

ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 678.746.744.339-13

В.Й. Скорохода

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ОСОБЛИВОСТІ СПРЯМОВАНОГО ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ВИСОКОГІДРОФІЛЬНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

© Скорохода В.Й., 2005

Виявлені ефективні шляхи спрямованого формування структури і регулювання властивостей високогідрофільних кополімерів полівінілпіролідону з (мет)акриловими естерами гліколів.

The effective ways of the directed structure formation and properties regulation of highly hydrophilic poly(vinylpyrrolidone) and glycols methacrylic esters copolymers are established.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Рідко структуровані кополімери полівінілпіролідону (ПВП) і гідроксіалкіл(мет)акрилатів (ГМА) з успіхом застосовуються в біомедичній практиці, зокрема для виготовлення коригуючих і лікувальних контактних лінз, (гемо)діалізних мембран, імплантатів, замінників шкіри, систем контрольованого вивільнення ліків тощо [1]. Експлуатаційні та технологічні властивості таких (ко)полімерів визначаються значною мірою їх складом та структурними параметрами сітки. Тому пошук ефективних шляхів спрямованого формування структури кополімерів ПВП має важливе наукове і практичне значення.

Мета роботи. Визначити фактори впливу і розробити ефективні способи спрямованого формування структури кополімерів ПВП з ГМА.

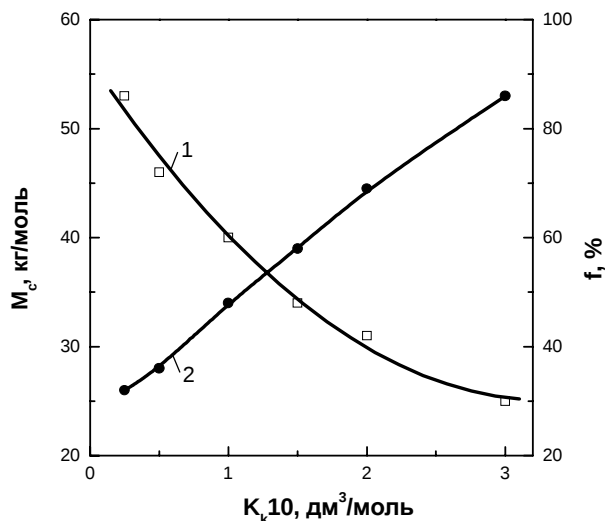
Раніше повідомлялось [1] про перспективи синтезу сітчастих кополімерів на основі ПВП і ГМА, які внаслідок традиційної зміни початкового реакційного складу можуть змінювати свою структуру (склад і густоту сітки), яка суттєво впливає на фізико-механічні і, що особливо важливо, на дифузійно-сорбційні властивості 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 під час полімеризації, а частково вимивається під час гідратації. Внаслідок вимивання ПВП, а також "розрихлення" структури його підвищенням вмістом у вихідній композиції збільшується пористість кополімерів, що впливає на їх проникність. Однак при такому способі регулювання пористості неминуча її нерівномірність по об'єму внаслідок закономірної конверсійної неоднорідності і можливих локальних флуктуацій макромолекул ПВП у мономерному середовищі. До того ж такий шлях підвищення пористості не економічний внаслідок перевитрати дорогого ПВП.

Досить поширений також метод регулювання пористості гідрогелів полімеризацію у присутності різної кількості розчинника. У цьому випадку пористість суттєво залежить від кількості розчинника в початковій композиції при незмінному співвідношенні мономер:ПВП [2]. Густота сітки, яка визначається молекулярною масою міжвузлового фрагмента M_c , є мірою проникності у випадку відсутності дефектів у структурі, утворення яких можливе за рахунок недостачі розчин-

ника. Проте при вмісті останнього, що перевищує його максимальне поглинання полімерною матрицею під час набухання, спостерігається закономірне фазове розділення, яке проявляється у помутнінні плівки, що значно обмежує використання синтезованих полімерів у тих випадках, коли поруч з проникністю потрібна висока прозорість (наприклад, для контактних лінз). Не адсорбований під час сегрегації полімерною матрицею розчинник знаходиться у вільному стані, створюючи додаткові камери-“дефекти”, кількість і розмір яких залежить від об’єму дисперсійного середовища. Розміри “дефектних” пор стають вже мало контрольовані і залежать від суто фізичних факторів [2].

Утворені таким чином дефектні пори визначають підвищену проникність, оскільки розмір їх, як правило, значно перевищує розмір капілярів у полімерній матриці. Тому вільний об’єм розчинника стає тим каналом, по якому легко дифундує велика кількість дифузану. Через такий канал можливе проходження речовин уже з більшим розміром молекул, що закономірно зменшує затримуючу і селективну здатність мембран для ВМС. Тобто може наступити момент, при якому мембрана перетвориться у звичайний фільтр.

Дослідженнями, проведеними на кафедрі ХТПП НУ “Львівська політехніка”, встановлено, що полімеризація (мет)акрилових естерів гліколів у присутності ПВП відбувається через стадію комплексоутворення між ними, яке впливає не тільки на кінетику полімеризації, але, що особливо важливо, на структуру і склад синтезованих кополімерів (див рисунок). Значний вплив на комплексоутворення ПВП з ГМА має природа розчинника (протонодонорний чи апротонний) [1].



Залежність міжвузлової молекулярної маси (M_c) (1) та ефективності прищеплення (f) (2) від константи комплексоутворення (K_k) між ГМА та ПВП

Ці дослідження дали змогу запропонувати спосіб спрямованого формування структурної сітки полімеру за рахунок попередньої підготовки вихідної композиції одного складу [3]. У цьому випадку синтез ведуть у такій кількості розчинника, яка відповідає його вмісту в полімері у рівноважно набряклому стані. Тоді підбором природи розчинника можна регулювати густоту сітки зміною константи комплексоутворення між ГМА і ПВП. У цьому випадку пористість мембрани спрямовано змінюється густотою сітки полімерної матриці, наслідком якої є контрольована зміна проникності (див. таблицю). Зміна густоти сітки у досліджуваному інтервалі впливає, першою чергою, на проникність мембрани для низькомолекулярних речовин і незначно впливає на затримуючу здатність для високомолекулярних сполук. Світлопропускання і міцність під час розтягання гідрогелів при цьому практично не змінюються.

Водночас такий висновок підтверджується тим, що у разі збільшення загальної пористості з розведенням реакційного середовища густота сітки кополімера, синтезованого в одному розчиннику, практично незмінна. Привертає до себе увагу і той факт, що міжвузлова молекулярна маса

фрагмента ланцюга не має прямої залежності від полярності розчинника (див. таблицю), що можна було б очікувати, прийнявши до уваги можливий вплив “розпушувального” ефекту від спрямлення макромолекул ПВП [1].

Властивості полімерних гідрогелів

№ з/п	Склад композиції, мас. ч.			Кількість додатка, мас. ч.	M _c ·10 ⁻³ , г/моль	Світло- пропускання, %	Міцність під час розтя- гання, МПа	Коефіцієнт водопроник- ності K·10 ⁴ , м ³ /(м ² ·год)
	ГМА ^x	ПВП	H ₂ O					
Згідно з запропонованим способом регулювання								
1	80	20	99	1(ДМСО)	25	95	0,40	53
2	80	20	90	10(ДМСО)	31	95	0,41	57
3	80	20	80	20(ДМСО)	41	95	0,41	63
4	80	20	70	30(ДМСО)	52	95	0,42	70
5	80	20	60	40(ДМСО)	65	95	0,42	76
6	90	10	90	10(ДМСО)	22	–	–	36
7	80	20	40	60(ДМСО)	67	–	–	77
8	80	20	80	20(МП)	39	96	0,40	59
9	80	20	80	20(ДМСО)	38	96	0,43	57
10	80	20	80	20(ДМСО)	44	94	0,40	70
11	80	20	70	30(АН)	71	97	0,41	79
12	80	20	90	10(АН)	42	97	0,42	64
Матеріали порівняння								
13	50	50	100	–	51	94	0,22	102
14	70	30	100	–	38	95	0,32	68
15	80	20	100	–	24	95	0,40	52
16	80	20	200	–	28	непрозорий	0,38	74
17	80	20	80	20(БК)	гель неоднорідний і непрозорий			

Примітка. M_c – молекулярна маса міжвузлового фрагмента полімерної сітки; ДМСО – диметилсульфоксид; МП – метилпіридин; АН – ацетонітрил; БК – бензойна кислота; X – у прикладах 1–8, 11, 12, 13–17 як ГМА використаний 2-гідроксіетилметакрилат, 9 – 2-гідроксипропілметакрилат, 10 – 2-гідроксипропілакрилат.

Отже, метод попередньої підготовки вихідної композиції через вплив на комплексоутворення є перспективним методом спрямованого регулювання структури та проникності гідрогелів на основі ГМА і ПВП, що важливо для створення високопродуктивних діалізних мембран на їх основі, які можуть бути рекомендовані для гемодіалізу, а також для фракціонування і концентрування розчинів ВМС, у тому числі біологічних середовищ.

1. Сוברляк О.В., Скорохода В.І., Тхир І.Г. Влияние комплексообразования на полимеризацию 2-ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона // *Высокомолек. соед.* – 1989. – № 5Б. – С. 336–340.
 2. Сוברляк О.В., Скорохода В.І. Сополимеры (мет)акриловых эфиров гликолей с ПВП для получения высокопроницаемых диализных мембран // *Журн. прикл. химии.* – 1989. – Т. 62, № 6. – С. 1330–1333.
 3. України 2134, МКИ C08F271/02. Спосіб одержання полімерних гідрогелів / О.В. Сוברляк, В.І. Скорохода. – Опубл. 15.12.1993.