриманих композитів, які містять наночастинки срібла, та несрібловмісних композицій було встановлено, що композити, які містять наночастинки срібла, одержані з арґентуму нітрату, блокують ріст бактерій, проявляючи бактерицидну здатність, а зразки композитів, які містять наночастинки срібла, одержані з арґентуму ацетату, пригнічують ріст бактерій, тобто проявляють бактеріостатичний ефект [2,8].

Однак ПВП виявився не єдиним компонентом композиції, здатним відновлювати срібло з його солей. ГЕМА теж був успішно використаний для таких цілей, про що свідчать ТЕМ фотографії наночастинок срібла, одержаних з використанням цього мономера (рис. 4).

Реакцію здійснювали у темряві за температур 303…353 К та масового співвідношення солей арґентуму та ГЕМА 1:5…1:50, тривалість синтезу – 1–5 год. На відміну від ПВП, під час використання якого отримують наночастинки срібла як поліедричної форми, так і у вигляді багатогранників розміром 10...70 нм [9], використання ГЕМА дає змогу отримати наночастинки круглої форми діаметром 20–30 нм.

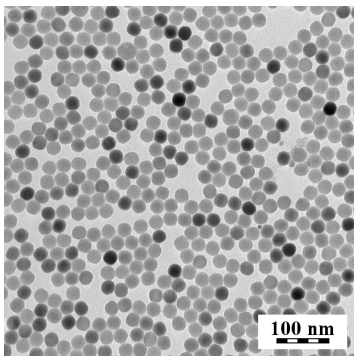

Рис. 4. ТЕМ фотографії наночастинок срібла. [$AgNO_3$]:[ГЕМА] = 1:10 мас. ч., T = 343 K, тривалість синтезу 2 год

Висновок. Отже, досліджено кінетику полімеризації композицій ГЕМА з ПВП у присутності мінеральних наповнювачів різної природи і встановлено, що найвищою реакційною здатністю характеризуються композити, які як наповнювач містять монтморилоніт та воластоніт, що свідчить про активну участь цих наповнювачів в реакції одержання полімерних композитів. Встановлено активний вплив природи та кількості наповнювача на параметри прищеплення, склад кополімерів та властивості композитів. Виявлено, що ГЕМА разом з ПВП є добрим відновником в реакції одержання наночастинок срібла з його солей, що можна використати для надання композитам фунгібактерицидних властивостей. Підтверджено утворення пористої структури композитів, наповнених мінеральними наповнювачами, що передбачає їхнє ефективне використання у процесах остеогенезу.

1. Skorokhoda V., Semenyuk N., Kostiv U., Suberlyak O. Peculiarities of filled porous hydrogels production and properties // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – V.7. – N1. – P.95–99. 2. Семенюк Н. Б., Дудок Г. Д., Скорохода Т. В., Суберляк О. В. Закономірності одержання та властивості наповнених гідроксіапатитом пористих композитів на основі полівінілпіролідону// Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2014. – Т.5. – №6(71). – С.12–17. 3. Семенюк Н. Б., Костів У. В., Дудок Г. Д. та ін. Закономірності одержання та властивості срібловмісних пористих композитів на основі полівінілпіролідону // Вопросы химии и хим. технологии. – 2013. – № 5. – С. 77–80. 4. Селякова В., Кашеварова Ю. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. – М.: Химия, 1982. - 170 с. 5. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны - М.: Химия, 1981. - 232 с. 6. Suberlyak O., Skorokhoda V. Effect of magnetic field on the structure formation and properties of HEMA/PVP copolymers // Engineering of Biomaterials. – 2009. – Vol.12. – №86. – P.2–4. 7. Skorokhoda V., Semenyuk N., Melnyk Y., Suberlyak O. Structure controlled formation and properties of highly hydrophilic membranes based on polyvinylpyrrolidone copolymers// Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – V.6. – N3. – P.301–305. 8. Семенюк Н. Б., Дудок Г. Д., Комаровська-Порохнявець О. З., Скорохода Т. В., Нечай Я. Р. Срібловмісні композити полівінілпіролідону з антибактеріальними властивостями // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка": Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 444–447. 9. Семенюк Н. Б., Костів У. В., Дзяман І. З. Особливості одержання наночастинок срібла у присутності полівінілпіролідону // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування". - 2014. - № 787. – С. 440–444.