

В. М. Земке, Н. В. Чопик

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## НАПОВНЕННЯ КОМПОЗИЦІЙ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ГІДРОКСИАПАТИТОМ

© Земке В. М., Чопик Н. В., 2015

На основі композицій 2-гідроксиетилметакрилату з полівінілпіролідонем досліджено вплив гідроксиапатиту на значення кута змочування на підкладках різної природи, а саме: “скло органічне”, “скло силікатне”, “кераміка з глянцевою поверхнею”, “кераміка з необробленою поверхнею”, “сталева пластина”, “кісткова тканина”. Встановлено вплив природи та кількості неорганічного наповнювача на адгезивну здатність композицій. Визначена адгезивна міцність клейового шва композиції полівінілпіролідону та гідроксиапатиту з додаванням низькомолекулярного доданку.

**Ключові слова:** полівінілпіролідон, гідроксиапатит, адгезійна здатність.

As exemplified in the 2-hydroxyethylmethacrylate and polyvinylpyrrolidone compositions, the influence of hydroxyapatite on the value of the contact angle of the linings of the different nature, such as “organic glass”, “silicate glass”, “ceramics with a glossy surface”, “ceramics with a rough surface”, “steel plate”, and “bone tissue” has been studied. The effect of the nature and quantity of an inorganic filler on the adhesion ability of the composition has been determined. The adhesive strength of the adhesive line of polyvinylpyrrolidone and hydroxyapatite compositions with a low-molecular additive has been defined.

**Key words:** polyvinylpyrrolidone, hydroxyapatite, adhesion ability.

**Постановка проблеми.** Сьогодні існує велика потреба у матеріалах ортопедичного застосування, зокрема для синтетичної заміни кісткових матеріалів. Тому фосфати кальцію, особливо гідроксиапатит (ГА), останнім часом привертають увагу дослідників завдяки їхнім високій біологічній сумісності та біологічній активності. Гідроксиапатит є основним неорганічним компонентом кісткової та зубної тканин людини, тому зростаючий інтерес до матеріалів на основі гідроксиапатиту зумовлений можливостями їх використання у відновлюваній хірургії, стоматології, а також як компонентів зубних паст та гелів, косметичних та гігієнічних засобів, харчових добавок [1–5]. Гідроксиапатит (ГА) є структурним аналогом мінеральної складової кісткової речовини, має той самий хімічний склад, близькі хімічні, фізичні та механічні якості і, що дуже важливо, біологічну сумісність. Але відомо, що гідроксиапатит нетоксичний, не викликає запальних процесів, але при цьому біологічні та механічні властивості чистого порошку залишають бажати кращого. З метою вирішення проблеми крихкості матеріалів для біомедичного застосування використовують їхні композиції з полімерами, що мають добру біологічну сумісність і механічні властивості, однак вони недостатньо біологічно активні через те, що ступінь їхнього наповнення мінеральними частинками є порівняно невисоким. Проблема одержання високонаповнених композитів зумовлена поганою адгезією полімерної матриці до поверхні частинок біокераміки, яка може призводити до передчасного розшарування на межі розділу фаз і, як наслідок, до погіршення механічних властивостей композитного матеріалу [6].

**Аналіз останніх досліджень.** Дослідженнями авторів [7] встановлено закономірності одержання наповнених гідроксиапатитом (ГА) пористих композиційних матеріалів на основі 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП). Вивчено вплив природи і кількості пороутворювачів, кількості ГА, співвідношення мономер: полімерна матриця у вихідній композиції на пористість композитів та їхні механічні властивості. Відомо також про ефективне використання для виготовлення імплантатів полімерних матеріалів на основі полілактидів та полігліколідів [8,9]. Введення мінеральних наповнювачів в полімерну матрицю дає змогу контролювати та регулювати поверхневі властивості, підвищувати їхню сумісність із полімерною матрицею і у результаті покращувати міцнісні характеристики композитів. Здатні до взаємодії з мінеральною поверхнею композиції 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП) відкривають нові перспективи для створення полімерних композитів біомедичного призначення.

**Мета роботи.** Дослідити вплив природи та кількості гідроксиапатиту на адгезійну здатність композиційних матеріалів на основі полівінілпіроліду (ПВП) з 2-гідроксиетилметакрилатом (ГЕМА).

**Матеріали і методи досліджень.** Полівінілпіролідон (ПВП) з молекулярною масою 28000. Порошок білого або білого зі злегка жовтуватим відтінком кольору із слабким специфічним запахом. Гігроскопічний. Легко розчинний у воді, спирті, хлороформі, практично нерозчинний у ефірі. рН від 3,0 до 7,0. Перед використанням сушили у вакуумі при 338 К протягом 2–3 год.

2-Гідроксиетилметакрилат (ГЕМА) для досліджень використовували ( $\rho_{20}=1079$  кг/м<sup>3</sup>,  $n=1,4520$ ) очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м<sup>2</sup>,  $T_{\text{кип}}=351$  К).

Ортофосфатна кислота (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) у звичайних умовах являє собою безбарвні гігроскопічні кристали. Повністю розчинна у воді. У роботі використовували 80 % водний розчин ортофосфатної кислоти – це безбарвна сиропоподібна рідина без запаху або з легким запахом.

Ізопропіловий спирт (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>) являє собою безбарвну прозору рідину з характерним різким запахом, густина 0,7851 г/см<sup>3</sup> (при 20 °С).

Підкладки різної природи, а саме: “скло органічне”, “скло силікатне”, “кераміка з глянцевою поверхнею”, “кераміка з необробленою поверхнею”, “сталеві пластини”, “кісткова тканина”.

Визначення кута змочування проводили за допомогою установки, основним вузлом якої є мікроскоп (типу МБС-9) згідно з методикою [10].

Отримані зразки досліджували на зсув для визначення адгезійної міцності згідно методики [11]. Для визначення адгезійної міцності клейового шва композиції наносили на підготовлені металеві пластини і витримували за температури 60±5 °С протягом 5 год. Значення адгезійної міцності ( $\sigma$ ) розраховували за формулою:

$$\sigma = \frac{P}{S}, \quad (1)$$

де  $P$  – навантаження, що руйнує зразок, кгс;  $S$  – площа склеювання, см<sup>2</sup>.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Вихідні полімерні композиції готували на основі 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) у присутності пероксидбензоїлу з полівінілпіролідом  $\overline{M}$  28 тис. із його вмістом 0,5, 1, 1,5 та 2 %. В одержані композиції методом заміщення вводили низькомолекулярні добавки з різними фізико-хімічними, структурними та іншими властивостями, а саме: ортофосфатну кислоту, ізопропіловий спирт у концентраціях 0,3 та 1 %. Полівінілпіролідон підлягає різноманітним перетворенням під впливом кислот, причому характер реакції суттєво залежить від природи кислоти та її концентрації. Дослідження проводили на підкладках різної природи, а саме: “скло органічне”, “скло силікатне”, “кераміка з глянцевою поверхнею”, “кераміка з необробленою поверхнею”, “сталеві пластини”, “кісткова тканина”.

На основі отриманих композицій з ортофосфатною кислотою вводили гідроксиапатит у концентраціях 1, 2,5 та 5 % та визначали кут змочування ( $q$ ) на підкладках різної природи. Деякі результати наведено на рис. 1–4.

Розглядаючи окремо кожну підкладку (рис. 1–2), зазначаємо, що для “сталеві пластина” характер кривої зберігся, але значення  $q$  зменшилися. “Скло органічне”: із збільшенням концентрації кислоти значення  $q$  зросли несуттєво, “скло силікатне”: ані збільшення вмісту ГА, ані зростання концентрації ортофосфатної кислоти суттєво не вплинули на адгезійні властивості композиції. Для підкладки “кераміка з глянцевою поверхнею” зростання ортофосфатної кислоти та вмісту ГА призводять до зростання  $q$ , така сама залежність спостерігається для підкладки “кісткова тканина”. Підкладка “кераміка з необробленою поверхнею” спостерігається при вмісті ГА 1 % зростання  $q$  при подальшому збільшенні вмісту ГА 2,5 % та  $H_3PO_4$  кут змочування зменшується, при концентрації ГА 5 % зростають значення  $q$ .

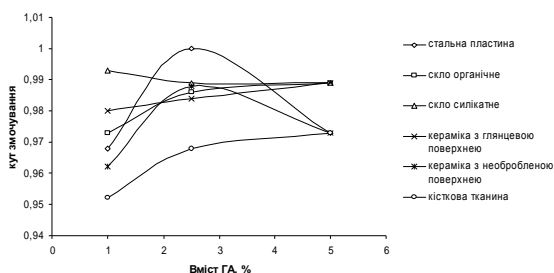


Рис.1. Вміст ГА у композиції 0,5 %ПВП: ГЕМА:0,3 %  $H_3PO_4$

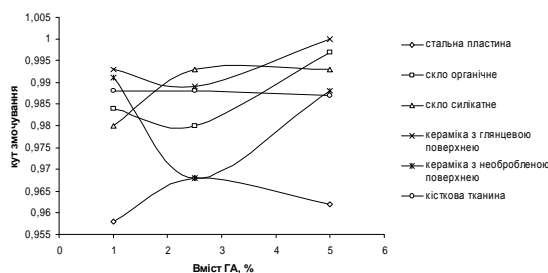


Рис.2. Вміст ГА у композиції 0,5 %ПВП: ГЕМА:1 %  $H_3PO_4$

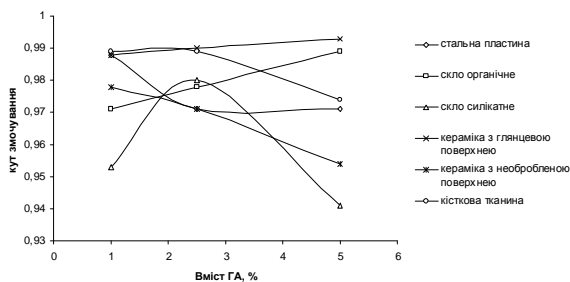


Рис. 3. Вміст ГА у композиції 1 %ПВП: ГЕМА:0,3 %  $H_3PO_4$

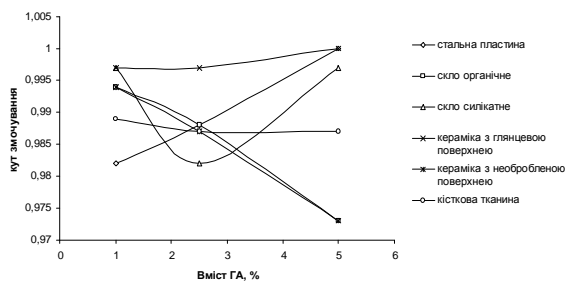


Рис.4. Вміст ГА у композиції 2 %ПВП: ГЕМА:0,3 %  $H_3PO_4$

Досліджуючи композиції при постійній концентрації  $H_3PO_4$  0,3 % (рис. 3), зазначимо, що при зростанні вмісту ПВП та ГА відбувається збільшення кута змочування для підкладок “кераміка з глянцевою поверхнею”. Для підкладки “сталеві пластина” із зростанням вмісту ПВП змінився характер кривої, хоча на самі значення  $q$  суттєво не вплинуло. Значення  $q$  для підкладки “скло силікатне” змінюються дзеркально при збільшенні вмісту як ПВП, так і ГА.

Для решти підкладок значення кута змочування погіршилися. Дослідження для композицій при сталому значенні концентрації  $H_3PO_4$  1 % засвідчили, що із зростанням вмісту ГА тільки для підкладки “скло органічне” та “скло силікатне” спостерігається зростання значення кута змочування. У випадку підкладок “кераміка з глянцевою поверхнею” адгезивна здатність композицій суттєво не змінилась. Для інших підкладок спостерігаються дещо менші значення кута змочування.

Також було проведено дослідження з визначення кута змочування для композицій 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) та полівінілпіролідону з ізопропіловим спиртом, коли вводили гідроксиапатит в концентраціях 1, 2,5 та 5 % на підкладки різної природи. Отримані результати наведено на рис. 5–8.

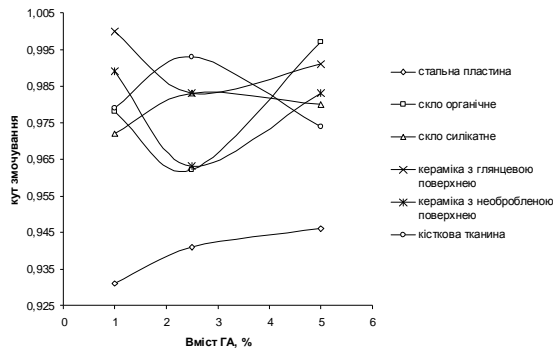


Рис. 5. Вміст ГА у композиції 0,5 %ПВП: ГЕМА:0,3 %  $CH_3CH(OH)CH_3$

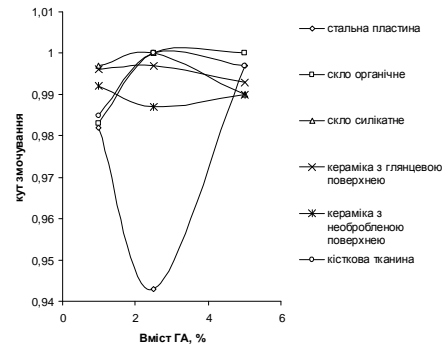


Рис. 6. Вміст ГА у композиції 0,5 %ПВП: ГЕМА:1 %  $CH_3CH(OH)CH_3$

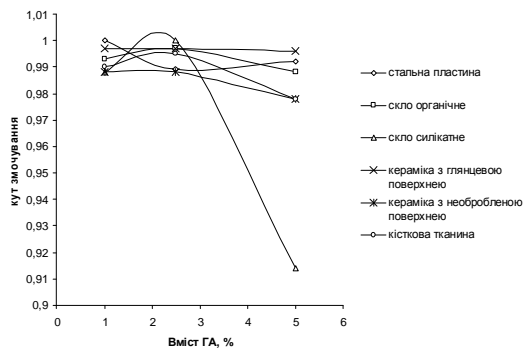


Рис. 7. Вміст ГА у композиції 1 %ПВП: ГЕМА:0,3 %  $CH_3CH(OH)CH_3$

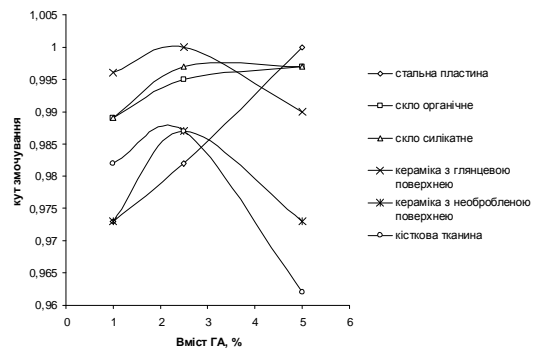


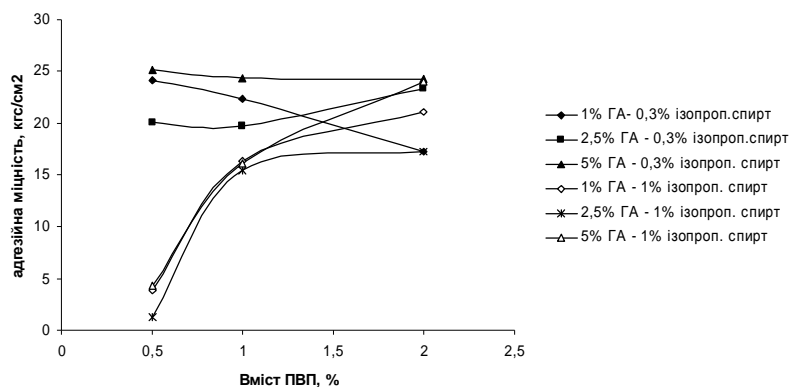
Рис. 8. Вміст ГА у композиції 2 %ПВП: ГЕМА:0,3 %  $CH_3CH(OH)CH_3$

Як бачимо (рис. 5), для композицій при вмісті ПВП 0,5 %, введенні ізопропілового спирту в кількості 0,3 % та зростанні концентрації ГА до 2,5 % спостерігається погіршення значень кута змочування для підкладок на основі кераміки обох видів та “скла органічного”. Решта підкладок характеризуються зростанням значень  $q$ . Збільшенні вмісту ГА призвело до покращення  $q$ , крім підкладки “кісткова тканина”. Зростання вмісту ізопропілового спирту до 1 % суттєво змінило характер залежності тільки для підкладки “сталева пластина”, а саме, при вмісті ГА до 2,5 % значення  $q$  погіршилися, з подальшим зростання концентрації ГА значення  $q$  збільшуються.

Зміна складу композиції (рис. 7), тобто зростання концентрації ПВП до 1 % при 0,3 % вмісті ізопропілового спирту, стабілізували систему, і значення кута змочування для всіх підкладок має високі показники, хоча характер кривих свідчить про незначне зменшення значень  $q$  за збільшення наповнювача композиції гідроксиапатитом. Виняток спостерігається для підкладки “скло силікатне”, коли із збільшенням вмісту неорганічного наповнювача значення кута змочування зменшується.

Композиції при вмісті 2 % ПВП: за концентрації ізопропілового спирту 0,3 % для всіх підкладок при вмісті ГА до 2,5 % кут змочування дещо зростає. З подальшим збільшенням вмісту ГА значення  $q$  зменшуються, і найбільше це відчутно для підкладки “кісткова тканина”, виняток становить підкладка “сталева пластина”, де зростання вмісту ГА призводить до збільшення значень  $q$ . Збільшення концентрації ізопропілового спирту до 1 % та збільшенні вмісту ГА зменшилися значення  $q$ , але суттєво для підкладки “кісткова тканина”. На підкладках “сталева пластина” та “скло органічне” спостерігається незначне зростання показників кута змочування.

На прикладі ізопропілового спирту дослідили залежність адгезійної міцності клейового шва композицій 2-гідроксіетилметакрилату та полівінілпіролідону від концентрації ПВП та вмісту ГА. Отримані результати наведено на рис. 9.



**Рис. 9.** Залежність адгезійної міцності композицій від вмісту ПВП та ГА в середовищі ізопропілового спирту

Як бачимо (рис.9), композиції 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) та полівінілпіролідону із збільшенням вмісту останнього, при вмісті ізопропілового спирту 0,3 %, мають дещо вищі значення адгезійної міцності композицій за максимального наповнення гідроксиапатитом. Подальше збільшення концентрації низькомолекулярного доданку на початковому етапі суттєво погіршує адгезійні показники, але зростання концентрації ПВП та ГА призводить до збільшення адгезійної міцності клейового шва композицій.

**Висновки.** Отже, для композицій полівінілпіролідону, розчиненого у гідроксиетилметакрилаті характерні стабільніші залежності кривих та значення кута змочування практично для всіх підкладок. Полімерні композиції із зростанням концентрації ортофосфатної кислоти та вмісту гідроксиапатиту покращили адгезивну здатність для підкладок “сталева пластина”, “кераміка з глянцевою поверхнею” та “кісткова тканина”.

Аналогічні дослідження з використанням ізопропілового спирту показали, що із зростанням концентрації характер кривих має нестабільний характер. Полімерні композиції на основі полівінілпіролідону при концентрації ізопропілового спирту 0,3 % з максимальним наповненням гідроксиапатитом мають найбільшу адгезивну міцність.

1. Rusu V. M. Size-controlled hydroxyapatite nanoparticles as self-organized organic-inorganic composite materials / V. M. Rusu, C. H. Ng, M. Wilke // *Biomaterials*. – 2005. – №26. – P.5414–5426.
2. Безруков В. М. Оперативное лечение кист челюстей с использованием гидроксиапатита ультравысокой дисперсности / В. М. Безруков, Л. А. Григорьянц, В. П. Зуев, А. С. Панкратов // *Стоматология*. 1998. – №1. – С.31–35.
3. Hench L. Bioceramics: from concept to clinic / L. Hench // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – Vol. 74, №7. – P. 1487–1510.
4. Gongloff R. K. Collagen tube containers in alveolar ring augmentation / R. K. Gongloff, R. Lee // *J. prosthet. dent.* – 1989. – Vol.61, № 6. – P. 722–726.
5. Шпак А. П. Апатиты / А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, В. В. Трачевский. – К.: Академперіодика, 2002. – 414 с.
6. Kim S., Sun P., Jeon O. et al. Poly(lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering // *Bio-materials* – 2006. – №27. – P.1399–1409.
7. Семенюк Н., Сірий О., Галишин О., Солоха І., Скорохода В. Наповнені гідроксиапатитом композиційні полімерні матеріали для заміщення кісткової тканини // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2010. – №667. – С.452–455.
8. Hulmacher D., Goh J., Teoh S. An introduction to biodegradable materials for tissue engineering applications // *Ann. Acad. Med. Singapore*. – 2001. – Vol. 30, №2. – P.183–191.
9. Behraves E. et. al. Synthetic biodegradable polymers for orthopedic applications // *Clin. Orthop.* – 1999. – №367. – P.118–185.
10. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. Кабанов В. А. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
11. ГОСТ 14759–69 Клеи. Метод определения прочности при сдвиге. – М., 1969. – С.14.