

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2021-7-4-92-100

^{1,*}Перистый В.А., ²Чуев В.П., ²Бузов А.А., ¹Перистая Л.Ф.¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет²Акционерное общество «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа»

(АО «ОЭЗ «ВладМиВа»)

*E-mail: peristy@bsu.edu.ru

РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЧИСТОЙ ГЕЛЕОБРАЗНОЙ ВОДНОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (ПАК)

Аннотация. Руководствуясь теоретическими представлениями о закономерностях радикальных цепных полимеризационных процессов, на базе Акционерного общества «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа» были проведены работы по изучению влияния параметров и условий водной полимеризации акриловой кислоты на пригодность для терапевтической стоматологии ее полимера. Данные исследования послужили основой при разработке и патентовании отечественной технологии производства ~ 40 %-ного водного гелеобразного раствора ПАК, широко применяемого как в России, так и за рубежом при изготовлении пломбировочных стоматологических композитов, и таким образом успешно решить вопрос импортозамещения и избежать различных манипуляционных санкций.

Запатентованная отечественная технология производства 40 %-ного гелеобразного препарата полиакриловой кислоты состоит из 3-х стадий.

1. Растворение 1,5 кг малеинового ангидрида и 0,6 кг инициатора α, α' -азоизобутиронитрила в 32,5 кг свежеперегнанной акриловой кислоты.

2. Приливная полимеризация приготовленной смеси в 120 л воды-растворителе при температуре 93-98 °С в течение 4,5 – 5 часов.

3. Концентрирование полученного ~20 %-ного раствора ПАК под вакуумом (остаточное давление 0,8 – 0,015 МПа), температуре 65-90 °С с получением кондиционного 40 %-ного товарного препарата полиакриловой кислоты.

Ключевые слова: полиакриловая кислота, инициаторы полимеризации, регуляторы полимеризации, параметры (условия) полимеризации, поликарбоксилатные и пломбировочные цементы, терапевтическая стоматология.

Введение. Из многих наиболее распространенных высокомолекулярных соединений (ВМС) [1–4], широко применяемым в качестве пломбировочного связующего биосовместимого ВМС (цемента) в терапевтической стоматологии является биосовместимый и биоразлагаемый полимер полиакриловая кислота (ПАК) [5], линейные полимерные цепи которой при смешении с оксидами поливалентных металлов в течение манипуляционного времени t_m «сшиваются» в сетчатую структуру, в результате чего возрастает механическая прочность, и водорастворимая ПАК цементируется в высокопрочную и абсолютно нерастворимую пломбу – искусственный камень – цемент, обладающий высокой адгезионной прочностью при контакте с тканями человека и животных [6]. Сообщается также о способности ПАК повышать эффективность лекарственных систем [7]. Исторически полиакриловая кислота (ПАК), в зависимости от её молекулярной массы, находила применение в качестве секвестрантов (небольшая молекулярная масса), в красках (средне-низкая молекулярная масса), текстиль-

ной и бумажной промышленности (средне-высокая молекулярная масса), как флокулянт и абсорбент (высокая молекулярная масса) [8]. Но начиная с 80-ых годов применение ПАК всё шире начало внедряться в терапевтическую стоматологию [9, 10].

Однако, как в России, так и за рубежом, выпускаемая ПАК не в полной степени удовлетворяет требованиям, предъявляемым к ней врачами – стоматологами (манипуляционное время t_m , стабильность при хранении, примеси, прочность, затемненная белизна и др.). Поэтому в начале 2000-х годов на Белгородском Опытно-экспериментальном заводе (ОЭЗ) «ВладМиВа» и кафедре общей химии Белгородского государственного национального исследовательского университета (НИУ «БелГУ») была разработана и запатентована отечественная технология производства товарной высокоочищенной, стабильной при хранении, обладающей оптимальным t_m , высокопрочной и белой ПАК [11]. Однако данная запатентованная технология заключалась в проведении процесса производства ПАК в растворителе-толуоле, то

есть с применением пожароопасного растворителя, отгонка которого, на завершающей стадии производства, была сопряжена с технологическими трудностями (4-х стадийный процесс глубоковакуумной отгонки с последующей десорбцией остаточных следов толуола) [11].

Постановка задачи. Поэтому дальнейшее усовершенствование отечественной технологии заключалось в разработке способа получения ПАК в виде её ~ 40 %-ного водного гелеобразного препарата, т.е. при проведении процесса полимеризации акриловой кислоты (АК) не в растворителе-толуоле, а в воде. Кроме того, импортные поставки водной гелеобразной ПАК (например, немецкого «Соколана») не всегда удовлетворяли требованиям наших врачей-стоматологов: t_m , чистота, содержание основного вещества и др. А главное в последнее время импортные поставки осуществлялись с перебоями при санкционном манипулировании. Поэтому, с учетом складывающейся конъюнктуры, разработка отечественной технологии производства высококачественной гелеобразной водной ПАК явилась насущной задачей.

Более конкретно разрабатываемая отечественная технология должна обеспечить получение такой товарной ПАК, которая удовлетворяла бы следующим стоматологическим требованиям:

- светлый гелеобразный препарат;
- отсутствие посторонних запахов и примесей;
- соответствие прочностным показателям, согласно международному стандарту ИСО №4104;
- манипуляционное время при пломбировании и затвердевании – 6–8 минут.

Основная часть. Известен способ полимеризации акриловой кислоты [12] в присутствии инициатора трис-ацетил и бис-(ацетилацетоната) карбоксилата Mn(III) с получением ПАК, применяемой в текстильной и бумажной промышленности, а также в качестве коагулянта сточных вод. Однако, загрязнённость следами инициатора и большая молекулярная масса (следовательно, малое t_m) не позволяют такую ПАК успешно применять в стоматологии. Согласно другому источнику [13], полимеризация в присутствии окислительно-восстановительной системы Co^{3+} - глицин также приводит к получению ПАК с большой молекулярной массой.

Получение ПАК в виде 36,8 %-ного геля может быть осуществлено при полимеризации акриловой кислоты в присутствии инициатора пероксида водорода и регуляторов степени полимеризации гидрохинона и тиогликолевокислого натрия [14]. Несмотря на то, что такая ПАК всё же может быть пригодна как пломбировочный

материал, однако, её загрязнение гидрохиноном и тиогликолевокислым натрием, не говоря об отсутствии приемлемой белой цветности, (гидрохинон окисляется в хиноидные структуры и вызывает потемнение препарата) не позволяют данный метод считать перспективным. Поэтому при планировании и разработке отечественной технологии прежде всего руководствовались теорией ВМС, а также учитывались как вышеприведенные стоматологические требования к качеству ПАК, так и литературные сведения по вопросам ПАК. Исходя из этого, в качестве инициатора полимеризации был выбран α, α' -азобисизобутиронитрил (α, α' -аз.), который не содержал в своей структуре нежелательных бензольных колец, по сравнению с такими инициаторами как гидроперекись изопропилбензола или перекись бензоила и другие. А с другой стороны, при практическом опробывании применения многих регуляторов степени полимеризации, была показана либо их неэффективность (меркаптаны, персульфат калия и другие), либо они приносили затемненность препарата (резорцин, гидрохинон), либо вызывали появление нежелательных запахов (фурфурол и другие). Учитывая это и во избежание внесения нежелательных и посторонних реагентов в состав стоматологической ПАК, при разработке отечественной технологии никакие регуляторы не применялись вовсе, а их функции осуществлялись путем варьирования технологическими приёмами и научно обоснованными параметрами процесса получения стоматологической ПАК. Поэтому, с целью выяснения влияния параметров процесса на качество ПАК, были проведены предварительные лабораторные опыты в стекле, результаты которых приведены ниже в таблице 1.

В таблице 1 величина молекулярной массы ПАК интерпретирована через вязкость её 20 %-ного водного раствора, т.к. практически предварительно было установлено, что при $\mu=28-32$ ссм. наблюдается соответствие оптимальному манипуляционному времени затвердевания пломбы – 6–8 минут, т.е. данная вязкость соответствует оптимальной молекулярной массе ПАК. (Ведь широко принято по вязкости определять молекулярную массу полимеров [1, 2]).

Как указывалось, выше в литературных источниках [12, 13], водная полимеризация АК приводит к получению полимера ПАК с высокой молекулярной массой. Однако анализируя данные таблицы 1, можно наметить пути, обеспечивающие получение ПАК с более низкой и приемлемой для стоматологов молекулярной массой. Так из данных таблицы 1 следует, что при повышении объемного соотношения вода:АК и при повышении содержания инициатора α, α' -аз., а

также при повышении температуры и продолжительности процесса полимеризации, образуется полимер с более низкой молекулярной массой. Учитывая эти экспериментальные данные, можно предположить, что возможно одностадийное получение гелеобразной ПАК 40 %-ной концентрации (с приемлемой молекулярной массой) при проведении полимеризации при повышении содержания α, α' -аз. и увеличении продолжительности процесса. Причём, эти два параметра

можно снизить, компенсировав повышение молекулярной массы при их снижении, путем повышения температуры полимеризации выше 100 °С, то есть проводить процесс при повышенном давлении (автоклавирование). Однако автоклавирование сопряжено со значительным техническим усложнением (котлонадзорность, трудности равномерного дозирования АК при проведении приливного способа полимеризации).

Таблица 1

Влияние параметров процесса полимеризации АК на показатели качества ПАК

n/n	Параметры процесса полимеризации АК				Показатели качества ПАК			Примечание
	Объем. со- гн. вода:А	Содерж. α, α' -аз. по отнош. к АК, %	Темп. полимериз., °С	Продолжит. полимериз., час	Внешний вид и цвет	Содерж. осн. в-ва, %	Динам. вязкость, (μ), 20% р-ра ПАК, ссm	
1	2:1	1,8	96–98	5,05	легкая опа- лесценция	32,5	46,8	Затрудн. пере- меш. при поли- меризации
2	3:1	1,8	97–98	4,95	—	24,3	41,2	—
3	4:1	1,8	97–99	5,10	—	19,3	30,1	Подвижная масса при по- лимеризации
4	5:1	1,8	96–97	4,90	—	15,2	27,3	—
5	6:1	1,8	97–98	5,00	—	14,1	23,1	—
6	4:1	1,0	96–99	4,85	светлый	19,7	40,2	—
7	4:1	1,3	96–99	5,20	светлый	19,8	37,0	—
8	4:1	1,8	96–99	4,90	светлый	20,1	29,6	—
9	4:1	2,2	96–99	5,30	светлый	18,9	27,1	—
10	4:1	2,9	96–99	5,10	светлый	20,5	24,2	—
11	4:1	1,8	60,62	5,20	-	-	-	Полимериза- ция не протекает
12	4:1	1,8	75–80	4,90	легкая опа- лесценция	19,8	61,2	Затрудн. перемеш. при полимеризации
13	4:1	1,8	89–90	5,25	светлый	20,3	42,3	Подвижная масса при по- лимеризации
14	4:1	1,8	92–93	4,95	светлый	21,5	33,1	—
15	4:1	1,8	97–98	5,00	светлый	19,4	30,1	—
16	4:1	1,8	97–99	0,5	светлый	17,8	42,1	—
17	4:1	1,8	97–99	1,0	светлый	19,3	37,2	—
18	4:1	1,8	97–99	2,0	светлый	18,7	33,4	—
19	4:1	1,8	97–99	5,0	светлый	20,6	29,2	—
20	4:1	1,8	97–99	7,1	светлый	19,8	26,1	—

Поэтому практически остановились на реализации более технологичного двухстадийного процесса, путём приливной полимеризации при атмосферном давлении и температуре 94–98 °С при равномерной подаче в течение 4,5–5,0 часов полимеризационной смеси (АК, в которой растворено 1,5–2,1 % α, α' -аз.) в воду – растворитель

(4-х кратный объем воды по отношению к полимерсмеси). По окончании подачи и получасовой выдержки, полученный 19–21 %-ный раствор ПАК концентрируется до 39–41 %-ного содержания путем упаривания под вакуумом. Хотя упаривание и привносит дополнительную вторую стадию в данную технологию, но с другой стороны, при упаривании увлекаются парами воды

следы остаточного мономера, что повышает качество кондиционной ПАК. Эти данные послужили отправной точкой при их использовании и при руководстве ими, при уточнении и отработке технологии на пилотной установке, на которой уже применялось малогабаритное химическое оборудование.

Однако, при дальнейшей реализации начатых лабораторных исследований и при переходе к промышленному масштабу, то есть при переходе от лабораторных опытов «в стекле» к реализации промышленной технологии «в металле», необходимо было, прежде всего, исследовать коррозионную устойчивость конструкционных материалов с целью грамотного и обоснованного их выбора при дальнейшем решении вопроса относительно аппаратного оформления будущего производства водного гелеобразного стоматологического препарата полиакриловой кислоты (ПАК).

Данные работы проводились на пилотной установке для двух основных стадий разрабатываемой технологии: первой стадии, процесса водной полимеризации акриловой кислоты и второй стадии концентрирования, полученного на первой стадии ~ 20 %-ного водного раствора полиакриловой кислоты путем ее упаривания и отгонки воды с получением ~ 40 %-ного кондиционного гелеобразного полиакрилового препарата. Причем, при оценке пригодности конструкционных материалов для их успешного применения, необходимо было учитывать не только их коррозионную устойчивость, но и при этом предусмотреть, чтобы конструкционные материалы не привносили загрязнение стоматологической полиакриловой кислоты ионами металлов и посторонней органикой, а также не влияли на нарушение белизны товарного кондиционного препарата. Поэтому коррозионные испытания проводились в условиях полностью идентичных к реальным технологическим процессам, то есть испытания проводились, совмещая как проведения полимеризации, так и последующее концентрирование полученного при полимеризации ~ 20 %-ного раствора полиакриловой кислоты до ~ 40 %-ного кондиционного препарата, с одновременными коррозионными испытаниями при этом. Но в отличие от часто проводимых многими исследователями коррозионных испытаний в статических условиях, нами учитывалось и влияние реальной гидродинамики технологического процесса, так как известно, что при эффективном перемешивании реакционной массы может снижаться коррозионная устойчивость материалов.

Для этого испытываемые образцы взвешивались и помещались в пилотный реактор-полимеризатор, включалось перемешивание, обогрев и

при достижении температуры воды-растворителя порядка 92 °С начиналась подача акриловой кислоты и начинался процесс полимеризации, который протекал в течение ~ 5 часов при температуре 92–97 °С. Испытания заканчивались при проведении 3-х процессов полимеризации в идентичных условиях. Далее образцы промывались мембранной (обессоленной) водой, сушились и взвешивались. По потере массы рассчитывалась скорость коррозии по общепринятой формуле:

$$П = \frac{K \cdot 8,765}{\rho \cdot 1000} , \text{мм/год}$$

где К – потеря массы образца, г/м²·ч; ρ – плотность материала образца, г/см³; 8,765 – число часов в году.

Результаты проведенных опытов и вычислений приведены в таблице 2.

Исходя из экспериментальных данных таблицы 2 и учитывая сравнительно высокую температуру коррозионных испытаний, можно в принципе рекомендовать в качестве основного конструкционного материала для реактора-полимеризатора 4-е материала: эмаль кислотоупорную, сталь нержавеющей 1Х18Н10Т, бронзу ОЦН-3-7-5-1, а также свинец. Если учитывать только показатель коррозионной устойчивости, то свинец и бронза ОЦН-3-7-5-1 могут, в принципе, быть рекомендованы в качестве конструкционных материалов аппаратуры производства ПАК. Но принимая во внимание, что попадание хоть малой толики ионов металлов в стоматологическую полиакриловую кислоту недопустимо, это является препятствием для их практического применения. Поэтому из всех приведенных в таблице 2 материалов можно твердо рекомендовать к применению только эмаль кислотоупорную и фторопласт, а также нержавеющую сталь. Конечно, более практичным и более широко применяемым является эмалированный реактор-полимеризатор. А в качестве прокладочного материала наиболее оптимальный вариант, конечно, фторопласт, так как паронит УВ-10 и резина техническая листовая являются источниками ухудшения цветности, а факт потемнения кондиционного полимера вызывает у стоматологов категорическое неприятие. В этой связи для герметизации вала мешалки и сальниковую набивку также следует выполнять из фторопласта (в виде стружек).

Дальнейшие коррозионные испытания были проведены применительно к процессу упаривания ~ 20 %-ного раствора полиакриловой кислоты с целью повышения ее концентрации до ~ 40 %-ной.

Таблица 2

Скорость коррозии в процессе водной полимеризации акриловой кислоты при температуре 92–97 °С. (Суммарное экспозиционное время 15 часов)

№ п/п	Наименование материалов	Скорость коррозии, мм/год (в скобках коррозионная устойчивость, баллы)	Примечания
1.	Сталь малоуглеродистая, Ст.-5	0,9 (7)	Понижено стойкая
2.	Свинец	0,4 (6)	—
3.	Бронза, Бр.ОЦСН-3-7-5-1	0,4 (6)	—
4.	Сталь нержавеющая 1X18Н10Т	0,01 (2)	Весьма стойкая
5.	Паронит УВ-10	>20 (10)	Нестойкий, крошится
6.	Эмаль кислотоупорная	<0,01 (1)	Весьма стойкая
7.	Резина техническая листовая	0,4 (6)	Понижено стойкая, привносит потемнение
8.	Фторопласт-4	<0,01 (1)	Весьма стойкий

Для этого в процессе выполнения технологических исследовательских опытов образцы материалов взвешивались и помещались в выпарной аппарат объемом 40 литров, то есть коррозионные испытания совмещались с проведением технологии упаривания. При этом температура процесса вакуумной выпарки составляла 65-97 °С и

процесс протекал в течение ~ 2 часов. Испытания заканчивались на 5-ой выпарной операции и суммарное время процессов упаривания составляло ~ 10 часов. Ниже приведены в таблице 3 результаты данных экспериментов.

Таблица 3

Скорость коррозии конструкционных материалов в процессе концентрирования полиакриловой кислоты при ее вакуумном упаривании от 20-ти до 40 %-ной концентрации и температуре 65–97 °С. (Суммарное экспозиционное время ~ 10 часов)

№ п/п	Наименование материалов	Скорость коррозии, мм/год (в скобках коррозионная устойчивость, баллы)	Примечания
1.	Сталь малоуглеродистая, Ст.-5	0,4 (6)	Понижено стойкая
2.	Свинец	0,2 (4)	Стойкая
3.	Бронза, Бр.ОЦСН-3-7-5-1	0,2 (4)	Стойкая
4.	Сталь нержавеющая 1X18Н10Т	0,01 (2)	Весьма стойкая
5.	Паронит УВ-10	>20 (10)	Нестойкий, крошится
6.	Эмаль кислотоупорная	<0,01 (1)	—
7.	Резина техническая листовая	0,4 (6)	Понижено стойкая, привносит потемнение
8.	Фторопласт-4	<0,01 (1)	Весьма стойкий

Как и следовало ожидать, упаривание по сравнению с полимеризацией оказалось практически не агрессивным процессом в отношении испытываемых конструкционных материалов (кроме незначительной коррозии для малоуглеродистой стали Ст.-5). Однако резина и паронит все же вызывают мизерное потемнение. Одним словом, при упаривании возможно применение и эмалированной аппаратуры и нержавеющей, а в качестве прокладочного материала все же следует применять фторопласт-4.

На основании лабораторных данных процесса получения ~ 40 %-ной полиакриловой кислоты (ПАК) и результатов проведенных испытаний конструкционных материалов, намечаемых к применению при дальнейшем аппаратном оформлении промышленной технологии, была

предварительно смонтирована, а в дальнейшем модернизирована, пилотная установка производительностью ~ 15 кг ~ 40 %-ной гелеобразной полиакриловой кислоты за рабочую смену, то есть на одну загрузочную операцию. Это, в принципе, соответствовало годовой производительности при 3-х сменной работе:

$$15 \cdot 3 \cdot 300 = 13,500 \text{ кг/год,}$$

где 300 – принятое количество рабочих дней в году.

Отработка технологии на данной пилотной установке практически в основном подтвердила результаты лабораторных исследований, которые, конечно, были уточнены, скорректированы и, таким образом, детально уточненные технологические параметры были учтены при создании и

монтаже промышленной установки, которая после проведения пуско-наладочных работ и опытного пробега начала регулярный выпуск продукции.

В настоящее время производство ~ 40 %-ного препарата полиакриловой кислоты (ПАК) осуществляется по одноаппаратной схеме, то есть и процесс собственно полимеризации и процесс концентрирования упариванием ~ 20 %-ного раствора полиакриловой кислоты протекают в одном аппарате, который представляет собой 250-ти литровый нержавеющей реактор, снабженный 4-х лопастной мешалкой (с регулируемым числом оборотов); обратным водяным кожухотрубчатый холодильником-конденсатором; водяной рубашкой, предназначенной как для нагревания при помощи вмонтированных в рубашку теплоэлектронагревателей (ТЭНов) суммарной мощностью 8 кВт, так и для охлаждения путем подачи в рубашку охлаждающей водопроводной воды; на крышке реактора предусмотрены смотровые окна для оперативного наблюдения за режимом протекания процесса (вспенивание, цветность, окончание индукционного периода и начало полимеризации, возможное образование сгустка полимера на кромке подводящего патрубка приливной исходной полимеризационной смеси и другое). Промышленный процесс производства ~ 40 %-ной препарата полиакриловой кислоты состоит из 3-х стадий:

1. Приготовление исходной полимеризационной смеси.

В гомогенизатор, снабженный Z-образной мешалкой, заливается 32,5 кг акриловой кислоты, предварительно перегнанной под вакуумом с гидрохиноном, который предотвращает спонтанную самопроизвольную полимеризацию акриловой кислоты при ее перегонке.

Перегнанная акриловая кислота уже не содержит стабилизаторов, препятствующих началу полимеризации и увеличивающих продолжительность индукционного периода. Стабилизаторы (хиноны) вводят при производстве акриловой кислоты для того, чтобы обезопасить как условия хранения кислоты, так и обеспечить стабильность ее качества, предотвратив, таким образом, самопроизвольную медленно протекающую полимеризацию в отсутствие стабилизаторов.

При включенной мешалке в гомогенизатор подается 1,5 кг малеинового ангидрида (сополимеризатор). В течение ~ 30 минут происходит полное растворение твердых линзочек малеинового ангидрида, а вводить в полученный раствор 0,6 кг инициатора α, α' -азоизобутиронитрила заблаговременно не следует, так как он вводится за

15–20 минут перед началом процесса полимеризации, то есть тогда, когда температура воды в реакторе-полимеризаторе достигнет 93–95 °С.

2. Проведение процесса полимеризации.

В реактор-полимеризатор заливается 120 л мембранной обессоленной воды; рубашка реактора полностью заполняется также мембранной водой и только тогда включаются для обогрева ТЭНов. Включается мешалка с установкой 100 об/мин. При достижении температуры воды в реакторе 93–95 °С следует снизить нагрев ТЭНов и подать в гомогенизатор 0,6 кг α, α' -азоизобутиронитрила при включенном перемешивании. И как только инициатор весь растворится, только тогда прилить к образовавшейся прозрачной полимеризационной смеси 5 л мембранной воды при продолжающемся перемешивании. Добавление воды необходимо для предотвращения в дальнейшем при подаче полимеризационной смеси ее самопроизвольной полимеризации на нижней сливной кромке оконечности подающей трубки, расположенной внутри реактора в верхней его части, которая может нагреться за счет горячих паров воды ввиду экзотермического тепловыделения при процессе полимеризации, протекающем при температуре 98 °С. И если вдруг на выходе из трубки успеют зародиться радикалы, то в отсутствие отвода экзотермического тепловыделения, будет стремительно ускоряться цепной процесс полимеризации, приводящий за какие-то доли секунды к образованию твердой полиакриловой кислоты, в виде «пробки», что чревато аварийной ситуацией. А добавление 5 л воды в полимеризационную смесь повышает ее теплоемкость, увеличивая пластичность и текучесть смеси даже при возможном начальном зарождении «пробки», например, образующейся при значительном снижении скорости подачи полимеризационной смеси на полимеризацию. При температуре мембранной воды в реакторе-полимеризаторе в интервале 93–95 °С начинается подача при помощи дозирующего перестальтического насоса приготовленной полимеризационной смеси из гомогенизатора в реактор со скоростью порядка 126 см³/мин, при увеличении при этом числа оборотов мешалки со 100 до 200 об/мин и при регулировании ТЭНами температуры процесса в пределах 93–95 °С.

По окончании индукционного периода, протекающего в течение ~ 15 минут, начинается цепной радикальный экзотермический процесс и температура реакционной массы постепенно начинает повышаться. Поэтому обогрев ТЭНами отключается вовсе, и с целью поддержания температуры процесса полимеризации на уровне 94–97 °С в рубашку реактора для снятия экзотермии

тепловыделения начинают осторожно и постепенно подавать на охлаждение водопроводную воду, так как интенсивная в начале ее подача может резко снизить температуру и заморозить протекание цепной реакции полимеризации, что может привести к браку получаемого полимера.

По окончании подачи полимеризационной смеси (обычно это занимает порядка 4-х часов) в гомогенизатор заливается ~ 5 л мембранной воды для вытеснения из подводящих патрубков остатков полимеризационной смеси в реактор для полного завершения процесса. После этого прекращается подача охлаждающей воды в рубашку реактора и включаются ТЭНы с целью повышения температуры полимерной массы до 96–98 °С и производится при этой температуре ~ 35-ти минутная выдержка для окончательного завершения процесса полимеризации и получения при этом промежуточного продукта ~ 20 %-ного раствора ПАК.

3. Концентрирование путем вакуумного упаривания ~ 20 %-ного раствора полиакриловой кислоты с целью получения ~ 40 %-ного гелеобразного препарата.

Обратный холодильник на реакторе-полимеризаторе перемонтируется на прямой и собирается система: реактор – емкость (приемник) для отогнанного конденсата – вакуумный водокольцевой насос, который включается и при достижении остаточного давления в системе порядка 0,08 мПа (0,8 атм), начинается интенсивная отгонка воды и температура полимерного раствора при этом снижается. Поэтому включается на полную мощность ТЭНы и для лучшего диспергирования, тепло- и массообмена увеличивают число оборотов мешалки с 200 до 400 об/мин. При этом достигается увлечение с парами воды остатков непрореагировавшего исходного мономера – акриловой кислоты. Процесс упаривания заканчивается в течение ~ 2-х часов при температуре в конце упаривания ~ 0,65 °С и остаточном давлении при этом ~ 0,015 мПа (0,15 атм). В результате достигается отгонка ~ 85 л выпаренной воды и в кубе концентрация ПАК повышается до ~ 40 %.

Выводы.

1. Поликарбоксилатные стоматологические пломбирочные цементы, приготовленные на основе ПАК, производимой согласно разработанной технологии, были одобрены клиницистами при практическом применении данных цементов.

2. При этом показатели данных цементов удовлетворяли требованиям международного стандарта ИСО №4104 и составляли:

- прочность на растяжение – 62 мН/м²;
- прочность на сжатие – 61 мН/м²;
- адгезионная прочность – 8 мН/м²;

- время затвердевания t_m – 7 минут;
- водопоглощение – 0,07 мас. %.

3. Разработанная отечественная технология производства светлой, при отсутствии запахов, ~ 40 %-ной водной гелеобразной полиакриловой кислоты запатентована в РФ [15], внедрена на Опытно-экспериментальном заводе (ОЭЗ) «ВладМиВа» (г. Белгород) и препараты на основе ПАК, такие как «Цемилайт», «Цемилайн», «Цемион-ART» и другие, широко применяются не только в России, но даже экспортируются более чем в 40 стран ближнего и дальнего зарубежья.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коршак В.В. Химия высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 596 с.
2. Стрелихеев А.А., Деревницкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во Химия, 1976. 440 с.
3. Herman F. Mark, Norman G. Gaylord, Norbert M. Bikales Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V.1-16. N.Y., 1964. P. 72.
4. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во Высш. шк., 1981. 656 с.
5. Changer M., Koul V., Krishna B., Diuda A.K., Choudhary V. Studies on biodegradation and release of gentamicin sulphate from interpenetrating network hydrogels based on poly(acrylic acid) and gelatin: in vitro and in vivo // Biomaterials. 2004. Vol.25 (I). Pp.139-146. DOI: 10.1016/s0142-9612(03)00466-6
6. Khanlari S., Dube M.A. Bioadhesives: A Review // Macromolecular Reaction Engineering. 2013. Vol.7 (11). Pp. 573–587. <https://doi.org/10.1002/mren.201300114>
7. Dai Y., Zhang C., Cheng Z., Ma P., Li.C., Kang X., Yang D., Lin. J. pH-responsive drug delivery system based on luminescent CaF₂:Ce³⁺/Tb³⁺-poly(acrylic acid) hybrid microspheres// Biomaterials. 2012. Vol.33 (8). P.2583-2592. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.12.014
8. Herth G., Schornick G., Buchholz E.L. Polyacrylamides and Poly (Acrylic Acids) // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, American Chemical Society:Atlanta, GA, USA. 2015. Pp.1-16. DOI:10.1002/14356007.A21_143.PUB2
9. Гернер М.М., Аронов Е.А., Рофе А.Э. Материаловедение по стоматологии. М.: Медгиз, 1962. 256 с.
10. Лукьяненко В.И., Макаров К.А., Шнейгард М.З., Алексеева А.С. Композиционные пломбирочные материалы. Л: Медицина, 1988. 157 с.
11. Пат. 2266918, Российская Федерация, МПК С08F 120/06. Способ получения полиакри-

ловой кислоты / В.А. Перистый; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Белгородский государственный университет; заявл. 2004.06.30; опубл. 2005.12.27, Бюл. № 36. 6с.

12. Авт.свид. 833.991, СССР, СО8F120/06. Способ получения высокомолекулярной полиакриловой кислоты / А.Ф. Николаев; заявитель Ленинградский ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им. Ленсовета; заявл. 1979.07.20; опубл. 1981.05.30, Бюл. №20. 2 с.

13. Пат. 2.024.550, Российская Федерация, МПК СО8F 120/06. Полиакриловая кислота в качестве высокомолекулярного полимерного фло-

кулянта / В.А. Молотков; заявитель и патентообладатель Институт высокомолекулярных соединений РАН; заявл. 1991.01.22; опубл. 1994.12.15. 7с.

14. Пат.1.557.982, Российская Федерация, А1 СО8F 120/06. Способ получения водных растворов полиакриловой кислоты / Е.М. Лукина; заявл. 1987.12.11; опубл. 1995.07.25. 6 с.

15. Пат. 2.751.515, Российская Федерация, МПК СО8F-120106. Способ получения 40%-ного водного раствора полиакриловой кислоты для стоматологии / В.А. Перистый; заявитель и патентообладатель ООО "Химико-фармацевтические технологии"; заявл. 2020.11.25; опубл. 2021.07.14, Бюл. №20. 8 с.

Информация об авторах

Перистый Владимир Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры общей химии. E-mail: peristy@bsu.edu.ru. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85.

Чуев Владимир Петрович, доктор технических наук, генеральный директор. E-mail: chuev@vladmiva.ru. Акционерное общество «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа». Россия, 308023, г. Белгород, ул. Студенческая, д.52.

Бузов Андрей Анатольевич, технический директор, кандидат технических наук. E-mail: buzov@vladmiva.ru. Акционерное общество «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа». Россия, 308023, г. Белгород, ул. Студенческая, д.52.

Перистая Лидия Федотовна, доцент кафедры общей химии. E-mail: Peristaya@bsu.edu.ru. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85.

Поступила в 13.12.2021 г.

© Перистый В.А., Чуев В.П., Бузов А.А., Перистая Л.Ф., 2022

^{1,*}Peristy V.A., ²Chuev V.P., ²Buzov A.A., ¹Peristaya L.F.

¹Belgorod State National Research University

²«VladMiVa Experimental Plant» JSC

*E-mail: peristy@bsu.edu.ru

DEVELOPMENT OF THE RUSSIAN PRODUCTION TECHNOLOGY OF HIGH CLEARANCE GEL-LIKE AQUATIC POLYACRYLIC ACID (PAA)

Abstract. Guided by theoretical ideas about the laws of radical chain polymerization processes, work was carried out to study the influence of the parameters and conditions of aquatic polymerization of acrylic acid on the suitability of its polymer for therapeutic dentistry. These studies served as the basis for the development and patenting of the domestic technology for the production of a ~ 40 % aquatic gel-like solution of PAA, which is widely used both in Russia and abroad for the production of dental filling composites, and thus successfully solved the issue of import substitution and avoided various manipulation sanctions.

The patented domestic technology for the production of a 40 % gel-like preparation of polyacrylic acid consists of 3 stages.

1. Dissolving 1.5 kg of maleic anhydride and 0.6 kg of initiator α,α' -azoisobutyronitrile in 32.5 kg of freshly distilled acrylic acid.

2. Tide polymerization of the prepared mixture in 120 liters of solvent water at a temperature of 93–98 °C for 4.5–5 hours.

3. Concentration of the resulting ~20 % PAA solution under vacuum (residual pressure 0.8–0.015 MPa), at a temperature 65–90 °C to obtain a standard 40 % commercial preparation of polyacrylic acid.

Keywords: *polyacrylic acid, polymerization initiation, polymerization regulator, polymerization condition, polycarboxylate and filling cements, therapeutic dentistry.*

REFERENCES

1. Korshak V.V. Chemistry of macromolecular compounds [Chimiya visokomolekulyarnih soedinenii]. SA USSR, 1950. 596 p. (rus).
2. Strepichev A.A., Derevitskaya V.A. The basics of chemistry of macromolecular compound [Osnovi khimii visokomolekulyarnih soedinenii]. Chemistry, 1976. 440 p. (rus).
3. Herman F. Mark, Norman G. Gaylord, Norbert M. Bikales Encyclopedia of polymer science and technology. V.1-16. N.Y., 1964. 72 p.
4. Shur A.M. Macromolecular compounds [Visokomolekulyarnie soedineniya]. Grad. school., 1981. 656 p. (rus)
5. Changer.M., Koul.V., Krishna B., Diuda.A.K., Choudhary.V. Studies on biodegradation and release of gentamicin sulphate from interpenetrating network hydrogels based on poly(acrylic acid) and gelatin: in vitro and in vivo. Biomaterials. 2004. Vol. 25 (I). Pp. 139–146. doi: 10.1016/s0142-9612(03)00466-6
6. Khanlari S., Dube M.A. Bioadhesives: A Review. Macromolecular Reaction Engineering. 2013. Vol.7 (11). Pp. 573–587. doi:10.1002/mren.201300114
7. Dai Y., Zhang C., Cheng Z., Ma P., Li C., Kang X., Yang D., Lin J. pH-responsive drug delivery system based on luminescent $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -poly(acrylic acid) hybrid microspheres. Biomaterials. 2012. Vol.33 (8). Pp. 2583–2592. doi: 10.1016/j.biomaterials.2011.12.014
8. Herth G., Schornick G., Buchholz E.L. Polyacrylamides and Poly (Acrylic Acids). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, American Cancez Society:Atlanta, GA, USA. 2015. Pp. 1–16. doi: 10.1002/14356007.A21_143.PUB2
9. Gerner M.M., Aronov E.A., Rofe A.E. Materials science in dentistry [Materialovedenie po stomatologii]. Medgiz, 1962. 256 p. (rus).
10. Lukyanenko V.I., Makarov K.A., Shneygard M.Z., Alekseeva A.S. Composite filling materials [Kompozicionnie plombirovochnie materialy]. Medicine, 1988. 157 p (rus).
11. Peristy V.A. Method of production of polyacrylic acid. Patent RF, no. 2266918, 2005.
12. Nikolaev A.F. Method of production of macromolecular polyacrylic acid. Certificate of authorship USSR, no. 833.991, 1979.
13. Molotkov V.A. Polyacrylic acid as macromolecular polymer flocculant. Patent RF, no. 2.024.550, 1994.
14. Lukina E.M. Method of production of aquatic solutions of polyacrylic. Patent RF, no. 1.557.982, 1995.
15. Peristy V.A. Method of production of 40 % aquatic solution of polyacrylic acid for dentistry. Patent RF, no. 2.751.515, 2021.

Information about the authors

Peristy, Vladimir A. Candidate of technical science, docent of general chemistry faculty. E-mail: peristy@bsu.edu.ru. Belgorod State National Research University. Russia, 308015, Belgorod, Pobeda st., 85.

Chuev, Vladimir P. Doctor of technical science, CEO. E-mail: chuev@vladmiva.ru. JSC «Experimental factory «VladMiVa». Russia, 308023, Belgorod, Studencheskaja st., 52.

Buzov, Andrey A. Technical director, candidate of technical science. E-mail: buzov@vladmiva.ru. JSC «Experimental factory «VladMiVa». Russia, 308023, Belgorod, Studencheskaja st., 52.

Peristaya, Lidiya F. Docent of general chemistry faculty. E-mail: Peristaya@bsu.edu.ru. Belgorod State National Research University. Russia, 308015, Belgorod, Pobeda st., 85.

Received 13.12.2021

Для цитирования:

Перистый В.А., Чуев В.П., Бузов А.А., Перистая Л.Ф. Разработка отечественной технологии производства высококачественной гелеобразной водной полиакриловой кислоты (ПАК) // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022. № 4. С. 92–100. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-7-4-92-100

For citation:

Peristy V.A., Chuev V.P., Buzov A.A., Peristaya L.F. Development of the russian production technology of high clearance gel-like aquatic polyacrylic acid (PAA). Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2022. No. 4. Pp. 92–100. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-7-4-92-100