

## ВПЛИВ МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА БЛОЧНУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЮ КОМПОЗИЦІЙ ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

© Скорохода В.Й., 2008

Досліджено вплив постійного магнітного поля на кінетику полімеризації та структурні параметри сітки гідрогелів на основі композицій 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідоном. Виявлено, що магнітне поле активує матричну полімеризацію таких композицій і сприяє формуванню структури (ко)полімерів з меншою густиною сітки.

**The influence of the permanent magnetic field on polymerization kinetics and structural parameters of hydrogels net on the basis of compositions 2-hydroxyethylmethacrylate with polyvinylpyrrolidone is investigated. It is defined that magnetic field activates the matrix polymerization of such compositions and promotes the (co)polymers structure formation of less net density.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Кополімери полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) з успіхом застосовують у біомедичній практиці, зокрема для виробництва ендопротезів, лікувальних та коригувальних контактних лінз, імплантантів, (гемо)діалізних мембран, стоматологічних композицій тощо [1]. Одержують їх переважно термо-, фото- та радіаційною полімеризацією в присутності ініціаторів та без них у гомо- та гетерофазних системах. Проведеними на кафедрі ХТПП НУ «Львівська політехніка» дослідженнями встановлені основні закономірності таких синтезів та запропоновані топологічні схеми перебігу реакцій; виявлена можливість активування процесу полімеризації як в гомогенних умовах, так і на межі фаз через утворення комплексу з перенесенням заряду в системі мономер-полімерна матриця-протонодонорний розчинник [2, 3].

Передбачається, що в умовах полімеризації реакційна здатність полімерної матриці може бути підсилена орієнтаційними, дифузійними та сольватаційними ефектами, спричиненими зовнішніми енергетичними полями, зокрема постійним магнітним. Дослідження у цьому напрямку передбачають поглиблення теоретичних уявлень про полімероутворення і розширення можливостей одержання нових полімерів та модифікації існуючих, а отже, уможливить збагатити практику новими нетрадиційними синтезами матеріалів на основі кополімерів ПВП.

**Мета роботи** – дослідити вплив постійного магнітного поля на кінетику полімеризації та формування структури кополімерів ГЕМА з ПВП.

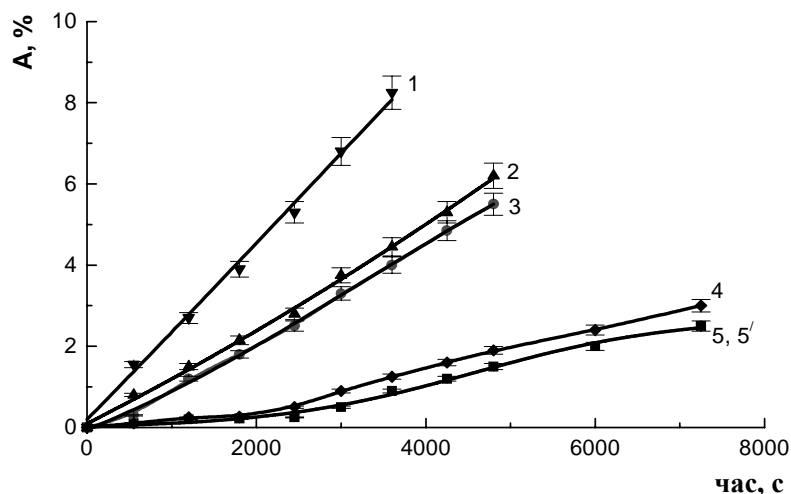
**Експериментальна частина.** Для полімеризації використовували: ГЕМА очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск  $130 \text{ Н/м}^2$ ,  $T_{\text{кип}}=351 \text{ К}$ ); етиленглікольдиметакрилат (ДМЕГ) ( $T_{\text{кип}}=343 \text{ К}$  за залишкового тиску  $400 \text{ Н/м}^2$ ), ПВП з  $MW=28 \cdot 10^3$  – медичний, високого очищення. Як ініціатор полімеризації використовували пероксид бензоїлу (ПБ), двічі перекристалізований з метанолу.

Постійне магнітне поле створювали порошковими магнітами «ніомакс» на основі зтопу ферум-неодим-бор  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ , які характеризуються такими властивостями: залишкова магнітна індукція  $B_r = 1,15 \text{ Тл}$ , коерцитивна сила по намагніченості  $j_{\text{Hc}} = 400 \text{ кА/м}$ , максимальна магнітна енергія  $(BH/2)_{\text{max}} = 240 \text{ кДж/м}^3$ . Магніти мають форму суцільних дисків діаметром 97 мм і завтовшки 20 мм, які охоплені магнітопроводом, один з полюсів якого рухомий. Напруженість магнітного поля регулювали величиною зазора між дисками.

Кінетику полімеризації досліджували дилатометричним методом, склад та структурні параметри сітки (ко)полімерів – за попередньо описаними методиками [2, 4].

**Результати досліджень та їх обговорення.** Досліджували полімеризацію ГЕМА в присутності ПВП за співвідношення ГЕМА:ПВП=10:0...7:3 мас.ч. в інтервалі напруженостей МП  $H=0...310 \text{ кА/м}$  і температур 303–333 К. Попередньо вивчали вплив МП на кінетику гомополімеризації ГЕМА за

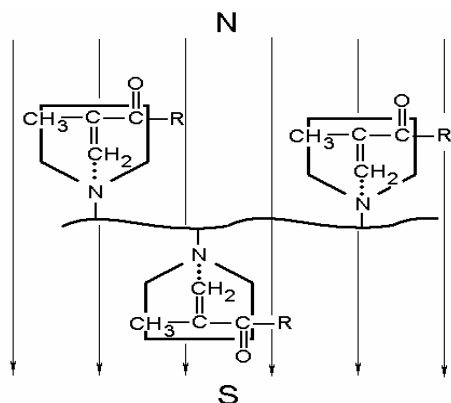
співвідношення мономер:ініціатор = 10:0,03 мас.ч. за температури 313 К. Встановлено, що гомополімеризація ГЕМА як в магнітному полі, так і без нього, перебігає з однаковою швидкістю (рис. 1, крива 5 та 5'), тобто можна констатувати, що МП не впливає на гомополімеризацію ГЕМА. Разом з тим, у випадку полімеризації ПВП-вмісних композицій з пероксидом, а також без нього, МП прискорює полімеризацію. Причому, як і у випадку термоініційованої полімеризації [3], швидкість зростає пропорційно до збільшення кількості полімерної матриці у композиції (рис. 1).



Залежність виходу полімеру (A) від складу композиції  
 [ПБ] = 0,3%. Склад композиції ГЕМА:ПВП, мас.ч.:  
 1 – 7 : 3; 2 – 8 : 2; 3, 4 – 9 : 1; 5, 5' – 10 : 0;  $MM_{\text{ПВП}} = 28000$ .  
 Напруженість магнітного поля, H, кА/м: 1... 3,5 – 310; 4, 5' – 0; T = 313 K

Найімовірніше пояснення явищам, які спостерігаються, можна дати, враховуючи установлений раніше механізм матричної полімеризації метакрилатів у присутності ПВП, яка, як відомо з [5], супроводжується сольватацією молекул мономера на ПВП-матриці з утворенням комплексу з перенесенням заряду. Через комплексоутворення полегшується дисоціація подвійного зв'язку в молекулах і зростає швидкість полімеризації. З іншого боку, відомо [6], що орієнтація в магнітному полі зумовлена насамперед анізотропією діаманітної сприйнятливості молекул. Одинарний зв'язок має найбільшу діаманітну сприйнятливості, коли поле направлене вздовж осі зв'язку і тому орієнтує молекулу перпендикулярно до поля, а подвійний зв'язок, навпаки, – коли поле направлене перпендикулярно до осі зв'язку, і орієнтує молекулу паралельно до магнітного поля. У [6] висловлене припущення, що оскільки пептидний зв'язок має частково характер подвійного, обумовленого наявністю двох резонансних структур, то цей зв'язок повинен мати анізотропію діаманітної сприйнятливості. Отже, анізотропія пептидного зв'язку має той самий знак і майже таку саму величину, що і подвійний зв'язок.

Враховуючи сказане і подібність пептидного зв'язку із зв'язком у макромолекулі ПВП, можна передбачити, що площина одинарного зв'язку у макромолекулі ПВП прагне орієнтуватись перпендикулярно до МП, а зв'язок, що з'єднує цикл із основним ланцюгом – паралельно (як і площина подвійного зв'язку C=C у мономері) (схема):



Орієнтація компонентів  
 мономер-полімерної композиції в МП

Тому можна передбачити, що у МП внаслідок такої орієнтації полегшується агрегація молекул мономера біля полімерної матриці. Це, своєю чергою, полегшує доступ фрагментів молекул мономера до активних груп макромолекул ПВП, що посилює комплексоутворення, яке є чинником прискорення полімеризації. Внаслідок упорядкованого розміщення зменшується рухливість утворених асоціатів, створюються кращі кінетичні умови росту ланцюга, а також закладаються передумови формування відповідної структури (ко)полімерів.

Разом з тим, встановлено, що МП відчутніше впливає на структурування під час гомополімеризації ГЕМА – у магнітному полі густина зшивання зменшується значно більшою мірою, ніж під час полімеризації композицій, до складу яких входить ПВП (таблиця), хоча, як показано вище, на кінетику гомополімеризації ГЕМА МП практично не впливає.

### Структурні характеристики сітки та властивості (ко)полімерів, синтезованих у магнітному полі ( $T = 313\text{ K}$ , $[ПБ] = 0,3\%$ )

ГЕМА:ПВП, мас.ч.	Напруженість МП, кА/м	$M_c$ , кг·моль <sup>-1</sup>	$\nu=10^2/M_c$ , моль·кг <sup>-1</sup>	F, МПа	T <sub>в</sub> , К
10 : 0	0	6,2±1,0	16,1	200±5	357±1
	310	17,3±2,0	5,8	278±5	378±2
9 : 1	0	7,0±1,0	14,3	219±5	365±1
	310	9,5±1,0	10,5	258±5	377±1
8 : 2	0	11,3±1,0	8,9	288±5	369±1
	310	11,9±1,5	8,4	333±8	383±2
7 : 3	0	11,7±1,5	8,6	296±7	372±1
	310	14,6±1,5	6,9	340±8	385±2

$M_c$  – молекулярна маса міжвузлового фрагмента сітки;  $\nu$  – густина зшивання;  
F – поверхнева твердість; T<sub>в</sub> – теплостійкість за Віка.

Отримані залежності добре вкладаються у запропоновану схему орієнтації компонентів мономер-полімерної композиції в магнітному полі і зумовлені його впливом на агрегування молекул мономера внаслідок поляризаційних та орієнтаційних явищ. Оскільки площини подвійних зв'язків С=С як ГЕМА, так і етиленглікольдиметакрилата ДМЕГ, який є відповідальним за утворення структурної сітки під час полімеризації ГЕМА, орієнтуються паралельно до зовнішнього магнітного поля, то створюються кращі кінетичні умови росту ланцюга у реакції бінарної кополімеризації ГЕМА з ДМЕГ, внаслідок чого зменшується частка останнього в реакції зшивання і формується кополімер з меншою густиною сітки (більшою  $M_c$ ) і кращими експлуатаційними властивостями.

**Висновок.** Дослідженнями встановлено активний вплив постійного МП на кінетику полімеризації композицій ГЕМА-ПВП формування упорядкованішої структури кополімерів з меншою густиною зшивання та кращими експлуатаційними властивостями, що було використано для розроблення технології одержання блочного полімерного матеріалу „Гліпокс” для ультратонких контактних лінз.

1. Suberlyak O., Skorokhoda V., Gavlo I. Copolymers of polyvinylpyrrolidone and products for medicine. В кн.: "Plastics in machine design". Krakow, Poland. –1997. – P.419–422. 2. Скорохода В., Семенюк Н., Суберляк О. Структура та сорбційна здатність кополімерів оксіетиленметакрилату з ПВП // Полімерний журнал. – 2004. – №2. – С.86–91. 3. Suberlyak O., Skorokhoda V., Levitsky V. The effect of phase boundary on polymerization of vinyl monomers in the presence of polyvinylpyrrolidone // Ukr. Polym. J. – 1995. – №1–2. – P.177–185. 4. Шварц А.Г., Григоровская В.А. К вопросу об оценке концентрации поперечных связей // Коллоидный журнал. – 1985. – ОЦ №1. – С.30–34. 5. Suberlyak O., Skorokhoda V., Grytsenko O. Complex PVP-Me<sup>n+</sup> – active catalyst of vinyl monomers polymerization// В кн.: Materialy polimerowe i ich przetworstwo. Czestohowa. – 2004. – P.140–145. 6. Иванов В.Б. Магнитно-спиновые эффекты при синтезе и химических превращениях полимеров // Высокомолек. соед. –1991. – Т. 33, № 9. – С.1811–1827.