

Н.Б. Семенюк, У.В. Костів, І.В. Солоха*, Г.Д. Дудок, Н.В. Чопик, В.Й. Скорохода
Національний університет “Львівська політехніка”
кафедра хімічної технології переробки пластмас
* кафедра хімічної технології силікатів

ВПЛИВ КОМПОЗИЦІЙНОГО СКЛАДУ НА ФОРМУВАННЯ НАПОВНЕНИХ ПОРИСТИХ ГІДРОГЕЛІВ

О Семенюк Н.Б., Костів У.В., Солоха І.В., Дудок Г.Д., Чопик Н.В., Скорохода В.Й., 2012

Подано результати досліджень особливостей формування пористих композиційних матеріалів на основі кополімерів 2-гідроксиетилметакрилату з полівінілпіролідом, наповнених мінеральним наповнювачем різної дисперсності. Встановлено вплив природи та кількості стабілізатора піни, складу полімер-мономерної композиції на властивості композиційних матеріалів.

Ключові слова: пористі гідрогелі, полівінілпіролідон, стабілізатор піни, гідроксиапатит.

The investigation results of forming regularities of porous composition materials on the basis of 2-hydroxyethylmethacrylate-polyvinylpyrrolidone copolymers with mineral fillers are given. The influence of nature and amount of foam stabilizer, mixture of polymer-monomers composition on composition materials properties is defined.

Key words: porous hydrogels, polyvinylpyrrolidone, foam stabilizer, hydroxyapatite.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями

Для сучасних відновлювальних операцій на кістковій тканині, зокрема в ортопедії та щелепно-лицевій хірургії, актуальною є проблема пошуку нових остеопластичних матеріалів, які здатні ефективно стимулювати регенерацію кісткової тканини. Використання для таких цілей пористих композитів на основі кальцій-фосфатних матеріалів, які за складом наближені до складу кістки, і полімерної матриці, зокрема гідрогелевої, 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. Тому необхідно постійно вводити в організм лікарські препарати, зокрема антибіотики. Вирішення цієї проблеми частково може бути пов'язане із можливістю використання композитів, які містять частинки мікро-, нано- чи колоїдного срібла як матеріалів з антибактеріальними, антисептичними властивостями.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Попередніми дослідженнями авторів встановлено закономірності одержання наповнених гідроксиапатитом (ГА) пористих композиційних матеріалів на основі кополімерів 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП) [1]. Вивчено вплив природи і кількості пороутворювачів, кількості ГА, співвідношення мономер: полімерна матриця у вихідній композиції на пористість композитів та їхні механічні властивості. Встановлено, що оптимальним пороутворювачем є циклопентан, однак без гідроксиапатиту одержати пористий матеріал не вдалося. Виконані дослідження обґрунтували потребу введення до складу вихідних композицій додаткових компонентів – стабілізаторів піни, які б забезпечили стабільні й оптимальні розміри пор, та солей аргентуму, які під час взаємодії з полімерною матрицею ПВП, що містить третинний нітроген, дали б змогу отримати наночастинки срібла безпосередньо під час формування композиту без використання додаткових токсичних відновлювачів.

Мета роботи

Дослідити вплив композиційного складу на закономірності формування та властивості наповнених гідроксиапатитом пористих композиційних гідрогелевих матеріалів на основі (ко)полімерів ГЕМА з ПВП.

Експериментальна частина

ГЕМА торгової марки Visomer очищували вакуумною перегонкою (залишковий тиск 130 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 351 \text{ К}$); ПВП високого очищення з молекулярною масою $28 \cdot 10^3$ використовували торгової марки AppliChem GmbH. ГА, який синтезував на кафедрі хімічної технології силікатів аспірант А. Чверенчук. Кополімери отримували блоковою полімеризацією композицій за попередньо встановленими режимами [1]. Кінетику полімеризації вивчали за зміною кількості непрореагованого ГЕМА в композиції [2]. Середній діаметр пор (d_n) та показник полідисперсності (PDI) зразків визначали вимірюванням розмірів щонайменше 100 пор на мікроскопі МБС-9. Загальну пористість та густину композитів визначали за методом Манеголда [3].

Результати та їх обговорення

Структура і властивості полімерних матеріалів визначаються великою мірою умовами синтезу. Із метою визначення технологічних режимів синтезу пористих кополімерів ГЕМА з ПВП, вивчення впливу на них неорганічного наповнювача та солей аргентуму здійснювали кінетичні дослідження полімеризації наповнених композицій ПВП з ГЕМА. Розраховані залежності приведеної швидкості полімеризації від конверсії мономера подані на рис. 1.

Як видно з одержаних результатів, композиції, які містять ГА, відзначаються більшою реакційною здатністю порівняно з композиціями без наповнювача. Після додавання до композицій AgNO_3 швидкість полімеризації, особливо на середніх стадіях, дещо зменшується (рис. 1, кр.2). Отримані результати добре узгоджуються з кінетичними дослідженнями гомогенної полімеризації в блоці та в розчині композицій ГЕМА-ПВП у присутності солей аргентуму [4].

Однією з основних вимог до біопластичних матеріалів є наявність наскрізної пористої структури із регульованими розмірами мікро- та макропор, яка необхідна для проростання кісткової тканини в імплантаційний композит. Величина пористості залежить від співвідношення компонентів композиції, а також від природи і кількості пороутворювача та стабілізатора піни. У зв'язку з цим у роботі досліджували вплив складу композиції на особливості формування пористих гідрогелевих матеріалів.

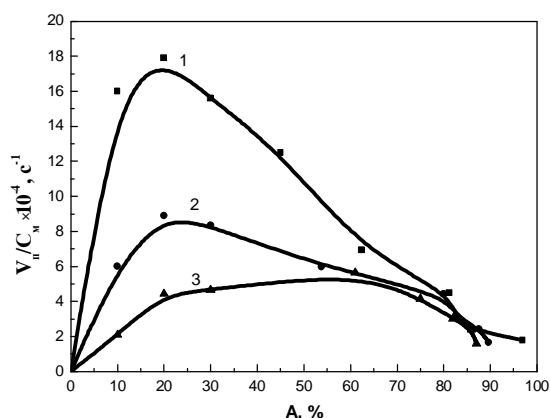


Рис. 1. Кінетичні криві полімеризації.
[ГЕМА:ПВП:ПЕГ-1500], мас.ч.: 7:3:2. $T = 348 \text{ К}$.
[ПБ]=1 мас.%, [ГА], мас.ч.: 1,2 – 70; 3 – 0.
[AgNO_3], мас.ч.: 1,3 – 0; 2 – 10

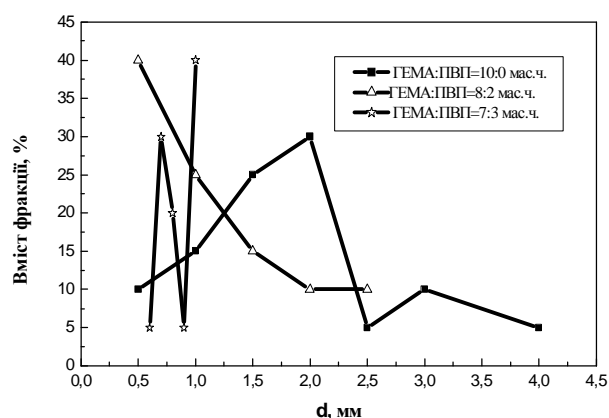


Рис. 2. Гістограми пористих кополімерів на основі
ГЕМА-ПВП[ПЕГ-400] = 20 мас.%, [ГА]=70 мас.%,
[ПБ]=1 мас.%, $T = 348 \text{ К}$

На розмір пор та дисперсність наповнених кополімерів впливає співвідношення ГЕМА:ПВП у вихідній композиції. Дослідження розподілення пор за розмірами показали (рис. 2), що під час синтезу з більшим вмістом мономера із застосуванням як наповнювача ГА отримано полімерні матеріали з меншою кількістю пор більшої полідисперсності порівняно з кополімерами з вищим вмістом ПВП. За більшого вмісту ГЕМА поряд з дрібними формуються також фракції великих пор, внаслідок чого зростає показник полідисперсності.

Попередньо встановлено [1], що для формування якісного пористого композиту на основі ГЕМА-ПВП в його складі має бути певна кількість ГА. Дослідженнями виявлено, що, окрім кількості ГА, на властивості композитів впливають також і розміри його частинок (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив розмірів частинок гідроксиапатиту на властивості композитів
(ГЕМА:ПВП:ПЕГ-1500 = 7:3:2 мас.ч., [ГА]=70 мас.%)

№ з/п	Розмір частинок ГА, мм	Пористість, %	d_n , мм	PDI	Умовна густина зразка, кг/м ³	Дійсна густина зразка, кг/м ³
1.	< 0,10	57,6	1,39	1,41	770	1815
2.	0,10 – 0,20	67,0	0,87	1,32	678	2056
3.	0,32 – 0,40	59,2	1,40	1,85	738	1810
4.	0,63 – 1,00	57,3	1,39	1,67	850	1994
5.	1,00 – 1,18	40,4	1,56	2,46	941	1580

Зі збільшенням розміру частинок понад 0,1 мм загальна пористість композиційних матеріалів зменшується, а умовна густина кополімерів зростає. Застосування гідроксиапатиту з розмірами частинок, меншими за 0,1 мм, сприяє утворенню макропор більших розмірів, однак з меншою загальною пористістю, що, на нашу думку, спричинено агломерацією дрібнодисперсних частинок наповнювача під час приготування композиції.

Таблиця 2

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

№ з/п	Стабілізатор піни	Вміст стабілізатора, мас.%	Пористість, %	d_n , мм	PDI	Умовна густина композиту, кг/м ³
1.	желатин	50	65,4	2,74	1,59	594
2.		70	76,7	2,39	1,70	582
3.	ПВС	20	59,7	1,78	2,39	795
4.		50	61,2	2,12	1,62	854
5.		70	68,3	1,87	1,94	748
6.	гліцерин	20	56,6	1,74	2,08	478
7.		50	83,0	2,64	1,61	453
8.		70	65,3	2,24	1,78	383
9.	гліцерин: ПЕГ-1500 (1:1 мас.ч.)	20	59,4	1,77	1,44	663
10.		50	75,2	2,01	1,51	590
11.		70	61,1	1,76	1,88	622
12.	ПЕГ-1500	20	67,0	0,87	1,32	678
13.		15	55,6/56,5	2,14/2,37	1,84/2,48	740/813

У знаменнику для композиції, що додатково містить 5 % AgNO₃

Оскільки під час отвердження композиції без гідроксиапатиту отримати спінений матеріал не вдалося навіть за наявності оптимальної кількості спінювального агента [1], а також з метою

стабілізації піни після спінювання композиції досліджували вплив природи і кількості стабілізатора піни на властивості композитів. Як стабілізатори піни використано желатин, полівініловий спирт (ПВС), гліцерин та поліетиленгліколь ПЕГ-1500 (табл. 2).

Найбільша пористість спостерігається, коли використовують гліцерин з вмістом 50 мас. % . У випадку ПВС зі збільшенням його вмісту у композиції загальна пористість композитів зростає.

Солі аргентуму в кількості 5 мас. % практично не впливають на загальну пористість матеріалу, хоча показник полідисперсності пор зростає (табл. 2). Найякісніші за загальною пористістю композити отримано з використанням як стабілізаторів гліцерину, однак для остаточного вибору складу композиту потрібні комплексні дослідження, зокрема і фізико-механічні, про результати яких буде повідомлено у подальших публікаціях.

На рис. 3 наведено фотографії наповнених ГА композитів, які підтверджують наявність у них розвинутої мікро- та макропористої структури.

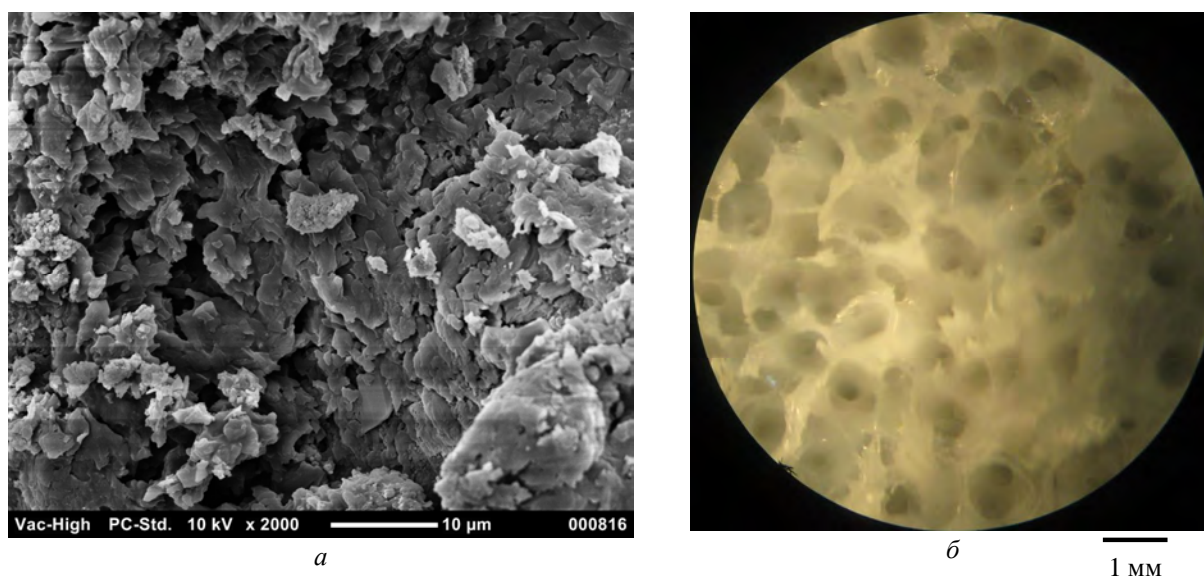


Рис. 3. Фотографії мікро-(а) та макропористої (б) структури наповненого ГА композиту на основі ГЕМА-ПВП

Забарвлення композитів, які містять у вихідній композиції ПВП та солі аргентуму, під час синтезу змінюється з білого на коричневе, що є непрямим підтвердженням утворення наночастинок срібла під час взаємодії аргентуму нітрату з третинним нітрогеном ПВП. Такий спосіб має беззаперечні переваги над відомими, за якими наночастинки та гідрогелі готують окремо або коли гідрогель насичують солями аргентуму і витримують у розчині відновника, або коли наночастинки срібла отримують відновленням аміновмісним метакриловим мономером з подальшою кополімеризацією його з іншими мономерами [5]. Окрім того, у багатьох випадках не потрібно використовувати токсичні аміновмісні відновники.

Отже, виконані дослідження дали змогу встановити вплив природи та співвідношення основних компонентів композиції на властивості пористих наповнених композитів, що буде використано для оптимізації композиційного складу матеріалу для остеогенезу та його подальших досліджень, зокрема медико-біологічних.

1. Семенюк Н., Сірий О., Галишин О., Солоха І., Скорохода В. Наповнені гідроксіапатитом композиційні полімерні матеріали для заміщення кісткової тканини // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування".- Львів. - 2010. - № 667. - С.452-455. 2. Селякова В., Кашиєварова Ю. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. - М.: Химия, 1982. - 170 с. 3. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. - М.: Химия, 1981. - 232 с. 4. Suberlyak O., Skorokhoda V., Grytsenko O. Complex PVP-Meⁿ⁺ - active catalyst

of vinyl monomers polymerization // В кн.: Mat. polimerowe i ich przetworstwo.- Wyd. Politechniki Czestohowskiej. - 2004. - P.140-145. 5. Гресь О.В., Лебедев С.В., Климчук В.О., Матюшов В.Ф., Головань С.В. Композити на основі акрилатних кополімерів і частинок срібла // Укр. хім. журнал - 2009. - Т.75, № 5. - С.55–59.

УДК 678.746.744

Г.Д. Дудок, Н.Б. Семенюк, А.В. Жура, В.Й. Скорохода
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ КОМПОЗИЦІЙ 2-ГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ У ПРИСУТНОСТІ ФЕРОМАГНІТНОГО НАПОВНЮВАЧА

© Дудок Г.Д., Семенюк Н.Б., Жура А.В., Скорохода В.Й., 2012

Досліджено закономірності одержання гідрогелевих композиційних матеріалів на основі кополімерів 2-гідроксиетилметакрилату з полівінілпіролідоном у присутності ферромагнітних наповнювачів різної природи. Виявлено ініціювальну здатність біметалевих частинок у реакції полімеризації, встановлено вплив композиційного складу на кінетику полімеризації.

Ключові слова: полівінілпіролідон, 2-гідроксиетилметакрилат, кополімеризація, гідрогель, біметал, ферромагнітний наповнювач.

The regularities of obtaining of the hydrogel composition materials based on the copolymers 2-hydroxyethylmethacrylate with polyvinylpyrrolidone in the presence of different nature ferromagnetic fillers are investigated. The initiating ability of the bimetal particles in reaction of polymerization is determined and the influence of composition on polymerization kinetics is defined.

Key words: polyvinylpyrrolidone, 2-hydroxyethylmethacrylate, copolymerization, hydrogel, bimetal, ferromagnetic filler.

Вступ

Серед великої кількості полімерних матеріалів велику увагу приділяють полімерним, зокрема гідрогелевим, композитам з власною електронною провідністю та магнітною чутливістю [1, 2]. Зацікавленість магніточутливими та електропровідними полімерними матеріалами останнім часом значно зросла, причиною чого є розвиток нових галузей науки і техніки, зокрема нанотехнологій, засобів відображення інформації, перетворювачів енергії нового типу [3]. Перспективним є застосування таких матеріалів в електро- та радіотехнічній, електронній, медичній та в інших галузях для отримання струмопровідних адгезивів, герметиків, заливних композицій та антистатичних покриттів на металічних і неметалічних поверхнях. Об'єктом багатьох досліджень є синтез матеріалів з розмірами частинок від мікро- до нанометрів, які завдяки малим розмірам наповнювача мають набагато кращі електричні, магнітні та інші експлуатаційні властивості. Представниками нового типу таких композиційних матеріалів є композити на основі 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідоном (ПВП), у яких як магніточутливі та струмопровідні компоненти використовуються наповнювачі різної дисперсності, зокрема метали та тонкодисперсний колоїд Fe_3O_4 . Встановлення закономірностей у ланцюгу синтез–структура–властивості дає можливість вирішити проблеми напрямленого синтезу наповнених полімерів із заданими характеристиками.