

**Марченко Н.В., Мазурчук С.Н., Никитюк П.А. К вопросу о направлениях повышения эффективности производства заготовок пиленых из древесины дуба**

Приведены основные результаты экспериментальных исследований по определению величин полезного и качественного выходов дубовых пиломатериалов и заготовок из лесоматериалов разной размерно-качественной характеристики. Изложена методика исследований полезного и качественного выхода пиленой продукции из древесного сырья, которая включает использование разработанного программного продукта в языковой среде Delphi 7. Представлены результаты идентификации основных сортообразующих пороков древесины дуба в пиломатериалах тепловым методом. Предложена модель линии для теплового неразрушающего контроля сортообразующих пороков пиломатериалов.

**Ключевые слова:** лесоматериалы, пиломатериалы, заготовки пиленые, пороки древесины, твердолиственные породы, неразрушающие методы контроля качества, полезный выход, качественный выход, норма расхода.

**Marchenko N.V., Mazurchuk S.M., Nikitiuk P.A. On the Issue of the Ways of Increasing the Production Efficiency of Sawed Pieces of Oak Wood**

Some basic results of experimental researches are given on determination of sizes of useful and high-quality outputs of oak saw-timber and purveyances from the commercial timber of different size-high-quality description. We provide the methodology of researches of useful and quality output sawn product from arboreal raw material, that plugs the use of the worked out software product in the language environment of Delphi 7. The results of the identification of the main defects that affect the grade oak lumber thermal method are proposed. A developed model line to the thermal non-destructive testing is described.

**Keywords:** timber, lumber, sawn preparations, wood defects, hardwood, non-destructive quality control methods, useful output, high-quality output, the rate of application.

УДК 678.746.744-13

**ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ**

**Н.Б. Семенюк<sup>1</sup>, І.З. Дзяман<sup>2</sup>, В.Й. Скорохода<sup>3</sup>**

Досліджено полімеризацію композицій 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем у присутності мінерального наповнювача гідроксіапатиту. Встановлено вплив пороутворювача, стабілізатора піни та кількості мінерального наповнювача на закономірності отримання пористих остеопластичних матеріалів. Підтверджено можливість отримання у структурі композиту частинок срібла реакцією відновлення нітратів срібла третинним атомом нітрогену полівінілпіролідону. Синтезовані срібломісні композити проявляють фунгібактерицидні властивості, зокрема, проти *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* і *Aspergillus niger*.

**Ключові слова:** 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, наночастинки срібла, гідроксіапатит, бактерицидні властивості.

**Вступ.** Для сучасних відновлювальних операцій на кістковій тканині, зокрема в ортопедії та щелепно-лицевій хірургії, актуальною є проблема пошу-

ку нових остеопластичних матеріалів, які здатні ефективно стимулювати регенерацію кісткової тканини [1]. Використання для таких цілей пористих композитів на основі кальцій-фосфатних матеріалів, які за своїм складом наближені до складу кістки, і полімерної матриці дає змогу поєднати переваги кожного з них і позбутись притаманних їм недоліків. Однак довготривале, а часом і пожиттєве перебування композиційних матеріалів в організмі людини чи тварини дуже часто супроводжується запальними і відторгувальними процесами, що вимагає постійного введення в організм лікарських препаратів, зокрема й антибіотиків. Вирішення цієї проблеми частково пов'язане з можливістю використання композитів, які містять частинки мікро-, нано- та колоїдного срібла як матеріалів з антибактеріальними, антисептичними властивостями.

Попередніми дослідженнями авторів встановлено закономірності отримання наповнених гідроксіапатитом (ГА) пористих композиційних матеріалів на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідонем (ПВП) [2]. Вивчено вплив кількості ГА, співвідношення мономер: полімерна матриця у вихідній композиції на кінетику утворення композитів та їхні механічні властивості. Виконані дослідження обґрунтували потребу введення до складу вихідних композицій додаткових компонентів – стабілізаторів піни, які забезпечили б стабільні та оптимальні розміри пор, та солей аргентуму, які, взаємодіючи з полімерною матрицею ПВП, яка містить третинний нітроген, дали б змогу отримати наночастинки срібла безпосередньо під час формування композиту і надати йому бактерицидних властивостей.

**Методологія дослідження.** ГЕМА торгової марки Bisomer очищували вакуумною перегонкою (залишковий тиск 130 Н/м<sup>2</sup>,  $T_{\text{кип}} = 351 \text{ K}$ ); ПВП високої очистки з молекулярною масою  $28 \cdot 10^3$  використовували торгової марки AppliChem GmbH. ГА синтезований на кафедрі хімічної технології силікатів НУ "Львівська політехніка". Кополімери отримували блоковою полімеризацією композицій за попередньо встановленими режимами [2]. Середній діаметр макропор ( $d_n$ ) та показник полідисперсності (PDI) зразків визначали вимірюванням розмірів щонайменше 100 пор на мікроскопі МБС-9. Загальну пористість ( $I$ ) та умовну густину композитів ( $\rho_v$ ) визначали за методом Манеголда, який описано в [3]. Фунгібактерицидні властивості композитних зразків досліджували за стандартною методикою дифузії діючої речовини в агар на тест-культурах бактерій *Escherichia coli* HB 101 (*E. coli*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) і цвільового гриба *Aspergillus niger* (*A. niger*).

**Результати дослідження та їх обговорення.** Однією з основних вимог до біопластичних матеріалів є наявність наскрізної пористої структури із регульованими розмірами мікро- та макропор, яка потрібна для проростання композиційного імплантату кістковою тканиною. У зв'язку з цим, у роботі на першому етапі досліджували вплив природи потенційних пороутворювачів на формування пористої структури та умовну густину композитів. Базовою полімеромономерною композицією була вибрана композиція складу [ГЕМА]: [ПВП] = 7:3 мас.ч., яка відзначається високою реакційною здатністю [4] і тому не вимагає високих температурних режимів затвердження. Як пороутворювачі вико-

<sup>1</sup> доц. Н.Б. Семенюк, канд. техн. наук – НУ "Львівська політехніка";

<sup>2</sup> аспір. І.З. Дзяман – НУ "Львівська політехніка";

<sup>3</sup> проф. В.Й. Скорохода, д-р техн. наук – НУ "Львівська політехніка"

ристано сполуки органічної та неорганічної природи: хлороформ, метилен хлористий, циклопентан, гексан, кальцію хлорид, амонію карбонат та натрію гідрокарбонат. Органічні пороутворювачі формують пори під час випаровування, кальцію хлорид – після вимивання його водою з готового композиту, амонію карбонат та натрію гідрокарбонат – внаслідок розпаду і виділення діоксиду карбону під час нагрівання композиції. Як стабілізатор піни використано поліетиленгліколь ПЕГ-1500 (табл. 1).

**Табл. 1. Вплив природи пороутворювача на властивості композитів (ГЕМА: ПВП: ПЕГ-1500 = 7:3:2 мас.ч., [ГА]=70 мас.%, [ПБ]=1 мас.%, T= 348 K)**

№ з/п	Пороутворювач	Кількість пороутворювача, мас.%	П, %	d <sub>n</sub> , мм	PDI	ρ <sub>v</sub> , кг/м <sup>3</sup>
1	хлороформ	18	42,5	0,79	2,69	1125
2	метилен хлористий	10	54,4	1,28	2,05	714
3	циклопентан	10	67,4	0,93	1,27	419
4	кальцію хлорид	5	66,5	0,29	1,71	1008
5	амонію карбонат	10	67,3	0,37	1,76	518
6	натрію гідрокарбонат	0,5	61,0	0,53	1,37	639

Тільки у випадку гексану не формується пористий матеріал. У випадку неорганічних пороутворювачів кальцію хлориду та амонію карбонату отримали композиційні матеріали високопористі з дрібними порами, розмір яких не перевищує 0,4 мм. У разі використання органічних хлороформу, метилену хлористого та циклопентану формуються матеріали зі задовільним розміром пор (0,8...1,3 мм). Величина пористості істотно залежить також від кількості наповнювача (ГА) (табл. 2).

**Табл. 2. Вплив кількості наповнювача (ГА) на властивості композитів (ГЕМА: ПВП: ПЕГ = 7:3:2 мас.ч., циклопентан – 10 мас.%, [ПБ]=1 мас.%)**

№ з/п	Кількість ГА, мас.%	П, %	d <sub>n</sub> , мм	PDI	ρ <sub>v</sub> , кг/м <sup>3</sup>
1	0	Пори не утв.	–	–	–
2	25	90,1	1,19	1,99	990
3	50	80,4	1,20	1,98	611
4	70	67,4/66,4	0,94/1,58	1,27/1,32	419
5	100	67,3	1,41	1,76	553
6	150	38,9	0,46	1,69	1106

Примітка: у знаменнику для композиції, яка містить додатково 1 мас.% AgNO<sub>3</sub>.

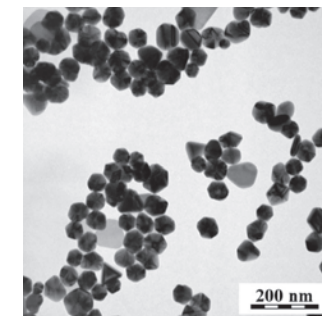
Під час затвердження композиції без ГА отримати пористий матеріал не вдалося навіть за оптимальної кількості пороутворювача. Найоднорідніший пористий матеріал із найменшою умовною густиною вдалося сформуванню за вмісту ГА у композиції 70 мас.%. Додавання аргентуму нітрату мало впливає на загальну пористість матеріалу, хоча показник полідисперсності і середній розмір пор зростає. З метою якісної стабілізації піни після спінювання композиції досліджували вплив природи і кількості стабілізатора піни на властивості композитів (табл. 3). Як стабілізатори піни використано желатин, полівініловий спирт (ПВС), гліцерин та поліетиленгліколь ПЕГ-1500.

**Табл. 3. Вплив природи стабілізаторів піни на властивості композитів (ГЕМА: ПВП = 7:3 мас.ч., [ГА] = 70 мас.%, T = 353 K)**

№ з/п	Стабілізатор піни	Кількість стабілізатора, мас.%	П, %	d <sub>n</sub> , мм	PDI	ρ <sub>v</sub> , кг/м <sup>3</sup>
1	желатин	20	76,7	2,72	1,764	607
2		50	65,4	2,73	1,586	594
3		70	76,7	2,39	1,703	582
4	ПВС	20	59,7	1,77	2,387	795
5		50	61,2	2,12	1,617	854
6		70	68,3	1,87	1,936	748
7	гліцерин	20	56,6	1,73	2,075	478
8		50	83,0	2,64	1,609	453
9		70	65,3	2,24	1,775	383
10	ПЕГ-1500	20	67,0	0,87	1,321	678
11		15	55,6	2,13	1,84	740

Найбільшу пористість спостережено у разі використання гліцерину із вмістом 50 мас.%. У випадку ПВС із збільшенням його вмісту у композиції загальна пористість композитів зростає. Найякісніші композити отримано за використання як стабілізаторів гліцерину.

З метою надання композитам антибактеріальних властивостей отримували наночастинки срібла (рис. 1) реакцією відновлення аргентуму нітрату третинним нітрогеном ПВП. Реакцію здійснювали у темряві як у водному та водно-спиртовому середовищі, так і під час формування композиту. Результати електронно-мікроскопічних досліджень свідчать, що з аргентуму нітрату утворюються наночастинки срібла у формі багатогранників різного розміру.



**Рис. 1. TEM фотографії наночастинок срібла: [AgNO<sub>3</sub>]:[ПВП]=1:10 мас.ч., T=348 K**

Підтвердженням утворення срібла за цією реакцією є наявність в УФ спектрі піку в області 430...440 нм та зміна забарвлення композитів із слабо жовтого на коричневе. Запропонований спосіб має беззаперечні переваги над відомими, за якими наночастинки та композити готують окремо, або коли композит насичують солями аргентуму і витримують у розчині токсичного відновника, чи коли наночастинки срібла отримують відновленням аміновмісним метакриловим мономером з подальшою кополімеризацією його з іншими мономерами [5]. Окрім цього, відпадає потреба у використанні в багатьох випадках токсичних аміновмісних відновників.

На рис. 2 подано фотографії наповнених ГА композитів, які підтверджують наявність у них розвинутої мікро- та макропористої структури, що передбачає ефективне проростання композиту кістковою тканиною.

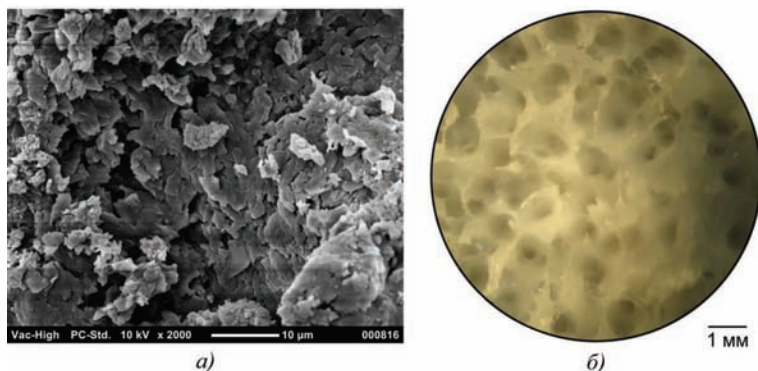


Рис. 2. Фотографії мікро- (а) та макропористої (б) структури композиту на основі ГЕМА-ПВП-ГА.

Для підтвердження можливого практичного застосування розроблених срібловмісних композитів у біомедичній галузі виконано дослідження їх бактерицидних властивостей (табл. 4).

Табл. 4. Бактерицидна активність срібловмісних композитів

Склад вихідної композиції для синтезу композиту	Діаметр зони затримки росту, мм (%)		
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>A. niger</i>
ГЕМА: ПВП: ГА: AgNO <sub>3</sub> = 7:3:7:0,6 мас.ч.	24,4 (60)	26,0 (73)	20,0 (33)

Унаслідок досліджень встановлено, що композити, які містять наночастинки срібла, блокують ріст бактерій та грибів, проявляючи фунгібактерицидну здатність.

**Висновки.** Досліджено вплив вихідного композиційного складу, природи реагентів та пороутворювача на закономірності отримання пористих остеопластичних матеріалів на основі наповнених ГА композицій 2-гідроксіетилметакрилату з полівинілпіролідом. Встановлено можливість утворення в композитах під час їх синтезу наночастинок срібла. Підтверджено високу бактерицидну та фунгіцидну властивості композитів, що передбачає їхнє ефективне використання у процесах остеогенезу.

### Література

- Hasegawa S. In vivo evaluation of porous hydroxyapatite/poly-DL-lactide composite for bone substitutes and scaffolds / S. Hasegawa, J. Tamura // J. Artif. Organs. – 2005. – № 4. – Pp. 380-381.
- Семенюк Н. Наповнені гідроксиапатитом композиційні полімерні матеріали для заміщення кісткової тканини / Н. Семенюк, О. Сірий, О. Галишин, В. Скорохода // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – Сер.: Хімія, технологія речовин і їх застосування. – Львів : Вид-во НУ "Львівська політехніка". – 2010. – № 667. – С. 452-455.
- Дубяга В.П. Полимерные мембраны / В.П. Дубяга, Л.П. Перепечкин, Е.Е. Каталевский. – М. : Изд-во "Химия", 1981. – 232 с.
- Skorokhoda V. Matrix polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate in the presence of polyvinylpyrrolidone in permanent magnetic field / V. Skorokhoda // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – Vol. 4, No. 3. – Pp. 191-196.
- Гресь О.В. Композити на основі акрилатних кополімерів і частинок срібла / О.В. Гресь, Є.В. Лебедєв, В.О. Климчук // Український хімічний журнал : наук.-теор. журнал. – 2009. – Т. 75, № 5. – С. 55-59.

Надійшла до редакції 21.06.2016 р.

## Семенюк Н.Б., Дзяман И.З., Скорохода В.Й. Технологические свойства получения пористых полимерных композитов на основе сополимеров поливинилпирролидона

Исследована полимеризация композиций 2-гидроксиетилметакрилата с поливинилпирролидоном в присутствии минерального наполнителя гидроксиапатита. Установлено влияние порообразователя, стабилизатора пены и количества минерального наполнителя на закономерности получения пористых остеопластических материалов. Подтверждена возможность получения в структуре композита частиц серебра реакцией восстановления нитратов серебра третичным атомом азота поливинилпирролидона. Синтезированные серебросодержащие композиты проявляют фунгибактерицидные свойства, в частности, против *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* и *Aspergillus niger*.

**Ключевые слова:** 2-гидроксиетилметакрилат, поливинилпирролидон, наночастицы серебра, гидроксиапатит, бактерицидные свойства.

## Semenyuk N.B., Dziaman I.Z., Skorokhoda V.Yo. The technical features of getting pour polymer composites based on copolymers of polyvinylpyrrolidone.

Polymerization of composition is researched for 2-hydroxyethylmethacrylate with addition of mineral hydroxyapatite filler. We have estimated the impact of pour, foam stabilizer and mineral filler on the process of getting pour osteoplastic materials. This research supports the possibility of receiving silver particles in the structure of the composite with help of silver nitrate recovery reaction by tertiary nitrogen of polyvinylpyrrolidone. The synthesized silver containing composites demonstrate bactericidal properties for *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Aspergillus niger*.

**Keywords:** 2-hydroxyethylmethacrylate, polyvinylpyrrolidone, silver particles, hydroxyapatite, bactericidal properties.

УДК 628.1:620.193.16:622.765

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ КАВІТАЦІЙНО-ФЛОТАЦІЙНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ РІДКОФАЗНИХ СЕРЕДОВИЩ ВІД ДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК

Ю.В. Сухацький<sup>1,2</sup>

На основі методу сонохімічного аналізу досліджено вплив повітря, введеного у частці 0,5-3,0 % щодо об'єму рідкофазного середовища, на інтенсивність розвитку кавітаційних явищ, зокрема у гетерогенних системах "рідина-дисперсні тверді частинки". Встановлено вплив введеного повітря на ефективність процесів флоатації у різних системах: флоатаційного збагачення сірчаної руди та ступінь вилучення високодисперсного кальцію оксалату. Зменшення ефективності флоатації зі збільшенням тривалості кавітаційного оброблення дисперсних гетеросистем зумовлено блокуванням поверхні флоатаційних бульбашок, що підтверджено методом рухомої межі – за величиною електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок кальцію гідроксиду.

**Ключові слова:** кавітація, флоатація, рідкофазні середовища, дисперсні частинки, електрокінетичний потенціал.

**Вступ.** Зростання економічної системи як окремих країн, так і світової нерозривно пов'язане з інтенсивним розвитком різних галузей промисловості. Передусім, це стосується тих галузей, які спрямовані на задоволення потреб

<sup>1</sup> аспір. Ю.В. Сухацький – НУ "Львівська політехніка"

<sup>2</sup> наук. керівник: проф. З.О. Знак, д-р техн. наук