

УДК 54-126:61.746:744

ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН

О. В. СУБЕРЛЯК, Ю. Я. МЕЛЬНИК, В. Й. СКОРОХОДА

Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено закономірності одержання високогідрофільних мембран на основі композицій гідроксіалкіл(мет)акрилатів із полівінілпіролідом. Виявлено взаємозв'язок параметрів комплексоутворення між мономером та полівінілпіролідом у вихідній композиції зі складом і структурними параметрами полімерної сітки. Виявлені ефективні способи направленої формування структури і регулювання властивостей досліджуваних мембран.

Ключові слова: мембрана, гідрогель, параметри сітки, полівінілпіролідон, проникність, міцність під час прориву.

Гідрогелі – це сітчасті синтетичні і природні полімери, які здатні набрякати у воді. Кількість сорбованої води може бути різною – від 10...20% до декількох тисяч відсотків відносно ваги полімеру у сухому стані. Гідрогелі можуть бути хімічно стабільними, у яких сітка сформована ковалентними зв'язками (гідрогелі першого роду), але можуть і розпадатися, переходячи в розчин. Такі гелі називають фізичними гелями або гелями другого роду. У них сітка закріплена за допомогою фізичних і механічних вузлів, йонних, водневих зв'язків і гідрофобних взаємодій. Фізичні гідрогелі негомогенні через наявність кластерів переплетень молекул або доменів йонних асоціатів. Вільні кінці та петлі молекулярних ланцюгів також є перехідними дефектами сітки в гідрогелях цього типу.

Серед гідрогелів першого роду важливими з погляду практичного застосування є рідкоструктуровані кополімери на основі полівінілпіролідону (ПВП) і гідроксіалкіл(мет)акрилатів (ГАМА), які ефективно використовують у біомедичній практиці, зокрема, для виготовлення коригувальних і лікувальних контактних лінз, імплантатів, замінників шкіри, (гемо)діалізних мембран, мембранних систем контролюваного вивільнення ліків тощо [1, 2]. Експлуатаційні та технологічні властивості таких (ко)полімерів визначаються значною мірою їхнім складом та структурними параметрами сітки, серед яких є молекулярна маса міжвузлового фрагмента сітки (M_n). У сухому стані такі (ко)полімери є твердими речовинами. Поглинаючи воду, вони набрякають, внаслідок чого утворюється двофазна система, яка складається з ланцюгів полімеру, хімічно і фізично зв'язаних між собою, і води, яка заповнює вільний міжмакромолекулярний простір (рис. 1), у результаті чого, зазвичай, відбувається фізичний перехід із склоподібного стану вихідного кополімеру у високоеластичний. Через таке набрякання гідрогель стає проникним для води та розчинених у ній речовин. Що більше водопоглинання гідрогелю, то вища його проникність.

Для гідрогелевих мембран важливими вимогами до експлуатаційних властивостей є поєднання високих фізико-механічних та дифузійно-транспортних характеристик. Однак для гідрогелів, зазвичай, підвищення водовмісту і проникності супроводжується суттєвим погіршенням механічних властивостей, і навпаки.

Тому пошук ефективних способів направленої формування структури кополімерів має важливе наукове і практичне значення.

Мета досліджень – визначити чинники впливу і розробити ефективні способи направленої формування структури та властивостей кополімерів гідроксіалкілметакрилатів з полівінілпіролідом, придатних для виготовлення мембран.

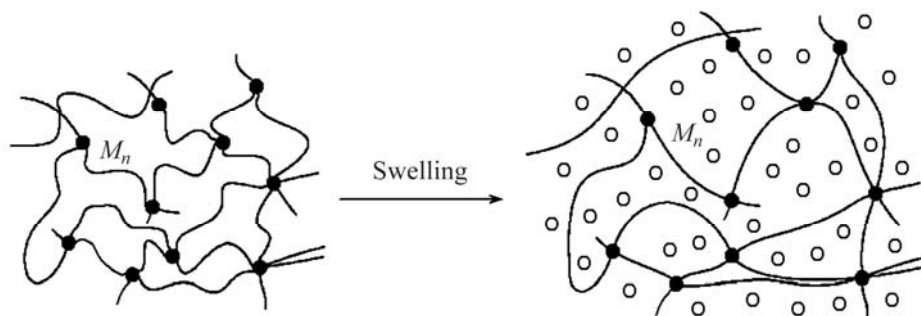


Рис. 1. Схема набрякання гідрогелю (● – вузол зшивання, ○ – молекула води).

Fig. 1. Scheme of hydrogel swelling (● – stitching knot, ○ – water molecule).

Методика експерименту. Використовували 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) торгової марки Bisomer, який очищували перегонкою у вакуумі (залишковий тиск 130 N/m^2 , температура кипіння 78°C); полівінілпіролідон (з молекулярною масою $10 \dots 28 \cdot 10^3$) високої очистки торгової марки AppliChem GmbH. Полімеризацію ініціювали персульфатом калію, який двічі перекристалізували з водного розчину. Гідрогелеві мембрани одержували, суміщаючи стадію формування плівки зі стадією полімеризації композиції в розчині одного чи суміші розчинників (найчастіше у воді). Перед дослідженнями властивостей плівки гідратували у воді до рівноважного стану. Склад та структурні параметри сітки гідрогелів (молекулярну масу міжвузлового фрагмента сітки M_n) досліджували згідно з попередньо розробленими методиками [3, 4]. Ефективність прищеплення f розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП у кополімері до загальної кількості ПВП у вихідній композиції. Молекулярну масу відрізка макроланцюга між двома сусідніми вузлами зшивання M_n визначали з залежності [4]:

$$M_n = \frac{\rho \cdot v \cdot L^5}{0,5 - \mu},$$

де ρ – густина полімеру, kg/m^3 ; v – молярний об'єм розчинника, $\text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{mol})$; L – коефіцієнт лінійного набрякання; μ – параметр взаємодії полімер–розчинник:

$$\mu = 0,5 - \frac{v \cdot \sigma_\infty \cdot L^4}{R \cdot T \cdot (\lambda^2 - \lambda^{-1})},$$

σ_∞ – рівноважне напруження, kg/m^2 ;

$$\lambda = 1 + \varepsilon, \quad 0 < \varepsilon < 0,3,$$

ε – деформація за рівноважного напруження.

Комплексоутворення між ГЕМА та ПВП досліджували за зміною оптичної густини розчинів D залежно від співвідношення компонентів [5]. Для визначення константи стійкості комплексу K будували графік залежності $[\text{ПВП}] \cdot l / D = f(1/[M])$, де l – товщина поглинального шару, $[M]$ – концентрація мономера. Відрізки, які відсікаються на осі ординат, дають обернену величину коефіцієнта екстинкції $(1/\varepsilon)$ комплексу, а тангенс кута нахилу прямих рівний $1/\varepsilon \cdot K$.

Механічні властивості гідрогелевих мембран визначали методом прориву плівки штирем. Щоб забезпечити виконання досліджень у водному середовищі, сконструювали спеціальне пристосування. Для випробувань використовували зразки досліджуваних плівок круглої форми діаметром $1 \cdot 10^{-2}$ м. Товщину зразків вимірювали з точністю $1 \cdot 10^{-4}$ м за допомогою мікрометра типу МК 50-1 із плоскою контактною поверхнею, що запобігало їх пошкодженню під час вимірювання. Досліджуваний зразок гідрогелевої плівки закріплювали у комірці (рис. 2). Діаметр отвору притискного кільця $1,05 \cdot 10^{-2}$ м, радіус заокруглення індентора $2 \cdot 10^{-3}$ м. Досліджували у водному середовищі, використовуючи універсальну випробувальну машину “Kimura” 050/RT-601U із електронною індикацією зі швидкістю переміщення рухомої траверси 25 mm/min.

Рис. 2. Схема комірки для закріплення досліджуваного зразка: 1 – штировий індентор; 2 – досліджуваний зразок; 3 – втулка притискна; 4 – прокладка фторопластова; 5 – гайка притискна; 6 – обойма.

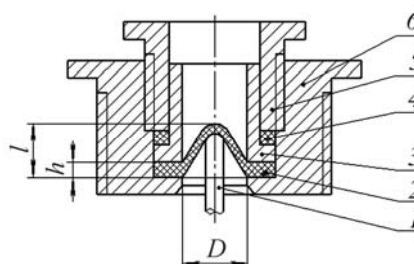


Fig. 2. Scheme of a cell for attachment of the testing specimen: 1 – pin indenter, 2 – sample; 3 – clamping bush; 4 – plastic lining; 5 – clamping nut; 6 – cartridge clip.

Границю міцності за прориву плівки (σ , МПа) визначали за формулою

$$\sigma = \frac{F}{h \cdot D} \cdot 10^{-6},$$

де F – зусилля, за якого зразок руйнується, N; D – діаметр отвору притискного кільця, м; h – товщина плівки, м.

Відносне видовження за прориву плівки (ε , %) розраховували за формулою

$$\varepsilon = 257 \frac{l}{D} - 25,$$

де l – переміщення індентора від моменту зіткнення зі зразком до його прориву, м.

Проникність синтезованих мембран для води та розчинених у ній речовин без прикладення зовнішнього тиску визначали за допомогою лабораторного осмометра згідно з методикою [6]. В'язкість розчинів визначали відповідно до ГОСТ 18249-72 із використанням віскозиметра ВПЖ-2 за 20°C.

Результати досліджень та їх обговорення. Раніше повідомляли [1] про перспективи синтезу сітчастих кополімерів на основі ПВП і ГАМА, які внаслідок традиційної зміни початкового реакційного складу можуть змінювати свою структуру (склад і густоту сітки), від якої залежать фізико-механічні і дифузійно-сорбційні властивості таких полімерів. Ці властивості визначають практичне застосування гідрогелів, зокрема, у вигляді мембран різноманітного призначення. У цьому випадку структура кополімеру залежить від вмісту ПВП у початковій суміші, який частково зв'язується під час полімеризації, а частково вимивається під час гідратації. Зі збільшенням вмісту ПВП підвищується еластичність і знижується механічна міцність гідрогелів, що викликано утворенням сітки полімеру зі збільшеними відрізками ланцюга між двома вузлами зшивання внаслідок введення в полімерну сітку макромолекул ПВП. З іншого боку, інша частка ПВП, яка не вступила в реакцію прищеплення і вимилась під час гідратації, також сприяє розрихленню полімерної сітки і полегшує рухливість окремих сегментів

ланцюга. Під дією зусилля розтягу довші відрізки ланцюгів між вузлами зшивання здатні випрямлятися більше, ніж короткі, що і є причиною ліпшої еластичності полімеру. Зниження міцності під час прориву зі збільшенням вмісту ПВП викликано зменшенням кількості ланцюгів макромолекул в одиниці об'єму набряклого полімеру, які протидіють руйнівному напруженню. Внаслідок вимивання ПВП, а також “розрихлення” структури його підвищеним вмістом у вихідній композиції, збільшується пористість кополімерів, що впливає на проникність гідрогелів на їх основі.

Однак за такого способу регулювання пористості гідрогелю неминуча її нерівномірність в об'ємі внаслідок закономірної конверсійної неоднорідності і можливих локальних флуктуацій макромолекул ПВП у мономерному середовищі. До того ж такий спосіб підвищення пористості не економічний через перевитрату достатньо дорогого ПВП.

Досить поширений також метод регулювання пористості гідрогелів за допомогою полімеризації у присутності різної кількості розчинника. Тоді пористість суттєво залежить від кількості розчинника в початковій композиції за незмінного співвідношення мономер:ПВП [7].

Густина сітки, яку визначають молекулярною масою міжвузлового фрагмента M_n , є мірою проникності за відсутності дефектів у структурі, утворення яких можливе через недостатню кількість розчинника. Проте, якщо його вміст перевищує максимальне поглинання полімерною матрицею під час набрякання, то спостерігають закономірне фазове розділення, яке проявляється в помутнінні плівки, що значно обмежує використання синтезованих полімерів, коли поруч з проникністю потрібна висока прозорість (наприклад, для контактних лінз). Неадсорбований під час сегрегації полімерною матрицею розчинник знаходиться у вільному стані, створюючи додаткові камери-дефекти, кількість і розмір яких залежать від об'єму дисперсійного середовища. Розміри дефектних пор стають вже мало контрольованими і залежать від суто фізичних чинників [7]. Утворені таким чином дефектні пори визначають підвищену проникність, оскільки їх розмір, зазвичай, значно перевищує розмір капілярів у полімерній матриці. Тому вільний об'єм розчинника стає каналом, яким легко проникає велика кількість дифузанта. Через такий канал можливе проникнення речовин уже з більшим розміром молекул, що, закономірно, зменшує селективну здатність мембран для високомолекулярних сполук, а також погіршує їх фізико-механічні властивості. Тобто може настати момент, коли мембрана перетвориться у звичайний фільтр.

Дослідженнями, виконаними на кафедрі хімічної технології і переробки пластмас “Львівської політехніки” у напрямку створення гідрогелів з регульованою структурою та проникністю, встановлено, що полімеризація гідроксіалкіл-(мет)акрилатів у присутності ПВП відбувається через комплексоутворення між ними, яке активно впливає на її швидкість (табл. 1).

Якісним підтвердженням утворення комплексу з перенесенням заряду може бути зміна забарвлення розчинів [5]. Після змішування реагентів у системі ГЕМА–ПВП з'являється стабільне жовте забарвлення.

Щоб підтвердити утворення в досліджуваних системах комплексу з перенесенням заряду, виконали інфрачервоні спектроскопічні дослідження композицій, які виявили розщеплення та зміщення смуг поглинання, характерних для подвійного зв'язку мономера (з 1620 до 1630 cm^{-1}) та третинного нітрогену ПВП (з 1275 до 1290 cm^{-1}), що свідчить про участь цих груп у комплексоутворенні.

Для кількісного визначення констант комплексоутворення досліджували залежність оптичної густини від співвідношення компонентів, що дало змогу розрахувати константи стійкості комплексів та коефіцієнти екстинкції (табл. 1). Отримані числові значення констант комплексоутворення $K < 5$ вказують на

можливість ініціювання полімеризації за участі комплексотвірних складників композиції [5].

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

№ з/п	Розчинник	K , dm^3/mol	Коефіцієнт екстинкції, $\text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$	В'язкість*, $\eta \cdot 10^3$, $\text{Pa}\cdot\text{s}$	$V^* \cdot 10^4$, $\text{mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$ (при 60°C)
1	Диметилсульфоксид	0	–	2,4	0
2	Циклогексанол	0,06	20,8	17,6	0,6
3	Бутанол	0,12	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	5,3	3,8

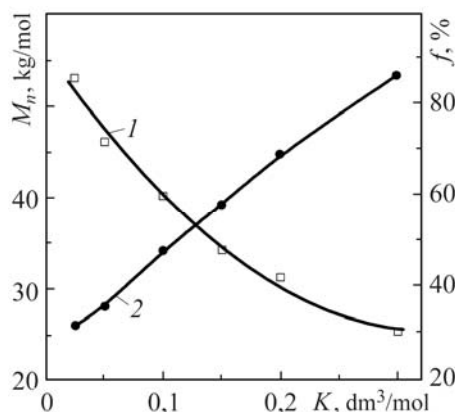
* ГЕМА:ПВП:розчинник = 9:1:10 mass. р. (без ініціатора).

Утворений комплекс ГЕМА–ПВП відіграє роль ініціувальної 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). Тут полімеризація відбувається за комплексно-радикальним матричним механізмом з утворенням рідкозшитих кополімерів [5].

Комплексоутворення активно впливає не лише на кінетику полімеризації, але, що особливо важливо, на склад синтезованих кополімерів (через ефективність прищеплення) та структурні параметри їхньої сітки (рис. 3).

Рис. 3. Залежність міжвузлової молекулярної маси M_n (1) та ефективності прищеплення f (2) від константи комплексоутворення K між ГЕМА та ПВП.

Fig. 3. Dependence of molecular internodular mass M_n (1) and graft efficiency f (2) on the constant K of complexation between hydroxyethylmethacrylate and polyvinylpyrrolidone.



Виконані дослідження дали змогу запропонувати спосіб направленої формування структурної сітки полімеру з прогнозованими структурними параметрами і регулювання властивостей полімеру за допомогою попередньої підготовки вихідної композиції одного складу [8]. Згідно з цим способом, синтезують у такій кількості розчинника, яка відповідає його вмісту в полімері у рівноважно набряклому стані. Тоді внаслідок підбору природи розчинника можна регулювати густоту сітки зміною константи комплексоутворення між ГАМА і ПВП. У цьому випадку на пористість мембрани направлено впливають густотою сітки полімерної матриці, в результаті чого контролювано змінюється проникність (табл. 2, 3).

Зміна густоти сітки в досліджуваному інтервалі впливає, насамперед, на проникність мембрани для низькомолекулярних речовин і незначно – на затри-

мувальну здатність для високомолекулярних сполук. Світлопропускання і міцність під час розтягування отриманих мембран на основі кополімерів ГЕМА і ПВП при цьому практично не змінюються. Крім того, зі збільшенням загальної пористості з розведенням реакційного середовища густина сітки кополімеру, синтезованого в одному розчиннику, також практично незмінна.

Таблиця 2. Вплив кількості та природи розчинника на властивості гідрогелів

№ з/п	Склад композиції, mass. p.				M_n , kg/mol	K_{lt} , %	$\sigma \cdot 10^2$, МПа	ε , %	$k \cdot 10^4$, m ³ /(m ² ·h)
	ГЕМА*	ПВП	H ₂ O	ДМСО					
1	80	20	100	0	24	95	40	235	52
2	80	20	99	1	25	95	40	235	53
3	80	20	90	10	31	95	41	240	57
4	80	20	80	20	41	95	41	245	63
5	80	20	70	30	52	95	42	250	70
6	80	20	60	40	65	95	42	255	76
7	80	20	40	60	67	–	–	–	77
8	80	20	80	20	38	96	43	230	57
9	80	20	80	20	44	94	40	240	70

* – у прикладах 1–7 як ГЕМА використаний 2-гідроксietилметакрилат, 8 – 2-гідроксипропілметакрилат, 9 – 2-гідроксипропілакрилат; ДМСО – диметилсульфоксид; K_{lt} – коефіцієнт світлопропускання, k – коефіцієнт водопроникності.

У дослідженнях найбільший вплив природи розчинника на структурні параметри сітки і проникність спостерігали за додавання до води невеликої кількості диметилсульфоксиду, у якому не відбувається комплексоутворення між мономером і ПВП (див. табл. 1). Ці параметри в подальшому практично не змінювалися за вмісту диметилсульфоксиду більшому за 40 mass.% від усієї кількості розчинника (табл. 2, п. 5, 6), разом з тим спостерігали зміну міцності і відносного видовження. Заміна ГЕМА на 2-гідроксипропілметакрилат сприяє формуванню густішої сітки полімерної мембрани з меншою проникністю (табл. 2, п. 8).

Таблиця 3. Сорбційно-дифузійні властивості гідрогелевих мембран ($\delta = 0,2$ mm)

№ з/п	Склад композиції для одержання мембран, mass. p.				Водовміст, %	$k \cdot 10^4$, m ³ /(m ² ·h)	Коефіцієнт проникності, mol/(m ² ·h)		
	ГЕМА	ПВП	H ₂ O	ДМСО			Натрію хлорид	Карбамід	Сахароза
1	100	–	100	–	40	5	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

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

Разом з тим гідрогелеві мембрани на основі кополімерів ГЕМА і ПВП відзначаються не тільки підвищеними порівняно з гомополімерами ГЕМА сорбцій-

ними властивостями, з огляду на водопоглинання, але і в декілька разів більшою проникністю для води та розчинених у ній низькомолекулярних речовин різної природи (табл. 3).

Привертає увагу і те, що міжвузлова молекулярна маса фрагмента ланцюга не має прямої залежності від полярності розчинника (табл. 3), що можна було б очікувати, прийнявши до уваги можливий вплив розпушувального ефекту від випрямлення макромолекул ПВП. Проте, коли вміст розчинника перевищує його максимальне поглинання полімерною матрицею під час набрякання, то внаслідок фазового розділення мембрани стають мутними (табл. 3, п. 6, 7).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що направлена зміна складу вихідної композиції через вплив на комплексоутворення є ефективним способом регулювання структурних параметрів сітки кополімерів гідроксіалкілметакрилатів з полівінілпіролідом, фізико-механічних і транспортно-дифузійних властивостей гідрогелевих мембран на їхній основі. Такі мембрани можуть бути рекомендовані для капсулювання і створення мембранних форм пролонгованого і контрольованого вивільнення ліків, (гемо)діалізу, а також для фракціонування і концентрування розчинів високомолекулярних сполук, у тому числі біологічних середовищ.

РЕЗЮМЕ. Исследованы закономерности получения высокогидрофильных мембран на основе композиций гидроксикал(мет)акрилатов с поливинилпирролидоном. Выявлена взаимосвязь параметров комплексообразования между мономером и поливинилпирролидоном в исходной композиции с составом и структурными параметрами полимерной сетки. Обнаружены эффективные способы направленного формирования структуры и регулирования свойств исследуемых мембран.

SUMMARY. The regularities of obtaining high hydrophilic membranes, based on compositions of hydroxyalkyl(meth)acrylates with polyvinylpyrrolidone, are investigated. The interrelation of complexation parameters between monomers and polyvinylpyrrolidone in the initial composition with the composition and structural parameters of the polymeric grid is identified. The effective ways of directed structure formation and regulation of properties of the membranes are defined.

1. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. Композиционные полимерные гидрогели // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – **51**, № 7. – С. 1075–1095.
2. Suberlyak O. V., Skorokhoda V. J., and Melnyk J. J. Formation and properties of hydrogel membranes based cross-linked copolymers of methacrylates and water-soluble polymers // Engng of Biomaterials. – 2009. – **86**, Vol. XII. – P. 5–8.
3. Гідрофільні матриці, що містять полівінілпіролідон, для систем контрольованого та пролонгованого вивільнення ліків / В. Й. Скорохода, Н. Б. Семенюк, Г. Д. Лукань, О. В. Суберляк // Полімерний журн. – 2006. – **28**, № 2. – С. 155–159.
4. Шварц А. Г., Григоровская В. А. К вопросу об оценке концентрации поперечных связей вулканизатов // Коллоидный журн. – 1965. – **27**, № 1. – С. 30–34.
5. Суберляк О. В., Скорохода В. И., Тхир И. Г. Влияние комплексообразования на полимеризацию 2-оксипропанметакрилата в присутствии поливинилпирролидона // Высокомолекулярные соединения. – 1989. – **31**, № 5Б. – С. 336–340.
6. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Катаевский Е. Е. Полимерные мембраны. – М.: Химия, 1981. – С. 60–61.
7. 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 // Наук. записки НаУКМА: Хімічні науки і технології. – 2007. – Т. 66. – С. 33–38.
8. Мельник Ю. Я. Гідрогелеві мембрани на основі кополімерів полівінілпіролідону. Особливості технології формування / Ю. Я. Мельник, О. З. Галишин, В. Й. Скорохода, О. В. Суберляк // Хімічна промисловість України. – 2009. – **93**, № 4. – С. 26–31.

Одержано 18.03.2014