

Г. Д. Дудок, І. З. Дзяман, Р. І. Семенген, Н. Б. Семенюк, В. Й. Скорохода
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології і переробки пластмас
galyna_lukan@ukr.net

ДОСЛІДЖЕННЯ БЛОКОВОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ 2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ТА МІНЕРАЛЬНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ОСНОВІ ОКСИДІВ КРЕМНІЮ ТА АЛЮМІНІЮ

<https://doi.org/>

Досліджено закономірності одержання в блоці пористих композитів на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем у присутності мінерального наповнювача – “медичного” скла на основі оксидів кремнію та алюмінію. Встановлено вплив природи, кількості та розміру частинок неорганічного наповнювача, температури, ініціатора на швидкість полімеризації та “граничне” перетворення мономера. Отримані результати використовуватимуться для вдосконалення технології одержання остеопластичних пористих композитів.

Ключові слова: полівінілпіролідон, пористі композити, склокераміка, мінеральні наповнювачі, блокова полімеризація.

Вступ

Стрімкий розвиток науки і техніки, що спостерігається останніми роками, призводить до все ширшого впровадження в медицині різних матеріалів, зокрема високомолекулярних, як синтетичного, так і природного походження [1–3]. Різноманітність матеріалів і особливо полімерів, можливість одержання композитів у поєднаннях з різними речовинами – все це є основою для одержання нових матеріалів з необхідними експлуатаційними властивостями.

Розроблення нових композитів – це перспективна галузь матеріалознавства, яка дає змогу за допомогою поєднання вже відомих матеріалів і таких, що розроблені недавно, ефективно і швидко надати їм принципово нові властивості порівняно з трудомістким і тривалим шляхом створення нових матеріалів. Тому дослідження в цій галузі є актуальними.

Порівняно недавно композиційні матеріали, утворені з полімерів та керамічних матеріалів, привернули увагу в інженерії кісткової тканини завдяки своїм специфічним особливостям, таким як остеопровідність, остеоіндуктивність та здатність покращувати

активність ангиогенезу глибоко в пошкоджених тканинах [5–6]. Поєднання біокераміки мікро- або нанорозмірних включень із полімерами пропонують як ефективний підхід для отримання композитних каркасів, які можна ефективно використовувати в стоматології та ортопедії [7].

Прищеплені кополімери полівінілпіролідону (ПВП) з (мет)акриловими естерами, зокрема, з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА), ефективно використовуються в різноманітних галузях, найчастіше в біомедицині та фармації. З таких кополімерів виготовляють коригувальні та лікувальні контактні лінзи, акомодативні кришталіки, полімерні, зокрема мембранні, системи регульованого вивільнення ліків, стоматологічні матеріали та вироби [8–10]. Ці ж кополімери, наповнені гідроксіапатитом, використовують як остеопластичні композити для заміщення пошкодженої кісткової тканини [11–13]. Одержують їх зазвичай методом блокової полімеризації з одночасним спінуванням композиції. З наукового і практичного погляду цікавими є дослідження іншого мінерального наповнювача (“медичного” скла (МС)), до складу якого входять оксиди

різних елементів, зокрема кремнію і алюмінію, на закономірності одержання та властивості остеопластичних композитів.

Мета роботи – дослідити вплив різних чинників на закономірності одержання пористих композитів на основі кополімерів ГЕМА з ПВП, наповнених дрібнодисперсним “медичним” склом та діоксидом кремнію.

Матеріали та методи досліджень

Для досліджень використовували очищений перегонкою у вакуумі ГЕМА торгової марки Bisomer (залишковий тиск 130 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 351 \text{ К}$), ПВП високої очистки торгової марки AppliChemGmbH з молекулярною масою $10 \dots 28 \cdot 10^3$; “медичне” скло – SiO_2 (74,2 %) + B_2O_3 (8,9 %) + Na_2O (7,9 %) + Al_2O_3 (6,0 %) + CaO (2,6 %) + K_2O (0,5 %) з розміром частинок 0,05...0,31 мм, щільністю: 2,35-2,37 г/см³, термостійкістю 170°C; діоксид кремнію SiO_2 з температурою плавлення 1710 °C, густиною 2,65 г/см³, з розміром частинок 0,05...0,31 мм. Як ініціатор використовували пероксид бензоїлу (ПБ) в кількості 1 мас. %.

Кополімери одержували блоковою полімеризацією композицій [14,15] у присутності пороутворювача. Кінетику полімеризації досліджували хімічним методом за зміною кількості непрореагованого мономера під час полімеризації [16].

Результати досліджень та їх обговорення

З метою встановлення впливу природи наповнювача на швидкість полімеризації та вихід полімеру досліджено кінетичні закономірності полімеризації ГЕМА з ПВП у присутності “медичного” скла і оксиду кремнію (рис. 1).

За результатами досліджень встановлено, що композиції, які містять наповнювач “медичного” скло, характеризуються більшою швидкістю полімеризації. Значний вплив на швидкість полімеризації має наявність у складі цього наповнювача, окрім оксиду кремнію, інших оксидів – Na_2O , CaO , B_2O_3 , Al_2O_3 , що створюють на його поверхні позитивні й негативні заряди, внаслідок чого вони виступають додатково ще й каталізаторами йонної полімеризації.

Виявлено, що навіть в перші хвилини кополімеризації ГЕМА-ПВП з даними

наповнювачами конверсія мономера становить 14 % з SiO_2 та 23 % з МС.

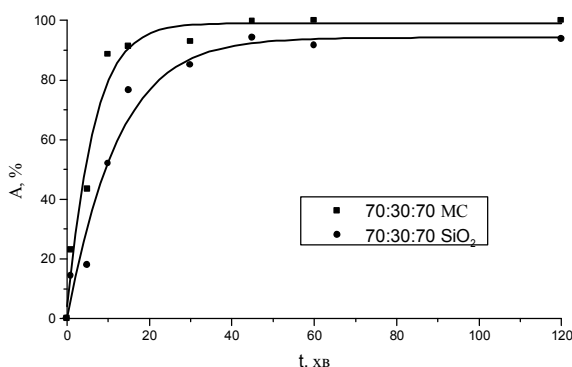


Рис. 1. Вплив природи наповнювача на кінетику матричної полімеризації композицій ГЕМА з ПВП [ГЕМА:ПВП:наповнювач], мас. ч.: 7:3:7. $T = 338 \text{ К}$

Досліджено закономірності формування пористої структури залежно від природи та кількості пороутворювача. Серед досліджених пороутворювачів [17] найефективнішим виявився циклопентан у кількості 10 мас. %. Використовуючи цей пороутворювач, формуються композити з високою пористістю та найодноріднішими порами. За меншого вмісту пороутворювача матеріал характеризується нерівномірним спінюванням і утворенням пор великого розміру.

Для стабілізації піни використовували поліетиленгліколь ПЕГ–1500. У його присутності (20 мас %) реакція полімеризації відбувається інтенсивніше і вже через 30 хв в умовах синтезу конверсія мономера становить 97 % (рис. 2).

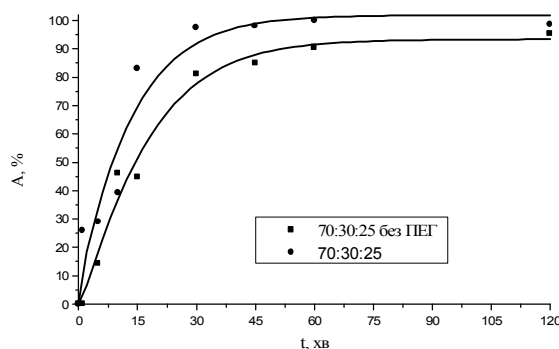


Рис. 2. Вплив стабілізатора піни на кінетику матричної полімеризації композицій ГЕМА з ПВП [ГЕМА:ПВП:МС], мас. ч.: 7:3:25. $T = 338 \text{ К}$

Композицію ГЕМА з ПВП досліджували за різної кількості наповнювача (рис. 3), різних

температур (рис. 6) та фракцій наповнювача (рис. 7).

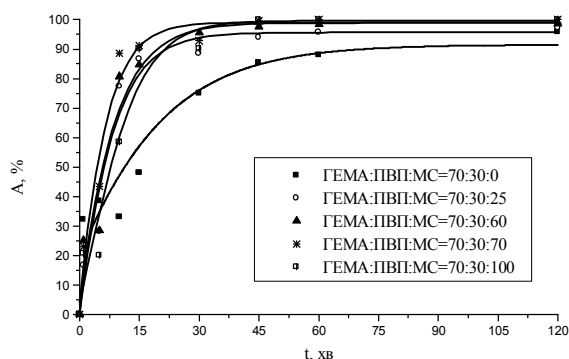


Рис. 3. Вплив кількості МС на кінетику матричної полімеризації композицій ГЕМА з ПВП. $T= 338\text{ K}$

На перебіг полімеризації впливає кількість МС. Якщо вміст МС у композиції менший ніж 70 мас.%, то характер кривих практично однаковий. Композиції, які містять МС у кількості понад 70 мас. %, характеризуються меншою реакційною здатністю.

Розраховану залежність швидкості полімеризації для композицій з різним вмістом наповнювача подано на рис. 4.

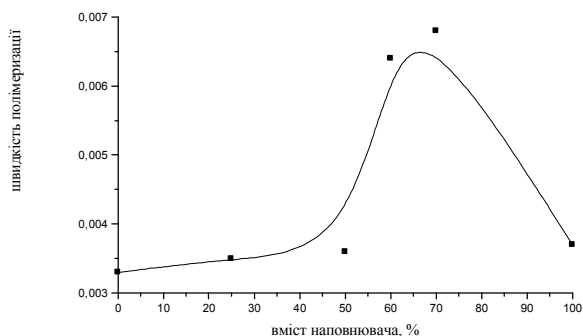


Рис. 4. Залежність швидкості полімеризації від вмісту наповнювача [ГЕМА:ПВП:МС], мас. ч.

Отримані результати підтверджують ефективність використання наповнювача МС у кількості 70 мас.%. На підставі виконаних досліджень обгрунтовано оптимальну кількість наповнювача МС у кількості 70 мас.%, тому подальші кінетичні дослідження виконані власне за такого співвідношення компонентів.

На характер кінетичних кривих істотно впливає також ПВП – за його наявності зростає і швидкість і “гранична” конверсія мономера.

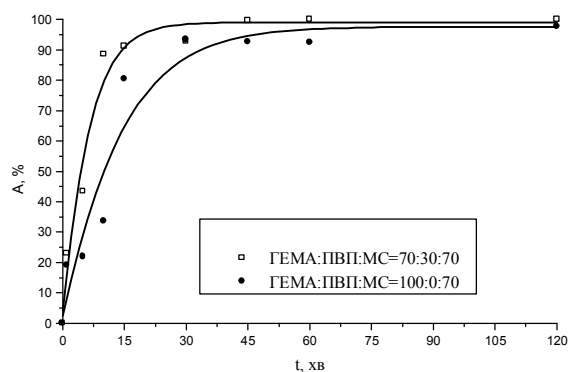


Рис. 5 Вплив ПВП на кінетику полімеризації $T= 338\text{ K}$

З підвищенням температури (рис. 6) зростає загальна швидкість полімеризації композиції. Здійснення синтезу за температури 318 K дає змогу досягнути граничних перетворень мономера в межах 80...85 % за 2 год, тоді як за $T=338\text{ K}$ уже через 1 год конверсія мономера перевищує 95 %.

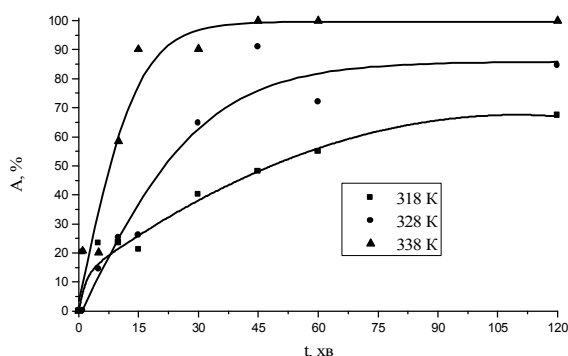


Рис. 6. Вплив температури на кінетику полімеризації [ГЕМА:ПВП:МС], мас. ч.: 7:3:10

Результати досліджень впливу температури на кінетику полімеризації композицій ГЕМА-ПВП з наповнювачем МС, дали змогу розрахувати сумарну ефективну енергію активації – 41 ± 3 кДж/моль, для композицій з наповнювачем діоксид кремнію – 28 ± 3 кДж/моль.

Значний вплив на кінетику полімеризації має і фракційний вміст наповнювача. Якщо розмір частинок наповнювача менший за 0,1 мм, то досягається вища конверсія, хоча на початкових стадіях швидкість полімеризації нижча порівняно з тим же наповнювачем з розміром частинок 0,2–0,3 мм.

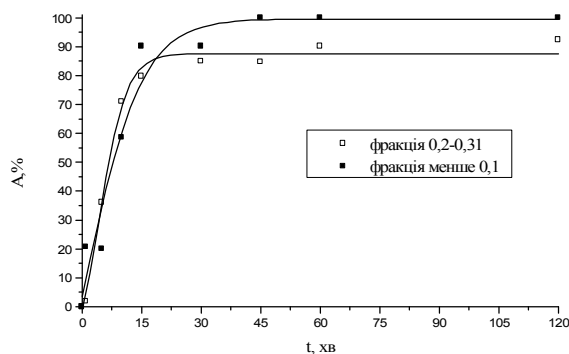


Рис. 7. Вплив фракційного складу на кінетику полімеризації [ГЕМА:ПВП:МС], мас. ч.: 7:3:10, $T=338\text{ K}$

Досліджено вплив ініціатора на перебіг полімеризації композицій (рис. 8).

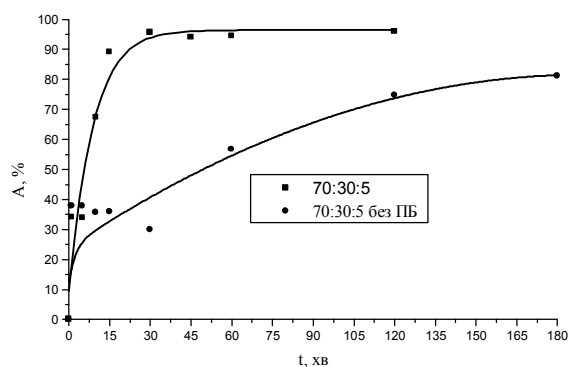


Рис. 8. Вплив ініціатора на кінетику полімеризації [ГЕМА:ПВП: SiO_2], мас. ч.: 7:3:0,5, $T=338\text{ K}$

Композиція з ПБ полімеризується зі значно більшою швидкістю і граничний ступінь перетворення мономера вже за 30 хв становить 95 %. Радикали, які ініціюють полімеризацію, за відсутності ПБ можуть утворитись лише в результаті взаємодії компонентів системи. Однак повного припинення полімеризації не спостерігається, що є підтвердженням того, що реакція полімеризації відбувається і за йонним механізмом.

У присутності мінерального наповнювача іншої будови (діоксиду кремнію) полімеризація відбувається хоча й з меншою, порівняно з МС, однак усе ж високою швидкістю полімеризації (рис. 9).

Композиції, які містять SiO_2 у кількості 70 мас. %, характеризуються найменшою реакційною здатністю. Найкращі результати

(найбільша швидкість) отримано за вмісту діоксиду кремнію 25 мас. % (рис.10).

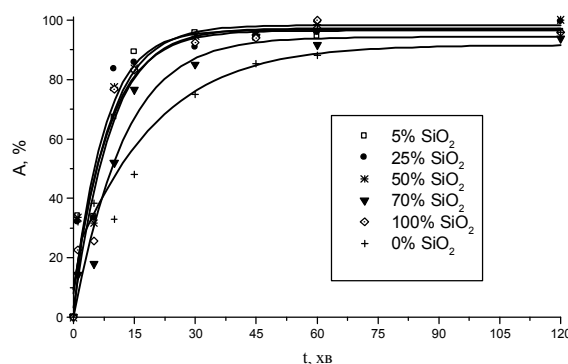


Рис. 9. Вплив кількості діоксиду кремнію на кінетику матричної полімеризації ГЕМА:ПВП =7:3. $T=338\text{ K}$

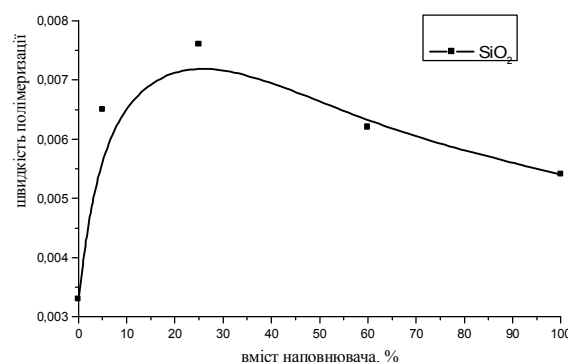


Рис. 10. Залежність швидкості полімеризації від вмісту наповнювача [ГЕМА:ПВП: SiO_2], мас. ч

З підвищенням температури одержання наповнених SiO_2 композитів полімеризація відбувається з більшою швидкістю і вищим граничним перетворенням мономера.

За результатами досліджень обґрунтовано оптимальний склад вихідної композиції (ГЕМА:ПВП:МС:ЦП=7:3:7:1 мас. ч.) та температурно-часові параметри (338 K, 1 год) одержання пористих композитів із мінеральним наповнювачем.

Висновки

Так, встановлено вплив природи, кількості та розміру частинок неорганічного наповнювача, температури, ініціатора на швидкість полімеризації та “граничне” перетворення мономера, обґрунтовано оптимальну кількість

наповнювача МС у вихідній композиції (ГЕМА:ПВП:МС:ЦП=7:3:7:1 мас.ч.) та температурно-часові параметри (338 К, 1 год), розраховані сумірні ефективні енергії активації. Розроблені композити мають пористу структуру і рекомендовані для використання як остеопластичні матеріали.

Роботу виконано за фінансової підтримки держбюджетної теми ДБ/ПВП.

References

1. Sevast'yanov, V. I. (1990). *Biomaterialy dlya iskusstvennykh organov*. Moskva: Meditsina.
2. Shtil'man, M. I. (2006). *Polimery mediko-biologicheskogo naznacheniya*. Moskva: IKTS "Akademkniga".
3. Hench, L. (2000). The challenge of orthopaedic materials. *Current Orthopaedics*, 14(1), 7–15. doi:10.1054/cuor/1999.0074
4. Atala, A., Kasper, F., Mikos, A. (2012). Engineering complex tissues. *Science translational medicine*, 4(160). doi: 10.1126/scitranslmed.3004890
5. Volova, T. G., Shishatskaya, Ye. I., Mironov, P. V. (2009) *Materialy dlya meditsyny, kletочноy i tkanevoy inzhenerii*. Krasnoyarsk: IPK. SFU.
6. Leszek A., Dobrzanski (2018) *Biomaterials in Regenerative Medicine*. (2018). doi: 10.5772/66233
7. Shalaby, S. W., & Salz, U. (2019). *Polymers for dental and orthopedic applications*. Boca Raton: CRC Press.
8. Suberlyak, O. V., Semenyuk, N. B., Dudok, G. D., & Skorokhoda, V. I. (2012). Regular trends in synthesis of sorption-active granular copolymers of methacrylic acid esters with polyvinylpyrrolidone. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85(5), 830–838. doi: 10.1134/s1070427212050254
9. Skorokhoda, V., Melnyk, Y., Shalata, V., Skorokhoda, T., & Suberliak, S. (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

10. Suberlyak, O. V., Mel'Nyk, Y. Y., & Skorokhoda, V. I. (2015). Regularities of Preparation and Properties of Hydrogel Membranes. *Materials Science*, 50(6), 889–896. doi: 10.1007/s11003-015-9798-8

11. Semenyuk, N. B., Levytska, KH. V., Dzyaman, I. Z., Dudok, H. D., Skorokhoda, V. Y. (2018). Vykorystannya ul'trazvuku v reaktsiyakh oderzhannya kopolimeriv polivinilpirolidonu ta (nano)kompozytiv na yikhniy osnovi. *Visnyk NU "Lvivska politekhnika". "Khimiya tekhnolohiya rechovin ta yikh zastosuvannya"*, 886. 220–225.

12. Lee, J., Kim, I.-K., Kim, T. G., Kim, Y.-H., Park, J.-C., Kim, Y.-J., Park, M.-Y. (2012). Biocompatibility and strengthening of porous hydroxyapatite scaffolds using poly(l-lactic acid) coating. *Journal of Porous Materials*, 20(4), 719–725. doi: 10.1007/s10934-012-9646-2.

13. Skorokhoda, V., Semenyuk, N., Dzyaman, I., & Suberlyak, O. (2016). Mineral Filled Porous Composites Based on Polyvinylpyrrolidone Copolymers with Bactericidal Properties. *Chemistry & Chemical Technology*, 10(2), 187–192. doi: 10.23939/chcht10.02.187

14. Semenyuk, N., Kostiv, U., Suberlyak, O., & Skorokhoda, V. (2013). Peculiarities of Filled Porous Hydrogels Production and Properties. *Chemistry & Chemical Technology*, 7(1), 95–99. doi: 10.23939/chcht07.01.095

15. Семенюк, Н., Дзяман, І., Скорохода, В. (2016). Технологічні особливості одержання пористих полімерних композитів на основі кополімерів полівінілпіролідону. *Науковий вісник НЛТУ України*, 26.4, 290–295.

16. Selyakova, V., Kachevarova, Y. (1982) *Metody analiza akrilatov i metakrilatov*. Khimiya, Moskva.

17. Semenyuk, N. B., Chopyk, N. V., Torhan, A. S., Siry, O. M., Skorokhoda, V. Y. (2011). Osoblyvosti oderzhannya napovnenykh porystykh hidroheliv dlya ortopediyi ta travmatolohiyi. *Visnyk NU "Lvivska politekhnika"*. "Khimiya, tekhnolohiya rechovin ta yikh zastosuvannya", 700, 401–405.

H. D. Dudok, I. Z. Dziaman, R. I. Semegen, N. B. Semenyuk, V. Yo. Skorokhoda

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Plastics Processing

**RESEARCH OF BLOCK POLYMERIZATION
OF 2-HYDROXYETHYLMETHACRYLATE IN THE PRESENCE
OF POLYVINYLPIRROLIDONE AND MINERAL FILLER
BASED ON SILICON OXIDE AND ALUMINUM**

The patterns of obtaining in a block of porous composites based on copolymers of 2-hydroxyethylmethacrylate with polyvinylpyrrolidone in the presence of mineral fillers – glass ceramics based on silicon oxides and aluminum were investigated. We have estimated the impact of the amount and the size of inorganic filler, temperature and initiator on the polymerization rate and «maximum» monomer conversion. The results will be used to improve the technology for producing osteoplastic porous composites.

Key words: polyvinylpyrrolidone, porous composites, glass ceramics, mineral fillers, block polymerization.