

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА (НАНО) КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

В. Й. Скорохода, Г. Д. Дудок, І. З. Дзяман, Х. В. Кисіль
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології і переробки пластмас
vskorohoda@yahoo.com

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ОСТЕОПЛАСТИЧНИХ ПОРИСТИХ КОМПОЗИТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКУ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.121>

Досліджено закономірності одержання остеопластичних пористих композитів на основі кополімерів 2-гідроксietилметакрилату з полівінілпіролідонем у присутності мінеральних наповнювачів (гідроксіапатиту, монтморилоніту і воластоніту) під дією ультразвуку. Встановлено вплив ультразвуку, природи та кількості неорганічного наповнювача на швидкість полімеризації, склад кополімерів та пористість композитів. Підтверджено, що ультразвук суттєво інтенсифікує полімеризацію та активно впливає на формування складу кополімерів. Під дією ультразвуку формується пористіша структура композитів навіть без використання спеціальних спінювальних агентів. Отримані результати використано для вдосконалення технології одержання остеопластичних пористих композитів.

Ключові слова: ультразвук, полівінілпіролідон, пористі композити, ступінь прищеплення, остеопластичні матеріали.

V. Yo. Skorokhoda, G. D. Dudok, I. Z. Dziaman, Kh. V. Kysil
Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Plastics

INTENSIFICATION OF THE PROCESS OF RECEIVING OSTEOPLASTIC POROSIS COMPOSITES WITH USE OF ULTRASONIC

The patterns of obtaining osteoplastic porous composites based on copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate with polyvinylpyrrolidone in the presence of mineral fillers (hydroxyapatite, montmorillonite and wollastonite) under ultrasound are studied. The influence of ultrasound, the nature and amount of inorganic filler on the rate of polymerization, the composition of copolymers and the porosity of composites were established. It is confirmed that ultrasound significantly intensifies polymerization and actively affects the formation of copolymers. Under the influence of ultrasound, a porous composite structure is formed even without the use of special foaming agents. The obtained results were used to improve the technology of obtaining osteoplastic porous composites.

Key words: ultrasound, polyvinylpyrrolidone, porous composites, grafting degree, osteoplastic materials.

Вступ

У хімічній промисловості для вдосконалення та інтенсифікації технологічних процесів часто використовують енергію ультра-

звуку (УЗ) [1–3] – акустичних коливань, частота яких сягає $2 \cdot 10^4$ Гц і більше. Поширюючись у будь-якій фазі, у т. ч. у рідкій, такі коливання спричиняють цілу гаму

специфічних ефектів. До таких ефектів відносять, зокрема, ультразвукову кавітацію та ініціювання хімічних реакцій. Механізм впливу УЗ дуже складний і різносторонній, що не дає змоги розробити єдину загальноприйнятую теорію, яка б дозволила правильно пояснювати явища та процеси в полі дії УЗ. Тому для кожного конкретного випадку потрібно виконати широкопланові дослідження впливу УЗ на перебіг хімічної реакції, структуру і властивості речовин та матеріалів, які утворюються внаслідок фізико-хімічних перетворень. Якщо здійснювати хімічні перетворення під дією УЗ, то в таких хімічних реакціях спостерігається суттєва відмінність у дії цілого ряду чинників, зокрема, температури та кисню повітря; реакції часто перебігають з високими швидкостями навіть за порівняно невисоких температур. Тому зацікавленість до вивчення полімеризації в УЗ полі дуже велика, оскільки це передбачає як спрощення самої технології, так і температурно-часових режимів одержання полімерів та композитів. Окрім того, відкриваються широкі можливості для надання полімерам та композитам на їхній основі додаткових, деколи не притаманних їм властивостей.

Прищеплені кополімери полівінілпіролідону (ПВП) з (мет) акриловими естерами, зокрема, з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА), ефективно використовуються в різноманітних галузях, найчастіше в біомедицині та фармації. З таких кополімерів виготовляють коригувальні та лікувальні контактні лінзи, акомодацийні кришталіки, полімерні, у т. ч. мембранні, системи регульованого вивільнення ліків, стоматологічні матеріали та вироби [4–6]. Останнім часом такі кополімери, наповнені мінеральними наповнювачами, використовують як остеопластичні композити для заміщення пошкодженої кісткової тканини [7–9]. Одержують їх зазвичай методом блокової полімеризації з одночасним спінюванням композиції.

Можна сподіватися, що застосування ультразвукових коливань дасть змогу не лише інтенсифікувати полімеризацію, але й модифікувати структуру та властивості полімерів. Тому метою даної роботи було дослідити вплив ультразвуку на закономірності одержання пористих композитів на основі копо-

лімерів ГЕМА з ПВП, їхню структуру та властивості.

Матеріали та методи досліджень

Для досліджень використовували очищений перегонкою у вакуумі ГЕМА торгової марки Bisomer (залишковий тиск 130 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 351 \text{ К}$), ПВП високої очистки торгової марки AppliChem GmbH з молекулярною масою $10\text{--}28 \cdot 10^3$; гідроксіапатит (ГА) $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ з розміром частинок $0,05\text{--}1,25 \text{ мм}$, монтморилоніт $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Cr})_2[(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ торгової марки Fluka, воластоніт CaSiO_3 . Кополімери отримували блоковою полімеризацією композицій [10,11]. Кінетику полімеризації досліджували хімічним методом за зміною кількості непрореагованого мономера під час полімеризації [12]. Ефективність прищеплення (f) розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП до загальної його кількості у вихідній композиції. Ступінь прищеплення (P) визначали як відношення ваги прищепленого ПВП до загальної ваги кополімеру. Середній діаметр пор (d_n) та показник полідисперсності (PDI) зразків визначали вимірюванням розмірів $100\text{--}150$ пор на мікроскопі МБС-9. Загальну пористість та густину композитів визначали за методом Манеголда, який описаний в [13].

Ультразвукові дослідження здійснювали, використовуючи ультразвуковий технологічний апарат “Волна”, модель УЗТА-0,4/22-ОМ (рис.1), частота механічних коливань – $(22 \pm 1,65) \text{ кГц}$, максимальна потужність 400 ВА , діапазон регулювання потужності $30\text{--}100 \%$. Співвідношення діаметра магнітостриктора до діаметра реактора – $0,5$.



Рис. 1. Зовнішній вигляд ультразвукового технологічного апарата “Волна”

Структуру композитів вивчали, використовуючи трансмісійний електронний мікроскоп (ТЕМ) JEOL JEM 200 СХ. 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, m^2 .

Результати досліджень та їх обговорення

Склад вихідних композицій, температура та тривалість синтезу значною мірою визначають структуру та властивості композитів.

Попередні дослідження кінетики термоініційованої блокової полімеризації композицій ГЕМА-ПВП залежно від природи наповнювача, які були виконані авторами, засвід-

чили, що композиції з монтморилонітом та воластонітом полімеризуються швидше, ніж композиції, які як мінеральний наповнювач містять гідроксіапатит [9].

Висока реакційна здатність композицій з монтморилонітом, на думку авторів дослідження, спричинена складною структурою його поверхні, в якій наявні негативні й позитивні заряди, внаслідок чого монтморилоніт може бути каталізатором йонної полімеризації [9]. На користь йонного механізму полімеризації композицій ГЕМА з ПВП у присутності монтморилоніту свідчить те, що у присутності інгібітора радикальної полімеризації гідрохінону швидкість полімеризації зменшується незначно.

З метою встановлення можливості здійснення синтезу композитів за помірних температур і для інтенсифікації процесу досліджували полімеризацію композиції під дією ультразвуку (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив дії ультразвуку на швидкість полімеризації*
($T = 298 K, 120 BA$)

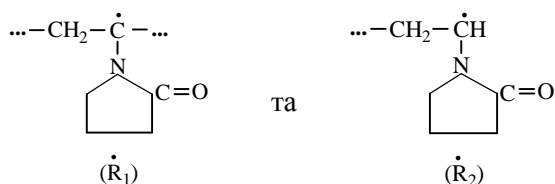
№ з/п	Склад мономер-полімерної композиції, мас. ч.			$V_p \cdot 10^2$, моль/л с	“Гранична” конверсія мономера, %	Час досягнення “граничної” конверсії, с
	ГЕМА	ПВП	наповнювач			
1	100	0	0	0	–	–
2	70	30	0	2,2	90	190
3	70	30	70 ГА	10,4/0,42	94	50/7500
4	70	30	100 ГА	12,1	96	50
5	70	30	150 ГА	17,5	97	45
6	70	30	70 ВЛ	11,8	96	45
7	70	30	70 ММТ	16,6	95	35

* У знаменнику без ультразвуку за температури 328 К.

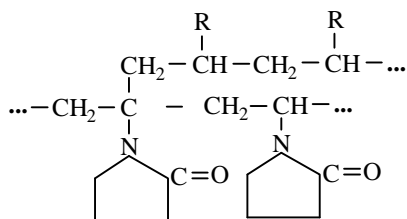
Виявлено, що гомополімеризація ГЕМА без наповнювача в умовах експерименту не відбувається. У присутності ПВП без ГА композиції ГЕМА полімеризуються з невисокою швидкістю. Мінеральні наповнювачі формують в композиціях гетерогенне середовище. Такі композиції під дією ультразвуку полімеризуються дуже швидко. Важливо зазначити, що полімеризація супроводжується одночасним спінюванням композиції. Це надає додаткові техніко-економічні переваги під час розроблення технологічного процесу одержання пористих композитів. Використання ультра-

звуку дає змогу здійснювати полімеризацію за кімнатних температур. Початкова швидкість полімеризації у цьому випадку більша ніж у 20 разів порівняно з полімеризацією без УЗ, навіть якщо здійснювати її за вищої температури (табл. 1). Час досягнення “граничної” конверсії скорочується з 2–3 годин до 1–3 хвилин.

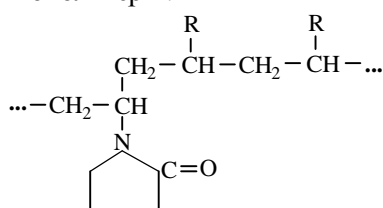
Під час обговорення закономірностей полімеризації в досліджуваних системах потрібно врахувати, що під дією енергії кавітації, яка вивільняється в полі дії ультразвуку, з макромолекул ПВП можуть утворюватись макрорадикали двох типів [3]:



Ці радикали можуть ініціювати утворення відповідно прищеплених



та блокових кополімерів:



Участь ПВП у реакціях одержання кополімерів підтверджують результати ІЧ спектроскопічних досліджень ПВП, поліГЕМА та кополімеру ГЕМА з ПВП, екстрагованого водою та етанолом, до повного видалення непро-

регованого ПВП, якими встановлено, що характеристичні смуги ПВП в областях 650 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} є в спектрі кополімера.

Отже, на підставі аналізу результатів досліджень можна стверджувати, що полімеризація ГЕМА у присутності ПВП та мінеральних наповнювачів в ультразвуковому полі може відбуватися як за йонним, так і за радикальним механізмом. У результаті можна досягти високого ступеня перетворення мономера на полімер за порівняно невеликий час, що дозволяє суттєво інтенсифікувати стадію полімеризації під час здійснення технологічного процесу одержання пористих композитів і підвищити його продуктивність.

Основні властивості кополімерів, зокрема, технологічні та експлуатаційні, в значній мірі залежать від його будови. На властивості кополімерів ПВП з метакриловими естерами має вплив склад кополімеру, тобто мольне співвідношення ланок мономера і ПВП. Тому в роботі необхідно було дослідити вплив природи і кількості мінерального наповнювача, температури, складу мономер-полімерної композиції на ефективність f та ступінь прищеплення P , а також на склад кополімерів. Одержані результати подано в табл. 2–4.

Таблиця 2

Залежність ефективності f , ступеня прищеплення P та складу кополімерів від співвідношення компонентів у вихідній композиції (120 ВА)

Співвідношення ГЕМА: ПВП: наповнювач*, мас. ч.	f , %	P , %	Склад кополімеру, %	
			поліГЕМА	ПВП
90: 10: 70	88/99	5/8	95/92	5/8
80: 20: 70	79/98	9/15	91/85	9/15
70: 30: 70	75/90	10/19	90/81	10/19

* У чисельнику – воластоніт, у знаменнику – монтморилоніт.

Ефективність прищеплення (яка визначається як відношення кількості ПВП у кополімері до його кількості у вихідній композиції) у випадку використання як наповнювача воластоніту зменшується зі збільшенням у вихідній композиції вмісту ПВП (табл. 2, чисельник). У випадку використання як наповнювача монтморилоніту ефективність прищеплення f значно більша і не так суттєво залежить від початкової кількості ПВП у композиції (табл. 2, знаменник). Однак ступінь

прищеплення, на відміну від ефективності, значно залежить від вмісту ПВП у вихідній композиції. Таким чином, змінюючи вміст ПВП у вихідній композиції, можна направлено регулювати склад, а отже, і властивості кополімерів.

Подібна до ММТ залежність спостерігається і тоді, коли використовують гідроксіапатит – зі збільшенням кількості ПВП ефективність прищеплення зменшується, а ступінь прищеплення, навпаки, – зростає (табл. 3).

Залежність параметрів прищеплення від складу композиції
(120 ВА, наповнювач – гідроксіапатит)

Співвідношення ГЕМА: ПВП: ГА, мас. ч.	f, %	P, %	Склад кополімеру, мас. %	
			поліГЕМА	ПВП
90: 10: 70	77	4	96	4
80: 20: 70	69	7	93	7
70: 30: 25	69/50	12/10	88/90	12/10
70: 30: 70	62/43	8/7	92/93	8/7
70: 30: 100	58/33	5/4	95/96	5/4
70: 30: 100*	68	6	94	6

*У знаменнику – без УЗ; для інтенсивності УЗ 180 ВА.

Однак необхідно відзначити значно нижчу ефективність прищеплення порівняно з іншими наповнювачами і не таку відчутну залежність ступеня прищеплення від вмісту ПВП порівняно з композиціями, які містять монтморилоніт.

Відчутніший вплив початкового вмісту ПВП на ефективність прищеплення, якщо як наповнювач використовували монтморилоніт, порівняно з такими наповнювачами, як ВЛ та ГА, спричинений, очевидно, різними механізмами полімеризації [3, 8]. У випадку використання монтморилоніту полімеризація переважно відбувається за йонним механізмом.

На склад утворених кополімерів, окрім співвідношення ГЕМА: ПВП, також впливає вміст мінерального наповнювача у вихідній композиції (табл. 3). Зі збільшенням кількості наповнювача у вихідній композиції зменшується як ефективність прищеплення f, так і ступінь прищеплення P. Вміст ПВП у складі кополімеру зменшується більш ніж удвічі, якщо кількість наповнювача збільшувати з 25 мас. ч. до 100 мас. ч.

Під дією УЗ і зі збільшенням його інтенсивності ступінь і ефективність прищеплення зростають, що можна використати як один з технологічних параметрів для направленої регулювання складу кополімерів, а отже, і їхніх властивостей. Одержані під дією УЗ композити мають виражену пористу структуру, що підтверджують фотографії, зроблені за

допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 2).

Основні властивості пористих композитів залежно від складу вихідних композицій, природи та кількості наповнювача подано в табл. 4.

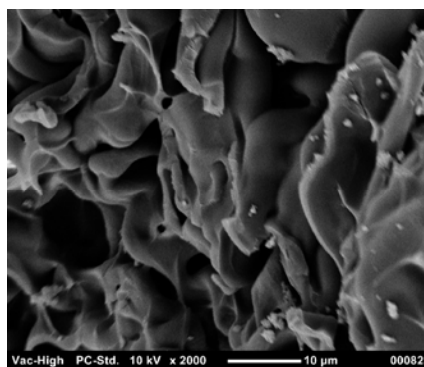


Рис. 2. Фото структури пористого композиту, наповненого ГА

Якщо без дії УЗ без ГА отримати пористий матеріал не вдалося, то під дією УЗ навіть без наповнювача формується пористий матеріал, хоча й з невеликою пористістю (п. 1, табл. 4).

УЗ в усіх випадках сприяє формуванню пористішого матеріалу, хоча й з меншим діаметром пор. За однакового вмісту наповнювача у випадку використання ММТ одержані композити відзначаються найменшим середнім розміром пор. Композити з ВЛ мають найбільший діаметр пор і найнижчі механічні показники.

Вплив кількості та природи наповнювача на властивості композитів*

(ГЕМА: ПВП = 70:30 мас. ч., 120 ВА, тривалість синтезу 180 с)

№ з/п	Кількість ГА, мас. %	Пористість, %	Середній діаметр пор, d_n , мм	$\rho_{ум}$, кг/м ³	Міцність під час стискування, МПа
1	0	19/пори не утв.	0,16/–	1034/1235	8,6
2	70	73/68	0,51/0,93	519	10,3
3	100	75/67	0,86/1,40	553	10,1
4	70 ММТ	79/75	0,49/0,79	501	10,5
5	70 ВЛ	74/69	0,62/1,03	598	9,1

* У знаменнику без УЗ.

Висновки

Таким чином, встановлено, що використання ультразвуку суттєво інтенсифікує процес одержання композитів на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом, які наповнені тонкодисперсними мінеральними наповнювачами. Природа наповнювача активно впливає на кінетику полімеризації композицій ГЕМА з ПВП, склад кополімеру та структуру і властивості композиту. Розроблені композити мають пористу структуру і рекомендовані для використання як остеопластичні матеріали.

Робота виконана за фінансової підтримки держбюджетної теми ДБ/ПВП.

Література

- Jos M. Paulusse J. and Rint P. (2006). Ultrasound in Polymer Chemistry. *J. of Polymer Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, 44, 5445–5453.
- Kislenko V., Starchevskyy V. and Ivanichyn S. (2012). Effect of polymer MW on the constants of their degradation under the ultrasound. *Advances in Chem. and Mechan. Eng.*, 1, 93.
- Skorokhoda V., Melnyk Yu., Semenyuk N. and Suberlyak O. (2015). Mineral filled porous composites based on PVP copolymers with bactericidal properties. *Chem. and Chem. Technol.*, 9(1), 55.
- Suberlyak O., Semenyuk N., Dudok G. and Skorokhoda V. (2012). Regular trends in synthesis of sorption active copolymers of methacrylic acid esters. *Rus. J. of Appl. Chem.*, 85(5), 830–838.
- Skorokhoda V., Melnyk Y., Shalata V., Skorokhoda T. and Suberlyak S. (2017). An investigation of obtaining patterns, structure and diffusion properties of biomedical purpose hydrogel membranes. *E-Eur. J. Enterprise Techn.*, 2017, 1(6–85), 50.
- Suberlyak O., Melnyk Y. and Skorokhoda V. (2015). Regularities of preparation and properties of hydrogel membranes. *Materials Science*, 50(6), 889–896.
- Skorokhoda V., Semenyuk N., Dziaman I., Levytska Kh. and Dudok G. (2018). Synthesis and properties of composites of PVP and methyl methacrylate. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 135–141.
- Lee J., Kim K. and Gon T. (2013). Biocompatibility and strengthening of porous hydroxyapatite scaffolds using poly (l-lactic acid) coating. *J. of Porous Materials*, 20, 719–725.
- Skorokhoda V., Semenyuk N., Dziaman I. and Suberlyak O. (2016). Mineral filled porous composites based on PVP copolymers with bactericidal properties. *Chem. & Chem. Technol.*, 11(2), 171.
- Skorokhoda V., Semenyuk N., Kostiv U. and Suberlyak O. (2013). Peculiarities of filled porous hydrogels production and properties. *Chem. and Chem. Technol.*, 7(1), 95–99.
- Семенюк Н., Дзяман І., Скорохода В. (2016). Технологічні особливості одержання пористих полімерних композитів на основі кополімерів полівінілпіролідону. *Науковий вісник НЛТУ України*, 26.4, 290–295.
- Selyakova V. and Kachevarova Y. *Metody analiza akrilatov i metakrilatov. Khimiya, Moskva, 1982.*
- Dubyaga V., Perepechkin L. and Katalevskiy E.: *Polimernye Membrany. Khimiya, Moskva, 1981.*