

Г. Д. Дудок, Н. Б. Семенюк, Н. Н. Лило, Т. С. Бегей, В. А. Малиновський

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра хімічної технології і переробки пластмас

halyna.d.dudok@lpnu.ua

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ, ОДЕРЖАНИХ У ПОСТІЙНОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ

<https://doi.org/10.23939/ctas2025.01.177>

Досліджено вплив постійного магнітного поля на полімеризацію 2-гідроксіетилметакрилату у присутності полівінілпіролідону. Виявлено закономірності формування кополімерів за різних умов синтезу, зокрема залежно від напруженості магнітного поля. Простежено, що магнітне поле активує комплексоутворення між мономером і полімерною матрицею, підвищуючи швидкість полімеризації та ступінь упорядкованості структури кополімерів. Кополімери, синтезовані в умовах магнітного поля, мають вищу поверхневу твердість, теплостійкість, проникність для низькомолекулярних речовин і гідрофільність порівняно із полімерами, отриманими без застосування магнітного поля. Одержані кополімери рекомендовані для використання у виробництві контактних лінз і імплантатів.

Ключові слова: полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, магнітне поле, полімеризація, кополімер, контактні лінзи.

Вступ

Сучасний розвиток науки і технологій вимагає створення нових матеріалів та виробів, що особливо актуально для фармацевтичної та біомедичної сфер як в Україні, так і за кордоном. У цих галузях є значний попит на полімерні композиційні матеріали, які повинні поєднувати як універсальні, так і специфічні властивості для використання в різних умовах. Одним із перспективних підходів до синтезу нових і вдосконалення існуючих полімерів є полімеризація за участю полімерних матриць, зокрема таких функціонально активних речовин, як полівінілпіролідон (ПВП). Цей матеріал є нетоксичним, розчинним у воді та більшості органічних розчинників і має високу здатність до комплексоутворення. Такий підхід широко застосовують для створення гідрофільних біосумісних (ко)полімерів, що використовують у виробництві ендопротезів, коригувальних та лікувальних контактних лінз, напівпроникних мембран для (гемо)діалізу, ізолювальних пов'язок, швидкотверднучих матеріалів для стоматології, імплантатів, та інших виробів.

Дослідження закономірностей матричної полімеризації метакрилових естерів гліколів, зокре-

ма 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА), виконані на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка”, виявили, що ПВП чинить активувальний вплив на процес полімеризації завдяки комплексоутворенню з мономером. Це стало підґрунтям для обґрунтування можливості безініціаторної полімеризації та розроблення блочного методу синтезу полімерів для виготовлення м'яких контактних лінз [1, 2]. Однак такі процеси є чутливими до змін умов синтезу, зокрема, до присутності кисню, який уповільнює полімеризацію та погіршує характеристики отриманих полімерів.

Попередні дослідження дали змогу встановити, що під час полімеризації реакційна здатність полімерної матриці може зростати завдяки орієнтаційним, дифузійним та сольватаційним ефектам, спричиненим дією зовнішніх енергетичних полів. Одним із перспективних напрямків є вивчення впливу магнітного поля (МП) на процеси формування полімерів, їх структуру та властивості. Хоча в літературі давно згадується про здатність МП впливати на орієнтацію макромолекул і їх структурування, часто результати таких досліджень виявляються непослідовними або

навіть протилежними за характером дії поля на полімеризацію [3, 4].

Аналіз літературних джерел [5, 6] свідчить про можливість цілеспрямованого впливу магнітного поля (МП) на ініціювання матричної полімеризації вінільних мономерів, де спостерігаються ефекти спряження електронних орбіталей з формуванням π -комплексів. Перспективним є також дослідження впливу МП на кінетику полімеризації та надмолекулярну структуру отриманих кополімерів завдяки орієнтаційним ефектам. Виявлення цих ефектів і встановлення їхніх закономірностей стало одним із ключових завдань цієї роботи.

Мета роботи: встановити вплив постійного магнітного поля на полімеризацію 2-гідроксіетил-метакрилату у присутності полівінілпіролідону, а також дослідити структуру та властивості синтезованих кополімерів.

Матеріали та методи досліджень

Для досліджень використовували ГЕМА Bisomer, який очищували перегонкою у вакуумі за залишкового тиску 130 Н/м^2 і $T_{\text{кип}} = 351 \text{ К}$; ПВП високої очистки з молекулярною масою $28 \cdot 10^3$ торгової марки AppliChem GmbH, ініціатор полімеризації пероксид бензоїлу (ПБ) двічі перекристалізовували з етанолу.

Постійне магнітне поле генерували за допомогою порошкових магнітів “Ніомакс”, виготовлених із сплаву заліза, неодиму та бору ($\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$), а також електромагнітом ЕМ-3.

Характеристика магніту “Ніомакс”: залишкова магнітна індукція $B_r = 1,15 \text{ Тл}$, коерцитивна сила за намагніченістю $j_{\text{Hc}} = 400 \text{ кА/м}$, максимальна магнітна енергія $(\text{BH}/2)_{\text{max}} = 240 \text{ кДж/м}^3$. Магніти виготовлені у вигляді суцільних дисків,

які мають товщину 20 мм і діаметр 100 мм. Диски охоплені магнітопроводом, один з полюсів якого можна переміщувати.

Параметри магнітного поля для магнітів “Ніомакс” регулювали зміною відстані між дисками, для електромагніта ЕМ-3 – зміною величини електричного струму.

Кінетику полімеризації в магнітному полі досліджуваних композицій вивчали дилатометричним методом за зміною об’єму реакційної суміші під час полімеризації. Заповнені досліджуваними композиціями дилатометри вакуумували і насичували аргonom. Операцію повторювали 4–5 разів, після чого дилатометри встановлювали в термостатованій комірці у щілині між двома магнітами (рис. 1).

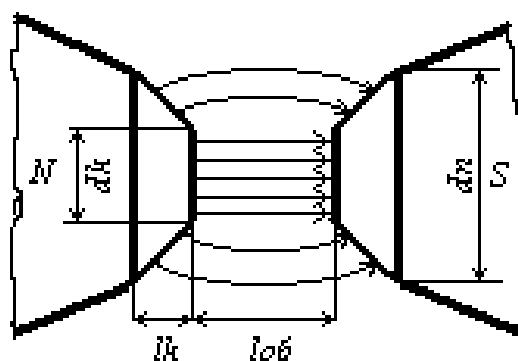


Рис. 1. Схема розподілення ліній магнітного поля в електромагніті: d_k , d_n – діаметри відповідно концентраторів і полюсів; l_k , $l_{об}$ – довжина ділянки концентрування і робочого зазору

Рентгенофазовий аналіз проводили за методом порошків на дифрактометрі ДРОН-2. Джерелом рентгенівських променів була рентгенівська трубка 2БСВ28 з мідним анодом ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) і нікелевим фільтром. Довжина хвилі випромінювання $\lambda = 1,5405 \text{ нм}$.

Таблиця 1

Технічна характеристика електромагніта ЕМ-3

Діаметр торця полюса, мм	60
Діаметр керна полюса, мм	140
Маса, кг	650
Охолодження	водяне
Максимальна напруженість магнітного поля в зазорі, кА/м:	
6 мм	4000
10 мм	3200
Споживча потужність, кВт	30

Водовміст полімерів визначали ваговим методом, дифузійну проникність плівок для води та розчинених у ній речовин без прикладення зовнішнього тиску визначали за допомогою лабораторного осмометра згідно з методикою, яку запропонував Ф. Карелін [7]. Теплостійкість визначали за методом Віка згідно з ISO 306:2013. Поверхневу твердість полімеру (МПа) оцінювали за кінчною точкою текучості, яку визначали на консистометрі Хеплера вдавлюванням у зразок сталюого конуса з кутом вістря $58^{\circ} 08'$ під навантаженням 50 Н протягом 60 с і розраховували за такою формулою:

$$F = \frac{4G}{S^2 \cdot \pi} \cdot 10^{-6}$$

у якій G – навантаження, Н; S – глибина проникнення, м.

Результати досліджень та їх обговорення

Ми досліджували полімеризацію композицій ГЕМА:ПВП за співвідношення 10–7:0–3 мас. ч. у постійному магнітному полі за температури 303–323 К та напруженості магнітного поля $H = 0 \dots 31$ кА/м.

Виявлено, що постійне МП практично не впливає на швидкість блочної гомополімеризації ГЕМА (рис. 2, кр. 5, 5'). Якщо композиції містять ПВП, то МП пришвидшує полімеризацію (кр. 3, 4). Як і у разі термоініційованої полімеризації, швидкість реакції зростає пропорційно до збільшення вмісту у композиції полімерної матриці (кр. 1–3, 5). За напруженості МП, яка менша за 28 кА/м, на кінетичних кривих проявляється чітко виражений індукційний період (рис. 2).

Найімовірніше пояснити явища, які спостерігаються, можна на підставі класичного механізму матричної полімеризації метакрилатів, який передбачає сольватацію мономера на макромолекулі ПВП, що супроводжується комплексоутворенням між $C=C$ зв'язком мономера та нітрогеном ПВП. Комплексоутворення сприяє дисоціації подвійного зв'язку в мономері і збільшенню швидкості полімеризації. Орієнтація молекул в МП зумовлена переважно анізотропією їхньої діамagnetної сприйнятливості. Одинарний зв'язок має найбільшу діамagnetну сприйнятливості у тому випадку, коли МП спрямоване вздовж осі зв'язку

й орієнтує молекулу у напрямку, перпендикулярному лініям поля. У випадку подвійного зв'язку навпаки: коли поле спрямоване перпендикулярно до осі зв'язку й орієнтує молекулу паралельно до МП. У зв'язку з цим можна передбачити, що одинарний зв'язок у ПВП намагається орієнтуватись перпендикулярно до МП, а зв'язок, що з'єднує цикл із основним ланцюгом, паралельно (як і площина $C=C$ зв'язку в мономері) (рис. 3).

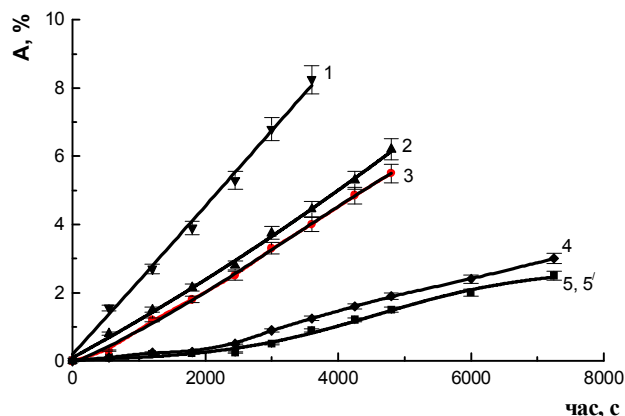


Рис. 2. Залежність конверсії мономера (A) від умов синтезу. $[ПВ] = 0,3 \%$, $T = 313$ К, $MM_{ПВП} = 28 \cdot 10^3$. ГЕМА: ПВП, мас. ч.: 1 – 7:3; 2 – 8:2; 3, 4 – 9:1; 5, 5' – 10:0; Напруженість МП, кА/м: 1 – 3, 5 – 31; 4, 5' – 0

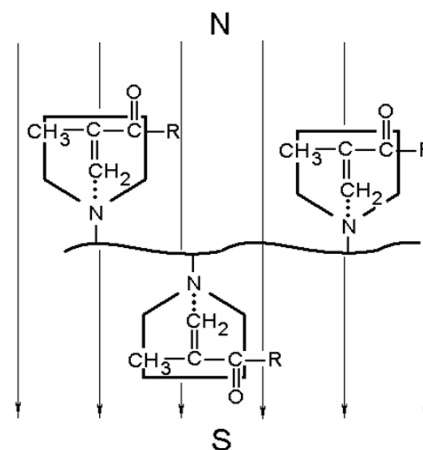


Рис. 3. Орієнтація компонентів композиції ГЕМА-ПВП у МП

Завдяки такій орієнтації компонентів полегшується агрегація молекул ГЕМА навколо полімерної матриці. Це, відповідно, сприяє більшій доступності функційних груп мономера до активних груп ПВП, що покращує комплексоутворення,

яке є активним фактором пришивлення полімеризації. Рухливість утворених агрегатів зменшується і створюються кращі умови кінетичного росту ланцюга, а також закладаються передумови формування упорядкованішої надмолекулярної структури.

Для підтвердження впливу постійного магнітного поля на формування надмолекулярної структури полімерів під час полімеризації були проведені рентгенографічні дослідження та порівняльний аналіз зразків, одержаних в МП та звичайною термополімеризацією. Аналізуючи одержані дифрактограми (рис. 4), можна зробити висновок, що під час синтезу кополімерів на основі ПВП у постійному МП одержують полімери упорядкованішої, з більшим ступенем кристалічності структури порівняно з полімерами, одержаними без накладання поля, як у випадку гомополімеризації ГЕМА, так і у випадку полімеризації його у зиції з ПВП.

Дослідження надмолекулярної структури одержаних (ко)полімерів за методом дифракційної рентгеноскопії (рис. 4) виявили, що зразок кополімера, синтезований у МП при $H = 31$ кА/м, характеризується інтенсивнішим максимумом в області кутів $2\theta = 3,5^\circ$. У цій області на дифрактограмі кополімеру, синтезованого у МП, спостерігається більш виражений і з видимою інтенсивністю пік, властивий кристалічній фазі, порівняно з дифрактограмами кополімера, одержаного без МП і поліГЕМА, синтезованого у МП, для якого кристалічний пік є розмитіший та менш інтенсивний. При цьому встановлено, що МП впливає на упорядкування полімерних молекул більшою мірою у випадку прищепленої кополімеризації.

Оскільки полімерні матеріали на основі композицій ГЕМА-ПВП найчастіше використовують у медичній практиці, зокрема, для виготовлення м'яких контактних лінз [10, 11], то важливо було визначити такі їхні властивості, як водовміст та коефіцієнт набрякання (табл. 1), які є важливими експлуатаційними характеристиками для оцінювання тривалості й комфортності експлуатації лінз. Адже чим більша гідрофільність полімеру, тим вища проникність лінзи для кисню і слюзи, отже, і краща її якість.

Кополімери характеризуються більшим водовмістом та коефіцієнтом набрякання порів-

няно із гомополімером. Як відомо [8], кополімер є просторово зшитим з гідрофільними блоками ГЕМА, прищепленими до ПВП, котрий містить гідрофільні групи: $-\text{OH}$ та $\text{N}-\text{C}=\text{O}$. Чим більше таких груп, тим більше води здатен сорбувати полімер. Крім того, на водопоглинання полімеру впливає і густина його сітки [9]. Оскільки із введенням ПВП одержуються полімери із меншим ступенем зшивання, то, відповідно, і з вищими показниками водопоглинання та набрякання.

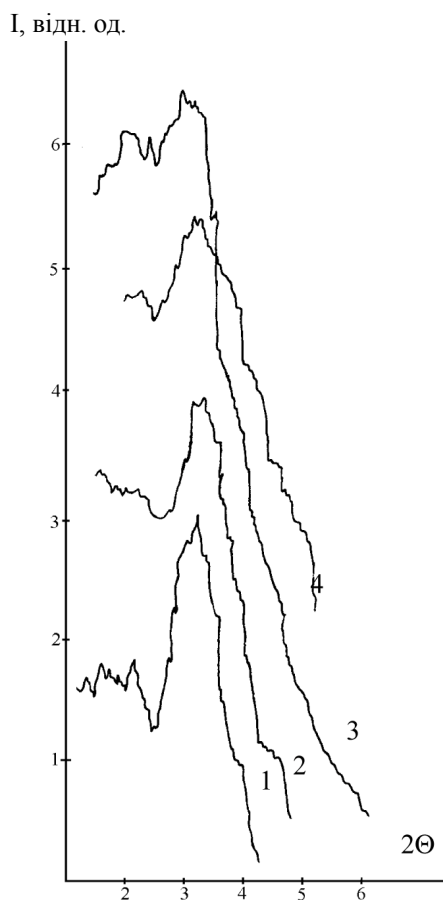


Рис. 4. Дифрактограми (ко)полімерів:
1, 2 – кополімер (поліГЕМА:ПВП = 91:9мас.ч.);
3, 4 – поліГЕМА Напруженість МП (H , кА/м):
1,3 – 31; 2,4 – 0; $T = 313$ К

Під час синтезу полімерів у магнітному полі одержують полімери із меншим ступенем зшивання, що, своєю чергою, є причиною більшого водопоглинання полімерів і проникності для розчинених компонентів (табл. 2).

Отже, дослідження доводять, що полімери, синтезовані у МП, характеризуються підвищеною

проникністю для низькомолекулярних речовин порівняно з полімерами, синтезованими термополімеризацією, причому подібна закономірність зберігається як для гомо-, так і для кополімерів. Такі переваги обґрунтовують перспективу використання синтезованих кополімерів для виготовлення контактних лінз.

Оскільки полімерний матеріал на основі ГЕМА-ПВП знайшов широке застосування для

виготовлення м'яких контактних лінз, які виготовляють методом виточування з поверхневим поліруванням, то з основних технологічних властивостей, які були досліджені, нами були вибрані поверхнева твердість та теплостійкість, котрі визначають придатність матеріалу до механічної обробки.

Як видно з одержаних результатів, із зростанням вмісту ПВП твердість і теплостійкість полімерів зростає (табл. 3).

Таблиця 2

Водопоглинання та проникність (ко)полімерів

ГЕМА:ПВП, мас.ч.	Напруженість МП, Н, кА/м	Водопоглинання, W, %	Коефіцієнт набрякання	Коефіцієнт дифузії, $D_{NaCl} \cdot 10^{13}, \text{м}^2/\text{с}$	Коефіцієнт проникності, $K_{NaCl} \cdot 10^6, \text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$
10:0	0	34,1	1,03	8,4	91
	31	35,7	1,09	9,3	112
9:1	0	36,5	1,10	8,9	135
	31	38,3	1,14	10,0	149
7:3	0	47,2	1,12	34,9	247
	31	49,1	1,24	41,7	335

Таблиця 3

Вплив умов синтезу на твердість і теплостійкість кополімерів, синтезованих у МП ($T = 313 \text{ K}$)

ГЕМА : ПВП, мас. ч.	Напруженість МП, кА/м	Твердість (ко)полімеру F, МПа	Теплостійкість за Віка Тв, К
10:0	0	200±5	357±1
	31	278±5	378±2
8:2	0	288±5	369±1
	31	333±8	383±2
7:3	0	296±7	372±1
	31	340±8	385±2

Очевидно, що зі збільшенням ПВП у композиції зростає кількість зшивок у полімері, як хімічних, так і фізичних (здатні зникати під час набрякання у воді), а отже, зростає і густина сітки та знижується кінетична рухливість макромолекул між вузлами сітки, внаслідок чого підвищуються твердість і теплостійкість зразків полімеру. Хоча для полімерів, синтезованих у МП, густина сітки, утвореної хімічними вузлами зшивки, є меншою, що мало би призвести до зменшення твердості і теплостійкості полімерів, ми спостерігаємо зро-

стання цих показників. Подібне явище підтверджує те, що у МП, очевидно, формується полімер упорядкованішої структури, що спричинює меншу її дефектність. Ця думка джується результатами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів [12], якими визначено, що полімери, одержані в МП, мають упорядкованішу структуру, наближену до кристалічної.

Вплив умов одержання полімерів, зокрема напруженості МП, на їхні фізико-механічні властивості найяскравіше проявляється для гомополімера (табл. 2). Більші значення твердості та

теплостійкості для зразків, одержаних у МП, очевидно, спричинені більшою рухливістю молекул мономера в мономерному середовищі і, відповідно, сильнішою їхньою диполь-дипольною взаємодією у МП, що зумовлює формування упорядкованої структури порівняно з кополімерами ПВП і знаходить своє відображення у властивостях гомополімерів.

Висновки

Одержані результати підтверджують, що МП впливає на орієнтацію вихідних компонентів композиції ГЕМА-ПВП, пришвидшує їх полімеризацію та збільшує рівень упорядкованості, отриманої у процесі полімеризації макроструктури (ко)полімерів. Синтезовані у МП (ко)полімери характеризуються підвищеними поверхневою твердістю і теплостійкістю порівняно з аналогічними характеристиками термоотверджених зразків, а це передбачає їхню придатність та більшу ефективність для виготовлення виробів механічним способом (лезвийною обробкою та шліфуванням), зокрема, контактних лінз та акомодативних кришталіків.

References

1. Suberlyak, O., Skorokhoda, V. (2018). *Hydrogels. 2. Hydrogels Based on PVP Copolymers*. InTech. doi: 10.5772/intechopen.72082
2. Skorokhoda, V., Semenyuk, N., Melnyk, Y., Dzjaman, I., Suberlyak, O. (2016). The bactericidal hydrogel materials and soft contact lenses on their bases. *Visnyk NU "LP" "Khimiya, tekhnolohiya r-n ta yikh zastosuv"*. 428–432.
3. Urraca, Javier & Cortés-Llanos, Belén & Aroca, Claudio & de la Presa, Patricia & Moreno-Bondi, Maria. (2018). Magnetic Field Induced Polymerization of Molecularly Imprinted Polymers. *The Journal of Physical Chemistry*. P. 122. 10.1021/acs.jpcc.7b12804.
4. Chiriac, A. P., Simionescu, C. I. (2000). Magnetic field polymerisation, *Progress in Polymer Science*, 25, (2), 219–258, ISSN 0079-6700, [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00037-4).
5. Stamm, M. (2008). *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*. Springer. ISBN: 978-3-540-73864-0.
6. Choy, Tuck C. (2015). *Effective Medium Theory: Principles and Applications*, 2nd edn, International Series of Monographs on Physics (Oxford, 2015; online edn, Oxford Academic, 21 Jan. 2016), <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198705093.001.0001>.
7. Dubyaha, V. P., Perepechkyn, L. P., Katalevskyy, E. E. (1981). *Polymernye membrany*. M.: Khymyya. 232 s.
8. Mel'nyk, Yu. Ya., Halyshyn, O. Z., Prusak, M. M., Skorokhoda, V. Y. (2011). Vplyv kompozytsynoho skladu na volohopohlynannya hidrohelevykh plivok na osnovi (ko)polimeriv 2-hidroksietylmetakrylatu. *Visnyk NU "LP" "Khimiya, tekhnolohiya r-n ta yikh zastosuv"*. 409–412.
9. Mel'nyk, Yu. Ya., Semenyuk, N. B., Shapoval, K. O., Skorokhoda, V. Y. (2019). *Doslidzhennya adsorbtsiyi vody hidrohelyamy na osnovi kopolimeriv HEMA-PVP // II Mizhnarodna NTK. "Suchasni tekhnolohiyi oderzhannya ta pererobky polimernykh materialiv"*. L'viv. P. 35.
10. Suberlyak, O., Skorokhoda, V., Kozlova, N., Melnyk, Yu., Semenyuk, N., Chopyk, N. (2014). The polyvinylpyrrolidone graft copolymers and soft contact lenses on their basis. *Sci. J. Science Rise*. 52–57. <https://doi.org/10.15587/2313-8416.2014>.
11. Skorokhoda, V., Behey, T., Malynovs'kyy, V., Mel'nyk, Yu. (2024). *Hidroheli na osnovi kopolimeriv PVP dlya ul'tratonkykh m'yakyykh kontaktnykh linz*. MNTK "Perspektyvni polimerni materialy ta tekhnolohiyi": zbirnyk tez dopovidey. [Elektronne vydannya]. L'viv: Vydavnytstvo L'vivs'koyi politekhniky. S. 180.
12. Suberlyak, O. (2009). Effect of magnetic field on the structure formation and properties of HEMA/PVP copolymers. *Engineering of Biomaterials*. 12(86). 2–4.

G. D. Dudok, N. B. Semenyuk, N. N. Lylo, T. S. Behei, V. A. Malynovskyi

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

**POLYMERIZATION REGULARITIES, STRUCTURE AND PROPERTIES
OF POLYVINYLPIRROLIDONE COPOLYMERS OBTAINED
IN A PERMANENT MAGNETIC FIELD**

The effect of a constant magnetic field on the polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate in the presence of a polyvinylpyrrolidone has been studied. The regularities of copolymer formation under different synthesis conditions, particularly depending on the magnetic field intensity, were identified. It has been shown that the magnetic field activates the complexation between the monomer and the polymer matrix, increasing the polymerization rate and the degree of structural order in the copolymers. Copolymers synthesized under magnetic field conditions exhibit higher surface hardness, thermal resistance, permeability to low-molecular-weight substances, and hydrophilicity compared to polymers obtained without the application of a magnetic field. Synthesized copolymers are recommended for use in the production of contact lenses and implants.

Keywords: polyvinylpyrrolidone, 2-hydroxyethyl methacrylate, magnetic field, polymerization, copolymer, contact lenses.