

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ВЯЗКОСТЬ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

**Л.Ф. Перистая,
В.А. Перистый,
Н.А. Павлов,
И.В. Индина,
М.Н. Япрынцеv**

*Белгородский
государственный
университет
Россия, 308015, г. Белгород,
ул. Победы, 85*

E-mail: peristaya@bsu.edu.ru

Исследовано влияние параметров свободнорадикального процесса полимеризации акриловой кислоты на вязкость полимера – полиакриловой кислоты. Это позволило создать основы процесса получения высококачественного полимера, на основе которого были получены образцы пломбировочных стоматологических материалов, удовлетворяющих требованиям мировых стандартов.

Ключевые слова: акриловая кислота, полимеризация, полиакриловая кислота, вязкость, стоматология.

Введение

В настоящее время возросла роль композитных материалов в урологии, физиотерапии и особенно стоматологии. В наибольшей степени это касается пломбировочных композитов [1-4]. Внедрение химической технологии и нанотехнологии в медицинскую технику позволяет успешно решать задачи медицинского материаловедения [5-10].

Особенно широкое применение находят пломбировочные материалы на основе полиакриловой кислоты [11]. Такие материалы получают при смешении раствора полиакриловой кислоты с мелкодисперсным стеклом, содержащим оксиды с модифицирующими добавками [12].

Стоматологическая полиакриловая кислота выпускается за рубежом в виде водного раствора, который при применении имеет ряд недостатков: не стабилен при хранении, нельзя приготовить растворы любой другой концентрации [13]. Поэтому целью данной работы является исследование и разработка способа полимеризации акриловой кислоты с целью получения высококачественной, порошкообразной, мелкодисперсной, безводной, стабильной при длительном хранении полиакриловой кислоты, на основе которой можно было бы получать биосовместимые пломбировочные композиты. Кроме того, широкому применению полиакриловой кислоты и композитов на её основе препятствует их высокая стоимость на мировом рынке. Поэтому разработка отечественного процесса получения полиакриловой кислоты является весьма актуальной проблемой.

Объекты и методы исследования

Полимеризация акриловой кислоты протекает за счёт двойной связи по цепному, радикальному механизму. Инициирование реакции производится свободными радикалами, которые образуются при термической распаде инициаторов типа пероксида бензоила (дибензоилпероксида), α, α' -азобис(изобутиронитрила), персульфата калия, гидроперекиси изопропилбензола, пероксида водорода [14].

Выбор исходных материалов (реагентов) и метода проведения процесса полимеризации диктуется с одной стороны клиническими требованиями, а с другой – осо-



бенностями процесса полимеризации и свойствами полиакриловой кислоты. Наиболее приемлемым оказался метод полимеризации в растворителе – толуоле, так как с точки зрения клинических требований применение весьма распространённого растворителя – бензола весьма проблематично, так как бензол – токсичное, канцерогенное вещество, и даже следы такого вещества в конечном продукте – полиакриловой кислоте являются недопустимыми. Применение тетрагидрофурана сопряжено с технологическими трудностями ввиду его очень высокой пожароопасности. Галогенорганические продукты (дихлорэтан, четырёххлористый углерод и др.) также не могут быть приемлемыми, прежде всего, ввиду токсичности. Кроме того, данные растворители способны выступать в качестве акцепторов в передаче цепи, то есть приводить к обрыву цепного процесса радикальной полимеризации. Учитывая все эти факторы, в качестве растворителя был выбран толуол, который в определённой степени лишён недостатков других растворителей. Таким образом, технологически процесс протекал в растворителе. Осуществление процесса при других способах технологического оформления не имеет никакого смысла, потому что если проводить блочную полимеризацию, то возникает неразрешимая проблема с отводом теплоты процесса, так как конечный продукт полимеризации – полиакриловая кислота является твёрдым веществом. Полимеризация в эмульсии также невозможна ввиду растворимости полиакриловой кислоты в воде, а по требованиям клиницистов полиакриловая кислота должна быть абсолютно сухой и не содержать посторонних веществ – эмульгаторов, растворителей и т.д.

В качестве реагента (материала) инициирования был выбран α, α' -азобис(изобутиронитрил) как вещество, не содержащее бензольных колец. Известно, что в процессе радикальной полимеризации осколки инициатора входят в состав полимера, а бензольных ядер в полимере не должно быть (по требованию стоматологов).

Методика эксперимента заключалась в проведении полимеризации в трёхгорлой колбе, снабжённой мешалкой, термометром и капельницей. Теплота реакции полимеризации отводилась при помощи водяной бани. После окончания процесса полимеризации растворитель – толуол отгонялся на ротационном испарителе ИР-10. Вначале процесс отгонки протекал при атмосферном давлении, затем остаточный толуол отгонялся под вакуумом (остаточное давление 25 мм рт. ст.) до полного прекращения отгонки. Полученный порошкообразный продукт дополнительно (для гарантии полного отсутствия толуола) высушивался в вакуум-сушильном шкафу при температуре 90–100°C и остаточном давлении 5–8 мм рт. ст. В процессе практической работы клиницистов-стоматологов было установлено, что от вязкости полимера зависят такие важные показатели как предел прочности на сжатие, растяжение, сдвиг, время затвердевания, то есть вязкость определяет не только среднюю молекулярную массу полимера, но, по-видимому, и его структуру. Поэтому лабораторные образцы испытывались на показатель вязкости. Для этого образцы полиакриловой кислоты растворялись в дистиллированной воде и полученные 20%-ные растворы применялись при определении вязкости на вискозиметре ВПЖ-1.

Результаты и их обсуждение

Основными факторами, определяющими молекулярную массу полимера, его структуру и качество являются температура, природа и концентрация инициатора, концентрация мономера [15]. Поэтому необходимо было экспериментально изучить влияние количества растворителя-толуола, количества инициатора – α, α' -азобис(изобутиронитрила), а также температуры процесса на вязкость продукта полимеризации – полиакриловой кислоты. Это позволило бы в дальнейшем перейти от лабораторных исследований к заключительной стадии – разработке промышленной технологии в металлическом аппаратном оформлении. Также были выполнены эксперименты по изучению влияния вязкости полимера на основные стоматологические показатели. Все экспериментальные результаты приведены в таблицах 1, 2, 3, 4.

Таблица 1

Свойства полиакриловой кислоты при её применении в стоматологии

№ п/п	Вязкость 20%-ного р- ра ПАК, ССТ	Механическая проч- ность, мН/м ²		Продолжитель- ность затверде- вания, мин	Раство- римость, %	Адгезия к эмали, мН/м ²	Водопо- глоще- ние, %
		растяжение	сжатие				
1	26.1	43	40	12	0.14	6.1	0.18
2	30.7	48	45	10	0.10	6.5	0.11
3	38.2	50	54	8	0.06	6.9	0.06
4	41.7	57	57	8	0.04	7.3	0.05
5	45.7	59	56	8	0.04	7.2	0.04
6	48.1	60	58	7	0.05	7.3	0.04
7	54.7	58	58	5	0.04	7.4	0.04
8	57.3	61	57	4	0.04	7.2	0.04
9	–	54	55	8–10	0.08	7.0	0.10
10	–	51	49	8	0.01	6.5	0.11
11	–	56	51–55	8–12	0.05	6.0	0.12
12	–	48	50	7	0.06	8.0	0.01

Примечание. Данные № 9–12 взяты из литературы для поликарбоксилатных цементов: № 9 Poly C (Англия); № 10 – Durelon (ФРГ); № 11 – Karboxy Adhesor; № 12 – Carbo-cement (Япония) [12].

Таблица 2

Влияние объёма растворителя-толуола на вязкость полиакриловой кислоты (ПАК)

(Акриловая кислота – 100 мл, α, α' -азобис(изобутиронитрил) – 1,2 г, температура полимеризации 98 – 102 °С, продолжительность процесса ~ 30 минут)

№ п/п	Объёмное соотношение толуол – акриловая кислота	Вязкость 20%-ного р-ра ПАК, сантистокс (ССТ)	Примечания
1	20:1	27.2	
2	15:1	31.7	
3	12:1	37.7	
4	10:1	39.2	
5	8:1	42.0	
6	6:1	46.1	Реакционная масса вязкая
7	4:1	51.2	Реакционная масса вязкая
8	3:1	52.3	Реакционная масса вязкая

Таблица 3

Влияние количества инициатора – α, α' -азобис(изобутиронитрила) на вязкость полиакриловой кислоты

(Акриловая кислота – 100 мл, толуол – 800 мл, температура полимеризации 98-102°С, продолжительность процесса ~ 30 минут)

№ п/п	Количество α, α' - азобис- (изобутиронитрила), г	Вязкость 20%-ного р-ра ПАК, ССТ	Примечания
1	0.4	51.7	Индукционный период ~10 минут
2	0.6	47.3	Индукционный период ~10 минут
3	0.8	45.1	Индукционный период ~ 4-6 минут
4	1.0	44.6	Индукционный период ~ 4-6 минут
5	1.2	43.5	Индукционный период ~ 4-6 минут
6	1.4	42.2	Индукционный период ~ 4-6 минут
7	1.6	34.2	Полимеризация протекает быстро
8	1.8	30.7	Полимеризация протекает быстро



Таблица 4

Влияние температуры полимеризации на вязкость полиакриловой кислоты
(Акриловая кислота – 100 мл, толуол – 800 мл, количество α, α' -азобис(изобутиронитрила) – 1.2 г, продолжительность процесса ~ 30 минут)

№ п/п	Температура, °С	Вязкость 20%-ного р-ра ПАК, ССТ	Примечания
1	60.0 – 61.1	–	Полимеризация практически не протекала
2	80.0 – 81.0	–	Полимеризация практически не протекала
3	85.2 – 86.5	57.3	
4	90.2 – 92.0	54.7	
5	95.0 – 96.0	52.1	
6	98.0 – 99.3	48.1	
7	100.0 – 101.5	46.1	
8	103.0 – 104.0	45.7	
9	106.0 – 107.5	42.3	
10	108.0 – 109.1	41.7	
11	110.0 – 110.8	40.1	Кипение толуола
12	110.5 – 111.1	38.2	Кипение толуола

Согласно экспериментальным данным таблицы 1 было установлено, что полиакриловая кислота, обладающая вязкостью в диапазоне от 38.2 до 45.7 сантистокс (для 20%-ных растворов), удовлетворяет требованиям на механическую прочность, продолжительность затвердевания, растворимость, а также на показатели адгезии к эмали и дентину и на водопоглощение (оп. 3, 4, 5). При этом данные образцы не уступали импортным аналогам (оп. 9, 10, 11, 12).

Приемлемое объёмное соотношение толуол – акриловая кислота лежит в пределах от 12:1 до 6:1 (табл. 2), но с точки зрения упрощения технологии более предпочтительным является уменьшение объёма толуола, что позволяет снизить не только потери толуола при его регенерации, но также уменьшить объёмы аппаратуры. Однако при соотношении 6:1 и ниже полимеризационная масса становится очень густой, что затрудняет перемешивание, а, следовательно, теплообмен. Поэтому приемлемое объёмное соотношение лежит в пределах от 10:1 до 7:1.

Согласно данным табл. 3 количество инициатора – α, α' -азобис(изобутиронитрила) может составлять от 0.8 до 1.6 г на 100 мл исходной акриловой кислоты. С одной стороны, малые количества инициатора (0,8 г и меньше) чрезмерно удлиняют индукционный период, а с другой стороны при количестве инициатора более 1.6 г полимеризация протекает бурно, что затрудняет управление температурным режимом процесса. Поэтому, количество инициатора 1.2–1.4 г на 100 мл акриловой кислоты является, по-видимому, приемлемой величиной.

Низкие температуры (до 80°C) не позволяют осуществить полимеризацию акриловой кислоты, по-видимому, по причине неспособности инициатора активно распадаться при этих температурах на радикалы и инициировать цепной процесс полимеризации. С этой точки зрения температурный интервал от 100°C до температуры кипения толуола (~110°C) может быть приемлемым для осуществления процесса (табл. 4). Но вблизи температуры кипения толуола трудно осуществить регулирование температуры процесса и может произойти выброс реакционной массы. Учитывая эти факторы, температура процесса полимеризации должна быть несколько ниже температуры кипения толуола и составлять около 103–106°C.

Выводы

1. Исследовано влияние параметров свободнорадикального процесса полимеризации акриловой кислоты в растворителе – толуоле на вязкость получаемой полиакриловой кислоты.

2. С целью получения полиакриловой кислоты, удовлетворяющей требованиям стоматологии, полимеризацию исходного мономера – акриловой кислоты следует проводить при температуре 103-106°C в присутствии 1.3% масс. инициатора α, α' -азобис(изобутиронитрила). Количество растворителя – толуола должно быть в 7-10 раз больше (по объёму) чем исходного мономера.

3. На основе полученных экспериментальных данных был разработан [16] и запатентован БелГУ [17] способ производства полиакриловой кислоты, который в виде интеллектуальной собственности по лицензионному договору РФ 001.160.5 передан опытно-экспериментальному заводу «ВладМиВа».

4. Завод «ВладМиВа» освоил выпуск семи стоматологических препаратов на основе полиакриловой кислоты, производимой по технологии БелГУ.

Список литературы

1. Чуев В.П., Бузов А.А., Кузьмина Е.А. Стоматологическая программа // Сборник стоматологических материалов, выпускаемых фирмой «ВладМиВа». – Белгород, 2005. – 216 с.
2. Курякина Н.В. Терапевтическая стоматология детского возраста. – М.: Медицинская книга; Н.Новгород: Изд-во НГМА, 2004. – 744 с.
3. Вязьмитина А.В., Усевич Т.Л. Материаловедение в стоматологии. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2002. – 352 с.
4. Николишин А.К. Восстановление (реставрация) и пломбирование зубов современными материалами и технологиями. – Полтава: Изд-во «Полтава», 2001. – 176 с.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 461 с.
6. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Пер. с японск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 134 с.
7. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.:Химия, 2000. – 672 с.
8. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. – М.: НКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
9. Штирман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. – М.: НКЦ «Академкнига», 2006. – 400 с.
10. Пул У., Оуэн Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
11. Гернер М.М., Аронов Е.А., Рофе А.Э. Материаловедение по стоматологии. – М.: Медгиз, 1982. – 321 с.
12. Лукьяненко В.И., Макаров К.А., Штейнгард М.З., Алексеева А.С. Композиционные пломбировочные материалы. – Л.: Медицина, 1988. – 211 с.
13. Томашкевич М. Современные композитные материалы в стоматологической практике / Пер. с польского. – Львов: ГалДент, 2001. – 132 с.
14. Гаупман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия / Пер. с нем. Под ред. проф. В.М. Потапова. – М.: Химия, 1979. – 831 с.
15. Брацихин Е.А. Технология пластических масс. – Л.: Госхимиздат, 1963. – 600 с.
16. Перистый В.А., Перистая Л.Ф., Чуев В.П. Разработка технологии производства полиакриловой кислоты для стоматологических целей // Научные ведомости Белгородского государственного университета. – 2009. – № 11 (66), Вып. 9/2. – С. 95-100.
17. Патент РФ № 2.266.918, МПК C08F 120/06. Способ получения полиакриловой кислоты / Перистый В.А., Чуев В.П., Никитченко В.М. Заявлен 30.06.2004; опубликован 27.12.2005. Бюл. № 36.

THE STUDY OF THE ACRYLIC ACID POLYMERIZATION PARAMETERS EFFECT ON VISCOSITY OF POLYACRYLIC ACID

**L.F. Peristaya,
V.A. Peristy,
N.A. Pavlov,
I.V. Indina,
M.N. Yapryntsev**

*Belgorod State University
Pobedy Str., 85, Belgorod, 308015,
Russia*

E-mail: peristaya@bsu.edu.ru

The effect of free radical polymerization parameters of acrylic acid on viscosity of the polymer (polyacrylic acid) has been studied. The results enable to develop the principles of the process of high quality polymer production. On the base of the polymer the dental products that satisfy the requirements of worldwide standards have been produced.

Key words: acrylic acid, polymerization, polyacrylic acid, viscosity, dentistry.