Н. Б. Семенюк, Т. В. Скорохода, Г. Д. Дудок
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології і переробки пластмас
natsemenyuk@yahoo.com

ФЕРОМАГНІТНІ ПОЛІМЕРНІ ДИСПЕРСІЇ НА ОСНОВІ МЕТАКРИЛОВИХ ЕСТЕРІВ. ВПЛИВ ПАРАМЕТРА РОЗЧИННОСТІ КОМПОЗИЦІЙ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.02.157>

Досліджено вплив параметра розчинності на закономірності одержання полімерних дисперсій на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату та гліцидилметакрилату. Запропоновано метод нуклеаційної полімеризації для одержання монодисперсних сферичних матеріалів мікронного розміру. Встановлено вплив природи і кількості розчинника на дисперсні характеристики полімерних частинок. Здійснено вибір ефективного дисперсного середовища для полімеризації 2-гідроксіетилметакрилату та гліцидилметакрилату. Порівняльні дослідження полімеризації мономерів різної гідрофільності і розчинності показали, що на розмір і дисперсність частинок в значній мірі впливає гідрофобність мономеру.

Ключові слова: полімерні дисперсії, феромагнітний колоїд, параметр розчинності, 2-гідроксіетилметакрилат, гліцидилметакрилат.

Вступ

Полімерні дисперсії на основі (мет)акрилових естерів (2-гідроксіетил метакрилату (ГЕМА), гідроксипропіл метакрилату, гліцидилметакрилату (ГМА) та ін.) з вузьким розподіленням частинок за розміром, заданого хімічного складу і структури складають основу для створення різноманітних систем носіїв ліків і біологічно активних речовин [1]. Одним з методів одержання монодисперсних сферичних матеріалів мікронного розміру є нуклеаційна полімеризація, яка є проміжним методом між гомогенною і гетерогенною полімеризацією, при цьому дисперсійне середовище змішується з мономером, а полімер осаджується [2]. Дисперсія краплин є нестабільною системою, тому потрібно створити баланс між розділенням полімерних краплинок та коалесценцією, що визначає розподілення розмірів полімерних частинок.

Визначальним фактором впливу на основні характеристики полімерних дисперсій, такі як розмір полімерних частинок та показник полідисперсності, є, зокрема, параметр розчинності [3], який дає змогу підібрати оптимальні розчинники для здійснення нуклеаційної полімеризації.

У літературі [4] наводяться результати досліджень вибору дисперсійного середовища

для дисперсійної кополімеризації стиролу та метилметакрилату з ГЕМА, а саме бутан-2-олу, 2-метилпропан-1-олу, 3-метилпропан-1-олу та їхній вплив на розмір полімерних частинок. Відзначені результати з поганою розчинністю неполярного полістиролу чи поліметакрилату в полярних розчинниках у порівнянні з полярним полімером, таким, як поліГЕМА.

Застосування феромагнітного колоїду Fe_3O_4 у дисперсійній полімеризації вирішує проблему сепарації та очищення в малому об'ємі сферичних частинок мікронного розміру, а також надає синтезованим матеріалам магнітних властивостей [5].

Метою роботи було встановити вплив параметра розчинності на закономірності нуклеаційної полімеризації ГЕМА та ГМА у присутності Fe_3O_4 і на цій підставі обґрунтувати вибір оптимальних розчинників.

Матеріали та методи досліджень

Для досліджень використовували очищений перегонкою у вакуумі ГЕМА торгової марки Bisomer (залишковий тиск 130 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 351 \text{ К}$, $n_D^{20} = 1,4518$), ГМА (залишковий тиск 520 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 342 \text{ К}$, $n_D^{20} = 1,4505$). Дисперсійну полімеризацію здійснювали в реакторі об'ємом

100 мл з мішалкою якірного типу і швидкістю обертання мішалки 400 об/хв.

Тонкодисперсний магнітний колоїд Fe_3O_4 одержаний хімічним осадженням солей Fe(III) та Fe(II) [5], у кількості 1-3 г гомогенізували в 68 мл суміші розчинників (толуен – 2-метилпропанол, етанол–вода) та 1,6-4,8 г стабілізатора (ацетобутират целюлози (АБЦ), полівінілпіролідон (ПВП) мм $3,6 \cdot 10^5$) на гомогенізаторі (Ultrasonic Homogenizer 4710, Cole-Palmer Instruments, USA) протягом 15 хв. Одержану дисперсію поміщали у реактор, додавали мономер (ГЕМА, ГМА) з розчинним у ньому ініціатором (пероксид бензоїлу (ПБ)) і реакційну суміш продували азотом протягом 10 хв. Синтез здійснювали за температури 343 К, тривалість синтезу – 7 год. Полімерні частинки з енкапсульованим магнітним колоїдом квантитативно промивали за допомогою магнітної сепарації та сушили з діетилового ефіру.

Параметр розчинності реакційної суміші (δ) розраховували з показників розчинності окремих компонентів δ_i , використовуючи рівняння $\delta = (\sum V_i \cdot \delta_i^2)^{1/2}$, де V_i – об'єм фракції i -го компонента. Гранулометричний склад полімерних частинок характеризували середнім кількісним (d_n), ваговим (d_w) діаметрами та показником полідисперсності (PDI): $d_n = \sum d_i / N$; $d_w = \sum d_i^4 / \sum d_i^3$, $\text{PDI} = d_w / d_n$, де N – кількість частинок.

Результати досліджень та їх обговорення

Використовуючи магнітний колоїд як наповнювач, досліджено нуклеаційну полімеризацію ГЕМА та ГМА в суміші розчинників різної природи, зокрема в суміші 2-метилпропан-1-олу і толуену, а також води з етанолом. Для ініціювання полімеризації використовували ініціатор у кількості 1...2 % від маси мономеру.

Проведені дослідження дозволили встановити вплив одного із ключових параметрів, а саме показника розчинності δ , на основні характеристики полімерних частинок. Цей параметр визначає полярність середовища, що контролює критичну молекулярну масу [113], вище якої відбувається осадження полімеру. У табл.1 подані індивідуальні показники розчинності вихідних реагентів, що використовуються у нуклеаційній полімеризації.

Спиртова частина є термодинамічно хорошим розчинником для ГЕМА [6], а толуен поганим розчинником. Розраховано параметр

розчинності сумішей даних розчинників для різного їх співвідношення (табл.2) і досліджено вплив цього параметру на розмір полімерних частинок.

Таблиця 1

Параметр розчинності компонентів (δ) полімеризаційної композиції

Компонент	δ , (МПа) ^{1/2}
2-Гідроксіетиленметакрилат	23.3
Гліцидилметакрилат	19.4
Толуен	18.2
2- Метилпропан-1-ол	21.5
Етанол	26.0
Вода	47.9
Циклогексанол	23.3
1-Деканол	20,5

Таблиця 2

Показник розчинності полімеризаційної композиції [ГЕМА]:[розчинник]=15:85 мас.ч.

Співвідношення розчинників, мас. %		δ , (МПа) ^{1/2}
толуен	2-метил-пропан-1-ол	
100	0	18,91
80	20	19,53
60	40	20,12
50	50	20,41
40	60	20,68
30	70	20,95
0	100	21,72

Оскільки толуен є термодинамічно гірший розчинник для поліГЕМА порівняно зі спиртами [6], то критична довжина ланцюга полімерів, що осаджуються, зменшується з підвищенням вмісту толуену в реакційній суміші, тобто із зменшенням значення показника розчинності. Це проявляється в підвищенні кількості нуклеїв, а також в менших розмірах частинок.

Сказане підтверджується експериментальними результатами (рис. 1), які показують, що розмір полімерних частинок на основі ГЕМА пропорційно зростає з показником розчинності полімеризаційної композиції.

Отримані результати показують, що розмір полімерних частинок на основі ГЕМА пропорційно зростає з показником розчинності полімеризаційної композиції. Чим менший вміст гідрофобного толуену, тим більший середній діаметр одержаних полімерних частинок

гомополімеру ГЕМА як з феромагнітним наповнювачем різної природи (рис. 1, кр. 2,3), так і без нього (рис. 1, кр. 1). Причому найбільший вплив спостерігається при значеннях параметра розчинності від $\delta=20,1$ (МПа)^{1/2}, що відповідає співвідношенню толуен:2-метилпропан-1-ол 2:1 мас.ч. Це може бути викликано тим, що поліГЕМА, як полярний полімер, краще розчиняється в полярному середовищі. Молекулярна маса олігомерних ланцюгів, що осаджуються, є вищою, нуклеація сповільнюється, і, як результат, формується небагато частинок, але більших розмірів.

Рис. 1. Залежність діаметра полімерних частинок d_n від параметра розчинності δ композиції. Дисперсія середовище: толуен/2-метилпропан-1-ол. Стабілізатор: АБЦ. Полімерні частинки: 1 - поліГЕМА; 2 - поліГЕМА, що містить магніт; 3 - поліГЕМА, що містить магнітний колоїд на основі Fe_3O_4 .

Загалом, полярність полімеризаційної композиції залежить і від концентрації мономеру, що розчиняється в реакційному середовищі. Внаслідок того, що показник розчинності ГЕМА є вищим, ніж відповідні показники системи розчинників, його додавання збільшує середній показник розчинності реакційної композиції.

Вплив концентрації мономеру ГЕМА на середній діаметр полімерних частинок має екстремальний характер з мінімальним значенням d_n для вмісту мономеру 10...12 мас. % (рис.2).

При малих концентраціях мономеру (до 10 %) спостерігається зменшення діаметра полімерних частинок з підвищенням концентрації

мономеру. Очевидно, що при таких концентраціях мономеру утворюються частинки більших розмірів через нестачу мономеру для енкапсулювання всієї кількості магнітних наночастинок. Магнітні частинки утворюють агрегати більших розмірів, ефективна площа поверхні їх зменшується і достатньо мономеру, щоб при полімеризації феромагнітні частинки покрились тонким шаром полімеру.

При збільшенні концентрації мономеру понад 10 % його вже достатньо для покриття усіх наночастинок, а подальше збільшення розмірів частинок відбувається за рахунок полімерної складової. Не вдається сформувати окремі полімерні частинки при підвищеній концентрації мономеру (понад 20 %).

Рис.2. Залежність діаметра (d_n) магнітних полі(ГЕМА) частинок та показника полідисперсності PDI від концентрації мономеру C .

Із метою встановлення впливу природи мономеру на основні параметри полімерних магнітних частинок проведені порівняльні дослідження полімеризації гідрофобного мономеру ГМА в суміші розчинників толуен/2-метилпропан-1-ол у присутності АЦБ як стабілізатора та пероксиду бензоїлу як ініціатора.

Для порівняння виявлено вплив параметру розчинності на середній діаметр та показник полідисперсності частинок на основі ГМА у присутності феромагнітного наповнювача. Як показали дослідження, зміна параметру розчинності внаслідок зміни співвідношення розчинників не має суттєвого впливу на форму синтезованих частинок (рис. 3), а лише на їхній розмір та полідисперсність.

Рис.3. СЕМ фотографії полімерних частинок на основі ГМА.
[ПБ]=2 мас. %, [АБЦ]=4 мас. %, $T=343\text{ K}$.

Дисперсійне середовище: толуен/2-метилпропан-1-ол, мас.ч.: а) 1:1,1; б) 1:1,25; в) 1,25:1.

Підвищення параметра розчинності композиції приводить до зменшення діаметра полімерних частинок на основі ГМА (рис.3). Ця тенденція є відмінною від результатів, що одержані в дисперсійній полімеризації ГЕМА. На наш погляд, причиною цього може бути підвищення розчинності олігомерів, що формуються на ранній стадії полімеризації, з пониженням полярності дисперсійного середовища. Тому ріст олігомерів міг спричинити досягнення порівняно більшої довжини ланцюгів, які знаходяться в розчиненій формі.

Початкова нуклеація довших олігомерних ланцюгів забезпечує меншу кількість нуклеїв, що веде до меншої кількості більших частинок. Оскільки 2-метилпропан-1-ол є хорошим розчинником для ГМА, то з підвищенням його концентрації в суміші розчинників розчинність олігомерних ланцюгів у середовищі підвищується і ядра поліГМА одержують протягом довшого часу полімеризації. Їх кількість, відповідно, зменшується, розмір частинок стає більший, ніж коли відбувається осадження з композиції, що містить меншу кількість 2-метилпропанолу-1.

Вплив δ на PDI має екстремальний характер. Близькі до одиниці значення даного показника одержуються за низьких і високих значеннях δ .

При малих концентраціях мономеру діаметр частинок залежить від діаметру магнітних наночастинок (мономер покриває частинки тонким шаром), тому одержуються частинки з низьким показником PDI, який наближається до одиниці. Підвищення концентрації ГМА в реакційній композиції приводить до

зростання розмірів полімерних частинок (рис.4). Цей результат можна пояснити тим фактом, що мономер є добрим розчинником для полімеру, це сприяє підвищенню критичної довжини олігомерних ланцюгів перед осадженням. Сповільнене осадження полімерних ядер зменшує кількість одержаних частинок і, водночас, збільшує їх розміри. Із підвищенням кількості мономеру зменшується кількість стабілізатора (відносно мономеру), збільшується ступінь агрегації, що також, відповідно, призводить до утворення частинок більших розмірів.

Рис. 3. Залежність діаметра поліГМА частинок d_n та показника полідисперсності PDI від параметра розчинності δ .

Склад композиції, мас. %: [ГМА]=15; [АБЦ]=4; [ПБ]=2. Дисперсне середовище: толуен/2-метилпропан-1-ол.

Рис. 4. Залежність діаметра (d_n) магнітних поліГМА частинок та показника полідисперсності PDI від концентрації мономеру C .
Дисперсне середовище: толуен/2-метилпропан-1-ол.
Стабілізатор: АБЦ.

Дослідженнями встановлено, що найкращим дисперсним середовищем для полімеризації ГМА є суміш етанолу і води. Для даної системи досліджено вплив показника розчинності на діаметр та полідисперсність з метою вибору умов, за яких можна було б одержати сферичні частинки з показником полідисперсності, близьким до одиниці.

Рис. 5. Залежність діаметра поліГМА частинок d_n від параметра розчинності δ .
Дисперсне середовище: вода/етанол.
Стабілізатор: ПВП м.м. 3,6·10⁵.
Полімерні частинки: 1 – поліГМА, що містять Fe₃O₄; 2 – поліГМА.

Подальший контроль полярності реакційного середовища здійснювався додаванням води. Як видно з експериментальних даних (рис. 5), з підвищенням показника розчинності композиції, тобто з додаванням води до спирту, розмір поліГМА частинок спочатку зростає, досягаючи максимуму при значенні $\delta=29,1$ (для частинок, наповнених феруму оксидом) та 28,2 (для поліГМА частинок без наповнювача).

Підвищення вмісту води у реакційному середовищі також приводить до відхилення від сферичності частинок, а саме при співвідношенні етанол/вода=4/1 формуються частинки овальної форми, а подальше збільшення показника розчинності – до утворення гелеподібної полімерної маси.

Висновки

Таким чином, на підставі виконаних досліджень встановлено, що параметр розчинності є важливим і ефективним фактором впливу на процес нуклеаційної полімеризації метакрилових естерів, діаметр та гранулометричний склад частинок. Здійснено вибір ефективного дисперсного середовища: для полімеризації ГМА – суміш етанолу з водою, для полімеризації ГЕМА – суміш 2-метилпропан-1-олу з толуеном.

Порівняльні дослідження нуклеаційної полімеризації мономерів різної гідрофільності і розчинності показали, що на розмір і дисперсність частинок значною мірою впливає гідрофобність мономеру, з підвищенням якої зростає ймовірність формування частинок правильної форми.

References

1. Horák, D., Španová, A., Tvrđíková, J., & Rittich, B. (2011). Streptavidin-modified magnetic poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate) microspheres for selective isolation of bacterial DNA. *European Polymer Journal*, 47(5), 1090–1096. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2011.02.007.
2. Ober, C. K. (1990). Dispersion copolymerization in non-aqueous media. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 35-36(1), 87–104. doi: 10.1002/masy.19900350108.
3. Horak, D., Shapoval, P. (2000). Reactive poly (glycidyl methacrylate) microspheres prepared by dispersion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(21), 3855–3863. doi: 10.1002/1099-0518(20001101)38:21<3855::aid-pola20>3.0.co;2-2.
4. Ober, C., Lok, K. (1987). Simulation of a particle formation stage in the dispersion copolymerization of styrene. *Macromolecules*, 20, 268–276.

5. Semeniyuk, N. (2008). Osoblyvosti oderzhannya feromahnitnoho koloyida yak napovnyuvacha dlya polimetakrylatnykh dyspersiy. *Visnyk NU "L'vivs'ka politekhnika"*. "Khimiya, tekhnolohiya rechovyh ta yikh zastosuvannya. 374–377. [in Ukraine]

6. Horak, D. (1999). Effect of reaction parameters on the particle size in the dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(20), 3785–3792. doi: 10.1002/(sici)1099-0518(19991015)37:20<3785::aid-pola7>3.0.co;2-u.

N. B. Semeniyuk, T. V. Skorokhoda, G. D. Dudok

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology and Plastics Processing

FERROMAGNETIC POLYMER DISPERSIONS BASED ON METHACRYLIC ESTERS. THE INFLUENCE OF COMPOSITION SOLUBILITY PARAMETER ON THE REGULARITIES OF OBTAINING

The influence of the solubility parameter on the regularities of obtaining polymer dispersions based on copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate and glycidyl methacrylate are investigated. A method of nucleating polymerization for obtaining micron-sized monodispersed spherical materials is proposed. The influence of the nature and amount of solvent on the dispersion characteristics of the polymer particles has been established. The selection of an effective dispersion medium for the polymerization of HEMA and GMA was made. Comparative studies of the polymerization of monomers of different hydrophilicity and solubility have shown that the size and dispersion of the particles are greatly influenced by the hydrophobicity of the monomer.

Key words: polymer dispersions, ferromagnetic colloid, solubility parameter, 2-hydroxyethyl methacrylate, glycidyl methacrylate.