

Н. Б. Семенюк, Х. В. Левицька, І. З. Дзяман, Г. Д. Дудок, В. Й. Скорохода
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВИКОРИСТАННЯ УЛЬТРАЗВУКУ У РЕАКЦІЯХ ОДЕРЖАННЯ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ТА (НАНО)КОМПОЗИТІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

Ó Семенюк Н. Б., Левицька Х. В., Дзяман І. З., Дудок Г. Д., Скорохода В. Й., 2018

Досліджено полімеризацію композицій 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем, зокрема, у присутності кальційвмісних мінеральних наповнювачів під дією ультразвуку. Встановлено вплив ультразвуку на деструкцію полівінілпіролідону. Підтверджено активувальний вплив ультразвуку на ініціювання полімеризації. У разі гомогенних композицій полімеризація в ультразвуковому полі відбувається тільки в присутності ініціаторів полімеризації. Вінільні мономери, які утворюють з водним розчином полівінілпіролідону межу фаз, полімеризуються в ультразвуковому полі без ініціаторів у м'яких умовах. Використання ультразвуку істотно інтенсифікує процес одержання пористих композитів на основі полімер-мономерних композицій та кальційвмісних мінеральних наповнювачів, зокрема, нанорозмірних. Розроблені (нано)композити можуть бути використані у медицині для заміщення пошкодженої кісткової тканини.

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

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

THE USE OF ULTRASOUND IN REACTIONS OF OBTAINING OF POLYVINYLPIRROLIDONE COPOLYMERS AND (NANO)COMPOSITES ON ITS BASE

Ó Semenyuk N. B., Levytska Kh. V., Dziaman I. Z., Dudok G. D., Skorokhoda V. I., 2018

The polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate-polyvinylpyrrolidone compositions, including in the presence of calcium-containing mineral fillers, under the action of ultrasound, were investigated. The influence of ultrasound on the destruction of polyvinylpyrrolidone was established. The activating influence of ultrasound on initiation of polymerization was confirmed. In the case of homogeneous compositions, polymerization in the ultrasonic field occurs only in the presence of polymerization initiators. Vinyl monomers, which form an aqueous solution of polyvinylpyrrolidone phase boundaries, are polymerized in an ultrasonic field without initiators in mild conditions. The use of ultrasound significantly intensifies the process of obtaining porous composites based on polymer-monomer compositions and calcium-containing mineral fillers, including nanosized. Developed (nano)composites can be used in medicine to replace damaged bone tissue.

Key words: polyvinylpyrrolidone, hydroxyapatite, montmorillonite, wollastonite, ultrasound, porous composites.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Часто у хімічній промисловості для інтенсифікації технологічних процесів використовують енергію ультразвуку (УЗ) [1]. Це акустичні коливання з частотою понад $2 \cdot 10^4$ Гц, які, поширюючись у рідкій фазі, стають причиною багатьох специфічних ефектів, до яких належать ультразвукова кавітація, ініціювання хімічних реакцій, збудження люмінесценції тощо. Однак складність механізму дії УЗ робить проблемним створення єдиної загальноприйнятої теорії, яка б дала змогу однозначно трактувати явища та процеси, що спостерігаються у полі дії УЗ. Тому у кожному конкретному випадку потрібні широкопланові дослідження впливу УЗ як на перебіг хімічної реакції, так і на структуру і властивості синтезованих речовин та матеріалів.

Під час здійснення хімічних реакцій під дією УЗ істотно відрізняється від традиційного вплив таких чинників, як температура та кисень, реакції відбуваються з високими швидкостями навіть за помірних температур. Тому зрозуміле зацікавлення до вивчення і розроблення процесів полімеризації в УЗ-полі, що передбачає спрощення технології одержання полімерів та композитів. Окрім того, можна очікувати надання полімерам додаткових, не завжди притаманних їм властивостей.

(Ко)полімери полівінілпіролідону (ПВП) з (мет)акриловими естерами широко і ефективно використовуються у різних галузях життєдіяльності людини, переважно в медицині, біотехнології та фармації. З них виготовляють контактні лінзи, штучні кришталіки, гранульні та плівкові системи контрольованого вивільнення ліків, матеріали стоматологічного призначення, остеопластичні композити для заміщення пошкодженої кісткової тканини, (гемо)діалізні мембрани тощо [2–4]. Одержують їх методом блокової полімеризації та полімеризації в розчині, суспензійною та емульсійною полімеризацією [2]. Очевидно, у деяких випадках можна очікувати, що використання УЗ не тільки допоможе інтенсифікувати реакції полімеризації, але й матиме модифікуючий вплив на структуру та властивості полімерів та композитів на їхній основі.

Мета роботи – дослідити вплив ультразвуку на перебіг реакції полімеризації гомогенних і гетерогенних композицій (мет)акрилових естерів з ПВП та підтвердити можливість використання його для формування (нано)композитів на їхній основі.

Експериментальна частина. Для досліджень використовували ПВП високої чистоти торгової марки AppliChem GmbH з молекулярною масою $10 \dots 360 \cdot 10^3$. Як мономери були використані: 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) торгової марки Bisomer (очищений перегонкою у вакуумі, залишковий тиск 130 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 351 \text{ К}$); метилакрилат (МА), бутилакрилат (БА) (обидва мономери промивали 5 %-м Na_2CO_3 , сушили Na_2SO_4 та цеолітом Na_2O , двічі переганяли на ялинковому дефлегматорі); стирол (Ст) (промивали 5 %-м NaHSO_3 , 10 %-м NaOH , H_2O (дист.), сушили CaCl_2 , цеолітом Na_2O , переганяли під залишковим тиском 40 мм рт. ст., $T=333 \text{ К}$). Як наповнювачі для композитів використовували воластоніт (ВЛ) CaSiO_3 , гідроксіапатит (ГА) $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ з розміром частинок 0,05...1,25 мм, монтморилоніт (ММТ) $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ торгової марки Fluka.

Швидкість полімеризації визначали за зміною кількості непрореагованого мономера хімічним методом [5]. Деструкцію макромолекул полімерних матриць під дією УЗ вивчали за зміни їхньої молекулярної маси методом віскозиметрії.

Ультразвукові дослідження здійснювали, використовуючи технологічний ультразвуковий апарат "Волна" (модель УЗТА-0,4/22-ОМ), частота механічних коливань – $22 \pm 1,65$ кГц, максимальна потужність – 400 ВА, діапазон регулювання потужності – 30...100 %. Співвідношення діаметра магнітостриктора до діаметра реактора – 0,5. Композицію для досліджень ($V = 20$ мл) завантажували у реактор об'ємом 50 мл, який оснащений сорочкою для термостатування. Опускали магнітостриктор у реактор з композицією і включали апарат. Необхідну інтенсивність ультразвуку задавали на пульті керування.

Результати та їх обговорення. Полімеризацію вінільних мономерів у присутності ПВП під дією УЗ здійснювали як для вихідних гомогенних систем, коли ПВП розчинявся в мономері або його розчині, так і для мономерів, які утворюють з розчинами ПВП межу фаз. Оскільки полімеризацію здійснювали під дією УЗ, то значний інтерес мали дослідження його впливу на компоненти реакційної суміші, і насамперед на полімерні матриці. Як відомо з [1], полімерні матриці можуть піддаватись деструкції, яка супроводжується зменшенням молекулярної маси і утворенням радикалів і макрорадикалів. Передбачається, що утворені (макро)радикали можна використати як активні центри подальшої прищепленої чи блокової кополімеризації.

Деструкцію макромолекул полімерних матриць під дією УЗ вивчали за зміни їхньої молекулярної маси. Для досліджень використовували ПВП різної молекулярної маси: $300 \cdot 10^3$, $44 \cdot 10^3$, $28 \cdot 10^3$ і $12 \cdot 10^3$. Водні розчини полімерів з концентрацією 1 % піддавали дії ультразвуку інтенсивністю $1 \dots 5 \cdot 10^4$ Вт/м² протягом 30 хв. Як полімерні матриці порівняння були використані полівініловий спирт (ПВС) з молекулярною масою $90 \cdot 10^3$ та поліетиленгліколь (ПЕГ) – з молекулярною масою $7 \cdot 10^3$.

Як показали результати досліджень (рис. 1), ультразвукова обробка розчину ПВП $M_M = 300 \cdot 10^3$ спричиняє зменшення його молекулярної маси. Характер отриманих кривих нагадує криві механодеструкції – молекулярна маса зменшується до певної величини [6]. Найінтенсивніше руйнування макромолекул відбувається у перші 10 хв, а швидкість розпаду тим більша, чим більша довжина макроланцюгів полімера. За інтенсивності опромінення, меншої від $1 \cdot 10^4$ Вт/м², деструкція полімеру відбувається значно повільніше. Подібні закономірності виявлені під час дії УЗ на розведені розчини полівінілацетату, нітроцелюлози, каучука та поліакриламід [6].

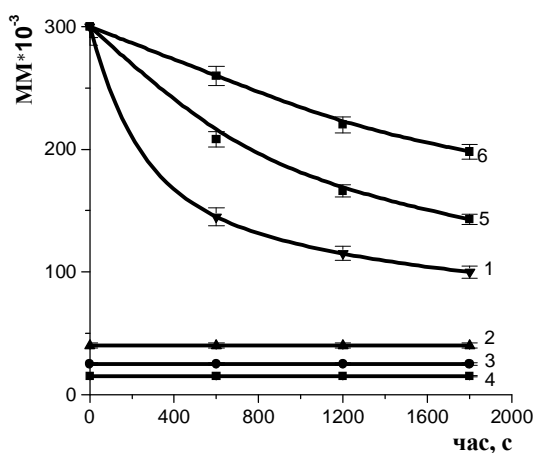


Рис. 1. Зміна молекулярної маси ПВП під дією ультразвуку ($T = 293$ К; $C_{\text{ПВП}} = 1$ %): потужність УЗ, $I \cdot 10^4$, Вт/м²: 1...4 – 5; 5 – 3; 6 – 1; $M_{\text{ПВП}} \cdot 10^{-3}$: 1,5,6 – 300; 2 – 44; 3 – 28; 4 – 12

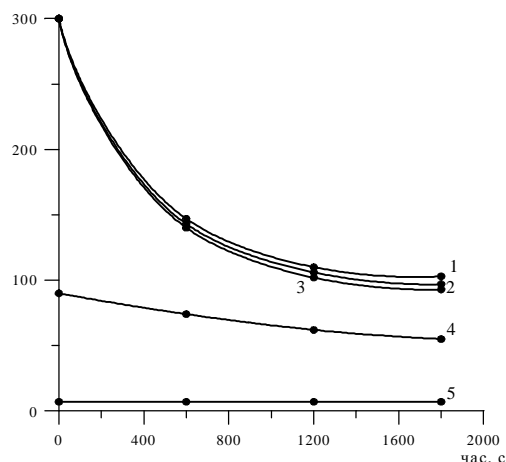


Рис. 2. Вплив природи розчинника та полімеру на ультразвукову деструкцію ($T = 293$ К; $C_{\text{пол}} = 1$ %): $I = 5 \cdot 10^4$ Вт/м²; розчинник: 1 – ДМСО; 2,4,5 – вода; 3 – бутанол; полімер: 1,2,3 – ПВП; 4 – ПВС; 5 – ПЕГ

Схильність до деструкції під дією УЗ у випадку ПВП послаблюється із зменшенням молекулярної маси вихідної полімерної матриці (рис. 1): ПВП з молекулярною масою $28 \cdot 10^3$ і $12 \cdot 10^3$ фактично не зазнає змін навіть після тривалішого оброблення ультразвуком.

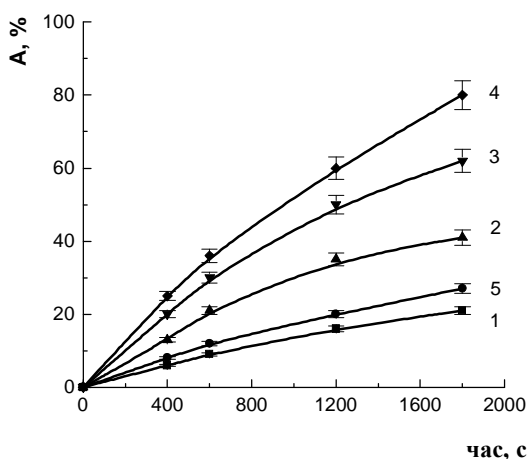
Оскільки найважливішим способом полімеризації є полімеризація в середовищі розчинника, то було цікаво прослідкувати вплив природи розчинника на характер деструкції полімерних матриць у полі УЗ. У дослідженнях використовували розчинники з різною полярністю – воду, бутанол та диметилсульфоксид. Встановлено (рис. 2), що природа розчинника фактично не впливає на швидкість та глибину деструкції ПВП.

Як матриці порівняння використовували ПЕГ молекулярної маси $7 \cdot 10^3$ та ПВС – молекулярної маси $90 \cdot 10^3$. Характер поведінки ПЕГ (рис. 2, кр. 5) подібний до поведінки ПВП малої молекулярної маси ($28 \cdot 10^3$ та $12 \cdot 10^3$). ПВС деструктує меншою мірою, ніж високомолекулярний

ПВП, але сильніше порівняно з ПЕГ та низькомолекулярним ПВП. Отже, УЗ деструкції піддаються переважно молекули з довгими ланцюгами, незалежно від природи середовища.

Полімеризацію у присутності ПВП під дією УЗ як активного чинника впливу на поверхню розділу фаз і фактора відновлення поверхні здійснювали з використанням багатьох гідрофобних (мет)акрилових мономерів та стиролу за інтенсивності опромінення $I = 1...5 \cdot 10^4$ Вт/м² в умовах кімнатної температури у присутності кисню повітря, додатково ініціаторів полімеризації не використовували. Результати досліджень виявили загальну закономірність для досліджуваних мономерів – усі вони полімеризуються у присутності ПВП під дією УЗ без індукційного періоду, швидкість полімеризації зростає у ряду бутилакрилат – метилакрилат – стирол (рис. 3).

Рис. 3. Залежність виходу полімеру (А) від природи мономера: $T = 293$ К; $I = 5 \cdot 10^4$ Вт/м²; $M_{\text{ПВП}} = 28 \cdot 10^3$; $C_{\text{м}}^{\text{моль/дм}^3}$: 1, 3, 4, 5 – 1; 2 – 0,4; мономер: 1 – бутилакрилат; 2,3 – метилакрилат; 4,5 – стирол. Вміст ПВП, %: 1...4 – 1; 5-0



Попередніми дослідженнями впливу концентрації ПВП на кінетику полімеризації стиролу виявлено, що він впливає на ініціювання та пришвидшує полімероутворення, причому залежність швидкості полімеризації від вмісту ПВП у водній фазі має виражений екстремальний характер із максимумом за концентрації ПВП близько 1 мас. % [7]. Із зростанням молекулярної маси ПВП швидкість процесу зменшується (табл. 1), що зумовлено збільшенням в'язкості водних розчинів ПВП. До того ж значний вплив на кінетику полімеризації має і природа полімерної матриці. ПЕГ $M_{\text{М}}=7 \cdot 10^3$ та ПВП $M_{\text{М}}=12 \cdot 10^3$, хоча й близькі за молекулярною масою, однак значно відрізняються за впливом на полімеризацію. Якщо ПВП істотно пришвидшує процес, то вплив ПЕГ на швидкість полімеризації незначний.

Таблиця 1

Залежність швидкості полімеризації стиролу ($V_{\text{п}}$) від природи полімерної матриці (ПМ)
(стирол : водний розчин ПМ = 1:7 мас. ч., [ПМ] = 1 мас. %, $T = 293$ К, $I = 5 \cdot 10^4$ Вт/м²)

$M_{\text{ПВП}} \cdot 10^{-3}$	$V_{\text{п}} \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)
28	5,9/1,7 3,6 ($I = 3 \cdot 10^4$ Вт/м ²) 2,2 ($I = 2 \cdot 10^4$ Вт/м ²) 0,8 ($I = 1 \cdot 10^4$ Вт/м ²) 0,7 ($I = 5 \cdot 10^3$ Вт/м ²)
12	9,5
44	4,1
90*	0,5
7**	1,1

У знаменнику для композиції без ПВП; ПМ: *ПВС, **ПЕГ.

Порогова інтенсивність УЗ-полімеризації стиролу зазначена у виконаних дослідженнях $1 \cdot 10^4$ Вт/м² (табл. 1). Починаючи з цієї інтенсивності, швидкість полімеризації зростає пропорційно

до інтенсивності УЗ аж до гранично використаної в експериментах ($5 \cdot 10^4$ Вт/м²). На підставі кінетичних досліджень зроблено висновок, що на ініціювання і перебіг реакції в УЗ-полі впливає багато чинників, основними з яких є енергія УЗ та міжмолекулярна взаємодія молекул мономера і сегментів макромолекул ПВП на межі фаз. Враховуючи, що полімеризація відбувається на межі фаз, можна передбачити, що одна з основних причин інтенсифікації процесу полягає у високій дисперсності реакційної системи, яку одержують у разі дії УЗ, підтвердженням чого є той факт, що гомогенні системи полімеризуються значно повільніше і потребують додаткового введення ініціатора у вихідну композицію. Наприклад, якщо під час полімеризації стиролу у композиції з ПВП (за співвідношення компонентів 1 %-й р-н ПВП:стирол = 7:1 мас. ч.) вдається досягти виходу полімеру понад 80 % за 30 хв, то для ГЕМА-ПВП композицій за такого самого співвідношення компонентів у присутності ініціатора радикальної полімеризації вихід полімеру за цей самий час становить тільки 16 %.

Виявлені закономірності впливу УЗ на полімеризацію композицій вінільних мономерів у присутності ПВП були використані і для полімеризації композицій ГЕМА:ПВП у присутності кальційвмісних мінеральних наповнювачів і одержання (нано)композитів на їхній основі. Такі композити, якщо надати їм пористої структури, використовуються як ефективні остеопластичні матеріали для заміщення пошкодженої кісткової тканини [4].

Дослідженнями встановлено, що гомополімеризація ГЕМА у гомогенних умовах не відбувається (табл. 2). У присутності ПВП без мінерального наповнювача композиції полімеризуються з помірною швидкістю.

Таблиця 2

Вплив ультразвуку на швидкість полімеризації (V_p) композицій
([ПВ] = 1 мас. %, [AgNO₃] = 1 мас. %, 120 ВА, T = 298 К)

Склад полімер-мономерної композиції, мас. ч.			$V_p \cdot 10^3$, моль/(дм ³ ·с)	“Гранична” конверсія мономеру, %	Час досягнення “граничної” конверсії, с
ГЕМА	ПВП	Наповнювач			
10	0	0	0	–	–
7	3	0	22	90	190
7	3	7 ГА	104/4,2*	94	40
7	3	7 ВЛ	118	96	35
7	3	7 ММТ	166	95	25

* У знаменнику – без УЗ за T = 333 К.

Мінеральні наповнювачі створюють у композиціях гетерогенне середовище, внаслідок чого у присутності наповнювача під дією ультразвуку полімеризація відбувається дуже швидко, з одночасним спінуванням композиції, що надає додаткові технологічні переваги під час створення технології одержання пористих композитів.

Порівняння результатів досліджень швидкості полімеризації композицій залежно від природи наповнювача засвідчили, що композиції з монтморилонітом та воластонітом мають вищу реакційну здатність порівняно з композиціями, які як мінеральний наповнювач містять гідроксіпатит. Висока реакційна здатність композицій з монтморилонітом, на нашу думку, спричинена складною структурою його поверхні, у якій наявні негативні і позитивні заряди, а також наявністю у структурі солей металів змінного ступеня окиснення, внаслідок чого монтморилоніт може бути каталізатором йонної полімеризації.

Використання ультразвуку дає змогу здійснювати полімеризацію за кімнатних температур навіть за наявності у реакційному середовищі солей аргентуму, які, як відомо, дещо сповільнюють полімеризацію [8]. При цьому швидкість полімеризації значно вища, якщо її порівнювати з полімеризацією без УЗ навіть за температури 338 К (табл. 1). Отже, полімеризацією в УЗ-полі досягається високий ступінь перетворення мономера у полімер за порівняно невеликий час, що істотно інтенсифікує процес одержання пористих композитів і збільшує його продуктивність.

Наявність солей аргентуму у вихідній композиції дає змогу отримати у структурі композитів наночастинки срібла і надати композитам фунгібактерицидних властивостей [8].

У подальших дослідженнях композицій з кальційвмісними наповнювачами буде встановлений вплив УЗ на склад кополімерів, розмір та полідисперсність пор у композитах.

Висновки. Виявлено активувальний вплив УЗ на ініціювання полімеризації композицій 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем. У разі гомогенних композицій полімеризація в УЗ-полі відбувається тільки в присутності ініціаторів полімеризації. Мономери, які утворюють з водним розчином полівінілпіролідону межу фаз, полімеризуються в УЗ-полі без ініціаторів у м'яких умовах. Використання УЗ істотно інтенсифікує процес одержання пористих композитів на основі полімер-мономерних композицій та кальційвмісних мінеральних, зокрема нанорозмірних наповнювачів, таких, як гіроксіапатит, монтморилоніт та воластоніт. Природа кальційвмісного наповнювача активно впливає на швидкість полімеризації композицій ГЕМА з ПВП. Розроблені (нано)композити, які містять наночастинки срібла, проявляють високі фунгібактерицидні властивості і можуть бути використані у процесах остеогенезу.

1. Маргулис М. А. *Основы звукохимии*. - М.: Высш. шк., 1984. - 272 с. 2. Скорохода В. Й., Суберляк О. В., Семенюк Н. Б., Мельник Ю. Я. *Матеріали біомедичного призначення на основі (ко)полімерів полівінілпіролідону*. - Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015. - 244 с. 3. Suberlyak O., Skorokhoda V., Melnyk Yu., Semenyuk N. *The polyvinylpyrrolidone graft copolymers and soft contact lenses on their basis // J. Science Rise*. - 2014. - No. 5. - P. 52-57. 4. Skorokhoda V., Semenyuk N., Kostiv U., Suberlyak O. *Peculiarities of filled porous hydrogels production and properties // Chemistry & Chemical Technology*. - 2013. - Vol. 7, No. 1. - P. 95-99. 5. Селякова В., Кашеварова Ю. *Методы анализа акрилатов и метакрилатов*. - М.: Химия, 1982. - 170 с. 6. Weissler A. *Cavitation in ultrasonic depolymerisation // J. Acoust. Soc. Amer.* - 1991. - Vol. 23, No. 3. - P. 370-373. 7. Skorokhoda V., Semenyuk N., Melnyk Yu. Suberlyak O. *Obtaining peculiarities and properties of PVP copolymers with hydrophobic vinyl monomers // Chemistry & Chemical Technology*. - 2015. - Vol. 9, No. 1. - P. 55-59. 8. Семенюк Н. Б., Дудок Г. Д., Комаровська-Порохнявець О. З., Скорохода Т. В., Нечай Я. Р. *Срібловмісні композити полівінілпіролідону з антибактеріальними властивостями // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування"*. - 2014. - № 787. - С. 444-447.