

Ю. Я. Мельник, П. О. Кос, О. В. Суберляк
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас
yuriy.ya.melnyk@lpnu.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПРИЩЕПЛЕНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ У ТОНКОМУ ШАРІ 2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

<https://doi.org/>

Досліджено кінетику полімеризації 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем у тонкому шарі. Встановлено залежності конверсії полімеризації ГЕМА з ПВП у масі та в розчиннику. Побудовано екзотерми реакції (ко)полімеризації в масі. Визначено порядок реакції за ініціатором, мономером і полімером та виведено математичну залежність сумарної швидкості прищепленої кополімеризації ГЕМА до ПВП. Визначено залежність кількості ПВП, що бере участь у реакції прищепленої полімеризації від його концентрації в композиції, природи та концентрації ініціатора і температури процесу.

Ключові слова: 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, полімеризація, тонкий шар, кінетика, прищеплений кополімер.

Вступ

Дослідження прищепленої полімеризації акрилових мономерів до полівінілпіролідону (ПВП) привертає увагу дослідників у зв'язку з одержанням гідрогелів на їх основі, які володіють унікальними експлуатаційними властивостями і широко розповсюджені, зокрема в медицині та фармації [1]. Нетоксичність, біосумісність, широкі межі еластичності, гідрофільність, а також стійкість до термічної та хімічної стерилізації, мінімальне подразнення живої тканини характерні для (ко)полімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) [2]. Гідрогелеві матеріали на основі ГЕМА широко використовують для виготовлення контактних лінз [3], напівпроникних мембран [4], систем пролонгованого вивільнення лікарських речовин [5, 6], у пластичній хірургії та стоматології, зокрема як м'які покриття у місцях їх стикання зі слизовою оболонкою та ін. [2]. Рідкоструктуровані прищеплені кополімери полівінілпіролідону (ПВП) і гідроксіалкіл(мет)акрилатів є перспективними для виготовлення цілого спектра матеріалів біомедичного призначення [7], зокрема мембран і покриттів твердих лікарських форм [8], гідрогелевих плівок мембранного типу з підвищеною сорбційною ємністю [9], клеєвих

композицій для заміщення кісткової тканини [10, 11]. Технологічні та експлуатаційні властивості таких кополімерів визначають значною мірою за їх складом та структурними параметрами сітки, які залежать від закономірностей полімеризації.

Під час вивчення кінетики полімеризації широко використовується дилатометричний метод, оснований на реєстрації зміни об'єму реакційної маси. Проте результати досліджень, виконані за допомогою звичайних скляних дилатометрів, часто спотворюються унаслідок прилипання полімеру до стінок посудини і утворення мікротріщин у структурованих і склоподібних середовищах. При цьому достовірні дані одержують лише для малих ступенів перетворення.

Дослідження кінетики полімеризації у тонкому шарі дає змогу отримувати дані про перебіг усього процесу полімеризації. Досліджувану реакційну суміш вміщують тонким шаром у контейнер з еластичної плівки або в ізольовану замкнену порожнину між двома плівками, інертними щодо маси, що полімеризується і до рідкого середовища із зовнішнього боку, що забезпечує рівномірне усестороннє стискування та фіксацію зміни об'єму системи під час полімеризації.

Мета роботи – дослідити кінетику (ко)полімеризації в тонкому шарі (до 1 мм) 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем і встановити закономірності прищепленої полімеризації. Знання таких закономірностей і параметрів прищепленої полімеризації необхідні для розроблення основ формування кополімерів із заданою структурою та необхідними властивостями.

Матеріали та методи досліджень

Досліджували полімеризацію композицій ГЕМА–ПВП у блоці та в розчині за різного співвідношення компонентів у вихідній композиції при ініціюванні динітрилом азо-біс-ізомасяної кислоти (ДАК) або пероксидом бензоїлу (ПБ). Використовували 2-гідроксіетилметакрилат НЕМА торгової марки Bisomer, який очищували вакуумною перегонкою; полівінілпіролідон RVP торгової марки SIAL Sigma-Aldrich із молекулярною масою 10×10^3 г/моль, який перед дослідженнями сушили за 80°C протягом 12 год для видалення адсорбованої вологи. Динітрил азо-біс-ізомасяної кислоти (ТУ 6-16-2005-87) очищували перекристалізацією з етанольного розчину (розчинення за 40°C) і осушували у вакуумі протягом 3 год. Пероксид бензоїлу ВРО торгової марки Merck очищували від домішок перекристалізацією з етанольного розчину (розчинення за $50 \dots 60^\circ\text{C}$) і осушували у вакуумі протягом 3 год. Як розчинники використовували діетиленгліколь марки А (ГОСТ 10136-77) із вмістом основної речовини 99,5 %, циклогексанол “хч” (ТУ 2632-185-44493179-2014) із вмістом основної речовини 99,5 %, диметилсульфоксид “хч” (ТУ 6-09-3818-88) і воду дистильовану (ФС 42-2619-89).

Кінетику полімеризації досліджували протягом усіх стадій процесу. Використаний метод оснований на гідростатичному зважуванні зразка реакційної маси, що містить ініціювальні доданки, і вміщеного в герметичний контейнер з еластичної поліетиленової плівки (розміри у заповненому стані: діаметр 25 мм, товщина – 1 мм), занурений у термостатувальну рідину (вода демінералізована). Зважування виконували за допомогою аналітичної ваги. Основним елементом установки є рідинний термостат з сорочкою, в якій циркулює теплоносій (рис. 1).

Температуру робочої камери підтримували з точністю $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Для дослідження кополімеризації наважку композиції ГЕМА–ПВП (~ 1 г) з ініціатором поміщали в контейнер з еластичної поліетиленової плівки товщиною 50 мкм. Після цього отвір контейнера запаювали так, щоб в ньому не залишалось вільного, не заповненого рідиною простору. Контейнер підвішували на тонкій дротині до коромисла аналітичної ваги й опускали в термостатувальну рідину. Кополімеризацію ГЕМА з ПВП у присутності ініціатора здійснювали за визначеної температури, а відлік часу вели з моменту занурення мішечка в рідину. Процес відбувався в ізотермічних умовах.

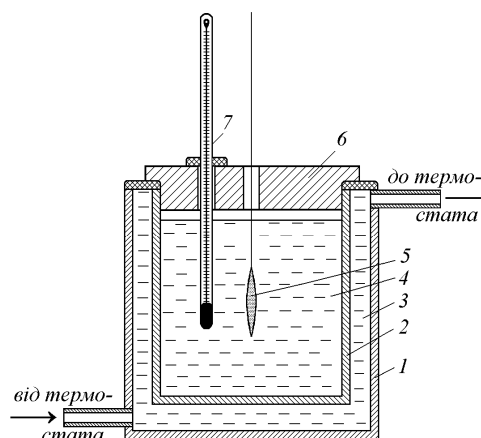


Рис. 1. Робоча камера установки для дослідження кінетики полімеризації у тонкому шарі:

- 1 – термостатувальна сорочка; 2 – робоча ємкість;
- 3 – теплоносій; 4 – рідинна, в якій зважується зразок;
- 5 – зразок в еластичному контейнері, підвішений до ваги;
- 6 – накривка з фторопласту; 7 – термометр

За результатами гідростатичного зважування контейнера-реактора зі зразком розраховували ступінь перетворення (завершеності реакції) (S), приймаючи її рівною відношенню усадки A_τ , досягнутої в момент часу τ , до максимальної усадки A_{\max} , що досягається в умовах реакції:

$$S = \frac{A_\tau}{A_{\max}} = \frac{d_{\max}(d_\tau - d_0)}{d_\tau(d_{\max} - d_0)} = \frac{m_\tau - m_0}{m_{\max} - m_0},$$

де d_0 , d_τ , d_{\max} – початкова, поточна і максимальна (кінцева) густина зразка за температури досліджу,

г/см³; m_0 , m_t , m_{max} – початкова, поточна і максимальна маса зразка в рідині за температури досліджу, г.

Кількість ПВП, який вступив до прищеплення визначали за даними фотоколориметрії [12]. Для цього застосовували водний екстракт, отриманий під час екстрагування синтезованих зразків (ко)полімерів.

Ефективність прищеплення (f) розраховували за формулою:

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

де m_1 – кількість прищепленого ПВП, г; m – кількість ПВП у вихідній композиції, г.

Ступінь прищеплення (P) визначали за формулою:

$$P = \frac{m_1}{m_k} \cdot 100\%,$$

де m_1 – маса прищепленого ПВП, г; m – загальна маса кополімеру, г.

Результати досліджень та їх обговорення

Встановлено, що кінетичні криві виходу полімерів у блоці і в присутності невеликої кількості розчинника – діетиленгліколю (ДЕГ) мають характерний s-подібний вигляд (рис. 2).

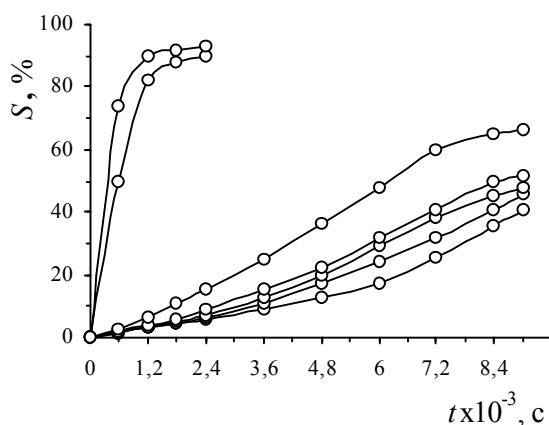


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення (S) ГЕМА від часу полімеризації (t).

ГЕМА:ДЕГ:ПВП, мас. %: 1 – 7:3:0; 2 – 7:2:1; 3 – 7:1:2; 4, 6 – 8:2:0; 5, 7 – 10:0:0; ініціатор [ДАК] = 0,2 % мас.; температура, °C: 1...5 – 65; 6, 7 – 80

За сталої концентрації ГЕМА у розчині сумарна швидкість процесу зростає із збільшенням вмісту та молекулярної маси полімерної матриці. За невисоких температур (50...60 °C) не досягається високий ступінь

перетворення, що обґрунтовує режим проведення полімеризації за вищих температур і в атмосфері інертного газу, а також використання високоактивних ініціовальних систем.

Отримані кінетичні криві корелюють із даними термометричного аналізу, отриманими за вимірювання екзотермічного ефекту полімеризації в ізотермічних умовах терморезистором із використанням потенціометра ПП-63 (рис. 3).

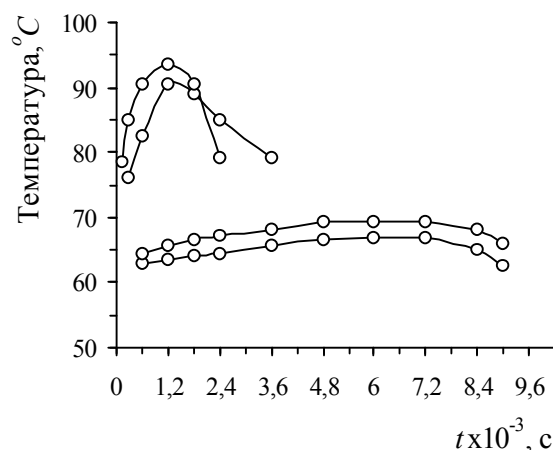


Рис. 3. Екзотерми реакції полімеризації ГЕМА у тонкому шарі (1 мм). ГЕМА:ПВП, мас. %: 1, 3 – 8:2; 2, 4 – 10:0. Ініціатор [ДАК] = 0,2 % мас.; T, °C: 1, 2 – 65, 3, 4 – 80

Аналіз кінетичних даних полімеризації ГЕМА з ПВП у масі показав, що введення до складу композиції полівінілпіролідону зменшує екзотермію полімеризації порівняно з гомополімеризацією. Це відбувається, очевидно, внаслідок зменшення концентрації мономера у композиції. Проте за постійної концентрації мономера в розчині діетиленгліколю сумарна швидкість процесу зростає із збільшенням концентрації ПВП, що підтверджує участь останнього в реакції прищепленої полімеризації як активної матриці. Одержані результати свідчать, що за низьких температур не досягається високого ступеня перетворення. Для досягнення ступеня перетворення більше 85 % полімеризацію потрібно виконувати за підвищених температур.

З логарифмічної залежності початкової швидкості полімеризації від концентрації визначено порядок реакції за ініціатором, мономером і полімером та отримано вираз для сумарної швидкості прищепленої полімеризації ГЕМА до ПВП (v):

$$v = k[In]^{0.65} [M]^{1.9} [I]^{0.4}.$$

Порядок за мономером в отриманому виразі більший за одиницю, що, очевидно, пов'язано з участю первинних радикалів і радикалів ПВП в обриві ланцюга [13], а величина порядку за ініціатором більше за 0,5 свідчить про внесок ПВП у реакцію передачі ланцюга [14].

У досліджуваній реакції значна частина молекул ПВП не бере участі в прищепленні, а міститься в об'ємі полімеру, що утворюється, в іммобілізованому вигляді та може вимиватися з нього водою. Хімічно зв'язані в полімері молекули ПВП з гелю не вимиваються, що підтверджується ІЧ-спектроскопією. Кількість ПВП, який бере участь у реакції прищепленої полімеризації, залежить від природи ініціатора і зростає з підвищенням температури полімеризації, концентрації ініціатора і вмісту ПВП у вихідній композиції (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність кількості ПВП, який вступив до прищеплення з ГЕМА від складу композиції, природи та кількості ініціатора і режиму полімеризації ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

№ з/п	Склад композиції, мас. %		[ДАК], мас. %	Тривалість, $\tau \cdot 10^{-3}$, с	Кількість прищепленого ПВП, мас. %
	ГЕМА	ПВП			
1	95	5	0,2	8,4	2,7
2	90	10	0,2	8,4	5,9
3*	90	10	0,2	8,4	5,0
5	85	15	0,2	8,4	8,1
4*	85	15	0,2	9,6	7,0
6**	85	15	0,4	1,5	9,1
7***	85	15	0,6	1,2	9,4
8	80	20	0,2	8,4	11,2

* – ініціатор ПБ; ** – $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$; *** – $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$

Кополімери полівінілпіролідону з метакриловими естерами є рідко структурованими і складаються з макромолекул ПВП, до яких прищеплені ланцюги поліметакрилату. Виконано дослідження впливу природи ініціатора і розчинника, а також наявності кисню повітря на прищеплену полімеризацію ГЕМА до ПВП (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність ефективності прищеплення (f) і ступеня прищеплення (P) ГЕМА до ПВП від природи розчинника та ініціатора (ГЕМА:ПВП:розчинник = 8:2:10 мас. ч.; $[In] = 0,2\text{ } \%$ мас.; $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

№ з/п	Розчинник	Ініціатор	$f, \%$	$P, \%$
1	Вода	ДАК	84	17
2	Вода	ПБ	86/89	18/19
3	Циклогексанол	ПБ	52	11
4	Диметилсульфоксид	ПБ	35	7

/у знаменнику – полімеризація відбувалась на повітрі

Отримані результати засвідчили, що в присутності кисню повітря дещо підвищується ефективність прищеплення ГЕМА до ПВП. Збільшення f і P , що спостерігається, відбувається, очевидно, внаслідок окиснення ланок ПВП [15] з утворенням радикалів, які можуть брати участь в ініціюванні прищепленої полімеризації.

У ряді розчинників вода – циклогексанол – диметилсульфоксид ефективність і ступінь прищеплення значно зменшуються у разі переходу від води до диметилсульфоксиду, що підтверджує припущення про зменшення вкладу прищепленої кополімеризації в середовищі сильнополярних розчинників [16]. Полярні молекули диметилсульфоксиду блокують активні центри полівінілпіролідону, унаслідок чого значно погіршуються умови для перебігу передачі ланцюга, що і призводить до зниження ефективності й ступеня прищеплення.

Висновки

Дослідженнями полімеризації в тонкому шарі підтверджено участь полівінілпіролідону у прищепленій, ініційованій полімеризації 2-гідроксіетилметакрилату та встановлено його вплив на кінетику полімеризації. Структуру кополімерів значною мірою визначає вміст ПВП у вихідній композиції, який частково зв'язується у процесі полімеризації, а частково вимивається під час гідратації. Виведено математичну залежність швидкості полімеризації від концентрації ініціатора, мономера та ПВП і встановлено, що порядок за мономером в отриманому виразі більший за 1, що пов'язано з участю первинних радикалів і радикалів ПВП в

обриві ланцюга, а величина порядку за ініціатором більше ніж 0,5 свідчить про внесок ПВП у реакцію передачі ланцюга.

Отримані результати досліджень будуть використані для обґрунтування режимів синтезу гідрогелевих матеріалів на основі кополімерів ГЕМА–ПВП для різноманітних біомедичних застосувань.

References

1. Lavrov, N. A., & Kryzhanovskaya, T. S. (1995). Poliakrilaty v meditsine. *Plasticheskiye massy*, 2, 42–43.
2. Lavrov, N. A., & Nikolayev, A. F. (1986). Oblasti primeneniya polimerov na osnove 2-gidroksietilmetakrilata. *Plasticheskiye massy*, 8, 55–57.
3. García-Millán, E., Koprivnik, S., & Otero-Espinar, F.J. (2015). Drug loading optimization and extended drug delivery of corticoids from pHEMA based soft contact lenses hydrogels via chemical and microstructural modifications. *International Journal of Pharmaceutics*, 487(1-2), 260-269. doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.04.037
4. Hoch, G., Chauhan, A., & Radke, C. J. (2003). Permeability and diffusivity for water transport through hydrogel membranes. *Journal of Membrane Science*, 214(2), 199-209. doi: 10.1016/S0376-7388(02)00546-X
5. Dziubla, T. D., Torjman, M. C., Joseph, J. I., Murphy-Tatum, M., & Lowman, A. M. (2001). Evaluation of porous networks of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) as interfacial drug delivery devices. *Biomaterials*, 22(21), 2893-2899. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00035-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00035-7)
6. Saini, R. K., Bagri, L. P., & Bajpai, A. K. (2014). Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) based nanoparticles for drug delivery applications: A review. *Nano Science and Nano Technology: An Indian Journal*, 8(11), 416–427.
7. Skorokhoda, V., Melnyk, Y., Semenyuk, N., & Suberlyak, O. (2015). Obtaining peculiarities and properties of polyvinylpyrrolidone copolymers with hydrophobic vinyl monomers. *Chemistry & Chemical Technology*, 9(1), 55–59.
8. Skorokhoda, V. Y., Melnyk, Yu. Ya., Shalata, V. Ya., Skorokhoda, T. V., & Suberlyak, S. A. (2017). An investigation of obtaining patterns, structure and diffusion properties of biomedical purpose hydrogel membranes. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1, 6(85), 50-55. doi: 10.15587/1729-4061.2017.92368
9. Skorokhoda, V., Melnyk, Y., Semenyuk, N., Ortynska, N., & Suberlyak, O. (2017). Film hydrogels on the basis of polyvinylpyrrolidone copolymers with regulated sorption-desorption characteristics. *Chemistry & Chemical Technol.*, 11(2), 171–174. doi: 10.15587/1729-4061.2017.92368
10. Skorokhoda, V. Y., Semenyuk, N. B., Dzyaman, I. Z., Levyts'ka, KH. V., & Dudok H. D. (2018). Vplyv pryrody kal'tsiyevmisnogo napovnyuvacha na zakonmirnosti oderzhannya ta vlastyvoli osteoplastychnykh porystykh kompozytiv. *Pytannya khimiyi i khimichnoyi tekhnolohiyi*, 2(117), 101–108.
11. Skorokhoda, V. Y., Dudok, H. D., Dzyaman, I. Z., & Kysil', KH. V. (2019). Intensyfikatsiya protsesu oderzhannya osteoplastychnykh porystykh kompozytiv z vykorystanniam ul'trazvuku. *Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya*, 2(1), 121–126. doi: <https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.121>
12. Levy, G. B., Fergus, D. (1953). Microdetermination of polyvinylpyrrolidone in aqueous solution and in body fluids. *Analytical Chemistry*, 25(9), 1408-1410. <https://doi.org/10.1021/ac60081a031>
13. Baghdasaryan, X. S. (1966). *The theory of radical polymerization*. Moscow: Science.
14. Berlin, A. A., Vol'fon, S. A., & Yenikopyan, N. S. (1978). *Kinetika polimerizatsionnykh protsessov*. Moskva: Khimiya.
15. Staszewska, D. U. (1983). The oxidation of poly(vinyl pyrrolidone) with Ce(IV). *Macromolecular Materials and Engineering*, 118(1), 1-17. doi: <https://doi.org/10.1002/apmc.1983.051180101>
16. Suberlyak, O. V., Skorokhoda, V. I., & Tir, I. G. (1989). Vliyaniye kompleksobrazovaniya na polimerizatsiyu 2-oksietilenmetakrilata v prisutstvii polivinilpirrolidona. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, 31(5B), 336–340.

Y. Y. Melnyk, P. O. Kos, O. V. Suberlyak

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology and Plastics Processing

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF GRAFT POLYMERIZATION IN A THIN LAYER OF 2-HYDROXIETHYL METHACRYLATE WITH POLYVINYLPIRROLIDONE

The kinetics of polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with polyvinylpyrrolidone in a thin layer were studied. The dependences of the conversion for polymerization HEMA with PVP in mass and in solvent were determined. (Co)polymerization exotherms for the reaction in mass were calculated. The reaction order by initiator, monomer and polymer was determined and the mathematical dependence of the total rate of grafted copolymerization of HEMA to PVP was calculated. Amount of the reacted PVP in the graft polymerization reaction in dependence on concentration, nature and concentration of the initiator in the composition and temperature was determined.

Key words: 2-hydroxyethyl methacrylate, polyvinylpyrrolidone, polymerization, kinetics, thin layer, graft copolymer.