

УДК 678.746.523.744-13:405.8

В.Й. Скорохода, Н.Б. Семенюк, І.З. Дзяман, Х.В. Левицька, Г.Д. Дудок

ВПЛИВ ПРИРОДИ КАЛЬЦІЄВМІСНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ОСТЕОПЛАСТИЧНИХ ПОРИСТИХ КОМПОЗИТІВ

Національний університет «Львівська політехніка»

У даній роботі досліджено закономірності одержання остеопластичних пористих композитів на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідон, наповнених мінеральними кальцієвмісними наповнювачами. Дослідженнями кінетики полімеризації композицій 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідон у присутності наповнювачів різної природи встановлено, що найвищою реакційною здатністю характеризуються композиції, які як наповнювач містять монтморилоніт і 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 на їх основі. У випадку використання як наповнювача монтморилоніту за температури 348 К у реакцію прищеплення вступає значно більша кількість полівінілпіролідону (майже 98%), ніж у випадку воластоніту (74%) та гідроксіапатиту (58%), що є непрямим підтвердженням активної участі монтморилоніту в ініціюванні полімеризації. У випадку гідроксіапатиту зі збільшенням його вмісту у композиції зменшується як ефективність, так і ступінь прищеплення. Використання ультразвуку суттєво інтенсифікує процес одержання пористих композитів. Розроблені композити можуть бути використані в медицині для заміщення пошкодженої кісткової тканини.

Ключові слова: пористі композити, полівінілпіролідон, гідроксіапатит, монтморилоніт, воластоніт.

Вступ

Однією з найактуальніших проблем сучасної реконструктивної медицини є пошук нових і модифікація відомих остеопластичних композиційних матеріалів, придатних для регенерації кісткової тканини. У цьому зв'язку останніми роками спостерігається тенденція до інтенсифікації досліджень, спрямованих на розроблення остеопластичних матеріалів, які сприяють швидкому відновленню кісткової структури, повному заміщенню кістковою тканиною, не мають негативної побічної дії і не викликають додаткових післяопераційних ускладнень [1,2]. Переважна частина цих досліджень стосується кісткових імплантатів на основі різних неорганічних матеріалів, зокрема, гідроксіапатиту (ГА) та трикальційфосфату, які містять хімічні елементи в таких же іонних формах, в яких вони знаходяться у живому організмі. Недоліком матеріалів з ГА є їх крихкість і низька міцність, яка значно по-

ступається властивостям кістки. Можливим способом усунення недоліків неорганічних матеріалів є поєднання їх з полімерною матрицею, яка змогла б зв'язати такі матеріали у єдину пористу структуру, що сприятиме ефективному проростанню кісткової тканини. Перспективними як полімерні матриці є полівінілпіролідон (ПВП) та його кополімери, які знайшли використання не лише у медицині та фармації [3,4], але і в інших галузях життєдіяльності людини [5].

Попередніми дослідженнями [3,4], виконаними на кафедрі хімічної технології і переробки пластмас НУ «Львівська політехніка», одержано остеопластичні композити на основі кополімерів метакрилових естерів гліколів з полівінілпіролідон (ПВП), які наповнені ГА та гемохоріальним органічним наповнювачем, і встановлено вплив кількості ГА, природи і кількості пороутворювачів, співвідношення мономер:по-

лімерна матриця у вихідній композиції на пористість композитів. Виявлено, що оптимальним пороутворювачем є циклопентан у кількості 10% від маси полімер-мономерної композиції. У цьому випадку формуються матеріали з задовільним розміром пор (0,8...1,3 мм) та з найменшою полідисперсністю. Показано можливість одержання в структурі композиту наночастинок срібла відновлення його солей третинним нітрогеном полівінілпіролідону.

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

Тому метою роботи було дослідити закономірності одержання композитів на основі композицій 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з ПВП, наповнених мінеральними кальційвмісними наповнювачами різної природи, встановити вплив кількості та природи наповнювача на кінетику полімеризації композицій, структуру та властивості композитів. Як мінеральний наповнювач окрім ГА нами були використані воластоніт (ВЛ) та монтморилоніт (ММ).

Експериментальна частина

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 $10...28 \cdot 10^3$; воластоніт CaSiO_3 , гідроксіапатит (ГА) $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ з розміром частинок $0,05...1,25 \text{ мкм}$, монтморилоніт $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ торгової марки Fluka. Ініціювання полімеризації здійснювали пероксидом бензоїлу (ПБ). Для формування пористої структури використовували циклопентан у кількості 10 мас.%, як стабілізатор пор – поліетиленгліколь ПЕГ у кількості 20% від вмісту ГЕМА+ПВП. Кополімери одержували блоковою полімеризацією композицій за попередньо встановленими режимами [4,6]. Кінетику полімеризації досліджували хімічним методом за зміною кількості непрореагованого мономера під час полімеризації [7]. Ефективність прищеплення (f) розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП до загальної його кількості у вихідній композиції, ступінь прищеплення (P) – як відношення ваги прищепленого ПВП до загальної ваги кополімеру. Середній діаметр пор (d_n) та показник полідисперсності (PDI) зразків визначали вимірюванням розмірів $100...150 \text{ пор}$ на мікроскопі МБС-9. Загальну пористість композитів визна-

чали за методом Манеголда, який описаний в [8]. Згідно з цим методом полімерний зразок зважували у двох незмішуваних рідинах (гептан і вода).

Загальну пористість (W , %) обчислювали за формулою

$$W = \frac{V - V_d}{V} \cdot 100\% = \frac{V \cdot \frac{P_a - P_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}}}{V} \cdot 100\%$$

де $V = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{hept}}}{d_{\text{hept}} - d_{\text{H}_2\text{O}}}$; V_d , V – об'єм сухої суб-

станції у зразку, заповненому водою і в повітрі, відповідно; P_a , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ і P_{hept} – вага зразків у повітрі, воді та у гептані, відповідно; $d_{\text{H}_2\text{O}}$ і d_{hept} – густина води і гептану, відповідно.

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

Структуру композитів досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) JEOL JEM 200 CX.

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*).

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

Склад вихідних композицій і температурно-часові режими синтезу значною мірою визначають структуру та властивості композитів. Попередніми дослідженнями кінетики полімеризації композицій ГЕМА-ПВП у присутності ГА авторами встановлено, що за вмісту ГА у

кількості до 70% від маси полімер-мономерної композиції швидкість полімеризації змінюється незначно [9]. І лише за більшого вмісту наповнювача швидкість дещо зменшується.

З метою порівняння впливу природи кальцієвмісного наповнювача досліджували полімеризацію мономер-полімерних композицій одного складу у присутності однакової кількості різних наповнювачів. Вплив природи наповнювача на швидкість полімеризації та на “граничну” конверсію мономера надано в табл. 1.

Порівняння результатів досліджень кінетики полімеризації композицій залежно від природи наповнювача засвідчили, що композиції з монтморилонітом і 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 іонної полімеризації. На користь іонного механізму полімеризації композицій ГЕМА з ПВП у присутності монтморилоніту свідчить те, що у

присутності інгібітора радикальної полімеризації гідрохінону (табл. 1) швидкість полімеризації зменшується незначно. Окрім того, полімеризація відбувається з високою швидкістю і мало залежить від температури (рис. 1,а), що характерно власне для іонних реакцій полімеризації. Для композицій, які як наповнювач містять ВЛ, вплив температури на швидкість полімеризації на початкових стадіях (рис. 1,б) незначний і лише на середніх і пізніх стадіях з підвищенням температури швидкість полімеризації зростає.

У випадку композицій з ГА спостерігаємо характерну для радикальних процесів полімеризації залежність виходу полімеру від температури (рис. 1,а).

Результати кінетичних досліджень були використані для обґрунтування ймовірних хімізмів реакції полімеризації та температурних режимів одержання композитів.

Як за радикальним, так і за іонним механізмом реакції полімеризації передують сольвація мономера (ГЕМА) на макромолекулах ПВП з утворенням комплексу з перенесенням заряду між ними [10,11], який, окрім перерозподілення електронної густини і послаблення С=C

Таблиця 1

Вплив природи наповнювача на швидкість полімеризації (V_p) та “граничну” конверсію мономера ([ПБ]=1 мас.%, T=338 K)

№ з/п	Склад полімер-мономерної композиції, мас.ч.			$V_p \cdot 10^3$, моль/л·с	“Гранична” конверсія мономера через 80 хв, %
	ГЕМА	ПВП	наповнювач		
1	10	0	7 ГА	0,7	75
2	9	1	7 ГА	3,4	86
3	8	2	7 ГА	3,7	94
4	7	3	7 ГА	4,2	88
5	7	3	7 ВЛ	12,5	95
6	7	3	7 ММТ	13,6/9,8*	96

Примітка: * – у присутності 0,5 мас.% гідрохінону.

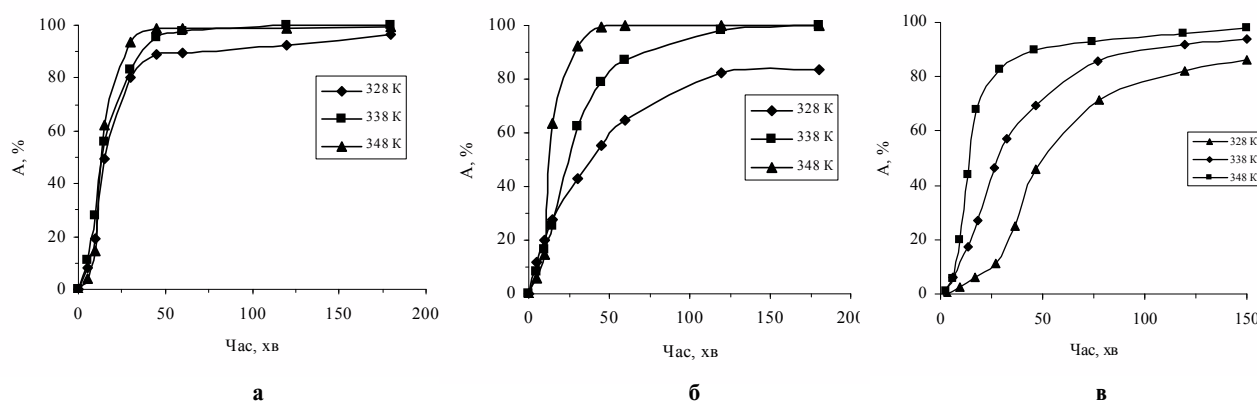


Рис. 1. Вплив температури на вихід полімеру під час полімеризації композицій з наповнювачем ММ (а), ВЛ (б) і ГА (в). [ГЕМА:ПВП:наповнювач]=7:3:7 мас.ч., [ПБ]=0,5 мас.%

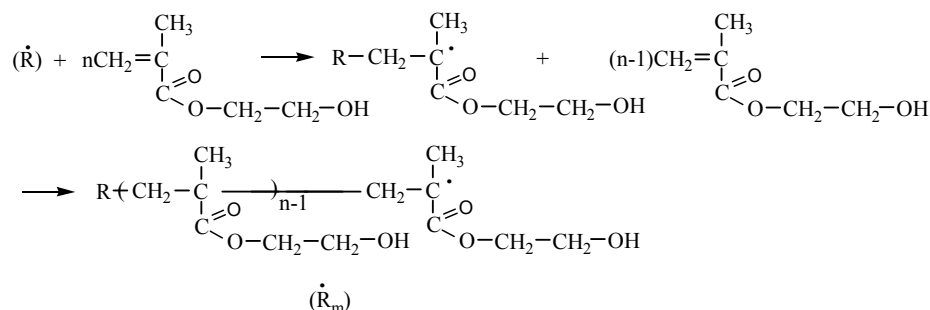


Схема 1

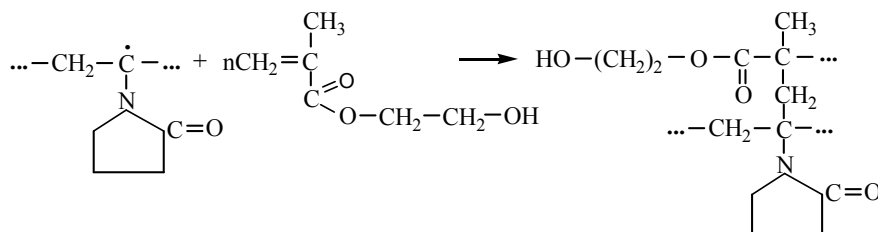
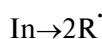


Схема 2

зв'язку мономера, створює сприятливі кінетичні умови ініціювання і зростання полімерних ланцюгів, коли до мінімуму зводиться роль дифузійно-лімітувальних факторів.

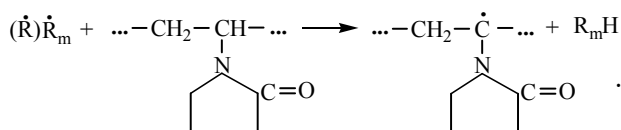
Схематично подальший хімізм радикальної прищепленої полімеризації до ПВП можна зобразити такою схемою:

1. Розпад ініціатора:

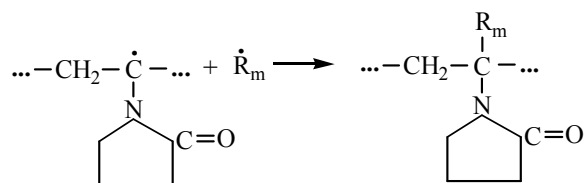


2. Ініціювання і зростання ланцюга (схема 1).

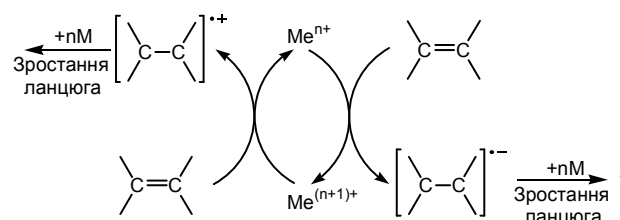
3. Передача ланцюга на ПВП як з первинного радикала R^{\cdot} , так і з макрорадикала R_m :



4. Прищеплена полімеризація до ПВП (схема 2), або рекомбінація радикалів з утворенням прищепленого кополімера:



У присутності ММТ наявні на його поверхні негативні і позитивні заряди, а також йони металів змінного ступеня окиснення (Me^{n+} , $\text{Me}^{(n+1)+}$, зокрема іони феруму) можуть бути каталізаторами іонної полімеризації. У випадку меншого ступеня окиснення активним центром полімеризації є аніон-радикал, у випадку більшого – катіон-радикал:



У подальшому реакція зростання ланцюга може відбуватися як за радикальним, так і за іонним механізмом.

Унаслідок перебігу запропонованих вище реакцій можливе утворення прищеплених кополімерів ПВП-пр-поліГЕМА. Участь ПВП у реакції прищеплення підтверджують результати ІЧ спектроскопічних досліджень ПВП, кополімеру ГЕМА з ПВП та кополімеру ГЕМА з ПВП, екстрагованого водою та етанолом до повного видалення непрореагованого ПВП, якими встановлено, що характеристичні смуги ПВП в діапазонах 650 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} є в спектрі кополімера.

Склад кополімерів, який визначається співвідношенням ланок метакрилового мономе-

ра і макроланцюгів ПВП, значною мірою впливатиме на властивості композитів. Тому в даній роботі досліджували вплив природи наповнювача та складу вихідної композиції на параметри прищеплення (ефективність прищеплення f та ступінь прищеплення P) та склад кополімерів (табл. 2).

Зі 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 [11,12]. Потрібно зазначити, що для однакового складу мономер-полімерної композиції (табл. 1, п. 1...3) 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 як ефективність, так і ступінь прищеплення (табл. 1, п. 4...6).

У присутності пороутворювача циклопентану досліджували композиції під час полімеризації утворюють пористі композити, характерна структура яких зображена на рис. 2.

Нами досліджено вплив природи та кількості наповнювачів на властивості композитів (табл. 3).

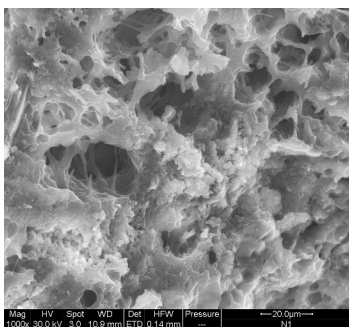
Під час тверднення композиції без наповнювача одержати спінений матеріал не вдалося навіть за оптимальної кількості спінюючого агента. У цьому випадку, на наш погляд, спінення відбулось ще до того часу, коли композиція почала інтенсивно тверднути, що було підтверджено кінетичними дослідженнями. Додавання у вихідну композицію наповнювача, незалежно від його природи, підвищує механічні властивості композитів, залежність механічної міцності від кількості ГА має екстремальний характер з максимумом за кількості ГА близько 70 мас.%. У той же час в досліджуваному інтервалі вмісту наповнювача гідроксіапатиту 25...150 мас.% прослідковується чітка залежність – зі збільшенням вмісту наповнювача пористість матеріалу зменшується. Очевидно, що існує якийсь оптимальне значення вмісту гідроксіапатиту, для якого пористість матеріалу буде найвищою. Це буде предметом подальших досліджень.

Останнім часом в промисловості для інтенсифікації багатьох технологічних процесів використовують енергію ультразвуку (УЗ) – акустичних коливань з частотою понад $2 \cdot 10^4$ Гц. Такі коливання, поширюючись у рідкій фазі, викли-

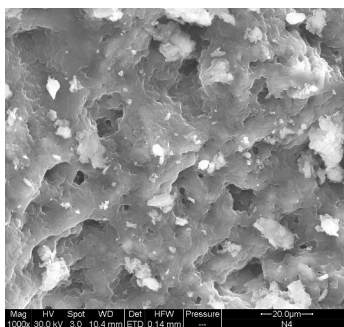
Таблиця 2

Залежність параметрів прищеплення та складу кополімерів від складу вихідної мономер-полімерної композиції ([ПВ]=1 мас.%, T=348 К)

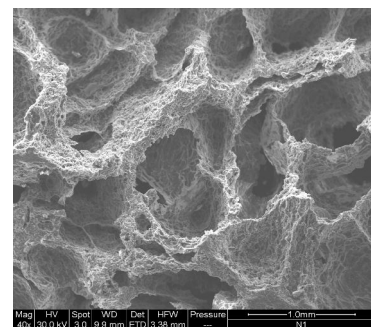
№ з/п	Склад вихідної композиції, мас.ч.			f, %	P, %	Склад кополімеру, мас.%	
	ГЕМА	ПВП	наповнювач			поліГЕМА	ПВП
1	80	20	70 ГА	58,7	6,9	93,1	6,9
2	80	20	70 ВЛ	74,7	8,9	91,1	8,9
3	80	20	70 ММТ	97,9	11,6	88,4	11,6
4	70	30	25 ГА	49,8	11,9	88,1	11,9
5	70	30	50 ГА	37,5	7,5	92,5	7,5
6	70	30	100 ГА	32,5	4,9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



а



б



в

Рис. 2. Фотографії мікро- (а,б) та макропористої структури (в) наповнених композитів. [ГЕМА:ПВП:ГА], мас.ч.: а,с – 6:4:7; б – 9:1:7

Таблиця 3

Вплив кількості і природи мінерального наповнювача на властивості композитів (ГЕМА:ПВП=7:3 мас.ч., [ПБ]=1 мас.%, 348 К)

№ з/п	Кількість наповнювача, мас. %	Пористість, %	Середній діаметр пор, мм	PDI	Міцність під час стиснення, МПа
1	0	пори не утворені	–	–	8,7
2	25	90,1	1,19	1,99	9,9
3	50	80,4	1,19	1,98	10,1
4	70	67,3	0,93	1,27	10,2
5	70	75,3	0,79	1,22	10,5
6	70	69,2	1,03	1,43	9,1
7	100	67,1	1,41	1,76	10,1
8	150	38,8	0,46	1,69	9,4

Примітка: наповнювач: 1–4,7,8 – ГА; 5 – ММТ; 6 – ВЛ.

кають низку специфічних ефектів, до яких відносять УЗ кавітацію, збудження люмінесценції, ініціювання хімічних реакцій тощо. Однак складність механізму дії УЗ робить проблематичним створення єдиної загальноприйнятої теорії, яка дозволила б однозначно трактувати явища, що спостерігаються в УЗ полі. Тому для кожного конкретного випадку потрібні дослідження впливу УЗ як на перебіг реакції, так і на структуру і властивості синтезованих продуктів.

Попередніми дослідженнями, виконаними науковцями кафедри хімічної технології і переробки пластмас НУ «Львівська політехніка» встановлено, що композиції метакрилових естерів гліколів з ПВП під дією УЗ полімеризуються з високою швидкістю в гетерогенних умовах навіть без використання традиційних ініціаторів полімеризації за невисоких температур [13]. Гомогенні композиції полімеризуються значно повільніше і за умов наявності в реакційній суміші ініціаторів радикальної полімеризації.

З метою дослідження можливості здійснення полімеризації за помірних температур, а також для інтенсифікації процесу було досліджено полімеризацію розроблених композицій під впливом УЗ (частота механічних коливань –

$22 \pm 1,65$ кГц, потужність – 120 Вт). Результати досліджень надані в табл. 4.

Дослідженнями встановлено, що гомополімеризація ГЕМА в гомогенних умовах не відбувається. У присутності ПВП без ГА композиції полімеризуються з помірною швидкістю. Мінеральні наповнювачі створюють в композиціях гетерогенне середовище, в результаті чого у присутності наповнювача під дією ультразвуку полімеризація відбувається дуже швидко з одночасним спінюванням композиції, що надає додаткові технологічні переваги під час створення технології одержання пористих композитів.

Використання ультразвуку дає змогу здійснювати полімеризацію за кімнатних температур навіть за наявності у реакційному середовищі солей аргентуму, які, як відомо, дещо сповільнюють полімеризацію [9]. При цьому швидкість полімеризації значно вища, якщо її порівнювати з полімеризацією без УЗ навіть за температури 338 К (табл. 1). Таким чином, полімеризацією в УЗ полі досягається високий ступінь перетворення мономера в полімер за відносно невеликий час, що дасть змогу суттєво інтенсифікувати процес одержання пористих композитів і збільшити його продуктивність.

Таблиця 4

Вплив ультразвуку на швидкість полімеризації композицій: ([ПБ]=1 мас.%, [AgNO₃]=1 мас.%, T=298 К, частота коливань – $22,0 \pm 1,65$ кГц, потужність – 120 Вт)

Склад полімер-мономерної композиції, мас.ч.			V _п ·10 ³ , моль/л·с	«Гранична» конверсія мономера	Час досягнення «граничної конверсії», с
ГЕМА	ПВП	Наповнювач			
10	0	0	0	–	–
7	3	0	22	90	190
7	3	7 ГА	104	94	40
7	3	7 ВЛ	118	96	35
7	3	7 ММТ	166	95	25

Таблиця 5

Фунгібактерицидна активність срібловмісних композитів

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

Наявність солей аргентуму у вихідній композиції дає змогу одержати у структурі композиту наночастинки срібла [9] і надати композитам фунгібактерицидних властивостей (табл. 5).

У результаті порівняного аналізу бактерицидних і фунгіцидних властивостей одержаних композитів ГЕМА-ПВП, які містять наночастинки срібла, одержані реакцією відновлення з використанням солей аргентуму, та несрібловмісних композицій щодо вказаних бактерій і грибів було встановлено, що композити, які містять наночастинки срібла, проявляють фунгібактерицидний ефект. Композити, які не містили у своєму складі наночастинок срібла, не проявили фунгібактерицидних властивостей. Зараз виконуються дослідження зі встановлення мінімальної кількості наночастинок срібла у композитах, достатньої для надання їм фунгібактерицидних властивостей.

Висновки

Таким чином, встановлено, що природа кальцієвмісного наповнювача активно впливає на кінетику полімеризації композицій ГЕМА з ПВП, склад кополімеру та структуру і властивості композиту. Використання ультразвуку суттєво інтенсифікує процес одержання композитів. Розроблені композити, які містять наночастинки срібла, проявляють високі фунгібактерицидні властивості. Підтверджено утворення пористої структури композитів, наповнених мінеральними наповнювачами, що разом з фунгібактерицидною здатністю передбачає їх ефективне використання у процесах остеогенезу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Biodegradable* and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering / K. Rezwana, Q.Z. Chena, J.J. Blakera, A.R. Boccaccini // *Biomaterials*. – 2006. – Vol.27. – P.3413-3431.
2. *Biocompatibility* and strengthening of porous hydroxyapatite scaffolds using poly(L-lactic acid) coating / Junho Lee, Kug Kim, Tae Gon Kim, Yong-Ha Kim // *Journal of Porous Materials*. – 2013. – Vol.20. – P.719-725.
3. *Peculiarities* of filled porous hydrogels production and

properties / V. Skorokhoda, N. Semenyuk, U. Kostiv, O. Suberlyak // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2013. – Vol.7. – No. 1. – P.95-99.

4. *Закономірності* одержання та властивості наповнених гідроксіапатитом пористих композитів на основі полівінілпіролідону / Н.Б. Семенюк, Г.Д. Дудок, Т.В. Скорохода, О.В. Суберляк // *Східноєвропейський журнал передових технологій*. – 2014. – Т.5. – № 6. – С.12-17.

5. *Regularities* of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Katruk, M. Bratychak // *Chemistry & Chemical technology*. – 2016. – Vol.10. – No. 1. – P.35-40.

6. *Закономірності* одержання та властивості срібловмісних пористих композитів на основі полівінілпіролідону / Н.Б. Семенюк, У.В. Костів, Г.Д. Дудок, О.В. Суберляк, В.Й. Скорохода // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2013. – № 5. – С.77-80.

7. *Селякова В., Кашеварова Ю.* Методи аналізу акрилатов и метакрилатов. – М.: Химия. – 1982. – 170 с.

8. *Дубяга В., Перепечкин Л., Каталевский Е.* Полимерные мембраны. – М.: Химия. – 1981. – 232 с.

9. *Mineral filled porous composites* based on PVP copolymers with bactericidal properties / V. Skorokhoda, N. Semenyuk, I. Dzjaman, O. Suberlyak // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2016. – Vol.10. – No. 2. – P.187-192.

10. *Фізико-хімічні явища* на межі фаз вінільний мономер-водний розчин полівінілпіролідону / О. Суберляк, В. Левицький, В. Скорохода, А. Годій // *Укр. хім. журн.* – 1998. – Т.64. – № 6. – С.122-125.

11. *Skorokhoda V.* Matrix polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate in the presence of PVP in permanent magnetic field // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2010. – Vol.4. – No. 3. – P.191-196.

12. *Film hydrogels* on the basis of PVP copolymers with regulated sorption-desorption characteristics / V. Skorokhoda, N. Semenyuk, Yu. Melnyk, N. Ortynska, O. Suberlyak // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2017. – Vol.11. – No. 2. – P.171-174.

13. *Obtaining, peculiarities* and properties of PVP copolymers with hydrophobic vinyl monomers / V. Skorokhoda, N. Semenyuk, Yu. Melnyk, O. Suberlyak // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2015. – Vol.9. – No. 1. – P.55-59.

Надійшла до редакції 27.12.2017

THE INFLUENCE OF THE NATURE OF A CALCIUM-CONTAINING FILLER ON THE PREPARATION AND PROPERTIES OF OSTEOPLASTIC POROUS COMPOSITES

V. Skorokhoda, N. Semenyuk, I. Dziaman, Kh. Levytska, G. Dudok

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

The paper is devoted to the study of the preparation of osteoplastic porous composites based on 2-hydroxyethyl methacrylate copolymers with polyvinylpyrrolidone filled with mineral calcium fillers. The study of the polymerization kinetics of compositions of 2-hydroxyethyl methacrylate with polyvinylpyrrolidone in the presence of fillers of various natures was performed. It was revealed that the composites containing montmorillonite and wollastonite as fillers show the highest reactivity; this indicates an active participation of these fillers in the reaction of the preparation of polymeric composites. An active influence of the nature and quantity of a filler on the parameters of grafting, the composition of copolymers and the properties of composites on their basis was established. In the case of the use of montmorillonite as a filler at a temperature of 348 K, considerably more polyvinylpyrrolidone (almost 98%) enters into the grafting reaction than in the case of wollastonite (74%) and hydroxyapatite (58%), which indirectly confirms an active participation of montmorillonite in the initiation of polymerization. In the case of hydroxyapatite, both the efficacy and the degree of grafting decrease with an increase in its content in the composition. The use of ultrasound treatment significantly intensifies the process of the preparation of porous composites. The developed composites can be used in medicine for the replacement of damaged bone tissue.

Keywords: porous composites; polyvinylpyrrolidone; hydroxyapatite; montmorillonite; wollastonite.

REFERENCES

1. Rezwani K., Chen Q.Z., Blaker J.J., Boccaccini A.R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, pp. 3413-3431.
2. Lee J., Kim I.-K., Kim T.G., Kim Y.-H., Park J.-C., Kim Y.-J., Choi S.-Y., Park M.-Y. Biocompatibility and strengthening of porous hydroxyapatite scaffolds using poly(L-lactic acid) coating. *Journal of Porous Materials*, 2013, vol. 20, pp. 719-725.
3. Skorokhoda V., Semenyuk N., Kostiv U., Suberlyak O. Peculiarities of filled porous hydrogels production and properties. *Chemistry & Chemical Technology*, 2013, vol. 7, no. 1, pp. 95-99.
4. Semenyuk N.B., Dudok H.D., Skorokhoda T.V., Suberlyak O.V. Zakonomirnosti oderzhannya ta vlastyosti napovnenykh hidroksiapatyatom porystykh kompozytiv na osnovi polivinilpirolidonu [Preparation and properties of porous composites based on polyvinylpyrrolidone and filled with hydroxyapatite]. *Skhidnoevropeiskii Zhurnal Peredovykh Tekhnologii*, 2014, vol. 71, no. 6, pp.12-17. (in Ukrainian).
5. Levytskyi V., Masyuk A., Katruk D., Bratychak M. Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis. *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, vol. 10, no. 1, pp. 35-40.
6. Semenyuk N., Kostiv U., Dudok H., Suberlyak O., Skorokhoda V. Zakonomirnosti oderzhannya ta vlastyosti sriblovnisykh porystykh kompozytiv na osnovi polivinilpirolidonu [The preparation and properties of porous composites based on polyvinylpyrrolidone and containing silver]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2013, no. 5, pp. 77-80. (in Ukrainian).
7. Selyakova V., Kashevarova Y., *Metody analiza akrylatov i metakrylatov* [Analysis of acrylates and methacrylates]. Khimiya, Moscow, 1982. 170 p. (in Russian).
8. Dubyakha V.P., Perepechkin L.P., Katalevskii E.E., *Polymernye membrany* [Polymeric membranes]. Khimiya, Moscow, 1981. 232 p. (in Russian).
9. Skorokhoda V., Semenyuk N., Dziaman I., Suberlyak O. Mineral filled porous composites based on PVP copolymers with bactericidal properties. *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, vol. 10, no. 2, pp. 187-192.
10. Suberlyak O., Levytskyi V., Skorokhoda V., Hodiya A. Fizyko-khimichni yavyscha na mezhi faz vinilnyi monomer-vodnyi rozchyn polivinilpirolidonu [Physicochemical phenomena on the interface free monomer-aqueous solution of polyvinylpyrrolidone]. *Ukrayinskyi Khimichnyi Zhurnal*, 1998, vol. 64, no. 6, pp. 122-125. (in Ukrainian).
11. Skorokhoda V. Matrix polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate in the presence of polyvinylpyrrolidone in permanent magnetic field. *Chemistry & Chemical Technology*, 2010, vol. 4, no. 3, pp. 191-196.
12. Skorokhoda V., Semenyuk N., Melnyk Yu., Ortynska M., Suberlyak O. Film hydrogels on the basis of PVP copolymers with regulated sorption-desorption characteristics. *Chemistry & Chemical Technology*, 2017, vol. 11, no. 2, pp. 171-174.
13. Skorokhoda V., Semenyuk N., Melnyk Yu., Suberlyak O. Obtaining peculiarities and properties of PVP copolymers with hydrophobic vinyl monomers. *Chemistry & Chemical Technology*, 2015, vol. 9, no. 1, pp. 55-59.