

УДК: 66.095.2

РОЛЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В. А. Тихомирова, студент гр. ХТ-18.04.01, 1 курс, Николаева О.И., к.х.н., доцент, доцент

Научный руководитель: Николаева О.И., к.х.н., доцент, доцент
Ивановский государственный химико-технологический университет
г. Иваново

Полиметилметакрилат (ПММА) по праву считается одним из наиболее востребованных материалов, как в строительстве, автомобилестроение, рекламе, приборостроение так и в современной медицинской практике. На протяжении более полувека он занимает ключевое место в травматологии и ортопедии, выступая в качестве основы для костных цементов, используемых при эндопротезировании крупных суставов.

Костный цемент представляет собой двухкомпонентную систему «порошок–жидкость», где полимерная основа после смешивания с жидким мономером полимеризуется непосредственно в операционной, формируя прочное соединение между имплантатом и костной тканью. От качества полимерной основы, а именно от ее молекулярно-массовых характеристик и гранулометрического состава, напрямую зависят конечные свойства цемента: его прочность на сжатие, модуль упругости, вязкость и, как следствие, долговечность функционирования системы «кость–цемент–имплантат».

В связи с этим к полимерной основе костного цемента предъявляются исключительно высокие требования. Она должна обладать строго контролируемой молекулярной массой и механической прочностью. Кроме того, полимер должен быть получен в виде сферических гранул определенного размера, что обеспечивает равномерное смешивание с мономером и стабильность технических характеристик готового изделия. Наиболее подходящим методом получения такой основы является суспензионная полимеризация метилметакрилата (ММА), позволяющая эффективно отводить тепло экзотермической реакции и получать продукт в виде гранул с регулируемым размером.

Известно, что суспензионная полимеризация представляет собой сложный гетерофазный процесс, стабильность которого обеспечивается введением в систему стабилизаторов. Выбор стабилизатора и управление его характеристиками являются важными факторами, определяющими не только устойчивость суспензии, но и конечные свойства полимера. Устойчивость суспензии ММА в водной среде определяется балансом сил, действующих на границе раздела фаз. При диспергировании мономера в воде под действием механического перемешивания образуются капли, которые стремятся к коалесценции

для минимизации свободной поверхностной энергии. Задача стабилизатора заключается в том, чтобы создать кинетический барьер, препятствующий этому процессу [1].

В технологии суспензионной полимеризации ММА находят применение разные классы стабилизаторов, каждый из которых имеет свои особенности: полимеры на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АМПСК), сополимер винилпирролидона с винилацетатом (VP-VA), неорганические диспергаторы ($Mg(OH)_2$) и поливиниловый спирт (ПВС).

Полимеры АМПСК и их сополимеры, особенно модифицированные звеньями ММА, обладают высокой поверхностной активностью. Формируемые ими межфазные слои характеризуются повышенной упругостью и толщиной, что позволяет получать ПММА с более узким молекулярно-массовым распределением. Это делает их перспективными для задач, требующих высокой степени чистоты и однородности продукта.

Сополимер VP-VA, благодаря своей нетоксичности и способности создавать стерический барьер, представляет интерес для получения ПММА с контролируемыми характеристиками. Установлено, что при использовании 0,75% VP-VA удастся добиться того, что 80% частиц полимера имеют диаметр более 100 мкм, а средняя молекулярная масса составляет 40 000 г/моль. Это косвенно свидетельствует об отсутствии высокодисперсной фракции, образующейся при побочной эмульсионной полимеризации [2].

Принцип действия неорганического диспергатора основан на адсорбции твердых частиц на поверхности капель мономера, что создает физический барьер. Как показано в работе [1], модификация $Mg(OH)_2$ поверхностно-активными веществами позволяет значительно снизить межфазное натяжение, что приводит к самоэмульгированию и образованию высокодисперсного полимера (10–30 мкм) без применения высокоскоростных мешалок.

Особое место среди стабилизаторов занимает ПВС, который благодаря своей биосовместимости и способности формировать на границе раздела фаз мономер-вода прочный структурно-механический барьер нашел широкое применение в синтезе медицинских полимеров.

Целью работы являлось изучение влияния физико-химических характеристик ПВС разной структуры на свойства синтезируемого ПММА.

ПВС, будучи амфифильным соединением, адсорбируется на поверхности капель мономера. Его молекулы ориентируются таким образом, что гидрофильные участки взаимодействуют с водной средой, а гидрофобные фрагменты — с органической фазой. В результате формируется адсорбционный слой, обладающий определенными реологическими характеристиками, которые определяют его защитные свойства [2, 3]. Такой слой действует как структурно-механический барьер, эффективность которого оценивается по его вязкости и упругости. Чем выше эти параметры, тем сложнее разрушить защитную оболочку при столкновении частиц.

Вместе с тем, чрезмерное снижение межфазного натяжения, вызываемое высокоактивными стабилизаторами, может иметь негативные последствия. При определенных условиях это приводит к образованию высокодисперсной

фракции капель (размером 0,5–2 мкм), которые полимеризуются по эмульсионному механизму. В таких микрообъемах замедляется обрыв цепи, что ведет к накоплению полимера с аномально высокой молекулярной массой. Даже незначительное количество такой фракции (менее 1% от общей массы) способно существенно исказить средние показатели молекулярной массы всей партии ПММА, что делает свойства материала трудно предсказуемыми [4].

Одним из важнейших параметров, определяющих поведение ПВС на межфазной границе, является степень его гидролиза, то есть содержание остаточных ацетатных групп. В промышленности выпускаются полностью гидролизированные образцы (содержание ацетатных групп менее 3%) и частично гидролизированные (содержание ацетатных групп до 27%) [5]. Наличие этих гидрофобных групп придает макромолекуле ПВС необходимую амфифильность.

Частично гидролизированный ПВС, обладая более выраженными амфифильными свойствами, является более эффективным стабилизатором по сравнению со своим полностью гидролизированным аналогом. Он обеспечивает лучшее смачивание поверхности капель и формирует более прочный барьер, что позволяет вести процесс с меньшими затратами стабилизатора или в более жестких гидродинамических условиях.

Молекулярная масса полимерного стабилизатора — еще один критический фактор, влияющий на устойчивость суспензии. В рамках теории стерической стабилизации, отталкивание между частицами возникает при перекрывании их адсорбционных оболочек. Это отталкивание тем сильнее, чем больше толщина этих оболочек [6].

Контроль гранулометрического состава, то есть размера образующихся частиц, определяется двумя конкурирующими факторами - энергией, вносимой в систему перемешиванием, и эффективностью снижения межфазного натяжения стабилизатором. Применение высокоэффективных стабилизаторов (например, частично гидролизованного ПВС или модифицированного $Mg(OH)_2$) позволяет получать более мелкие и однородные гранулы без существенного увеличения затрат энергии на диспергирование [1, 3].

Главной угрозой для получения ПММА с заданной молекулярной массой является образование микрокапель мономера, которые полимеризуются по механизму, отличному от основного процесса. Оптимальный стабилизатор должен не только предотвращать коалесценцию, но и не допускать чрезмерного эмульгирования, которое ведет к появлению высокодисперсной фракции. Формирование прочного структурно-механического барьера, препятствующего образованию таких микрокапель, является залогом получения продукта с предсказуемыми и стабильными молекулярно-массовыми характеристиками.

В данной работе был выбран ПВС с разной степенью гидролиза (от 86 до 99,2%) для того, чтобы определить зависимость поверхностной энергии от этого параметра, с целью подтверждения их эффективности в качестве стабилизатора. Величина поверхностной энергии образцов определялась тензиометрическим методом, основанным на измерении краевого угла смачивания (метод Vu / Wu) тестовыми жидкостями (вода и глицерин), который используется

для расчёта свободной поверхностной энергии твердых тел. Измерения проводились с использованием прибора компании Biolin Scientific (таблица 1).

Таблица 1

№ ПВС	Степень гидролиза, %	ММ	Поверхностная энергия, мДж/м ²
1	98,5-99,2	2400	46,41
2	98,5-99,2	1400	48,83
3	86-89	3500	57,33
4	86-89	2400	58,19
5	86-89	1400	59,62
6	86-89	500	82,63

Анализ результатов позволил выявить четкие закономерности, согласующиеся с теоретическими представлениями о роли химической структуры ПВС в формировании его поверхностно-активных свойств.

Сравнение образцов с различной степенью гидролиза показало, что частично гидролизированный ПВС (86–89%) обладает значительно более высокой поверхностной энергией по сравнению с полностью гидролизированными аналогами (98,5–99,2%). Так, например, образец № 5 (ММ 1400, степень гидролиза 86–89%) демонстрирует поверхностную энергию 59,62 мДж/м², что выше, чем у образца № 2 с той же молекулярной массой, но более высокой степенью гидролиза (48,83 мДж/м²). Данный факт объясняется присутствием в структуре частично гидролизованного ПВС гидрофобных ацетатных групп, которые придают макромолекуле амфифильные свойства, усиливая ее адсорбцию на границе раздела фаз и, следовательно, повышая способность снижать межфазное натяжение.

Внутри каждой группы образцов с одинаковой степенью гидролиза прослеживается обратная зависимость между молекулярной массой и поверхностной энергией. Для полностью гидролизированных образцов снижение ММ с 2400 до 1400 приводит к росту поверхностной энергии с 46,41 до 48,83 мДж/м². Наиболее ярко эта тенденция проявляется для частично гидролизированных образцов: при уменьшении ММ с 3500 до 500 поверхностная энергия возрастает с 57,33 до 82,63 мДж/м². Данное явление может быть объяснено тем, что низкомолекулярные фракции ПВС обладают большей подвижностью и диффузионной способностью, что облегчает их адсорбцию на межфазной границе. Однако, как отмечалось ранее, такая высокая поверхностная активность может способствовать нежелательному эмульгированию мономера.

Таким образом, степень гидролиза и молекулярная масса поливинилового спирта являются ключевыми факторами, определяющими его поверхностную активность и, следовательно, его эффективность как стабилизатора суспензионной полимеризации метилметакрилата. Частично гидролизированный ПВС с умеренной молекулярной массой (1400–3500) представляет собой оптимальный вариант для получения стабильных суспензий, что имеет реша-

ющее значение для синтеза полимерной основы костного цемента с контролируемыми свойствами.

Список литературы:

1. Ладилова Н.Ю., Куликова Г.Л., Корниенко П.В., и др. Влияние условий суспензионной полимеризации метилметакрилата на гранулометрический состав полимера // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, Вып. 4. – С. 358–363.
2. Лоскутов О.А., Васильченко Е.В., Амбражей М.Ю. Жесткостные и прочностные характеристики различных марок костного цемента на основе полиметилметакрилата и их изменение со временем // Травма. – 2014. – Т. 15, № 1. – С. 114–117.
3. Осовская И.И., Новикова А.А. Термопласты. Новейшие достижения в технологии и переработке полимеров. Кейсы и тесты. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2019. – 134 с.
4. Ключин Е.С., Холодова А.А., Сацкевич О.А., Грицкова И.А. Изучение особенностей суспензионной полимеризации метилметакрилата в присутствии полимерных ПАВ // Пластические массы. – 2019. – № 7-8. – С. 23-25.
5. Грицкова И.А., Гнездилова Н.С., Пилюкова Ю.А., Зезюлина О.А. Синтез суспензионного полиметилметакрилата в присутствии полимерных поверхностно-активных веществ // Проблемы теоретической и экспериментальной химии – XXXI. – Москва, 2021. – С. 20.
6. Баран А.А. Закономерности стабилизации дисперсных систем водорастворимыми полимерами // Успехи химии. – 1984. – Т. 53, № 7. – С. 1100–1127.
7. Лопатин К.Г. Разработка и исследование системы автоматического управления периодическим реактором радикальной полимеризации метилметакрилата с нечеткими регуляторами: дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2016. – 173 с.
8. Грицкова И.А., Андреева А.В., Ключин Е.С., и др. Влияние природы полимерного стабилизатора на реологические свойства межфазных адсорбционных слоев // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 9. – С. 1391–1397.