



УДК: 541.127.2

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ИСХОДНОГО МОНОМЕРА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА – ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

**В.А. Перистый¹,
Л.Ф. Перистая¹,
И.Г. Рыльцова¹, В.П. Чувев²,
А.А. Бузов²,
Л.В. Половнева²**

¹ Белгородский государственный
национальный
исследовательский
университет, Россия, 308015,
г. Белгород, ул. Победы, 85

² Опытнo-экспериментальный
завод «ВладМиВа», Россия,
308003, г. Белгород,
ул. Студенческая, 19

E-mail: peristaya@bsu.edu.ru;
ryltsova@bsu.edu.ru;
postmaster@«Vladmiva».ru

Исследовано влияние степени влажности исходного мономера акриловой кислоты на сыпучесть, насыпную массу и дисперсность биосовместимого стоматологического материала – полиакриловой кислоты. Допустимое содержание влаги в исходной полиакриловой кислоте не должно превышать 0.075 масс.%.

Ключевые слова: полимеризация, акриловая кислота, полиакриловая кислота, дисперсность, насыпная масса.

Введение

Применение биосовместимых наноструктурированных композитов все шире внедряется в медицинскую технику. Особенно это касается пломбировочных стоматологических материалов с заранее заданными свойствами на полимерной основе [1–3]. Внедрение химической технологии и нанотехнологии в медицинскую технику позволяет успешно решать задачи медицинского материаловедения [4–6]. Особенно широкое применение находят материалы на основе полиакриловой кислоты (ПАК). Данные композиты получают при смещении раствора ПАК с мелкодисперсным стеклом, содержащим поливалентные оксиды металлов и модифицирующие добавки [7].

Стоматологическая полиакриловая кислота выпускается за рубежом в виде водного раствора, который при применении имеет ряд недостатков: не стабилен при хранении, нельзя приготовить растворы любой концентрации [5]. В лаборатории химической технологии Белгородского государственного университета в 2002–2005 гг. была разработана технология производства высокочистой, порошкообразной, легко дозируемой полиакриловой кислоты. Именно такой полимер стабилен при хранении и удобен для быстрого приготовления раствора любой концентрации с целью получения при смешении с порошкообразным стеклом-отвердителем пломбировочного стоматологического композита.

В 2005 году Белгородскому государственному университету был выдан патент «Способ получения полиакриловой кислоты» [8], который в виде интеллектуальной собственности был передан Белгородскому опытнo-экспериментальному заводу (ОЭЗ) «ВладМиВа» согласно лицензионному договору № РД 001.160.5 от 25.08.2006. Проведенные авторами данного изобретения дальнейшие исследования, опытнo-конструкторские и организационные работы [9–11] позволили ОЭЗ «ВладМиВа» освоить производство высококачественной порошкообразной ПАК и на ее основе организовать выпуск более 10-ти наименований биосовместимых композиционных материалов для терапевтической стоматологии [12].

Одним из основных требований, предъявляемых к качеству порошкообразной ПАК, является ее мелкодисперсность, отсутствие комкования и фрагментов стеклования полимера. В последнее время в процессе практической работы по получению ПАК стали проявляться эти нежелательные явления. По-видимому, это связано с ухудшением качества исходного сырья, применяемого в качестве мономера при производстве ПАК – акриловой кислоты.

Поэтому задачей данной работы является, с одной стороны, изучение влияния, в процессе полимеризации, влаги на сыпучесть и дисперсность полученного при этом полимера –



ПАК, а с другой стороны, предложить рекомендаций по предотвращению попадания влаги при проведении технологического процесса производства ПАК.

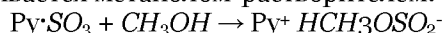
Объекты и методы исследования

Товарная акриловая кислота, торговой марки «АРКЕМА», предварительно анализировалась на ИК-спектрофотометре Yasco FT/IR-4100.

Известно, что разрешающая способность в отношении влаги не высокая: полоса поглощения связи *O–H* соответствует области 3700 см^{-1} (2.695 мкм), но интенсивность данной полосы поглощения слабая [13]. Поэтому более точное определение влаги в акриловой кислоте осуществляли методом Фишера, основанном на восстановлении иода диоксидом серы SO_2 до иодоводорода HI в присутствии влаги. Реактив Фишера представляет собой раствор йода и диоксида серы в смеси пиридин-метанол. В присутствии влаги фиолетовая окраска йода исчезает в эквивалентной точке титрования:



Комплекс $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ связывается метанолом-растворителем:



Метод Фишера – один из наиболее высокочувствительных методов определения малых количеств влаги в органических жидкостях [13], поэтому он использовался при определении влаги в предстоящих исследованиях. Определение влаги по Фишеру осуществлялось на титраторе Mettler Toledo V20/V30 при относительной погрешности $\pm 3\%$.

Для изучения влияния влажности исходной акриловой кислоты на сыпучесть и дисперсность ПАК проводились опыты по полимеризации акриловой кислоты, содержащей различное количество влаги. Методика эксперимента заключалась в проведении полимеризации в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельницей. Теплота реакции полимеризации отводилась при помощи водяной бани. Во всех опытах параметры процесса полимеризации были идентичны промышленному технологическому режиму, а именно: объемное соотношение мономер/растворитель толуол = $1/8$, температура $102\text{--}104^\circ\text{C}$, инициатор полимеризации – 2,2'-азоизобутиронитрил в количестве 1.25 масс. \% по отношению к исходной акриловой кислоте [8]. По окончании полимеризации полученная ПАК отфильтровывалась, промывалась пентаном, высушивалась в сушильном шкафу при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$ и исследовалась на сыпучесть, насыпную массу и дисперсность. Насыпная масса определялась весовым методом.

Известно, что основным показателем сыпучих материалов является угол естественного откоса, который колеблется от минимальных значений ($5\text{--}10^\circ$) для легкосыпучих материалов до $60\text{--}80^\circ$ для трудносыпучих [14]. Поэтому в данной работе сыпучесть ПАК оценивалась по величине угла естественного откоса. Дисперсный состав полимера определяли на основе микрофотографий, полученных на растровом электронном микроскопе Quanta-200-3D. Микрофотографии приведены на рисунке.

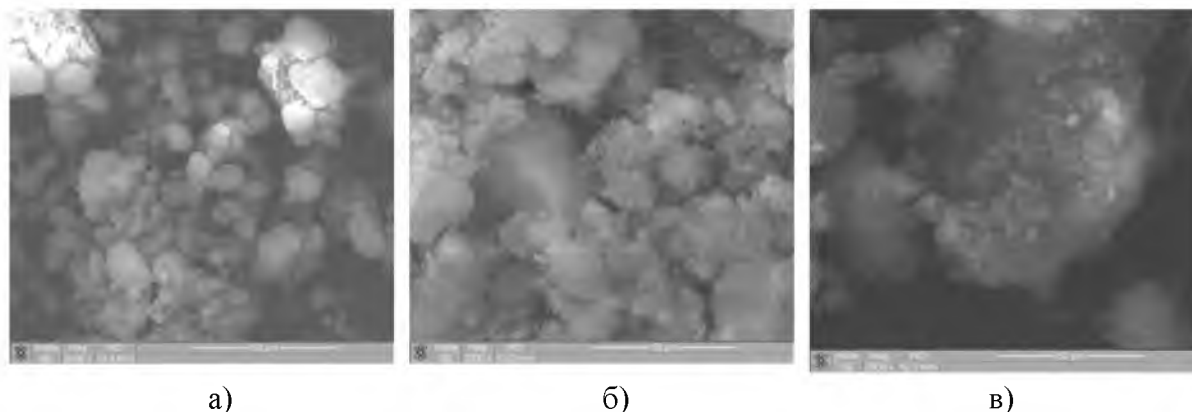


Рис. Микрофотографии полиакриловой кислоты с содержанием влаги в исходной акриловой кислоте: а) 0.01 масс. \% ; б) 0.125 масс. \% ; в) 0.600 масс. \%

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные приведены в таблице. Как и предполагалось, на основании теоретических представлений, наличие влаги в исходном мономере акриловой кислоты вызывает набухание образующегося в процессе полимеризации полимера, в результате чего происходит агломерация макромолекул ПАК. Вследствие этих явлений наблюдается снижение сы-



пучести (увеличение угла естественного откоса), увеличение насыпной массы и размера частиц. Эти нежелательные явления отрицательно сказываются на эксплуатационных характеристиках ПАК, а именно: при хранении происходит ее слеживаемость, снижение сыпучести вызывает затруднение при дозировке ПАК в процессе получения стоматологических полимерных композитов, увеличение степени дисперсности (размеров частиц) приводит к снижению растворимости таких крупных частиц при приготовлении концентрированных растворов ПАК.

Таблица

Влияние влажности акриловой кислоты на насыпную массу, угол естественного откоса и дисперсность полиакриловой кислоты (условия полимеризации см. раздел «Объекты и методы исследования»)

№ п/п	Содержание влаги в акриловой кислоте, масс.%	Свойства полиакриловой кислоты			Примечание
		Насыпная масса, г/см ³	Угол естественного откоса, °	Дисперсность: усредненный размер частиц, мкм	
1	0.01	0.28	45	18	Шелковистый, сыпучий порошок*
2	0.05	0.33	47	-	-
3	0.075	0.38	47	-	-
4	0.100	0.42	50	-	-
5	0.125	0.46	52	25	Крупные частицы, шелковистость и сыпучесть снижены†
6	0.150	0.48	54	-	-
7	0.175	0.51	54	-	-
8	0.200	0.54	55	-	-
9	0.225	0.56	57	-	-
10	0.250	0.58	58	-	-
11	0.600	0.73	61	79	Значительное коркообразование

*См. микрофотографии ПАК.

Так, при применении композита «Аквион» рабочее время должно составлять 2.0–2.5 минуты, т. е. в течение этого времени ПАК должен раствориться а затем композит должен затвердеть в течение 4.5–5.0 минут [12]. Поэтому акриловая кислота, поступающая на получение ПАК не должна содержать более 0.075 масс.% влаги. В противном случае она должна пройти предварительную стадию обезвоживания. Также в процессе получения ПАК необходимо соблюдать меры, препятствующие попаданию влаги, а именно: аппаратура – полимеризатор, прокладки, сальники должны быть абсолютно сухими, при отгонке толуола – растворителя [9, 10] не допускать подсоса воздуха (влаги) в систему, выгрузку кондиционного полимера производить при подогретом состоянии (50–60°С), т. е. при температуре выше точки росы [15].

Выводы

1. Исследовано влияние степени влажности исходного мономера акриловой кислоты на сыпучесть, насыпную массу и дисперсность биосовместимого стоматологического материала – полиакриловой кислоты.
2. Показано, что для получения качественной ПАК, обладающей устойчивостью при хранении (не подвергающейся слеживаемости), высокой растворимостью, удобством и легкостью дозирования, необходимо в качестве исходного мономера применять акриловую кислоту с содержанием влаги не превышающим 0.075 масс.%.
3. При производстве ПАК необходимо предусмотреть мероприятия, исключающие попадание влаги (сухая аппаратура, герметичность, кондиционная ПАК при выгрузке и затаривании должна иметь температуры выше точки росы).
4. Необходимо ужесточить требования по содержанию влаги в исходном мономере акриловой кислоте, либо разработать методику и технологию ее обезвоживания.

Список литературы

1. Курякина Н.В. Терапевтическая стоматология детского возраста. – М.: Медицинская книга: Изво НГМА, 2004. – 744 с.
2. Вязмитина А.В., Усевич Т.Л. Материаловедение в стоматологии. – Ростов на Дону: Феникс, 2002. – 352 с.



3. Николишин А.К. Восстановление (реставрация) и пломбирование зубов современными материалами и технологиями. – Полтава: Из-во «Полтава», 2001. – 176 с.
4. Штальман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. – М.: НКЦ «Академкнига», 2006. – 400 с.
5. Томашкевич М. Современные композитные материалы в стоматологической практике / Пер. с польского. – Львов: ГалДент, 2001. – 132 с.
6. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 461 с.
7. Композиционные пломбировочные материалы / В.И. Лукьяненко, К.А. Макаров, М.З. Шейнгард, А.С. Алексеева. – Л.: Медицина, 1988. – 211 с.
8. Патент + РФ № 2.266.918, МПК С08F 120/60 Способ получения полиакриловой кислоты / В.А. Перистый, В.П. Чуев, В.М. Никитуенко. Заявлен 30.06.2004; опубликован 27.12.2005. Бэл. №36.
9. Перистый В.А., Перистая Л.Ф., Чуев В.П. Разработка технологии производства полиакриловой кислоты для стоматологических целей // Научные ведомости БелГУ. Сер. «Естественные науки». – 2009. – № 11 (66). Вып. 9/2. – С. 95–100.
10. Исследование влияния параметров процесса полимеризации акриловой кислоты на вязкость полиакриловой кислоты / Л.Ф. Перистая, В.А. Перистый, Н.А. Павлов и др. // Научные ведомости БелГУ. Сер. «Естественные науки». – 2010. – №3 (74). Вып. 10. – С. 107–111.
11. Перистая Л.Ф., Перистый В.А., Бурячина Н.А. Задачи химической науки в области создания биосовместимых композитов для стоматологии // Научные ведомости БелГУ. Сер. «Медицина и фармация». – 2010. – № 22 (93). Вып. 12. – С. 64–71.
12. Чуев В.П., Бузов А.А., Кузьмина Е.А. Стоматологическая программа // Сборник стоматологических материалов, выпускаемых фирмой «ВладМиВа». – Белгород. – 2005. – 216 с.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика, физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. Е.Л.Розенберг, С.И. Кошпела. – М.: Мир, 1976. – 571 с.
14. Плановский А.Н., Рамм В.М., Качан С.З. Процессы и аппаратуры химической технологии. – М.: ГНТИ химической литературы, 1962. – 847 с.
15. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Т.1. – М.: «Химия», 1969. – 640 с.

MOISTURE IMPACT OF THE INITIAL ACRYLIC ACID MONOMER UPON THE SIGNIFICANT CHARACTERISTICS OF THE POLYACRYLIC ACID POLYMER

**V.A. Peristy¹, L.F. Peristaya¹,
I. G. Ryltsova¹, V.P. Chuev²,
A.A. Buzov², L.V. Polovneva²**

¹Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

²Firm «VladMiVa», 19 Studencheskaya St, Belgorod, 308003, Russia

E-mail: peristaya@bsu.edu.ru;
ryltsova@bsu.edu.ru;
postmaster@vladmiva.ru

The effect of moisture level of the initial acrylic acid monomer on flowability, bulk mass and dispersity of the biocompatible dental product, polyacrylic acid, has been studied. The allowable moisture content in the initial polyacrylic acid should not exceed 0.075 mass %.

Key words: polymerization, acrylic acid, polyacrylic acid, dispersity, bulk mass.