

Суберляк О. В., Скорохода В. Й., Мельник Ю. Я.

ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ЕФЕКТІВ МАТРИЧНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-(МЕТ)АКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ДИФУЗІЙНО-ТРАНСПОРТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН

Виявлено ефективні шляхи направлено формування структури і регулювання властивостей високогідрофільних гідрогелевих мембран на основі кополімерів полівінілпіролідону з (мет)акриловими естерами гліколів.

Вступ

Рідкоструктуровані кополімери полівінілпіролідону (ПВП) і гідроксиполі(мет)акрилатів (ГМА) з успіхом застосовуються в біомедичній практиці, зокрема для виготовлення коригуючих і лікувальних контактних лінз, (гемо)діалізних мембран, імплантатів, замінників шкіри, систем контролюваного вивільнення ліків тощо [1]. Експлуатаційні й технологічні властивості таких (ко)полімерів визначаються значною мірою їхнім складом та структурними параметрами сітки. Тому пошук ефективних шляхів направлено формування структури кополімерів ПВП, а в кінцевому підсумку і їх властивостей, має важливе наукове і практичне значення.

Матеріали та методи дослідження

Для полімеризації використовували: 2-гідроксиетилметакрилат (ГЕМА), очищений перегонкою у вакуумі (залишковий тиск 13 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 351 \text{ К}$); полівінілпіролідон високої очистки ММ 28·10³; сид бензої (ПБ), двічі перекрис-талізований із метанолу ($T_{\text{пл}} = 379 \text{ К}$). Розчинники очищували за загально прийнятою методикою [2]

Експериментальні зразки гідрогелевих мембран отримували кополімеризацією ГЕМА з ПВП у водному, органічному або водно-органічному розчині між двома скляними пластинами, розміщеними на відстані, яка визначала необхідну товщину мембрани. Для вибору режимів полімеризації використовували дані дослідження кінетики полімеризації зазначених композицій [3]. Одержані гідрогелеві мембрани після синтезу промивали водою для видалення непрореагованих продуктів

Комплексоутворення в системі ГЕМА-ПВП досліджували за зміною оптичної густини роз-

чинів (D) залежно від співвідношення компонентів. Екстремальна залежність оптичної густини від співвідношення вихідних компонентів свідчить про утворення в розчині комплексу з перенесенням заряду [4]. Для визначення коефіцієнта стійкості комплексу (K_c) будували графік залежності $[\text{ПВП}] \cdot l/D = f(1/[M])$, де l - товщина поглинального шару. Відрізки, які відсікаються на осі ординат, дають обернену величину коефіцієнта екстинкції ($1/\epsilon$) комплексу, а тангенс кута нахилу прямих дорівнює $1/\epsilon \cdot K_c$.

Швидкість полімеризації визначали за зменшенням кількості мономеру в реакційній суміші хімічним, а також дилатометричним методами. В'язкість розчинів визначали за стандартною методикою згідно з ГОСТ 18249 із використанням віскозиметра ВПЖ-2 при 20 оС. Проникність мембран для води та розчинених у ній речовин досліджували за методикою, запропонованою Ф. Кареліним [5].

Результати та їх обговорення

Раніше повідомлялось [1, 3] про перспективи синтезу сітчастих кополімерів на основі ПВП і ГМА, які внаслідок традиційної зміни початкового реакційного складу можуть змінювати свою структуру (склад і густоту сітки), що суттєво впливає на фізико-механічні і, що особливо важливо, дифузійно-сорбційні властивості таких полімерів. Ці властивості визначають їх практичне застосування, зокрема у вигляді мембран різноманітного призначення. У цьому випадку структуру кополімера визначає вміст ПВП у початковій суміші, який частково зв'язується в процесі полімеризації, а частково вимивається при гідратації. Внаслідок вимивання ПВП, а також «розрихлення» структури його підвищенням вмістом у вихідній композиції збільшується по-

ристість кополімерів, що впливає на їхню проникність. Однак за такого способу регулювання пористості неминуча її нерівномірність по об'єму внаслідок закономірної конверсійної неоднорідності й можливих локальних флуктуацій макромолекул ПВП у мономерному середовищі. До того ж такий шлях підвищення пористості не є економічним внаслідок перевитрати дорогого ПВП.

Досить поширеним є також метод регулювання пористості гідрогелів шляхом полімеризації у різному об'ємі розчинника. У цьому випадку пористість суттєво залежить від кількості розчинника в початковій композиції за незмінного співвідношення мономер: ПВП [3]. Густота сітки, яка визначається молекулярною масою міжвузлового фрагмента M_c , є мірою проникності у випадку відсутності дефектів у структурі, утворення яких можливе через брак розчинника. Проте, якщо вміст останнього перевищує його максимальне поглинання полімерною матрицею при набуханні, спостерігається закономірне фазове розділення, яке проявляється в помутнінні плівки, що значно обмежує використання синтезованих полімерів у тих випадках, коли поряд із проникністю потрібна висока прозорість (наприклад для контактних лінз). Не адсорбований у процесі сегрегації полімерною матрицею розчинник перебуває у вільному стані, створюючи додаткові камери-«дефекти», кількість і розмір яких залежать від об'єму дисперсійного середовища. Розміри «дефектних» пор стають уже мало контрольовані й залежать від суто фізичних факторів [3].

Утворені таким чином дефектні пори визначають підвищену проникність, оскільки розмір їх, як правило, значно перевищує розмір капі-

лярів у полімерній матриці. Тому вільний об'єм розчинника стає тим каналом, яким легко дифундує велика кількість дифузанта. Через такий канал можливе проходження речовин уже з більшим розміром молекул, що закономірно зменшує затримуючу і селективну здатність мембран для високомолекулярних сполук. Тобто може настати момент, коли мембрана перетвориться на звичайний фільтр.

Дослідженнями, проведеними на кафедрі хімічної технології і переробки пластмас НУ «Львівська політехніка», встановлено, що полімеризація (мет)акрилових естерів гліколів у присутності ПВП протікає через стадію комплексоутворення між ними, яке впливає не тільки на кінетику полімеризації, а й, що особливо важливо, на структуру і склад синтезованих кополімерів [6]. У процесі матричної полімеризації у вихідній полівінілпіролідон-метакрилатній композиції виникає фізична взаємодія молекул мономера з макрорадикалами ПВП, яка супроводжується утворенням комплексу з перенесенням заряду. Якісним підтвердженням утворення комплексу з перенесенням заряду може бути зміна забарвлення розчинів, що спостерігається [4]. При змішуванні реагентів у системі ГЕМА-ПВП з'являється стабільне жовте забарвлення. Для підтвердження утворення в досліджуваних системах комплексу з перенесенням заряду проводили ІЧ спектроскопічні дослідження композицій, які виявили розщеплення та зміщення смуг поглинання, характерних для подвійного зв'язку мономера (з 1620 до 1630 cm^{-1}) та третинного азоту ПВП (з 1275 до 1290 cm^{-1}). Це свідчить про те, що саме ці групи беруть участь у комплексоутворенні.

Для кількісного визначення констант комп-

Таблиця 1. Вплив природи розчинника на параметри комплексоутворення і швидкість полімеризації (V_p) композиції ГЕМА-ПВП

№ з/п	Розчинник	Константа стійкості комплексу, $\text{дм}^3/\text{моль}$	Коефіцієнт екстинкції, $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$	Константа Хагінса	В'язкість*, Па·с'	$V_p^* \cdot 10^4$, $\text{моль}/\text{дм}^3 \cdot \text{с}$ (при 60 °С)
1.	Диметилсульфоксид	0	–	0,98	2,4	0
2.	Циклогексанол	0,06	20,8	0,67	17,6	0,6
3.	Бутанол	0,125	10,0	–	2,1	0,8
4.	Етиленгліколь	0,17	5,6	–	14,4	1,1
5.	Діетиленгліколь	0,21	2,1	–	22,3	1,5
6.	Вода	0,28	5,3	0,58	5,3	3,8

* ГЕМА:ПВП:розчинник = 9:1:10 мас.ч. (без ініціатора)

лексоутворення досліджували зміну оптичної густини від співвідношення компонентів, які дали змогу розрахувати константи стійкості комплексів та коефіцієнти екстинкції [6] (табл. 1).

Отримані числові значення константи комплексоутворення $K_x = 0,28 < 5$ вказують, що компоненти, які утворюють комплекси, можуть ініціювати кополімеризацію [4].

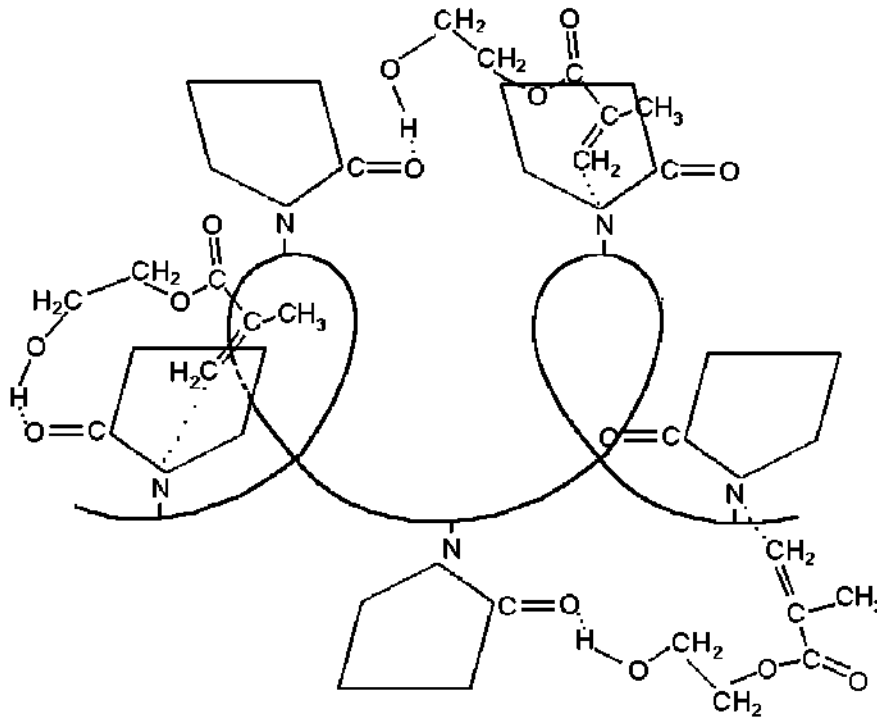
Дослідженнями встановлено, що в усіх протонодонорних розчинниках утворюється комплекс із перенесенням заряду між ГЕМА і ПВП. При використанні диметилсульфоксиду (ДМСО) відбувається сильна взаємодія між розчинником і ПВП, яка перешкоджає утворенню комплексу ГЕМА-ПВП. Сила взаємодії з розчинником може бути охарактеризована константою Хагінса. З результатів, наведених у табл. 1, видно, що константа комплексоутворення обернено пропорційна величині константи Хагінса.

Дані табл. 1 свідчать, що процес полімеризації ПВП-метакрилатних композицій супрово-

джується утворенням комплексу з перенесенням заряду. Добра кореляція між швидкістю полімеризації ПВП-метакрилатних композицій із величиною їх константи комплексоутворення дає змогу зробити припущення про утворення комплексу з участю подвійних зв'язків, які активуються в результаті такої взаємодії.

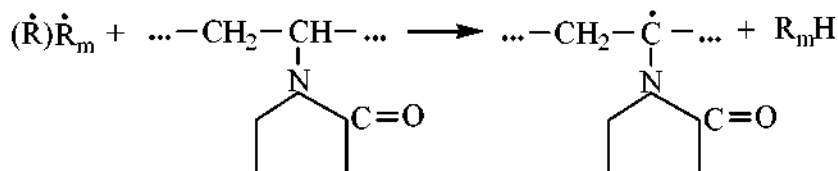
Утворений комплекс ГЕМА-ПВП відіграє роль ініціюючої системи, яка є високоефективною навіть за відсутності додаткових традиційних ініціаторів пероксидного типу або азосполук і значною мірою не залежить від зміни в'язкості реакційної суміші, спричиненої природою розчинника (табл. 1). У цьому випадку полімеризація протікає за комплексно-радикальним матричним механізмом з утворенням рідкоструктурованих кополімерів [6] за такою схемою.

Адсорбція ініціатора і мономера на макромолекулах ПВП з утворенням комплексу з перенесенням заряду між ними:

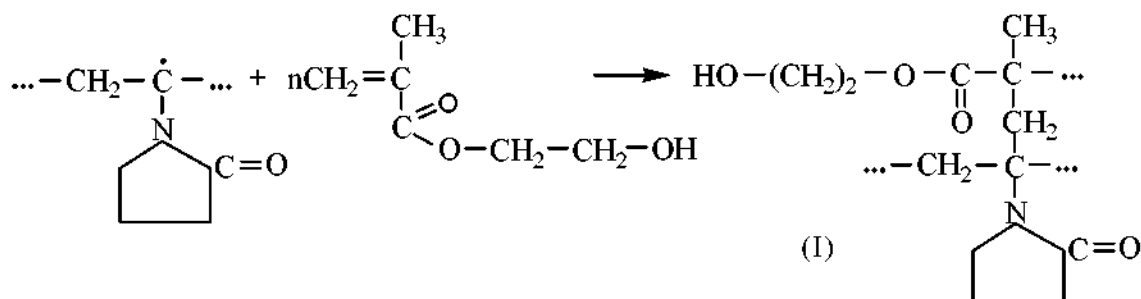


Утворений комплекс унаслідок локального концентрування мономера в полі макромолекули (матриці) полегшує і прискорює полімериза-

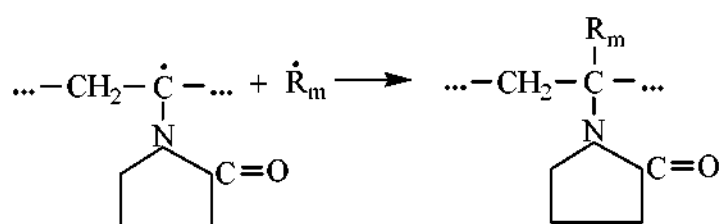
цію [7] і водночас сприяє передачі ланцюга на ПВП як із первинного радикала \dot{R} , так і з макро-радикала $R_m\dot{}$:



з такою прищепленою кополімеризацією:



Прищеплені кополімери (I) можуть утворюватися і при рекомбінації макрорадикалів:



Проведеними дослідженнями виявлено взаємозв'язок між природою вихідних реагентів, константами комплексоутворення, складом та структурними параметрами сітки таких кополімерів (рис. 1).

Підвищення константи комплексоутворення, спричинене впливом протонодонорних розчинників, сприяє формуванню кополімерів із більшою густиною сітки та вищою ефективністю прищеплення.

Проведені дослідження дали змогу запропонувати спосіб направленої формування структурної сітки полімеру шляхом попередньої підготовки вихідної композиції одного складу [8, 9]. У цьому випадку синтез ведуть у такому об'ємі розчинника, який відповідає його вмісту в полімері в рівноважно набряклому стані. Тоді шляхом підбору природи розчинника (протонодонорного чи апротонного або їх суміші) можна регулювати густиною сітки змінюючи константу комплексоутворення між ГЕМА і ПВП. Відповідно пористість мембрани направлено змінюється густиною сітки полімерної матриці, наслідком якої є контрольована зміна проникності (табл. 2, 3).

Зміна густоти сітки в досліджуваному інтервалі впливає, в першу чергу, на проникність мембрани для низькомолекулярних речовин і незначно на затримуючу здатність для високомолекулярних сполук. Світлопропускання і міцність при розтягуванні отриманих мембран на основі кополімерів ГЕМА і ПВП при цьому практично не змінюються. Водночас такий висновок підтверджується тим, що при збільшенні загальної

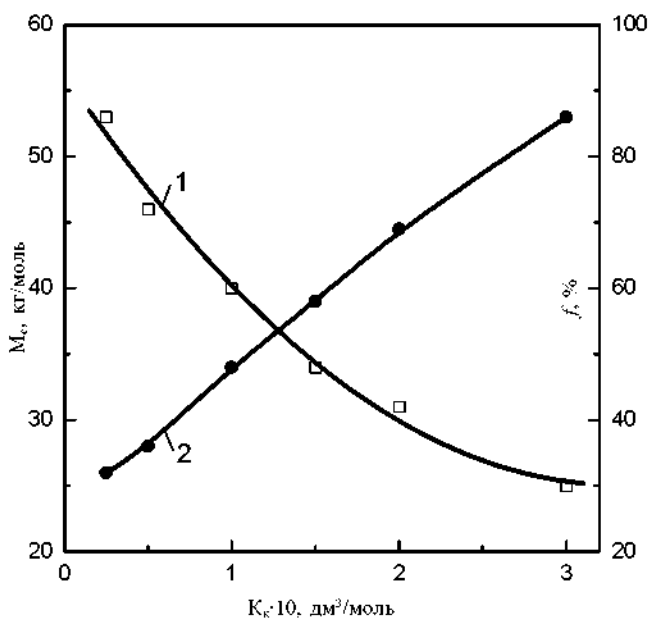


Рис. 1. Залежність міжвузлової молекулярної маси (M_w) (1) та ефективності прищеплення (f) (2) від константи комплексоутворення (K_c) між ГЕМА та ПВП

пористості з розведенням реакційного середовища густина сітки кополімера, синтезованого в одному розчиннику, практично незмінна.

У проведених дослідженнях найбільший вплив на структурні параметри сітки і проникність спостерігався при додаванні до води невеликої кількості диметилсульфоксиду. Ці параметри в подальшому практично не змінювалися при вмісті диметилсульфоксиду більшому за 40 мас. % від усієї кількості розчинника (табл. 2, п. 5, 6). Заміна ГЕМА на 2-гідроксипропілметакрилат сприяє формуванню густішої сітки по-

лімерної мембрани з меншою проникністю (табл. 2, п. 3, 7).

Водночас гідрогелеві мембрани на основі кополімерів ГЕМА і ПВП відзначаються не тільки підвищеними порівняно з гомополімерами ГЕМА

сорбційними властивостями, оціненими за водовмістом, а й у декілька разів більшою проникністю для води та розчинених у ній низькомолекулярних речовин різної природи (табл. 3).

Таблиця 2. Вплив кількості та природи розчинника на властивості полімерних гідрогелів

№ з/п	Склад композиції, мас. ч.				Міжвузлова молекулярна маса, кг/моль	Коефіцієнт світлопропускання, %	Міцність при розтягуванні, МПа	Коефіцієнт водопроникності $K \cdot 10^4$, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$
	ГМА*	ПВП	H ₂ O	ДМСО				
1.	80	20	99	1	25	95	40	53
2.	80	20	90	10	31	95	41	57
3.	80	20	80	20	41	95	41	63
4.	80	20	70	30	52	95	42	70
5.	80	20	60	40	65	95	42	76
6.	80	20	40	60	67	–	–	77
7.	80	20	80	20	38	96	43	57
8.	80	20	80	20	44	94	40	70

* у прикладах 1–6 як ГМА використано 2-гідроксипропілметакрилат, 7 – 2-гідроксипропілметакрилат, 8 – 2-гідроксипропілакрилат.

Таблиця 3. Сорбційно-дифузійні властивості гідрогелевих мембран

№ з/п	Склад композиції для одержання мембран, мас. ч.				Водовміст, %	Коефіцієнт водопроникності* $K \cdot 10^4$, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$	Коефіцієнт проникності*, $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$		
	ГМА*	ПВП	H ₂ O	ДМСО			NaCl	Карбамід	Сахароза
1.	100	–	100	–	40	5,1	80	13	5
2.	80	20	100	–	48	52	181	36	14
3.	80	20	95	5	48	55	193	–	–
4.	80	20	90	10	47	57	212	–	–
5.	80	20	80	20	47	63	240	–	–
6.	80	20	200	–	55	74	234	59	30
7.	80	20	300	–	61	90	263	60	31
8.	70	30	100	–	53	71	232	59	30
9.	50	50	100	–	61	102	274	65	33

* для $\delta = 200$ мкм;

коефіцієнт світлопропускання для мембран 1-5, 8, 9 - 90-96 %; 6, 7 - мембрани непрозорі.

Висновки

Отже, направлене формування складу вихідної композиції через вплив на комплексоутворення є ефективним методом направлено ре-

гулювання структури та проникності гідрогелів на основі гідроксиалкілметакрилатів і полівінілпіролідону, що важливо для створення високопродуктивних мембран на їх основі, які можуть

бути рекомендовані для капсулювання і створення пролонгованих форм контрольованого вивільнення ліків, гемодіалізу, а також для фракціону-

вання і концентрування розчинів високомолекулярних сполук, у тому числі біологічних середовищ.

1. Суберляк О. В., Керча Ю. Ю. Перспективи розвитку промисловості пластмас в Україні // Вісник НАН України.— 1996.— № 1–2.— С. 116–117.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д. Органические растворители.— М.; Л.: Изд. иностр. лит., 1958.— 615 с.
3. Суберляк О. В., Гудзера С. С., Скорохода В. И. Особенности полимеризации 2-оксиэтилен(мет)акрилата в полярных растворителях в присутствии поливинилпирролидона // Докл. АН УССР, сер. Б. 1986.— № 7.— С. 49–51.
4. Рзаев З. М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида.— Элм, 1984.— 243 с.
5. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны.— М.: Химия.— 1981.— 232 с.
6. Суберляк О. В., Скорохода В. И. Сополимеры (мет)акриловых эфиров гликолей с ПВП для получения высокопроницаемых диализных мембран // Ж-л прикл. химии.— 1989.— Т. 62, № 6.— С. 1330–1333.
7. Суберляк О. В., Скорохода В. И., Тхир И. Г. Влияние комплексообразования на полимеризацию ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона // Высокомолек. соед.— 1989.— № 5Б.— С. 336–340.
8. Суберляк О. В., Порецкая М. Ш., Яремко Г. М. Особенности безынициаторной полимеризации 2-оксиэтилен(мет)акрилата в присутствии ПВП // Укр. хим. ж-л.— 1988.— Т. 54, № 10.— С. 1109–1111.
9. Суберляк О. В., Скорохода В. И. Спосіб одержання полімерних гідрогелів // Пат. України № 2134, МКИ С08F271/02.— Опубл.15.12.1993.

O. Suberlyak, V. Skorokhoda, J. Melnyk

INFLUENCE OF PHYSICAL-CHEMICAL EFFECTS MATRIX POLYMERIZATION OF POLYVINYLPIRROLIDONE-(METH)ACRYLICS COMPOSITIONS ON THE DIFFUSION-TRANSPORT CHARACTERISTICS OF HYDROGELIC MEMBRANES

The effective ways of the directed structure formation and properties regulation of highly hydrophilic hydrogel membranes on the base of polyvinylpyrrolidone and (meth)acrylic esters copolymers are established.