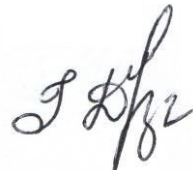


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**

ДЗЯМАН ІРИНА ЗІНОВІЇВНА



УДК 678.746.523.744-13:405.8

**НАПОВНЕНІ ПОРИСТІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ
ПОЛІВІНІЛПРОЛІДОНУ**

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Львів-2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті "Львівська політехніка"
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Скорохода Володимир Йосипович,
Національний університет "Львівська політехніка",
директор Інституту хімії та хімічних технологій

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Науменко Олександр Петрович,
Державний вищий навчальний заклад «Український
державний хіміко-технологічний університет»,
професор кафедри обладнання і технології харчових
виробництв

кандидат технічних наук, професор
Авраменко В'ячеслав Леонідович,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут»,
завідувач кафедри технології пластичних мас і біологічно
активних полімерів

Захист відбудеться 02 грудня 2016 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 79013, м. Львів, пл. Св.Юра, 3/4, навчальний корпус №8, ауд. 339.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий «28» жовтня 2016 р.

*Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07
д.т.н., професор*



Дзіняк Б.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з найважливіших проблем сучасної реконструктивної медицини є регенерація кісткової тканини після різних хірургічних операцій. У цьому зв'язку, останніми роками спостерігається тенденція до інтенсифікації досліджень, спрямованих на розроблення остеопластичних матеріалів, які сприяють швидкому відновленню кісткової структури, створюють умови кісткової пластики і повне заміщення кістковою тканиною, не мають негативної побічної дії і не викликають додаткових післяопераційних ускладнень. Переважна частина цих досліджень стосується кісткових імплантатів на основі різних неорганічних матеріалів, зокрема, гідроксіапатиту (ГА) та трикальційфосфату, які містять хімічні елементи в таких же йонних формах, в яких вони знаходяться у живому організмі. Недоліком матеріалів з ГА є їхня крихкість та низька міцність, яка значно поступається властивостям кістки. Можливим способом усунення недоліків неорганічних матеріалів є поєднання їх з полімерною матрицею, яка зможе зв'язати такі матеріали у єдину пористу структуру, що сприятиме ефективному проростанню кісткової тканини. Однак довготривале, а часом і позиттєве перебування композиційних матеріалів в організмі людини часто супроводжується запальними і відторгувальними процесами, що вимагає постійного введення в організм ліків. Вирішення цієї проблеми частково пов'язане з можливістю використання як імплантатів композитів, які містять у своїй структурі мікро-, нано- чи колоїдне срібло.

Перспективними як полімерні матриці, які забезпечують достатню біоактивність та біосумісність, є кополімери метакрилових естерів гліколів, зокрема, 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП). Поєднання їх з мінеральними наповнювачами та формування мікро- та макропористої структури повинно забезпечити ефективне використання даних матеріалів у процесах остеогенезу. Тому розроблення фізико-хімічних засад технології одержання наповнених мінеральними наповнювачами пористих композиційних матеріалів на основі кополімерів ПВП з метакриловими естерами є актуальною науково-технічною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи кафедри хімічної технології і переробки пластмас Національного університету "Львівська політехніка" за темою "Модифікаційні процеси створення адгезивних полімер-мінеральних композитів із використанням функційно активних полімерних матриць" (№ 0113U003179). Автор була виконавцем цієї теми.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – розробити основи технології одержання наповнених мінеральними наповнювачами пористих срібловмісних композиційних матеріалів медичного призначення на основі кополімерів полівінілпіролідону з метакриловими естерами.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішували такі завдання:

1. Дослідження кінетичних закономірностей полімеризації композицій ГЕМА:ПВП у присутності мінеральних дрібнодисперсних наповнювачів різної природи та солей аргентуму.

2. Встановлення взаємозв'язку складу вихідної композиції, умов синтезу із структурою та складом кополімерів.

3. Дослідження закономірностей формування пористої структури наповнених мінеральними наповнювачами композиційних матеріалів і встановлення оптимальних умов формування композитів.

4. Дослідження основних властивостей пористих композитів та обґрунтування чинників впливу на структуру і властивості композитів.

5. Розроблення принципової технологічної схеми одержання пористих срібловмісних композитів з мінеральним наповнювачем, одержання експериментальних зразків композитів та дослідження їх властивостей.

Об'єкт дослідження: розроблення кополімерів полівінілпіролідону з метакриловими естерами та пористих композиційних матеріалів з мінеральним наповнювачем на їхній основі.

Предмет дослідження: фізико-хімічні закономірності та технологічні особливості одержання пористих срібловмісних композиційних матеріалів на основі кополімерів полівінілпіролідону з метакриловими естерами з мінеральним наповнювачем, їхня структура та властивості.

Методи дослідження: хімічні, кінетичні, рентгенографічного та енергодисперсійного аналізу, оптичної та електронної мікроскопії, ІЧ та УФ спектроскопії, фотоколориметрії, фізико-механічні, органічний синтез, ДТА та ТГ. Опрацювання результатів досліджень здійснювали з використанням комп'ютерних програм Microsoft office Excel, Atlas та WAXSFIT Software.

Наукова новизна одержаних результатів. Розроблено нові пористі срібловмісні композиційні матеріали з мінеральними наповнювачами різної природи на основі кополімерів ПВП з метакриловими естерами.

Вперше встановлено вплив природи і кількості мінерального наповнювача, метакрилового мономера та солей аргентуму на закономірності одержання, структуру та властивості розроблених композитів. Композиції, які містять у своєму складі гліцидилметакрилат (ГМА), полімеризуються з більшою швидкістю, ніж композиції з ГЕМА, а одержані композити мають вищі показники фізико-механічних властивостей. Композиції, які як наповнювач містять монтморилоніт, відзначаються найвищою реакційною здатністю, що спричинено структурою його поверхні. Запропоновано хімізм реакції полімеризації, яка може відбуватися як за радикальним, так і за йонним механізмом. Солі аргентуму зменшують швидкість полімеризації, особливо на початкових стадіях реакції, проявляючи інгібувальну дію.

Використання ультразвуку під час одержання композиту суттєво пришвидшує реакцію полімеризації, що дало змогу здійснити стадію полімеризації за кімнатної температури та скоротити її тривалість до 3...5 хв.

Встановлені закономірності одержання наночастинок срібла з його солей у присутності ПВП, у т.ч. під час формування композиту, що дало змогу уникнути використання токсичних аміновмісних відновників. Використання

замість ПВП еквімольної суміші полівінілового спирту з ПВП практично не впливає на кількісний вихід наночастинок срібла, однак покращує їх стабілізацію, наночастинок утворюються меншого розміру і однорідніші. З використанням інструментальних методів (рентгенографічний та енергодисперсійний аналіз, ІЧ спектроскопія, сканувальна електронна мікроскопія) досліджено структуру та підтверджено утворення в композиті наночастинок срібла відновленням його з солей полівінілпіролідом.

Вперше розроблено основи технології формування пористої структури срібловмісних наповнених композитів на основі кополімерів ПВП з метакриловими естерами під час їх синтезу, у т.ч. з використанням ультразвуку. Розроблені остеопластичні композити проявляють фунгібактерицидну дію.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено основи технології одержання пористих срібловмісних композиційних матеріалів на основі кополімерів ПВП з метакриловими естерами з різними мінеральними наповнювачами. Обґрунтовано оптимальний склад та температурно-часові параметри одержання композитів.

Розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання пористого матеріалу «СПМ», виготовлено експериментальну партію композитів і досліджено їхні властивості. Дослідженнями, виконаними у Львівському національному медичному університеті ім. Данила Галицького, виявлено високу фунгібактерицидну дію розроблених остеопластичних композитів і підтверджено перспективність їх використання у медичній практиці.

Результати досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки магістрів у НУ «Львівська політехніка» за спеціальністю «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів».

Особистий внесок здобувача полягає в самостійному аналізі джерел літератури та патентної інформації, опрацюванні методик експерименту, виконанні досліджень, обробленні та аналізі одержаних результатів. Формулювання мети, основних висновків та положень дисертації, обговорення результатів досліджень здійснено спільно з науковим керівником. Розроблення методик, аналіз та обговорення результатів досліджень здійснено спільно з к.т.н., ст.н.с. Семенюк Н.Б.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались на:

- II Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2011 «Хімія та хімічні технології», м. Львів, 2011;
- VI, VII та VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», м. Львів, 2012, 2014, 2016;
- VIII Ukrainian-Polish conference «Polymers of special applications», Bukovel, 2014;
- VI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2014», м. Харків, 2014;
- II Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин», м. Львів, 2015;

- XV Науковій конференції «Львівські хімічні читання - 2015», м. Львів, 2015;
- VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», м. Дніпропетровськ, 2015;
- Int. Sci. Congress «Modern direction in chemistry, biology, pharmacy and biotechnology», Lviv, 2015;
- IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», м. Вінниця, 2016;
- XVIII Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії», м. Київ, 2016.

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано 5 статей у фахових журналах (з них 2 внесені до наукометричних баз даних), 1 розділ монографії, 1 патент України на корисну модель, 10 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаної літератури (210 найменувань), 4 додатків. Загальний обсяг дисертації 158 стор., вона містить 33 таблиці та 43 рисунки.

У **розділі 1** подано критичний аналіз джерел літератури про результати досліджень в області створення і застосування полімерних матеріалів медичного призначення, зокрема, полімерних матеріалів для реконструкції кісткової тканини, на основі чого обґрунтовано мету та завдання досліджень. У **розділі 2** подана характеристика вихідних матеріалів та описані методики експериментів. У **розділі 3** подані результати досліджень закономірностей одержання композитів на основі кополімерів метакрилових естерів і ПВП з мінеральними дрібнодисперсними наповнювачами. **Розділ 4** присвячений дослідженню складу, структури та властивостей одержаних композитів. У **розділі 5** описано принципovu технологічну схему одержання композитів, норми технологічного режиму, результати медико-біологічних випробувань композитів. **Додатки** містять розроблену технічну документацію, акт випуску експериментальної партії матеріалу, протокол випробувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Дослідження закономірностей одержання композитів на основі кополімерів метакрилових естерів і ПВП з мінеральним наповнювачем.

Склад вихідних композицій, температурно-часові та інші технологічні умови одержання полімерних композиційних матеріалів значною мірою визначають їхню структуру та властивості. Із метою визначення технологічних режимів синтезу пористих кополімерів ПВП, вивчення впливу на них неорганічного наповнювача та інших додатків, здійснювали кінетичні дослідження полімеризації наповнених композицій ПВП з метакриловими естерами (ГЕМА та гліцидилметакрилатом (ГМА)), ініційованої пероксидом бензоїлу (ПБ).

За результатами досліджень встановлено, що вплив ПВП на характер кінетичних кривих такий, як і у випадку блокової, дисперсійної та полімеризації у розчині композицій ГЕМА-ПВП – із збільшенням його кількості швидкість полімеризації зростає (рис. 1).

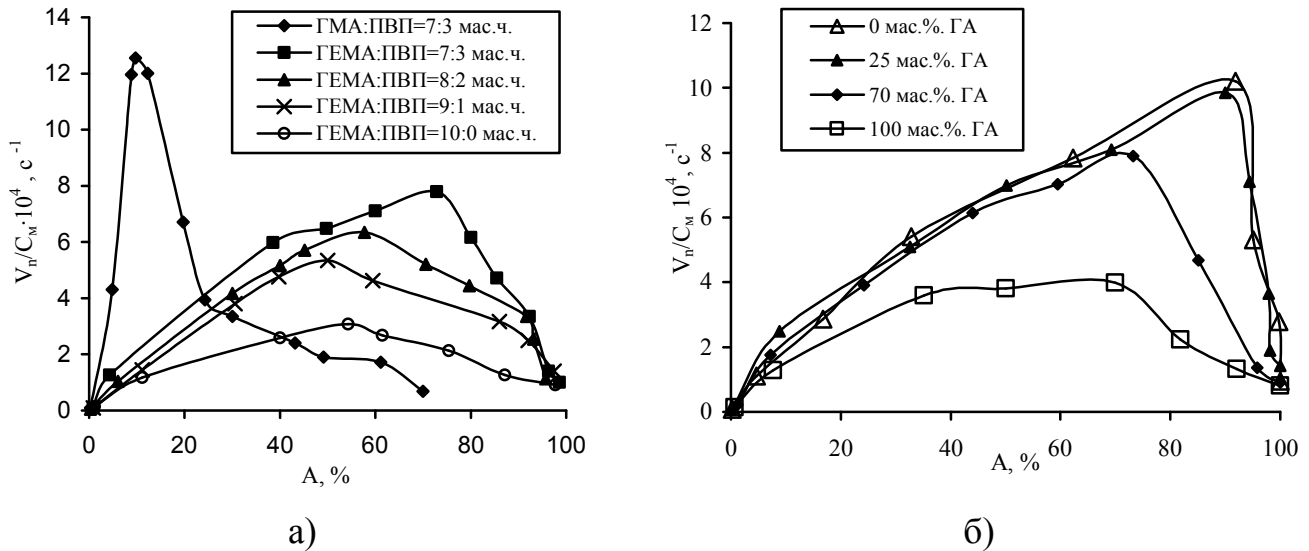


Рис. 1. Залежність приведеної швидкості полімеризації (V_n/C_m) за різної конверсії мономера (A) від:

а) співвідношення мономер:ПВП (вміст ГА 70 % від маси мономер-полімерної композиції); б) вмісту ГА (у % від маси полімер-мономерної композиції ГЕМА:ПВП=7:3 мас.ч.). Температура 348 К, [циклопентан]=10 мас. %, [ПБ]=1 мас. %.

З метою порівняння реакційної здатності метакрилових естерів різної природи досліджували кінетику полімеризації композицій ГЕМА та ГМА з ПВП у присутності ГА. Виявлено, що швидкість полімеризації композицій гідрофобного ГМА на початкових стадіях суттєво вища (рис. 1а), ніж у разі ГЕМА, що добре корелює з кінетичними дослідженнями дисперсійної полімеризації цих же мономер-полімерних композицій без наповнювача. Однак суттєвим недоліком таких композицій є різке сповільнення швидкості полімеризації на глибоких стадіях перетворення.

На перебіг полімеризації впливає і кількість ГА (рис. 1б). До вмісту ГА в композиції 70 % швидкість полімеризації на початкових і середніх стадіях змінюється незначно. Композиції, які містять ГА у кількості понад 70 мас. %, полімеризуються з меншою швидкістю порівняно з композиціями без наповнювача.

З метою модифікації композитів окрім ГА використовували інші мінеральні наповнювачі, зокрема, монтморилоніт (ММТ) та воластоніт (ВЛ), які суттєво впливають на швидкість полімеризації композицій (табл. 1).

Вплив природи наповнювача на швидкість полімеризації V_p
та “граничну” конверсію мономера
($T = 338\text{ K}$, [циклопентан]=10 мас. %, [ПБ]=1 мас. %)

Склад композиції, мас. ч.			$V_p \cdot 10^4$, моль/л·с	“Гранична” конверсія мономера через 80 хв, %
ГЕМА	ПВП	Наповнювач		
10	0	7 ГА	0,7	75
9	1	7 ГА	3,4	86
8	2	7 ГА	3,7	94
7	3	7 ГА	4,2	88
7	3	7 ВЛ	12,5	95
7	3	7 ММТ	13,6/12,9	98/96

У знаменнику за температури $T = 328\text{ K}$

Композиції з монтморилонітом та воластонітом полімеризуються з вищою швидкістю порівняно з композиціями, які, як мінеральний наповнювач, містять гідроксіапатит.

Висока реакційна здатність композицій із монтморилонітом, на нашу думку, спричинена складною структурою його поверхні, внаслідок чого монтморилоніт може бути каталізатором йонної полімеризації. Тобто, окрім ініціювання полімеризації пероксидом бензоїлу за радикальним механізмом, може відбуватися і йонна полімеризація. На користь йонного механізму свідчать результати досліджень полімеризації композицій з монтморилонітом у присутності гідроксіону. Останній зменшує швидкість, однак повного припинення полімеризації не спостерігається. Окрім того, швидкість полімеризації композицій з монтморилонітом мало залежить від температури, що свідчить про низьку енергію активації полімеризації.

На підставі виконаних кінетичних досліджень обґрунтовано температурно-часові режими синтезу композитів складу ГЕМА:ПВП:ГА=7:3:7 мас.ч. – температура 348 К, тривалість 4 год.

З метою дослідження можливості здійснення полімеризації за помірних температур, а також для інтенсифікації процесу було досліджено полімеризацію розроблених композицій під дією ультразвуку (табл. 2).

За результатами досліджень встановлено, що гомополімеризація ГЕМА в гомогенних умовах за кімнатної температури не відбувається. У присутності ПВП та наповнювача під дією ультразвуку полімеризація відбувається дуже швидко з одночасним спінюванням композиції, що надає додаткові технологічні переваги під час розроблення технології одержання пористих композитів.

Вплив ультразвуку на швидкість полімеризації композицій
 ($[AgNO_3] = 1$ мас. %, $[ПБ] = 1$ мас. %, $T = 298$ К,
 частота коливань – $22 \pm 1,65$ кГц, потужність – 120 ВА)

Склад композиції, мас. ч.			$V_p \cdot 10^2$, моль/л·с	“Гранична” конверсія мономера, %	Час досягнення “граничної” конверсії, с
ГЕМА	ПВП	Наповнювач			
10	0	0	0	–	–
7	3	0	2,2	90	190
7	3	7 ГА	10,4	94	50
7	3	7 ВЛ	11,8	96	45
7	3	7 ММТ	16,6	95	35

Оскільки розроблені композиційні матеріали планується використовувати у виробках медичного призначення, до яких ставлять підвищені вимоги щодо їх чистоти і токсикологічних властивостей, необхідно звести до мінімуму їхній шкідливий вплив на організм людини. Це стосується, зокрема, і вмісту залишкового мономера у композиті. Як показали результати досліджень, для композицій з вмістом ГЕМА 70...80 мас.ч., ПВП 20...30 мас.ч, ГА 70...100 мас.ч. та ПБ 1% від маси композиції, які полімеризуються за температури 348 К щонайменше 4 години, вміст залишкового мономера не перевищує декількох десятків відсотка.

Використання полімерних композитів у медичній практиці дуже часто вимагає надання їм фунгібактерицидних властивостей. Одним з можливих і ефективних способів вирішення цієї проблеми є введення до складу композиту наночастинок срібла. У роботі запропоновано одержувати наночастишки срібла під час отвердження композицій реакцією відновлення срібла з солей аргентуму, використовуючи як відновник один з компонентів полімер-мономерної композиції – ПВП. Запропоноване рішення дало змогу уникнути потреби використання для відновлення традиційних токсичних аміновмісних відновників.

Якісним підтвердженням одержання наночастинок срібла в розчинах ПВП є забарвлення розчинів у кольори від сірого до темно-коричневого залежно від кількості утворених наночастинок, їхніх розмірів та форми. Для інструментального підтвердження утворення наночастинок срібла була використана УФ спектроскопія і трансмісійна електрона мікроскопія.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень свідчать, що з аргентуму нітрату утворюються колоїдні розчини, які складаються з наночастинок різних форм та розмірів, причому значну частку складають частинки трикутних призм і багатогранників різного розміру (рис. 2). Дуже важливим є те, що частинки у колоїді не утворюють агломератів упродовж тривалого часу навіть за відсутності додаткових стабілізаторів. Це підтверджує, що ПВП є також і стабілізатором наночастинок.

Спектр поглинання водної дисперсії в ультрафіолетовій області має характерний пік в області 430-440 нм (рис. 3), що підтверджує утворення срібла.

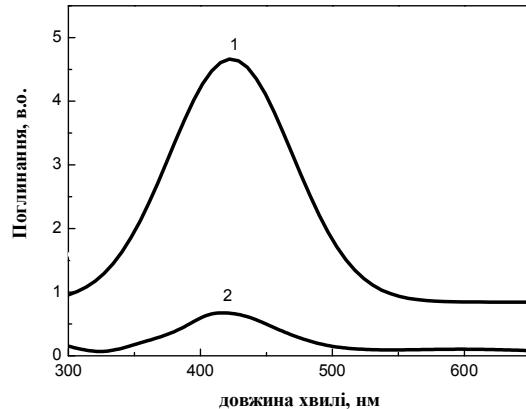
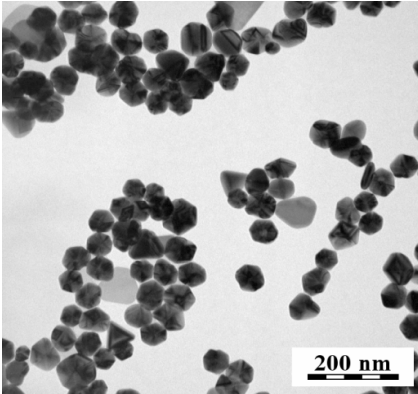


Рис. 2. ТЕМ фотографії наночастинок срібла. $[AgNO_3]:[ПВП] = 1:10$ мас.ч., $M_{ПВП}=1 \cdot 10^4$, $T=348$ К, тривалість реакції 1 год.

Рис. 3. Фрагмент УФ спектрів розчину продуктів взаємодії $AgNO_3$ з ПВП. $M_{ПВП}$: 1 – $3 \cdot 10^4$; 2 – $1 \cdot 10^4$.

На підставі аналізу інтенсивності піків УФ спектрів поглинання, можна зробити висновок про те, що ПВП з більшою молекулярною масою є ефективнішим відновником срібла. Крім того, внаслідок кращої стабілізуючої здатності у випадку ПВП з більшою ММ переважна кількість утворених наночастинок срібла має розміри 20-30 нм, на відміну від ПВП з ММ 10 000, для якого частка таких частинок срібла є незначною.

На форму частинок срібла впливає природа солей аргентуму. У випадку використання аргентуму нітрату утворені наночастинок срібла однорідніші і переважно одержуються у вигляді трикутних призм і багатогранників різного розміру. Під час відновлення срібла з аргентуму ацетату утворені наночастинок срібла мають переважно сферичну форму. З підвищенням температури і зменшенням співвідношення $[ПВП]:[сіль\ аргентуму]$ розмір наночастинок збільшується.

Соляі аргентуму дещо зменшують початкову швидкість полімеризації, на кінетичних кривих появляється індукційний період, який зростає зі збільшенням вмісту солей аргентуму у композиції; аргентуму нітрат проявляє більшу інгібувальну здатність порівняно з аргентуму ацетатом.

Дослідження складу, структури та властивостей пористих композитів на основі кополімерів ПВП.

На підставі виконаних кінетичних досліджень полімеризації композицій ГЕМА з ПВП запропонований хімізм реакції полімеризації з утворенням прищеплених кополімерів. Утворення прищеплених кополімерів підтверджено результатами ІЧ спектроскопії, ДТА та ТГ. Характеристичні смуги ПВП в областях 650 см^{-1} , 1275 см^{-1} , 1415 см^{-1} , 1480 см^{-1} є також і в ІЧ спектрі екстрагованого водою і етанолом кополімера, що вказує на наявність у кополімері ланок ПВП.

На властивості кополімерів ПВП з метакриловими естерами суттєво впливає їхній склад, який визначається співвідношенням ланок метакрилового мономера і макроланцюгів ПВП та природа мономера. Тому в роботі досліджено вплив природи і кількості наповнювача, солей аргентуму, складу вихідної композиції та температури на параметри прищеплення (ефективність прищеплення f та ступінь прищеплення P) і склад кополімерів.

Із збільшенням вмісту ПВП у вихідній композиції ефективність прищеплення зменшується, а ступінь прищеплення зростає (табл. 3). Із збільшенням вмісту наповнювача ГА у композиції зменшується як ефективність, так і ступінь прищеплення. Відповідно зменшується і кількість ПВП у складі кополімеру.

Таблиця 3

Залежність параметрів прищеплення від складу композиції
($T = 348 \text{ K}$, вміст наповнювача 70 мас. % від композиції)

[ГЕМА] : [ПВП], мас.ч.	Напов- нювач	f , %	P , %	Склад кополімеру, %	
				поліГЕМА	ПВП
90 : 10	ГА	66,6	3,9	96,1	3,9
80 : 20	ГА	58,7	6,9	93,1	6,9
70 : 30	ГА	42,5/32,5*	7,5/4,9	92,5/95,1	7,5/4,9
70 : 30	ГА	83,0**	14,7	85,3	14,7
70 : 30	ВЛ	75,1	10,2	89,8	10,2
70 : 30	ММТ	89,7	15,8	84,2	15,8

* у знаменнику для вмісту наповнювача 100 мас. %;

** полімеризація під дією ультразвуку.

Під дією ультразвуку ступінь і ефективність прищеплення зростають. Таким чином, стадію обробки композицій ультразвуком можна рекомендувати не лише для інтенсифікації реакції полімеризації, але й для направленого регулювання складу, а отже і властивостей композитів.

Імпланти для стимулювання остеогенезу, окрім відповідної хімічної будови полімерної матриці, повинні бути максимально наближені до пористої структури кістки. Наявність пор у структурі імплантата сприятиме ефективному проростанню кісткової тканини. Для формування пористої структури композитів використовували пороутворювачі органічної та неорганічної природи: хлороформ, метилен хлористий, циклопентан, гексан, амонію карбонат, натрію гідрокарбонат. Оскільки структура пористих композитів суттєво залежить від кількості і природи пороутворювача, то з метою вибору оптимальних композиційних складів срібловмісних композитів, досліджували вплив кількості пороутворювача на властивості композитів (пористість, середній діаметр пор d_n , показник полідисперсності PDI, умовну густину $\rho_{ум}$, міцність композиту під час стискання $\sigma_{ст}$ тощо) (табл. 4).

Вплив природи пороутворювача на властивості композитів
(ГЕМА:ПВП:ГА = 7:3:7 мас.ч., [ПБ]=1 мас. %, T= 348 K)

№ з/п	Пороутворювач	Кількість пороутворювача, мас. %	Пористість, %	d_n , мм	PDI	$\rho_{ум}$, кг/м ³
1	хлороформ	20	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	519
4	гексан	10	пори не утв.	—	—	—
5	амонію карбонат	10	67,3	0,37	1,76	518
6	натрію гідрокарбонат	0,5	61,0	0,53	1,37	639

На підставі виконаних досліджень обґрунтовано використання як пороутворювача циклопентану (ЦП) у кількості 10 мас. %. За меншого і більшого вмісту пороутворювача матеріал характеризувався нерівномірним спінюванням і утворенням пор великого розміру (понад 1,5 мм).

Якщо використовувати як пороутворювач циклопентан у кількості 10 мас. %, то утворюються композити з розвинутою макро- та мікропористою структурою (рис. 4).

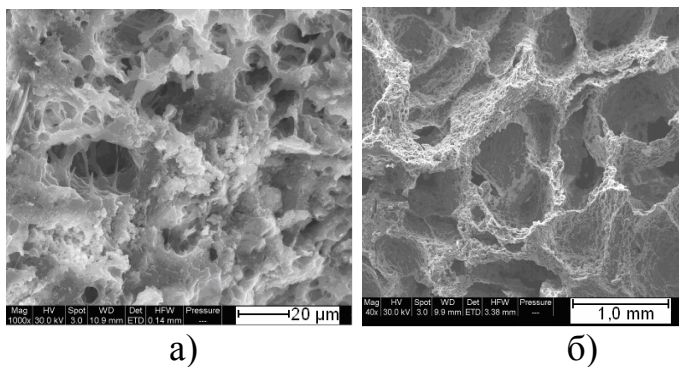


Рис. 4. ТЕМ фото мікро-(а) та макропористої (б) структури наповненого ГА срібловмісного композиту на основі ГЕМА-ПВП.

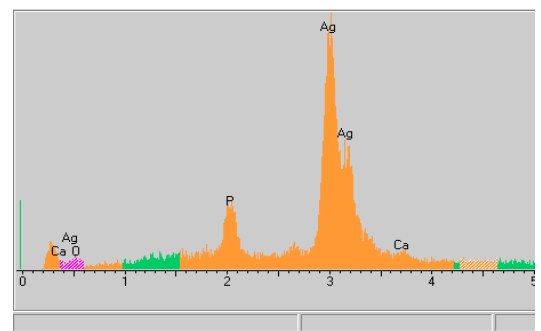


Рис. 5. Спектр характеристичного випромінювання поверхні срібловмісного композиту з ГА.

Результати енергодисперсійного аналізу композиту (рис. 5) підтверджують утворення у структурі композиту срібла.

Для ефективнішого пороутворення та стабілізації піни до складу композиції додатково вводили стабілізатор піни. З цією метою були використані желатин, полівініловий спирт (ПВС), гліцерин, поліетиленгліколь (ПЕГ) та суміш ПЕГ:гліцерин (табл. 5). Найефективнішим стабілізатором виявився ПЕГ-1500, який за однакового з іншими стабілізаторами вмісту (20 мас. %) сприяє формуванню композиту з найбільшою пористістю. У

випадку використання інших стабілізаторів піни для одержання високої пористості композитів на рівні ПЕГ необхідно збільшувати їх вміст у композиції.

Таблиця 5

Показники пористості композитів залежно від природи та вмісту стабілізатора піни на властивості композитів

(ГЕМА:ПВП:ГА=7:3:7 мас.ч., $[AgNO_3]=5$ мас. %; $[ЦП]=10$ мас.%; $T = 353$ К)

№ з/п	Стабілізатор піни	Вміст стабілізатора*, мас. %	Пористість, %	d_n , мм	PDI
1	желатин	50	65,4	2,74	1,59
2		70	76,7	2,39	1,70
3	ПВС	20	59,7	1,78	2,39
4		50	61,2	2,12	1,62
5	гліцерин	20	56,6	1,74	2,08
6		50	83,0	2,64	1,61
7	ПЕГ-1500	15	55,6	2,14	1,84
8		20	67,0	0,87	1,32
9	гліцерин:ПЕГ-1500 (1:1 мас.ч.)	20	59,4	1,77	1,44
10		50	75,2	2,01	1,51

*у % від маси ГЕМА+ПВП

З метою одержання композиційних матеріалів з підвищеними фізико-механічними властивостями були виконані дослідження з використанням ГМА та зшивального агента диметакрилата етиленгліколю (ДМЕГ) (табл. 6).

Таблиця 6

Вплив додатків ГМА та ДМЕГ на показники пористості та механічні властивості композитів

(мономер:ПВП:ГА=7:3:7 мас.ч., $[ЦП]=10$ мас. %, $[ПБ]=1$ мас. %, $T = 348$ К)

Вміст мономерів, мас.ч.			Пористість, %	d_n , мм	PDI	$\sigma_{ст}$, МПа
ГЕМА	ГМА	ДМЕГ				
7	–	–	67,4	0,93	1,27	10,3
6	1	–	68,3	1,03	1,24	12,1
6	–	1	70,5	1,81	1,38	15,5

ГМА та ДМЕГ проявили себе як ефективні агенти, які сприяють підвищенню фізико-механічних характеристик композитів. Додавання їх до складу вихідної мономер-полімерної композиції у кількості 10 мас. % практично не впливає на загальну пористість, водночас міцність під час стискання композитів зростає відповідно майже на 20 та 50 %. ДМЕГ, на відміну від ГМА, сприяє формуванню композиту з більшим середнім розміром пор.

Властивості композитів значною мірою залежать також від кількості та природи наповнювача (табл. 7). Без ГА отримати пористий матеріал не вдалося навіть за оптимальної кількості пороутворювача. Очевидно, що в даному випадку процеси спінювання композиції і її тверднення не відбуваються одночасно. Інтенсивне спінювання композиції набагато випереджає процес полімеризації, внаслідок якого можлива фіксація утвореної пористої структури.

Таблиця 7

Вплив кількості та природи наповнювача на властивості композитів
(ГЕМА:ПВП = 7:3 мас.ч., $[AgNO_3]=1,5$ мас. %;
 $[ПБ]=1$ мас. %, $[ЦП]=10$ мас. %, $T=348$ К)

№ з/п	Кількість ГА, мас.%	Пористість, %	d_n , мм	PDI	$\rho_{ум}$, кг/м ³	$\sigma_{ст}$, МПа
1	0	пори не утв.	–	–	1235*	8,6
2	70	67,4	0,93	1,27	519	10,3
3	100	67,1	1,40	1,76	553	10,1
4	150	38,8	0,45	1,69	1106	9,4
5	70 ММТ	75,3	0,79	1,22	501	10,5
6	70 ВЛ	69,2	1,03	1,43	898	9,1

*дійсна густина.

За однакового вмісту наповнювача у випадку використання ММТ одержані композити відзначаються найменшим середнім розміром пор та найменшою полідисперсністю. Композити з ВЛ мають найбільший діаметр пор, найвищу полідисперсність і найнижчі механічні показники.

Природа наповнювача впливає також і на глибину реакції відновлення срібла. Результати хімічного і рентгенографічного аналізів свідчать, що для композитів, одержаних за температури 348 К упродовж 4 год у випадку воластоніту (п. 6, табл. 7) реакція відновлення відбувається повністю. У випадку ГА (п. 2) залишковий вміст аргентуму нітрату складає 3...3,5 %, а у випадку ММТ (п. 5) – 8...9 %.

Розроблення основ технології одержання пористих композитів та їх експериментальне опробування.

Результати досліджень одержання пористих наповнених срібловмісних композитів були використані для практичного обґрунтування методу їх одержання, кількості та послідовності необхідних технологічних операцій, температурно-часових режимів.

Розроблена принципова технологічна схема одержання пористих композитів (рис. 6) включає стадії підготовки сировини (вакуумне очищення ГЕМА, сушіння ПВП, перекристалізація ПБ), приготування мономер-полімерної композиції (змішування ГЕМА, ПВП, ПБ та стабілізатора піни,

введення мінерального наповнювача, введення піноутворювача та солей аргентуму), полімеризації композиції з одночасним спінюванням композиту, механічне оброблення композиту, контроль та пакування виробу. Технологічною схемою передбачено можливість оброблення композиції ультразвуком, що з одного боку ускладнює технологічний процес, однак з іншого дає змогу суттєво підвищити його продуктивність.

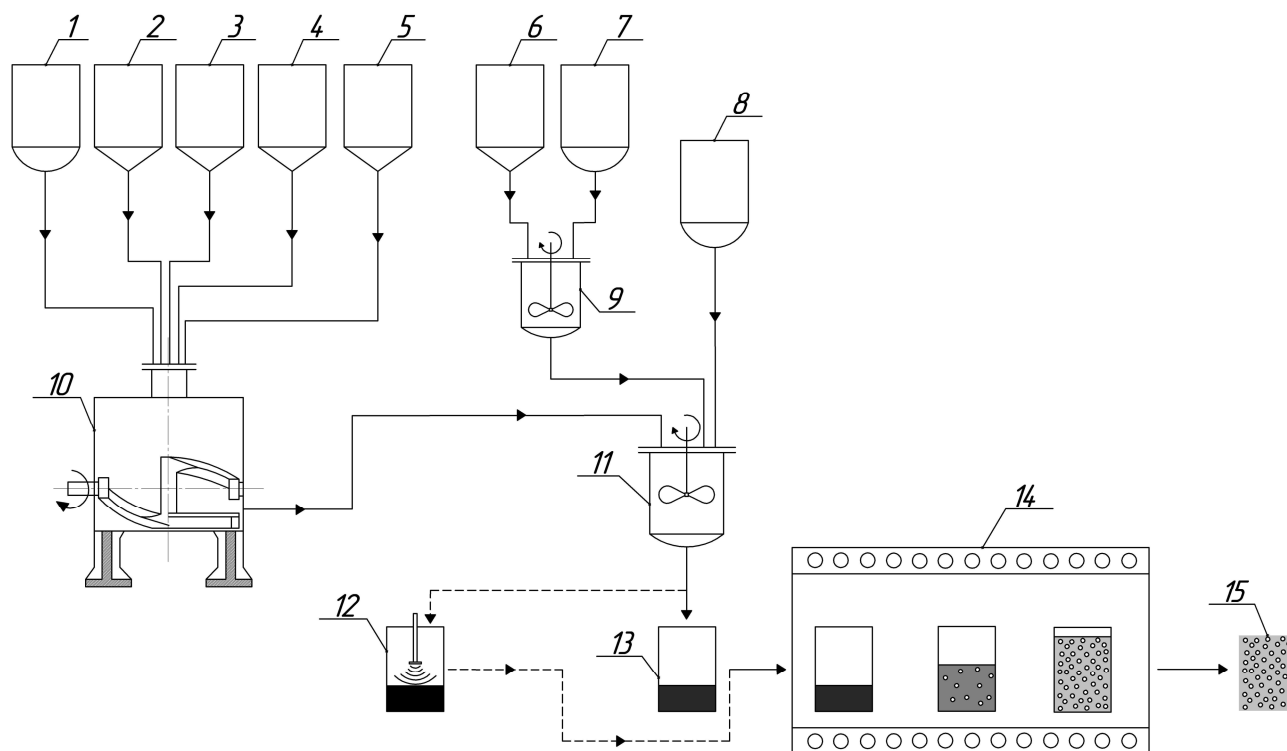


Рис. 6. Принципова технологічна схема одержання пористих композитів.

1, 7, 8 – об'ємні мірники ГЕМА, води і циклопентану; 2, 3, 4, 5, 6 – вагові мірники ПБ, ПВП, ПЕГ, мінерального наповнювача і $AgNO_3$; 9, 10, 11 – змішувачі; 12 – ультразвукова установка; 13 – форма; 14 – термошафа; 15 – виріб.

Розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання срібловмісного пористого матеріалу «СПМ», визначено коефіцієнти технологічних втрат на стадіях синтезу, норми витрат вихідної сировини та складений матеріальний баланс процесу. За стадіями та режимами технологічного регламенту виготовлені експериментальні зразки композиту, які були передані для медико-біологічних випробувань у Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького.

Фунгібактерицидні властивості композитів досліджували на тест-культурах бактерій *Escherichia coli* HB 101 (*E. coli*) (кишкова паличка), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) і цвільового гриба *Aspergillus niger* (*A. niger*) за стандартною методикою дифузії діючої речовини в агар на твердому поживному середовищі (м'ясо-пептонний агар – для бактерій, сусло-агар – для грибів).

Кількісно бактерицидна активність розроблених композитів залежно від природи використаних солей аргентуму подана в табл. 8.

Бактерицидна активність срібловмісних композитів

Склад вихідної композиції для синтезу композиту*, мас.ч.	Діаметр зони затримки росту, мм (%)		
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>A. niger</i>
ГЕМА:ПВП:ГА = 7:3:7	0	0	0
ГЕМА:ПВП:ГА:AgNO ₃ = 7:3:7:0,6	24,4 (63)	26,0 (73)	20,0 (33)
ГЕМА:ПВП:ГА:AgAc = 7:3:7:0,6	23,0 (44)	18,7 (25)	23,0 (44)

* вміст ПБ –1 мас. %, ЦП –10 мас. %.

На підставі порівняльного аналізу бактерицидних та фунгіцидних властивостей композитів, які містять наночастинки срібла, одержані реакцією відновлення з використанням ПВП під час синтезу композиту, та не срібловмісних композитів було встановлено, що остеопластичні композити, які не містять у своєму складі наночастинок срібла, не проявляють фунгібактерицидних властивостей. Композити, які містять наночастинки срібла, блокують ріст бактерій та грибів, проявляючи фунгібактерицидну здатність.

ВИСНОВКИ

1. У дисертації вирішено важливе наукове і прикладне завдання – досліджено фізико-хімічні закономірності і розроблено основи технології одержання пористих срібловмісних композиційних матеріалів на основі наповнених мінеральними наповнювачами кополімерів полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом, які можуть бути використані у медицині, зокрема, у процесах остеогенезу.

2. За результатами досліджень закономірностей полімеризації композицій ГЕМА з ПВП у присутності мінеральних наповнювачів гідроксіапатиту, воластоніту та монтморилоніту встановлено, що композиції з монтморилонітом полімеризуються з найбільшою швидкістю завдяки наявності на його поверхні позитивних і негативних зарядів, внаслідок чого монтморилоніт додатково є ще й каталізатором йонної полімеризації.

3. Встановлено, що мінеральні наповнювачі активно впливають на формування структури та склад композитів. У випадку монтморилоніту у реакцію прищеплення вступає значно більша кількість полівінілпіролідону (89...98 %), ніж у випадку воластоніту (36...88 %) та гідроксіапатиту (42...66 %).

4. На підставі досліджень закономірностей формування пористої структури залежно від природи та кількості пороутворювача вибрано оптимальні пороутворювач (циклопентан, 10 мас. %) та стабілізатор піни (поліетиленгліколь ПЕГ-1500, 20 мас. %). У їхній присутності формуються композити з високою пористістю (67 %) та найодноріднішими порами (показник полідисперсності 1,32) з середнім діаметром 0,87 мм. За меншого

вмісту пороутворювача матеріал характеризується нерівномірним спінюванням і утворенням пор великого розміру. Додавання до складу вихідної композиції ГМА або ДМЕГ у кількості 10...15 мас. % від ГЕМА практично не впливає на загальну пористість матеріалу, однак міцність під час стискання композитів зростає на 20...50 %.

5. Встановлено можливість одержання наночастинок срібла з його солей, у т.ч. під час одержання композиту, взаємодією з третинним нітрогеном ПВП, який виявився ефективним відновником та стабілізатором. Утворення наночастинок срібла підтверджено результатами хімічного аналізу та УФ спектроскопії. ПВП з більшою молекулярною масою є ефективнішим відновником срібла.

6. Обґрунтовано оптимальний склад вихідної композиції (ГЕМА:ГМА:ПВП:ГА:ЦП:AgNO₃=6:1:3:7:1,7:0,1 мас.ч.) та температурно-часові параметри (348 К, 4 год) одержання пористих срібловмісних композитів з мінеральним наповнювачем. Використання ультразвуку під час синтезу дає змогу здійснювати стадію полімеризації за кімнатної температури та скоротити її тривалість до 3...5 хв. З використанням інструментальних методів (рентгенографічний аналіз, інфрачервона спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія) досліджено структуру та підтверджено утворення срібла в композитах.

7. Розроблено принципову технологічну схему та технологічні режими одержання пористих срібловмісних композитів полівінілпіролідону з метакриловими естерами. Розроблено тимчасовий технологічний регламент, одержано експериментальну партію композитів і досліджено їхні властивості. Медико-біологічними випробуваннями встановлено, що розроблені остеопластичні композити проявляють фунгібактерицидну активність, зокрема, щодо *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* та *Aspergillus Niger*, що передбачає їхню ефективність під час експлуатації.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Skorokhoda V. Mineral filled porous composites based on polyvinylpyrrolidone copolymers with bactericidal properties / V. Skorokhoda, N. Semenyuk, I. Dziaman and O. Suberlyak // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, № 2. – P. 187-192. (Scopus). *(Особистий внесок дисертанта – дослідження закономірностей формування наночастинок срібла, встановлення оптимальних режимів формування пористих композитів з бактерицидними властивостями, оброблення результатів та участь у написанні статті).*
2. Семенюк Н.Б. Технологічні особливості одержання пористих полімерних композитів на основі кополімерів полівінілпіролідону /Н.Б. Семенюк, І.З. Дзяман, В.Й. Скорохода // Науковий вісник НЛТУ України. – 2016. – № 26.4. – С.290-295. (Index Copernicus) *(Дослідження структури пористих остеопластичних матеріалів, обговорення результатів, написання статті).*

3. Семенюк Н.Б. Вплив природи мінерального наповнювача на закономірності формування та властивості гідрогелевих пористих композитів / Н.Б. Семенюк, І.З. Дзяман, З.І. Боровець, В.Й. Скорохода // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – № 812. – С. 409-413. *(Дослідження кополімеризації 2-гідроксіетиметакрилату з полівінілпіролідом у присутності мінеральних наповнювачів, обговорення результатів та участь у написанні статті).*
4. Семенюк Н.Б. Особливості одержання наночастинок срібла у присутності полівінілпіролідону / Н.Б. Семенюк, У.В. Костів, І.З. Дзяман, Ю.В. Клим, В.Й. Скорохода // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 440-443. *(Дослідження закономірностей відновлення солей аргентуму полівінілпіролідом у різних середовищах, обговорення результатів та участь у написанні статті).*
5. Дудок Г.Д. Синтез та властивості гідрогелів, отриманих у присутності дрібнодисперсних (бі)металевих частинок / Г.Д. Дудок, Н.Б. Семенюк, І.З. Дзяман // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 426-430. *(Дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей гідрогелевих композитів на основі полівінілпіролідону, обговорення результатів та участь у написанні статті).*
6. Skorokhoda V. Osteoplastic porous composites with bactericidal and fungicidal properties / V. Skorokhoda, N. Semenyuk, U. Kostiv, O. Komarovs'ka-Porokhnjavets, I. Dziaman // Modern directions in chemistry, biology, pharmacy and biotechnology: monography. – Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2015. – P. 171-178. *(Дослідження впливу природи пороутворювача на структуру та фізико-механічні властивості пористих композитів, аналіз одержаних результатів та написання статті).*
7. Патент на корисну модель UA 85755 U Україна, МПК С 08 F 20/00, С 08 F 2/18, С 08 L 33/12/. Спосіб одержання кополімерів полівінілпіролідону/ Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Дудок Г.Д., Дзяман І.З; заявник і патентовласник НУ “Львівська політехніка”. – Заявл. 25.06.2013; опубл. 25.11.2013. – Бюл. № 22. *(Одержання кополімерів, дослідження їх механічних властивостей, формула винаходу).*
8. Dudok G.D. Graft polymerization of hydroxyethylmethacrylate in the presence of polyvinylpyrrolidone as initiated from the surface of bimetallic particles / G.D. Dudok, I.Z. Dziaman, N.B. Semenyuk // Abstracts of reports VIII Ukrainian-Polish conference «Polymers of special applications». – Bukovel. 2014. – P. 39.
9. Semenyuk N. Investigation of the formation of silver nanoparticles in composites containing polyvinylpyrrolidone / N. Semenyuk, I. Dziaman, V. Skorokhoda, O. Suberlyak // Тези VI Науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів: НУ «Львівська політехніка». – 2014. – С. 160.

10. Дзяман І.З. Дослідження закономірностей реакції відновлення срібла у розчинах полівінілпіролідону / І.З. Дзяман, Ю.В. Клим, Я.Р. Нечай // Тези VI Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2014». – Харків: Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна. – 2014. – С. 168.
11. Семенюк Н.Б. Наповнені срібловмісні композиційні матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону / Н.Б. Семенюк, І.З. Дзяман, Я.Р. Нечай // Тези XV Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2015». – Львів: Львівський національний університет ім. Івана Франка, 2015. – С. 346.
12. Дзяман І.З. Вплив природи мінерального наповнювача на закономірності формування пористих композитів на основі полівінілпіролідону / І.З. Дзяман, О.О. Когут, Н.Б. Семенюк // Тези VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». – Дніпропетровськ: ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 2015. – С. 96.
13. Skorokhoda V. Osteoplastic porous composites with bactericidal and fungicidal properties / V. Skorokhoda, N. Semenyuk, U. Kostiv, O. Komarovs'ka-Porokhnjavets, I. Dziaman // Modern direction in chemistry, biology, pharmacy and biotechnology. – Lviv: Lviv Polytechnic National University. – 2015. – P.101.
14. Семенюк Н.Б. Пористі срібловмісні композити з мінеральним наповнювачем для процесів остеогенезу / Н.Б. Семенюк, І.З. Дзяман, Г. Д. Небога, В.Й. Скорохода // II Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин». – Львів: НУ «Львівська політехніка». – 2015. – С.55.
15. Дзяман І.З. Дослідження реакції відновлення срібла у розчинах полівінілпіролідону / І.З. Дзяман, В.Й. Скорохода, Н.Б. Семенюк, Г.Д. Небога // Тези IX Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця: Донецький національний університет. – 2016. – С. 228.
16. Дзяман І.З. Вплив наповнювачів на закономірності прищепленої полімеризації композицій 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем / І.З. Дзяман, Н.Б. Семенюк // Тези XVIII Наукової молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – Київ: Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України. – 2016. – С. 50.
17. Скорохода В.Й. Вплив природи мінерального наповнювача на закономірності одержання та властивості остеопластичних пористих композитів / В.Й. Скорохода, Н.Б. Семенюк, І.З. Дзяман // Тези VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів: НУ «Львівська політехніка». – 2016. – С.72.

АНОТАЦІЯ

Дзяман І.З. Наповнені пористі композити на основі кополімерів полівінілпіролідону. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України. Львів, 2016.

Дисертаційна робота присвячена розробленню основ технології одержання наповнених мінеральними наповнювачами пористих срібловмісних композиційних матеріалів медичного призначення на основі кополімерів полівінілпіролідону з метакриловими естерами.

Досліджено закономірності полімеризації композицій метакрилових естерів з полівінілпіролідонем у присутності мінеральних наповнювачів гідроксіапатиту, воластоніту та монтморилоніту. Встановлено вплив природи і кількості мінерального наповнювача, метакрилового мономера та солей аргентуму на закономірності одержання, структуру та властивості композитів. Розроблено основи формування пористої структури срібловмісних композитів, обґрунтовано оптимальний склад полімер-мономерної композиції, природу та кількість наповнювача, пороутворювача та стабілізатора піни. Досліджено закономірності одержання наночастинок срібла з його солей у присутності полівінілпіролідону під час формування композиту.

Розроблено принципову технологічну схему та технологічні режими одержання пористих композитів. Розроблено тимчасовий технологічний регламент, одержано експериментальні зразки композитів і досліджено їхні властивості.

Ключові слова: полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, мінеральний наповнювач, гідроксіапатит, монтморилоніт, воластоніт, пористий композит.

АННОТАЦИЯ

Дзяман И.З. Наполненные пористые композиты на основе сополимеров поливинилпирролидона. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – технология полимерных и композиционных материалов. – Национальный университет «Львовская политехника» МОН Украины. Львов, 2016.

Диссертация посвящена разработке основ технологии получения наполненных минеральными наполнителями пористых серебросодержащих композиционных материалов медицинского назначения на основе сополимеров поливинилпирролидона с метакриловыми эфирами.

Исследованы закономерности полимеризации композиций метакриловых эфиров с поливинилпирролидоном в присутствии минеральных наполнителей гидроксиапатита, воластонита и монтмориллонита. Установлено влияние природы и количества минерального наполнителя, метакрилового мономера и

солей серебра на закономерности получения, структуру и свойства композитов. Разработаны основы формирования пористой структуры серебросодержащих композитов, обоснован оптимальный состав полимер-мономерных композиций, природа и количество наполнителя, порообразователя и стабилизатора пены. Исследованы закономерности получения наночастиц серебра из его солей в присутствии поливинилпирролидона при формировании композита.

Разработана принципиальная технологическая схема и технологические режимы получения пористых композитов. Разработан временный технологический регламент, получены экспериментальные образцы композитов и исследованы их свойства.

Ключевые слова: поливинилпирролидон, 2-оксиэтилметакрилат, минеральный наполнитель, гидроксиапатит, монтмориллонит, волластонит, пористый композит.

SUMMARY

Dziaman I.Z. Filled porous composites based on polyvinylpyrrolidone copolymers. - Manuscript.

Dissertation for a Candidate degree in Technical Sciences in specialty 05.17.06 – Technology of polymer and composite materials. – Lviv Polytechnic National University. Lviv, 2016.

The thesis is devoted to development of technology bases for obtaining of the filled with mineral fillers porous silver-containing composite materials of medical purpose based on polyvinylpyrrolidone and methacrylic esters copolymers.

The polymerization regularities for compositions of polyvinylpyrrolidone and methacrylic esters in the presence of mineral fillers such as hydroxyapatite, wollastonite and montmorillonite have been investigated. A polymerization reaction, which, depending on conditions, may occur by radical or ionic mechanisms has been presented. It is determined, that the ultrasound applying leads to significantly accelerate the polymerization, which is accompanied by a simultaneous foaming of the compositions. The above mentioned has been applied during the development of technology basis for porous composites obtaining.

It was researched the composition of copolymers which were obtained by composition's copolymerization of the glycols (met) acrylic esters with polyvinylpyrrolidone in the presence of fine mineral fillers. The influence of nature, amount of filler and monomer-polymer composition on effectiveness and grafting degree has been determined and used for directed regulation of copolymers composition.

The regularities of silver nanoparticles formation from respective salts including the ones during composites congelation have been defined. The bases of porous structure of silver-containing composites forming with mineral filler have been developed. The technology is based on the use of organic easy-boiling pore-formers and high-molecular weight foam stabilizers.

The optimal composition, temperature and timing for obtaining of the composites has been determined. Montmorillonite-containing compositions have the highest reactivity.

The influence of the nature, amount of mineral filler and argentums salts on the structure, physical, mechanical and antibacterial properties of developed composites has been studied. Salts of silver reduce the rate of polymerization, especially at the initial stages of the reaction, exhibiting inhibitory action.

The technological scheme and modes of porous composites obtaining have been developed. The temporary production schedules were developed, experimental models of the composites were obtained and their properties were studied. Biomedical testing found that developed osteoplastic composites show fungi- and bactericidal properties, in particular regarding *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *A. Niger*, providing their efficiency during exploitation.

Key words: polyvinylpirrolidone, 2-hydroxyethylmethacrylate, mineral filler, hydroxyapatite, wollastonite, montmorillonite, porous composite.