

для оптимізації композиційного складу матеріалу для остеогенезу та його подальших досліджень, зокрема медико-біологічних.

Висновок. Розроблені нові пористі полімерні композиційні матеріали на основі кополімерів 2-ГЕМА з ПВП, які наповнені гідроксіапатитом та гемохоріальним органічним наповнювачем, з регульованою пористістю та високими фізико-механічними показниками, що передбачає їхнє подальше ефективне використання в процесах остеогенезу.

1. 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. 2. Behraves E. et. al. *Synthetic biodegradable polymers for orthopedic applications* // *Clin. Orthop.* – 1999. – №367. – P.118–185. 3. Калинин В., Захаров Н. и др. *Поиск перспективных органоминеральных биокомпозитов на основе гидроксиапатита кальция для костных имплантатов* // *Фундаментальные науки*. – 2004. – С.143–144. 4. Захаров Н., Коваль Е. и др. *О синтезе новых наноразмерных биокомпозитов на основе гидроксиапатита кальция и целлюлозы для костного протезирования* // *Соврем. мед.: Теория и практи.* – 2004. – № 5. – С. 2–5. 5. Hasegawa S., Tamura J. *In vivo evaluation of porous hydroxyapatite/poly-DL-lactide composite for bone substitutes and scaffolds* // *Int. J. Artif. Organs*. – 2005. – №4. – P. 380–381. 6. Семенюк Н., Сірій О., Галишин О., Солоха І., Скорохода В. *Наповнені гідроксіапатитом композиційні полімерні матеріали для заміщення кісткової тканини* // *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. - Львів. - 2010. - № 667. - С.452–455.

УДК 678.746.744

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ ІНІЦІУВАЛЬНИХ СИСТЕМ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНВМІСНИХ СУСПЕНЗІЙ

Ó Дудок Г.Д., Семенюк Н.Б., Жура А.В., Суберляк О.В., 2011

Досліджено закономірності і встановлено особливості синтезу кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом суспензійною полімеризацією в середовищі органічних розчинників у присутності пероксидного ініціатора, а також ініціувальної системи – комплексу полівінілпіролідону з йонами металів змінного ступеня окиснення. Визначено вплив основних реакційних параметрів на кінетику процесу та дисперсні характеристики гідрогелевих частинок.

Ключові слова: суспензійна полімеризація, 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон.

The regularities are investigated and peculiarities of the synthesis of 2-hydroxyethylmethacrylate and polyvinylpyrrolidone copolymers via suspension polymerization in an organic solvents media in the presence of peroxide initiator and also initiating system such is polyvinylpyrrolidone complex with alternating oxidation metal ions are determined. The influence of basic reaction parameters on the process kinetics and the dispersion characteristics of hydrogel particles is defined.

Key words: suspension polymerization, 2-hydroxyethylmethacrylate, polyvinylpyrrolidone.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Сучасний розвиток медицини та інших галузей, пов'язаних зі здоров'ям людини, потребує нових високо-ефективних і нешкідливих полімерних матеріалів, які б дали змогу розширити можливості

хірургічних, терапевтичних і біоаналітичних методів та систем. У зв'язку з цим інтенсивно розвиваються дослідження у напрямі створення нових полімерних систем пролонгованого і контрольованого вивільнення ліків [1]. Цей напрям покликаний створити принципово нові високопродуктивні технології та виробу, зокрема ефективні лікарські форми контрольованої дії, ферменти та каталізатори направленої дії, наночастинки для імунодіагностики.

Сьогодні для систем пролонгованого вивільнення ліків найчастіше використовуються водорозчинні полімерні носії, які повільно розчиняються в організмі і погано з нього виводяться, а тому можуть спричиняти небажану токсичну дію. Найперспективнішими для створення полімерних носіїв для контрольованого вивільнення речовин є гідрофільні рідко структуровані дрібнодисперсні носії, які набрякають у водних середовищах, але не розчиняються у них в широкому діапазоні рН.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження у напрямі створення полімерних носіїв значною мірою скеровані на синтез гранульних полімерних частинок, зокрема і магніто-чутливих, на основі метакрилатів з подальшою модифікацією їх поверхні для надання функціонально активних властивостей [2, 3]. Однак такий метод є складний у технологічному здійсненні, а одержані полімери мають недостатньо високу функціонально активну здатність, у зв'язку з чим обмежені можливості регулювання структури та експлуатаційних властивостей, а їх модифікація спряжена зі значними синтетичними труднощами. Тому актуальною постає проблема пошуку нових методів одержання та модифікації полімерів, зокрема, за допомогою дисперсійної полімеризації, яка включає формування уже готових сорбційно-активних полімерів з використанням реакційно-здатних функціоналізованих макромолекул, які можуть виступати одночасно ініціюючим і модифікуючим агентом. Однак такі технологічні рішення можуть бути реалізовані лише, знаючи закономірності та особливості елементарних стадій, механізм та топологію процесу, що обґрунтовує потребу системних досліджень.

Мета роботи – дослідити вплив природи ініціовальних систем на закономірності одержання гідрогелевих частинок суспензійною полімеризацією композицій метакрилових естерів з полівінілпіролідом (ПВП) невисокої молекулярної маси.

Результати досліджень та їх обговорення. Для полімеризації використовували: гідроксіетилметакрилат (ГЕМА), очищений та перегнаний у вакуумі ($T_{\text{кип}}=351$ К за залишкового тиску 130 Н/м²); етиленглікольдиметакрилат (ДМЕГ) ($T_{\text{кип}}=343$ К за залишкового тиску 400 Н/м²), гліцидилметакрилат (ГМА) ($T_{\text{кип}}=342$ К за залишкового тиску 520 Н/м²), ПВП медичний, високого очищення з молекулярною масою $28 \cdot 10^3$. Експериментально обґрунтований вибір інертного розчинника: для композицій з ГЕМА – суміш циклогексанолу (ЦГ) з 1-деканолом (ДК), для композицій з ГМА – суміш ДК і толуену (ТЛ) у співвідношенні 1:1 об.ч. [4]. Досліджували різні стабілізатори суспензії органічної і неорганічної природи, зокрема свіжоприготовлений тонкодисперсний колоїд магнію гідроксид, ПВП мм $3,6 \cdot 10^5$, гідроксипропілцелюлозу (ГППЦ), полівініловий спирт (ПВС), поліетиленгліколь (ПЕГ). Для ініціювання полімеризації використовували пероксид бензоїлу (ПБ), а також комплекси ПВП-йон металу змінного ступеня окиснення.

Суспензійну кополімеризацію здійснювали в органічному розчиннику полімер-мономерної фази, що складається з мономеру різної гідрофільності та 10 % ДМЕГ як зшиваючого агента (для ГЕМА), ініціатора полімеризації та ПВП. Синтез здійснювали за температури 348 ± 3 К, швидкість перемішування підтримували у межах 270 ± 5 об/хв, час полімеризації 7 год. Гранулометричний склад полімерних частинок характеризували середнім кількісним діаметром (d_n), ваговим діаметром (d_w) та показником полідисперсності (PDI):

$$d_n = \sum d_i / N; \quad d_w = \sum d_i^4 / \sum d_i^3; \quad \text{PDI} = d_w / d_n,$$

де N – кількість частинок.

Виконані дослідження показали, що вплив ПВП невисокої молекулярної маси, який розчинений у мономерній суміші, на кінетику суспензійної полімеризації аналогічний до ефекту під час полімеризації у блоці і в розчині – із збільшенням його кількості початкова швидкість V_n

зростає (табл. 1), зменшується тривалість індукційного періоду та спостерігається менше сповільнення на глибоких стадіях перетворень. Водночас на відміну від гомогенних процесів, швидкість суспензійної полімеризації композицій, що містять ГМА, істотно вища, ніж для ГЕМА (табл. 1).

Оскільки, як показали виконані кінетичні дослідження та квантово-механічні розрахунки структурних та енергетичних параметрів мономерів [5], ГМА та ГЕМА мають близьку реакційну здатність, то основною причиною відмінності у їхній поведінці в реакції суспензійної полімеризації, на наш погляд, є різні значення параметрів розчинності композицій δ . У дослідженнях для ГМА композицій $\delta = 19,37$ (МДж/м³)^{1/2}, для композицій на основі ГЕМА $\delta = 22,36$ (МДж/м³)^{1/2}.

Таблиця 1

**Вплив природи і кількості ініціатора на швидкість полімеризації (V_p)
та конверсію мономера (A)
(Стабілізатор ПВП (мм 3,6·10⁵) = 1 мас.%)**

Природа ініціатора	Кількість, мас.%	Склад композиції ГЕМА:ПВП, мас.ч.	T, К	$V_p \cdot 10^3$, моль/л·с	A^{**} , %
FeSO ₄	0,3	8:2	348	2,16	81
	0,2	8:2	348	0,57	87
	0,2	8:2	338	0,38	86
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,2	8:2	348	3,45	84
ПБ	1	8:2	348	0,14/5,27*	82/99*
	1	10:0	348	0,11	91

- ГМА-ПВП;
- **через 3 години.

Суспензійна полімеризація композицій ГЕМА–ПВП під дією традиційного ініціатора радикальної полімеризації є порівняно тривалою (5...8 год), що зменшує продуктивність процесу одержання (ко)полімерів. Здійснення синтезу під дією ініціувальної системи ПВП-йон металу змінного ступеня окиснення дає змогу за температури 338...348 К досягти граничних перетворень мономера у межах 85...90 % уже через 2...2,5 год. Збільшення вмісту FeSO₄ у мономерній суміші на початкових стадіях пришвидшує полімеризацію, однак на пізній стадії перетворення спричиняє зменшення “граничної” конверсії мономера. Подібне явище виникає і під час застосування солей Fe₂(SO₄)₃, швидкість полімеризації у цьому випадку значно більша, ніж з Fe²⁺, але одержані полімерні частинки відзначаються більшим діаметром і полідисперсністю. У разі ініціювання йонами Fe²⁺ швидкість полімеризації є значно більшою порівняно з ініціюванням ПБ, навіть якщо кількість останнього більша (табл. 1).

Окрім безпосередньої ініціувальної здатності, йони металів впливають на полімеризацію також опосередковано через зміну конформації ПВП, про що свідчать розраховані константи K і α з рівняння Марка – Куна – Хувінка. Значення показника α для ПВП у водних розчинах змінюється з 0,59 до 0,87 залежно від складу комплексу ПВП-вода-Fe²⁺ та ПВП-вода-Fe²⁺-ГЕМА відповідно. Одержані результати дають змогу передбачити, що комплекс ПВП-Fe²⁺ утворюється за міжмолекулярної та внутрішньомолекулярної взаємодії, а така взаємодія супроводжується зміною рухливості полімерних ланцюгів.

На підставі виконаних досліджень отримано кінетичне рівняння суспензійної полімеризації композицій ГЕМА:ПВП = 8:2 мас.ч., ініційованої йонами Fe²⁺:

$$V = K [\text{FeSO}_4]^{0,8} [\text{ГЕМА}]^{2,0}$$

Високий порядок реакції за мономером і близький до одиниці за FeSO₄, які звично характерні для йонної полімеризації, передбачає можливість перебігу реакції також і за йонним механізмом.

Константи швидкостей реакції полімеризації за температур 328, 338, 348 К відповідно становлять $K_1=0,4 \cdot 10^{-4}$, $K_2=0,8 \cdot 10^{-4}$, $K_3=1,16 \cdot 10^{-4}$ л³/(моль³·с). Розрахована сумарна ефективна енергія активації полімеризації в присутності Fe²⁺ (49±3 кДж/моль), що є нижчою порівняно з енергією активації для синтезів кополімерів на основі таких композицій в блоці і розчині, які ініціюються пероксидами та азоініціаторами (60...70 кДж/моль).

Виконані дослідження показали, що природа ініціувальної системи має істотний вплив на розмір та полідисперсність полімерних частинок. Найоднорідніші гранульні (ко)полімери за інших однакових умов одержано при використанні як ініціатора полімеризації комплексу ПВП з солями Co²⁺ (PDI=1,17), а гранули найменшого діаметра (0,4 мм) – у присутності Ni²⁺. Однак швидкість полімеризації за участі таких йонів нижча, ніж у випадку ініціювання за допомогою Fe³⁺ або Fe²⁺ (табл. 2). Тому для подальших досліджень вибрано композиції, ініціаторами полімеризації яких були комплекси феруму (II, III) сульфатів з ПВП. Найоднорідніші частинки з найменшим значенням PDI одержані за вмісту феруму (II) сульфату 0,2 мас.%. У разі використання феруму (III) сульфату утворюються полімерні частинки більшого діаметра і полідисперсності.

Таблиця 2

**Вплив концентрації FeSO₄ на гранулометричний склад частинок
(ГЕМА:ПВП = 8:2 мас.ч.; Стабілізатор ПВП
(мм 3,6·10⁵) = 1 мас.%; [орг.фаза]:[H₂O]=1:2,5 мас.ч.)**

[FeSO ₄], мас. %	d _n , мм	d _w , мм	PDI
0,1	0,639	0,752	1,239
0,2	0,671	0,785	1,170
	0,883/1,657*	1,109/2,303*	1,256/1,390*
0,5	1,015	1,350	1,330

Таблиця 3

**Вплив стабілізатора на розмір та полідисперсність частинок
на основі ГЕМА-ПВП=8:2 мас.ч. (Cстаб = 1 мас.%, ω об = 270 об/хв.,
[орг.фаза]:[H₂O] = 1:5 мас.ч., [FeSO₄] = 0,2 мас.%)**

СТАБІЛІЗАТОР	d _n , мм	d _w , мм	PDI
ПВП	0,883	1,109	1,256
ПВС	0,546/0,758*	0,601/0,853*	1,102/1,125*
	0,741**	0,813**	1,098**
	0,914***	1,023***	1,110***
Mg(OH) ₂	0,638	0,735	1,152
ГПЦ	1,458	2,261	1,828
ПЕГ 1500	0,724	0,877	1,212

*C_{стаб} = 0,5 мас.%, **[орг.фаза]:[H₂O] = 1:2,5 мас.ч., ***ω_{об} = 220 об/хв.

Найоднорідніші частинки отримані при використанні як стабілізатора ПВС, вплив концентрації якого та швидкості переміщування мають традиційний характер. Під час ініціювання суспензійної полімеризації комплексом ПВП-Fe²⁺ спостерігається збільшення розмірів полімерних суспензій, а одержані полімерні частинки мають “ціткоподібну” поверхню, що дає змогу передбачити вищу сорбційну здатність синтезованих кополімерів на основі ГЕМА-ПВП внаслідок розвиненої поверхні.

Висновок. Виконані дослідження та одержані результати підтверджують перспективу ініціювання суспензійної полімеризації метакрилових естерів комплексами ПВП з феруму (II, III) сульфатом, за участі якого час синтезу зменшується у два–три рази порівняно з синтезом з використанням пероксидів, а одержані гранули мають істотно збільшену поверхневу площу.

1. Kosmas Deligkaris, Tadele Shiferaw Tadelea, Wouter Olthuisa and Albert van de Berg. *Hydrogel-based devices for biomedical applications // Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2010. – Vol. 147. – P. 765–774. 2. Arshady R., Ledwith A. *Suspension polymerization and its application to the preparation of polymer supports // React. Polym.* – 1993. – Vol.1. – P. 159–174. 3. Horak D., Lednický F. *Effect of inert components on the porous structure of 2-hydroxyethyl methacrylate-ethylene dimethacrylate copolymers // Polymer.* – 1996. – Vol 37, № 19. – P. 4243–4249. 4. Скорохода В., Семенюк Н., Лукань Г., Суберляк О. *Вплив технологічних параметрів на закономірності синтезу високогідрофільних гранульних кополімерів ПВП// Вопросы химии и хим. технологии.* – 2006. – №3. – С.67–71. 5. Skorokhoda V. *Matrix polymerization of hydroxyethylmethacrylate in the presence of polyvinylpyrrolidone in permanent magnetic field// Chemistry & Chemical Technology.* – 2010. – V.4. – №3. – P.191–196.

УДК 54-126:61.746:744

Ю.Я. Мельник, О.З. Галишин, М.М. Прусак, В.Й. Скорохода
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ КОМПОЗИЦІЙНОГО СКЛАДУ НА ВОЛОГОПОГЛИНАННЯ ГІДРОГЕЛЕВИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ (КО)ПОЛІМЕРІВ 2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

О Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Прусак М.М., Скорохода В.Й., 2011

Досліджено вологопоглинання гідрогелевих плівок на основі рідкоструктурованих (ко)полімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом залежно від складу (ко)полімеру і вмісту наповнювача. Визначено оптимальні склади композицій для одержання гідрогелів з підвищеною сорбційною здатністю.

Ключові слова: 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, плівки, вологопоглинання.

The dependence of absorption humidity of hydrogel films based on 2-hydroxyethyl-methacrylate and polyvinylpyrrolidone cross-linked (co)polymers on their composition and filler content is investigated. Optimal compositions used for the obtaining of hydrogels of increased sorption ability are defined.

Key words: 2-hydroxyethylmethacrylate, polyvinylpyrrolidone, films, absorption humidity.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Гідрогелі здатні поглинати велику кількість вологи, при цьому не розчиняючись і не втрачаючи форми. Завдяки своїй структурі, яка нагадує живу тканину, їх широко застосовують у медицині і фармації, зокрема у системах доставки в організм ліків і поживних речовин, у виробництві гігієнічних засобів і косметичних товарів, протиопікових плівок, датчиків вологи тощо [1]. В усіх цих сферах застосування важливе значення має поєднання високого ступеня набрякання гідрогелю з добрими механічними властивостями. На практиці, однак, спостерігається зворотне явище: високому ступеню набрякання відповідають низькі механічні властивості матеріалів, і навпаки, введення до складу гідрогелів додаткової кількості зшивальних агентів для покращання міцності значно погіршує їхню сорбційну здатність. Одним з можливих способів вирішення цієї проблеми є створення гідрогелевих композиційних матеріалів.