

О.З. Галишин, Ю.Я. Мельник, Н.В. Гіль, О.В. Дерев'янку
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ (КО)ПОЛІМЕРІВ 2-ГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

О.З. Галишин, Ю.Я. Мельник, Н.В. Гіль, О.В. Дерев'янку, 2012

Подано результати досліджень кінетичних закономірностей одержання композиційних матеріалів на основі кополімерів 2-гідроксиетилметакрилату з полівінілпіролідом, наповнених мінеральним та органічним наповнювачами. Встановлено вплив природи та кількості наповнювача, складу полімер-мономерної композиції на кінетику полімеризації.

Ключові слова: 2-гідроксиетилметакрилат, полівінілпіролідон, наповнені пористі матеріали.

The results of kinetic regularities researches of the composition materials obtaining which are basis on 2-hydroxyethylmethacrylate and PVP filled with mineral and fillers are given. The influence of nature, filler's amount and polymer-monomer composition contain on the polymerization kinetics is defined.

Key words: 2-hydroxyethylmethacrylate, polyvinylpyrrolidone, filler porous materials.

Вступ

Інтерес до створення полімерних композиційних матеріалів пов'язаний з тим, що вони поєднують цінні властивості полімерів та наповнювачів, відзначаються простотою перероблення у виробі складної форми з реалізацією спеціальних властивостей, притаманних конкретному наповнювачу. Таке поєднання істотно розширює сферу застосування подібних матеріалів.

Розроблення полімерних композитів на основі біологічно індиферентних матеріалів, які, залежно від природи полімерної матриці і властивостей наповнювача, а також їх комбінації, відзначались би оптимальними і прогнозованими експлуатаційними властивостями, є актуальною проблемою хімії та технології полімерів. Полімеризаційним наповненням отримують полімерні матеріали, основні властивості яких істотно відрізняються від властивостей матриці [1]. За суттю це універсальний принцип створення полімерних композиційних матеріалів з новим комплексом фізичних і механічних властивостей, які визначаються мікрогетерогенністю системи і фазовими взаємодіями на межі полімер – наповнювач. Властивості композиційного матеріалу залежать від властивостей наповнювача практично такою самою мірою, як і від вихідного полімеру.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Метод полімеризаційного наповнення дає можливість отримувати композиційні матеріали з рівномірним розподілом наповнювача в полімерній матриці, що забезпечує відтворюваність властивостей композитів. Відсутність однорідності матеріалу часто унеможлиблює його практичне використання. Наявність навколо кожної частинки наповнювача полімерної оболонки, міцно пов'язаної з нею, може привести до нових фізичних явищ в композиційних матеріалах.

Рідкоструктуровані прищеплені кополімери метакрилатів і функційно активних полімерів, зокрема полівінілпіролідону (ПВП), ефективно застосовуються в медико-біологічних цілях [2], зокрема у вигляді плівок та мембран [3]. Виявлено, що ефективним способом модифікування властивостей таких кополімерів є введення до їх складу наповнювачів на стадії полімеризації [4].

У зв'язку з цим дослідження закономірностей синтезу і розроблення основ технології одержання наповнених гідрогелевих полімерних композитів на основі (мет)акрилатів є актуальним завданням в галузі технології полімерних і композиційних матеріалів.

Мета роботи

Дослідити закономірності полімеризації у тонкому шарі (мет)акрилових естерів у присутності функційно активних полімерних матриць та органічних і неорганічних наповнювачів і на підставі цих досліджень розробити наукові засади отримання дисперсно наповнених гідрогелевих полімерних мембран з селективними сорбційно-дифузійними властивостями.

Експериментальна частина

Вихідними матеріалами для синтезу полімерної складової композитів вибрано композиції на основі 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) та ПВП. Як наповнювачі використовували неорганічні інертні "фарм." групи: гідроксиапатит, цеоліт, каолін, аеросил та пористий дрібнодисперсний матеріал "Сферогель" на основі прищепленого кополімеру ГЕМА-ПВП.

ГЕМА очищали вакуумною перегонкою, використовували фракцію з $T_{\text{кип.}} = 351 \text{ K}$ за залишкового тиску 130 Н/м^2 . ПВП вибрано з молекулярною масою $12\,000 \text{ г/моль}$. Ініціатор персульфат калію (ПСК) очищували дворазовою перекристалізацією з розчину.

Гідрогелеві композити отримували ініційованою полімеризацією композицій ГЕМА і ПВП з наповнювачами у водному середовищі у спеціально виготовлених скляних формах закритого типу. Полімеризацію проводили у повітряному термостаті з точністю регулювання температури до $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Для синтезу плівкових гідрогелевих композитів для досягнення однорідних властивостей в об'ємі реакційної композиції і більшої завершеності реакції застосовували двоступеневий режим: $323 \text{ K} - 2,5 \text{ год}$; $343 \text{ K} - 3 \text{ год}$. Для досліджень використовували плівки у гідратованому стані.

Для визначення залишкового вмісту мономера, що не вступив у реакцію полімеризації, з полімеризаційної маси відбирали проби у кількості $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ через визначені проміжки часу, охолоджували й екстрагували в дистильованій воді протягом $0,5 \text{ год}$. Мономер, що не вступив у реакцію полімеризації, повністю переходив у водну фазу. Кількість залишкового мономера в екстрагованому розчині визначали бромід-броматним методом.

Швидкість полімеризації вивчали графічно із залежності конверсії мономера в часі:

$$V_{\text{пол.}} = \frac{C_M \cdot A}{t},$$

де C_M – концентрація мономера, моль/л; A – конверсія мономера, %; t – тривалість полімеризації, с.

Достовірність одержаних даних підтверджували статистичною обробкою результатів вимірювань за трьох різних ступенів конверсії. Константу швидкості реакції K за цієї температури розраховували за рівнянням:

$$\lg K = \lg V - (n \lg [I] + m \lg [M]),$$

де n , m – порядок реакції відповідно за ініціатором та мономером; $[I]$, $[M]$ – концентрація ініціатора та мономера, моль/л.

Порядок реакції за мономером та ініціатором визначали з графічної залежності логарифма швидкості полімеризації відповідно від логарифма концентрації мономера та ініціатора. Порядку реакції відповідало значення тангенса кута нахилу прямої.

Енергію активації E (у кДж/моль) розраховували із такої залежності:

$$E = \frac{19,1 \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot (\lg K_2 - \lg K_1)}{T_2 - T_1} \cdot 10^{-3},$$

де K_1 та K_2 – константи швидкості реакції при температурах T_1 та T_2 .

ПВП, що не вступив у реакцію прищеплення, визначали на фотоколориметрі ЛФМ-72, використовуючи світлофільтр з $\lambda = 590 \text{ нм}$. Метод визначення прищепленого ПВП ґрунтується на утворенні з кількісним виходом забарвленого комплексу його з йодом.

Ефективність прищеплення (f) розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП (m_1) до загальної кількості ПВП у вихідній композиції (m):

$$f = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \%$$

Ступінь прищеплення P визначали як відношення кількості прищепленого ПВП до загальної маси полімеру m_n :

$$P = \frac{m_i}{m_n} \cdot 100 \%$$

Результати досліджень та їх обговорення

Розроблення основ технології прогнозованого синтезу полімерів, регулювання їх структури і властивостей ґрунтуються, зокрема, і на кінетичних закономірностях їх полімероутворення. Кінетика є важливим чинником, який великою мірою визначає фізико-хімічні та механічні властивості кінцевого продукту, а також дає змогу науково обґрунтовано, спрямовано регулювати технологічні режими синтезу полімеру. Тому ми досліджували кінетичні закономірності полімеризації композицій ГЕМА-ПВП у присутності дрібнодисперсних органічних і неорганічних наповнювачів і визначали вплив основних чинників – композиційного складу, природи та концентрації наповнювача, температури – на процес полімеризації, структуру та властивості кополімерів.

Кінетичні криві полімеризації таких композицій на прикладі наповнювачів неорганічного – гідроксиапатиту і полімерного – “Сферогелю” подано на рис. 1. Наповнювачі по-різному впливають на перебіг полімеризації і кінетичні параметри процесу полімеризації. У випадку гідроксиапатиту менша загальна швидкість полімеризації ГЕМА, ніж у разі наповнення “Сферогелем” (рис. 1, а і б).

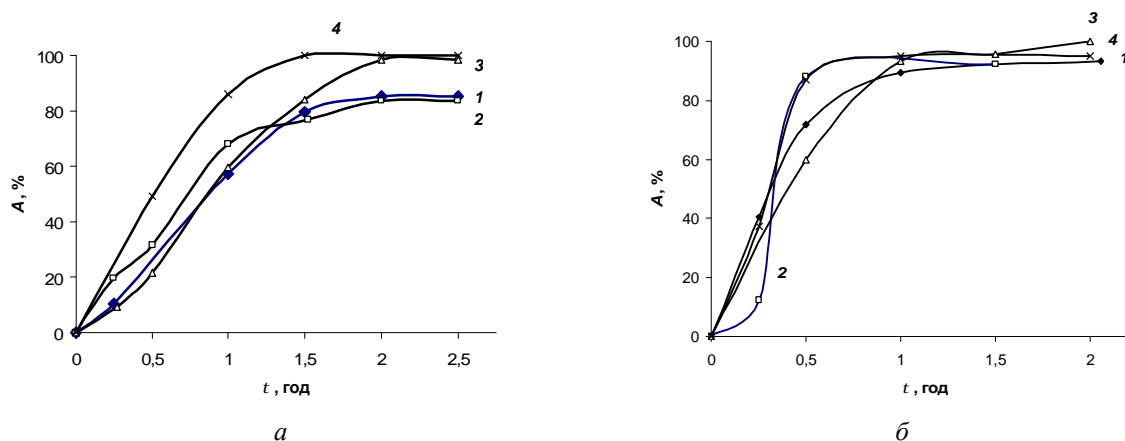


Рис. 1. Кінетична залежність виходу полімеру (A) від вмісту ПВП при полімеризації ГЕМА у присутності наповнювачів.

(ГЕМА/ПВП):наповнювач: $H_2O = 100:20:100$ мас.ч.; ГЕМА/ПВП, мас. %: 1 – 100:0; 2 – 90:10; 3 – 80:20; 4 – 70:30; наповнювач: а – ГА; б – СГ; [ПСК] = 0,3 мас. %; $T = 333$ К

Виконані кінетичні дослідження дали змогу розрахувати основні кінетичні параметри полімеризації композицій ГЕМА-ПВП у присутності наповнювачів (порядки реакцій та енергії активації) (табл. 1).

Таблиця 1

Кінетичні параметри полімеризації композицій ГЕМА-ПВП у присутності дисперсних наповнювачів

((ГЕМА/ПВП):наповнювач: $H_2O = 100:20:100$ мас.ч., ГЕМА/ПВП = 80:20 мас.ч.; [ПСК] = 0,3 мас. %, $T = 333$ К)

№ з/п	$C_{ГЕМА}$, моль/л	Вміст ПВП, мас.ч.	Наповнювач	A_{max} , %	V_p , моль/л·с	$K \cdot 10^2$	m	n	E , кДж/моль
1	3,408	–	ГА	95	0,046	5,92	1,77	0,27	63
2	3,116	20	ГА	99	0,052	1,64	2,04	0,13	37
3	2,896	20	СГ	99	0,048	4,80	2,33	0,47	24

Виконані дослідження показали, що найменші енергетичні параметри полімеризації і найвищі швидкості реакції спостерігали, коли використовували їх наповнювачі полімерного матеріалу “Сферогель”.

Оскільки одним з головних завдань, поставлених в цій роботі, є встановлення можливості цілеспрямованого регулювання структури та властивостей композиційних матеріалів, то необхідно дослідити взаємозв'язок між складом вихідної композиції та складом і структурою кінцевого кополімеру. Досліджували параметри прищеплення та склад кополімерів композицій ГЕМА:ПВП у водному середовищі у присутності наповнювачів різної природи. Результати досліджень наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив природи наповнювача на ефективність (f), ступінь (P) прищеплення та склад кополімерів (ГЕМА:ПВП: наповнювач: $H_2O = 80:20:20:100$ мас.ч., $[PCK]=0,3$ мас. %; $T = 323 K - 2,5$ год; $T = 343 K - 3$ год)

№ з/п	Наповнювач	f , %	P , %	Склад кополімеру, мас.%	
				поліГЕМА	ПВП
1	Без наповнювача	91,3	18,6	81	19
2	Каолін	91,3	18,9	81	19
3	Аеросил	84,8	17,3	83	17
4	Гідроксиапатит	83,4	17,1	83	17
5	Цеоліт	78,0	16,1	84	16
6.	“Сферогель”	56,6	12,4	88	12

Встановлено, що з досліджуваних наповнювачів найбільша ефективність прищеплення ПВП спостерігається у присутності каоліну, а найменша – для “Сферогелю”.

Отже, підбором полімер-мономерного складу композиції, природи і кількості наповнювача можна напрямлено змінювати як швидкість полімеризації, так і склад кополімерів, що визначає їхні основні властивості.

Результати дослідження експлуатаційних властивостей синтезованих наповнених гідрогелевих плівок наведено в табл. 3. Встановлено, що найвищу міцність на розтягування мають плівки, наповнені аеросилом і “Сферогелем”, однак еластичність (відносне видовження під час розриву) таких плівок є нижчою. Найеластичніші гідрогелеві плівки наповнені гідроксиапатитом і цеолітом. Також з'ясовано, що гідрогелеві плівки, наповнені пористими гідрофільними “Сферогелем” і цеолітом, характеризуються підвищеним рівноважним водовмістом, а введення аеросилу і гідроксиапатиту призводить до зниження водопоглинання плівок, порівняно з ненаповненими гідрогелями.

Таблиця 3

Експлуатаційні властивості композитних гідрогелевих плівок на основі кополімерів ГЕМА-ПВП (ГЕМА:ПВП: $H_2O = 80:20:150$ мас. ч.; $[PCK]=0,3$ мас. %; $T = 323 K - 2,5$ год; $T = 343 K - 3$ год)

№ з/п	Наповнювач	Вміст наповнювача, % мас.	Границя міцності при прориві, $\sigma_{пр}$, МПа	Відносне видовження при розриві, $\epsilon_{пр}$, %	Водовміст, W , %
1	Без наповнювача	–	0,39	240	48
2	“Сферогель”	5	0,89	149	53
3		10	1,03	88	52
4	Цеоліт	10	0,65	134	57
5	Гідроксиапатит	10	0,79	149	42
6	Аеросил	10	1,07	73	44

Отже, введення пористих дисперсних наповнювачів до складу акрилових гідрогелів дає змогу отримати плівки з підвищеними деформаційно-міцнісними характеристиками: міцністю при прориві $\sigma = 0,7-1,1$ МПа, з нижчою еластичністю (відносне видовженням $\epsilon = 70-150$ % залежно від типу і кількості наповнювача. Водопоглинання гідрогелевих мембран, наповнених неорганічними наповнювачами, значно нижче, ніж наповнених пористим полімерним “Сферогелем”. Причому механічна міцність наповнених гідрогелевих плівок не залежить пропорційно від їх водовмісту, а більше від типу і кількості наповнювача.

Результати дослідження будуть покладені в основу розроблення композицій для формування композитних гідрогелевих плівок мембранного типу на основі кополімерів ГЕМА-ПВП.

Висновки

Підібрано наповнювачі та синтезовано композитні плівки на основі кополімерів 2-гідроксиетилметакрилату і полівінілпіролідону і досліджено технологічні особливості їхнього формування. Вивчена кінетика полімеризації композицій ГЕМА-ПВП в присутності дрібнодисперсних наповнювачів і показано активний вплив наповнювача на швидкість полімеризації, кінетичні параметри та склад кополімерів. Виконані фізико-механічні випробування показали, що найкращими фізико-механічними властивостями відзначаються композитні гідрогелеві плівки на основі кополімерів ГЕМА-ПВП і наповнювачів “Сферогель” на основі високогідрофільних гранульних кополімерів ГЕМА-ПВП. Результати дослідження підтвердили перспективність синтезованих композитних полімерних плівок на основі кополімерів ГЕМА-ПВП, зокрема для створення терапевтичних лікувальних плівок з контрольованим вивільненням речовин.

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. *Полимерные смеси и композиты* / Пер. с англ. под ред. Ю. К. Годовского. – М.: Химия, 1979. – 440 с. 2. Melnyk J.J., Galyshyn O.Z., Skorokhoda V.J., Suberlyak O.V. *Influence of polyvinylpyrrolidone on forming membranes structure for medical-biological application* // 3rd Intern. Summer School “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology”. Abstract Book, (Lviv, Ukraine, September 6–10, 2010) / Lviv Polytechnic National University. – P. 118. 3. Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. *Гідрогелеві мембрани на основі кополімерів полівінілпіролідону. Особливості технології формування* // *Хімічна промисловість України*. – 2009. – № 4 (93). – С. 26–31. 4. Галишин О.З., Мельник Ю.Я., Ємець А.Р., Скорохода В.Й. *Наповнені гідрогелеві плівки для систем контрольованого вивільнення речовин* // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2010. – № 667. – С. 408–411.