

Н.Б. Семенюк, Г.Д. Дудок, Б.І. Меренко, Н.В. Чопик, В.Й. Скорохода
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології і переробки пластмас

ЕФЕКТ ПАРАМЕТРА РОЗЧИННОСТІ У СУСПЕНЗІЙНІЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ КОМПОЗИЦІЙ МЕТАКРИЛОВИХ ЕСТЕРІВ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

© Семенюк Н.Б., Дудок Г.Д., Меренко Б.І., Чопик Н.В., Скорохода В.Й., 2013

Досліджено вплив параметра розчинності на закономірності одержання гідрогелевих суспензій на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату та гліцидилметакрилату з полівінілпіролідоном. Встановлено вплив природи розчинника на дифузійні процеси у суспензійній полімеризації, дисперсні характеристики гідрогелевих частинок та кінетику полімеризації.

Ключові слова: полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, параметр розчинності, суспензійна кополімеризація, гідрогель.

The effect of the solubility parameter on the regularities of the hydrogel suspension obtaining based on the copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate and glycidil metakrilat with polyvinylpirrolydone is investigated. The influence of the solvent nature on the diffusion processes in the suspension polymerization, the dispersion characteristics of hydrogel particles and kinetics of polymerization is determined.

Key words: polyvinyl pirrolidone, 2-hydroxyethyl methacrylate, solubility parameter, suspension copolymerization, hydrogel.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімерні суспензії з вузьким розподіленням частинок за розміром, заданого хімічного складу і структури, становлять основу для створення систем – носіїв лікарських препаратів і біологічно активних речовин. Перспективними для таких цілей як з наукового, так і з прикладного погляду є полімерні сферичні частинки, які отримують суспензійною гомополімеризацією метакрилових мономерів, зокрема таких як 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА), гліцидилметакрилат (ГМА), або їх прищепленою кополімеризацією з полівінілпіролідоном (ПВП) за наявності зшиваючих агентів у середовищі інертних розчинників [1, 2].

Основною проблемою під час суспензійної полімеризації таких композицій є вибір розчинника, який, з одного боку, розчиняв би водорозчинні компоненти (ГЕМА і ПВП), а з іншого, не змішувався або обмежено розчинявся б у воді і запобігав дифузії компонентів мономер-полімерної композиції у водну фазу. У цьому зв'язку дослідження з підбору відповідного інертного розчинника, що додається у мономерну фазу, для якого коефіцієнт розподілення мономера був би набагато більший, ніж для води, є важливими. Визначальним фактором оцінки придатності розчинника для полімеризації мономера певної будови є параметр розчинності, що характеризує полярність реакційного середовища і контролює критичну молекулярну масу [1].

Мета роботи. Встановити вплив параметра розчинності на закономірності суспензійної полімеризації композицій ГЕМА та ГМА з ПВП і на цій підставі обґрунтувати вибір оптимальних розчинників.

Експериментальна частина. Для синтезу гранульних (ко)полімерів використовували ПВП ($M 28 \cdot 10^3$) медичний високої очистки торгової марки AppliChem GmbH і очищені перегонкою у

вакуумі мономери торгової марки Bisomer – ГЕМА (залишковий тиск 130 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 351 \text{ К}$), ГМА (залишковий тиск 520 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 342 \text{ К}$), диметакрилат етиленгліколю (ДМЕГ) (залишковий тиск 400 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 343 \text{ К}$).

Суспензійну полімеризацію полімер-мономерної композиції, яка складається з гідрофобного або гідрофільного метакрилового мономера, ініціатора полімеризації і ПВП, розчинених в органічному розчиннику, здійснювали у водному дисперсійному середовищі за температури 348 К і швидкості перемішування мішалки $80 \dots 370 \text{ об/хв}$. Як стабілізатори суспензії використовували ПВП К 90 ($M_n = 36 \cdot 10^4$) та свіжоприготований тонкодисперсний колоїд магнію гідроксиду, як ініціатор полімеризації – пероксид бензоїлу (ПБ) в кількості 1 мас. \% від мономер-полімерної суміші. Кінетику дифузії мономерів через межу фаз вивчали хімічним [3], а ПВП – фотоколориметричним методами [4].

Коефіцієнти розподілення ($K_{\text{розп.}}$) компонентів визначали за співвідношенням їхньої концентрації в органічній і водній фазах. 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): $d_n = \sum d_i / N$; $d_w = \sum d_i^4 / \sum d_i^3$, $PDI = d_w / d_n$, де N – кількість частинок.

Результати досліджень та їх обговорення. Під час суспензійної (ко)полімеризації досліджуваних водорозчинних полімер-мономерних систем використання води як дисперсійного середовища ускладнюється можливим розчиненням у ньому мономера (ГЕМА) та ПВП. У зв'язку з цим для розроблення технології суспензійної полімеризації виконано дослідження з підбору найефективніших розчинників серед вищих спиртів, зокрема, циклогексанолу (ЦГ), нонанолу, деканолу (ДК) та їхніх сумішей, придатних для забезпечення формування сферичних частинок розміром $0,1\text{--}2 \text{ мкм}$.

Дослідження дифузії водорозчинних компонентів з органічної (полімер-мономерної) фази виявили незначний перехід ГЕМА у водну фазу на початкових стадіях формування полімерних частинок (рис. 1), причому через $1\text{--}1,5$ години дифузія практично припиняється.

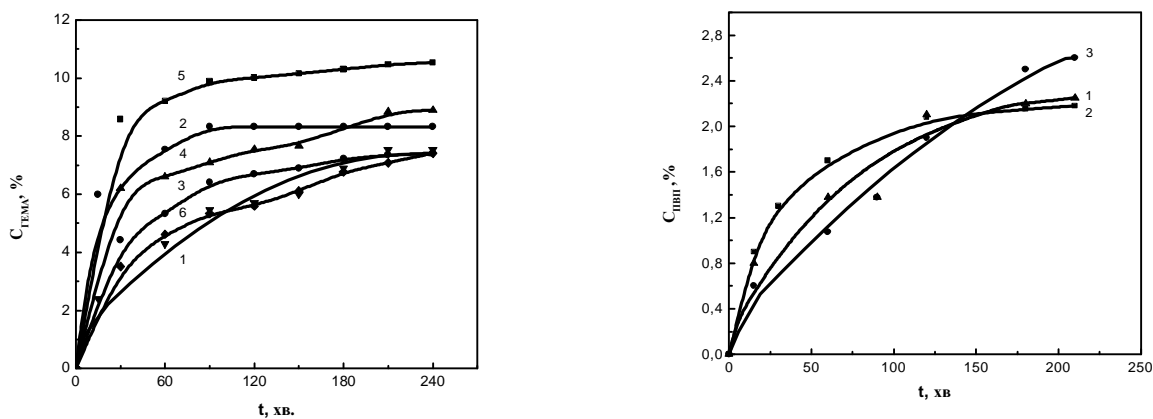


Рис. 1. Кінетика дифузії ГЕМА (а) та ПВП (б) з органічної фази у водну ($T=293 \text{ К}$)

а – $[ГЕМА]=1,9 \text{ моль/л}$. Органічна фаза: 1 – ЦГ; 2 – ДК; 3 – ЦГ:ДК = 1:1; 4...6 – 8 % розчин ПВП у: 1 – ГЕМА:ПВП:ЦГ = 8:2:15; 2 – ГЕМА:ПВП:ЦГ:ДК = 8:2:7,5:7,5; 3 – ГЕМА:ПВП:ДК = 8:2:15
4 – ЦГ; 5 – ДК; 6 – ЦГ:ДК = 1:1

Розчинення у мономері ПВП зменшує швидкість дифузії ГЕМА у водну фазу. Найбільше мономера дифундує під час використання як органічної фази ДК, найменше – суміші ЦГ з ДК. ПВП теж дифундує з дисперсійної фази у дисперсійне середовище на початковій стадії, однак у значно меншій кількості ($1,6 \text{ \%}$ за годину).

Важливим фактором, який визначає ефективне здійснення суспензійної полімеризації, є коефіцієнт розподілення мономера між органічною і водною фазами. Відомо, що для успішного

здійснення дисперсійної полімеризації коефіцієнт розподілення мономера в органічній фазі повинен бути якомога більшим, а в водній – якомога меншим [5]. Встановлені значення коефіцієнтів розподілення для досліджуваних композицій ГЕМА–ПВП відповідно становлять $K_{розп.1}=13,1$; $K_{розп.2}=11,2$; $K_{розп.3}=13,1$; $K_{розп.4}=10,5$; $K_{розп.5}=8,6$; $K_{розп.6}=12,9$. З погляду на це, найпридатнішими є органічні фази складів 1, 3, 6 (рис. 1, а).

Для підтвердження правильності вибору цих розчинників для полімеризації композиції ГЕМА з ПВП виконані дослідження з визначення міжфазного натягу на межі органічна фаза – вода (табл. 1), якими виявлено збільшення міжфазного натягу, коли органічна фаза містила ДК.

Таблиця 1

Параметри розчинності та міжфазний натяг сумішей розчинників та мономеру

Склад сумішей, об. ч.				Параметр розчинності, δ (МДж/м ³) ^{1/2}	Міжфазний натяг, $\sigma_{1/2}$, Н/м
ГЕМА	ЦГ	ДК	Н ₂ О		
–	15	–	50	43,48	10,24
–	–	15	50	43,15	14,39
–	7,5	7,5	50	43,31	15,59
8	11,25	11,25	42,5	39,29	–
8	7,5	7,5	50	41,59	–
8	2,5	2,5	60	44,48	–

На підставі досліджень дифузії, міжфазного натягу і розрахованого параметра розчинності для здійснення суспензійної полімеризації композицій ГЕМА–ПВП суміш ДК з ЦГ вибрано нами як інертний розчинник для дисперсної фази.

Для композицій з іншим метакриловим естером (ГМА) мономер є гідрофобним, а ПВП – гідрофільним компонентом. Для вибору розчинника для дисперсної фази ГМА–ПВП здійснювали дослідження з застосуванням різних розчинників: ДК, ЦГ, суміші цих спиртів, діоксану, бензену та толуену (ТЛ). Результатом полімеризаційних синтезів під час використання як розчинника ТЛ є агломерати, ДК – полімерні частинки несферичної форми. Діоксан і ЦГ виявилися непридатними для здійснення гранульної кополімеризації ГМА з ПВП, оскільки через певні проміжки часу порушувалась рівновага, спостерігалась коалесценція крапель і утворення суцільного набряклого полімерного блока. Дослідженнями вмісту ПВП у дисперсійному середовищі виявлено значну дифузію ПВП (80 мас. % за годину) з полімер-мономерної фази, що містить ці розчинники, у водне середовище. Додавання до композиції ГМА–ПВП суміші ТЛ з ДК зменшує швидкість дифузії ПВП з органічної фази у водну. Найменша дифузія виявилась у випадку суміші ТЛ з ДК за їхнього співвідношення 1:3 об.ч. Водночас із збільшенням вмісту ТЛ в органічній фазі зростає швидкість і гранична величина дифузії ПВП (рис. 2).

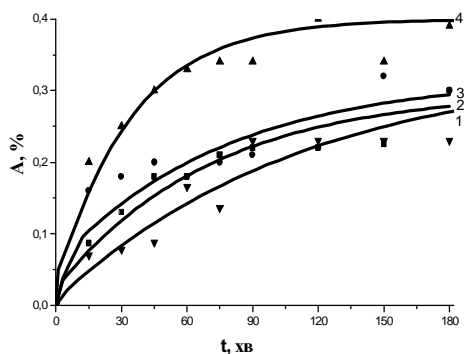


Рис. 2. Кінетика дифузії ПВП з органічної фази, що містить ГМА, у водну.

$T=293$ К, $[ГМА]=2,9$ моль/л, $[ПВП]=5,6$ мас. %.

Органічна фаза ТЛ:ДК, об.ч.:

1 – 1:3; 2 – 0:1; 3 – 1:1; 4 – 3:1

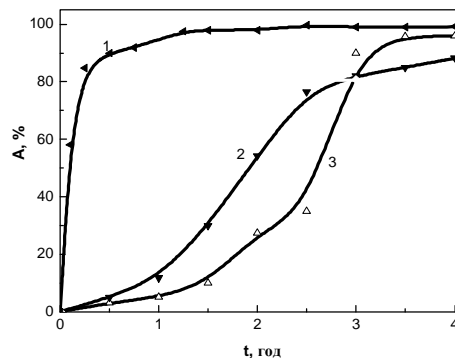


Рис. 3. Вплив параметра розчинності δ на кінетику суспензійної полімеризації композицій.

$[орг.фаза]:[H_2O] = 1:2,5$ мас.ч.

δ , (МДж/м³)^{1/2}:

1 – 42,300 (ГМА:ПВП = 8:2 мас.ч.);

2 – 42,670 (ГЕМА:ПВП = 8:2 мас.ч.);

3 – 42,275 (ГЕМА:ПВП = 10:0 мас.ч.)

Розраховані коефіцієнти розподілення для композицій ГМА–ПВП подано у табл. 2. На підставі одержаних результатів досліджень обґрунтовано використовувати як органічний розчинник для дисперсної фази у суспензійній полімеризації композицій ГМА з ПВП суміш ТЛ з ДК.

Таблиця 2

Коефіцієнти розподілення компонентів композиції в органічній та у водній фазах

Склад органічної фази, об.ч.				Коефіцієнт розподілення	
ГМА	ПВП	ТЛ	ДК	в органічну фазу	у водну фазу
4	1	–	5,6	32,80/31,85	0,03/0,031
4	1	1,4	4,2	43,78/35,83	0,022/0,028
4	1	4,2	1,4	82,57/24,57	0,012/0,041
4	1	5,6	5,6	170,9/34,40	0,006/0,029
4	–	–	5,6	24,08	0,040
4	–	5,6	5,6	31,86	0,031

* у чисельнику – для ГМА, у знаменнику – для ПВП

Істотно впливає на параметр розчинності композицій і на швидкість полімеризації також природа мономера. Встановлено, що швидкість полімеризації композицій, що містять ГМА, істотно вища, ніж у разі ГЕМА (рис. 3). Враховуючи близьку реакційну здатність ГЕМА і ГМА в гомогенній кополімеризації з ПВП [6], причиною такої істотної відмінності в дисперсійних системах, на нашу думку, є міжфазні взаємодії, а також параметри взаємодії мономера з розчинником.

Композиції, що містять ГМА, відрізняються меншими значеннями параметра розчинності ($\delta_{\text{ГМА}}=19,36 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$) порівняно з композиціями ГЕМА ($\delta_{\text{ГЕМА}}=23,30 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$), що є однією з основних причин їхньої більшої реакційної здатності у суспензійній полімеризації (рис. 3).

Важливим завданням під час здійснення суспензійної полімеризації є цілеспрямоване регулювання гранулометричного складу полімерів. Параметр розчинності належить до факторів, які, безперечно, будуть впливати на розмір і форму полімерних суспензій. Тому дослідження розмірів полімерних частинок та показника полідисперсності як функції параметра розчинності важливе з технологічного погляду. Виконаними дослідженнями виявлено, що вплив параметра розчинності на середній розмір частинок у суспензійній полімеризації композицій ГМА–ПВП має яскраво виражений екстремальний характер з мінімальним значенням діаметра частинок для значення $\delta = 42,300 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$ (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив параметра розчинності δ на дисперсні характеристики гранульних кополімерів ПВП-пр-поліГМА

(ГМА:ПВП = 8:2 мас. ч.; $T = 348 \text{ K}$; $\omega_{об} = 270 \text{ об/хв}$; $C_{стаб} = 1 \text{ мас. \%}$; [ПВ] = 1 мас. %)

Склад композиції, об.ч.				Параметр розчинності, δ , (МДж/м ³) ^{1/2}	d_n , мм	d_w , мм	PDI	Максимальний вміст фракції, %
ГМА	ДК	ТЛ	H ₂ O					
8	11,2	0	53	42,381	0,925	1,241	1,342	19
8	8,4	2,8	53	42,341	0,760	1,164	1,531	21
8	7,4	3,8	53	42,326	0,626	0,910	1,451	26
8	5,6	5,6	53	42,300	0,467	0,584	1,251	35
8	3,8	7,4	53	42,274	1,336	1,728	1,294	12
8	0	11,2	53	42,220	агломерати			–

Найоднорідніші частинки найменшого діаметра (а отже і найбільшої питомої площі поверхні) сформовано для значень $\delta = 42,300 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$, що відповідає співвідношенню розчинників в органічній фазі ДК:ТЛ=1:1 об.ч.

Якщо параметр розчинності менший від цього значення внаслідок збільшення вмісту ТЛ в органічній фазі, то це призводить до різкого зростання діаметра частинок і надалі до утворення

агломератів. Якщо розчинником органічної фази був ТЛ (без ДК), сформувати гранульні частинки не вдалося.

Під час досліджень впливу параметра розчинності композицій, що містять гідрофільний ГЕМА та ПВП, на середній діаметр частинок та показник полідисперсності виявлено подібний характер впливу, причому ця залежність спостерігається як для різної концентрації розчинників за постійного їх співвідношення (рис. 4, а), так і для постійного вмісту за різного співвідношення (рис. 4, б).

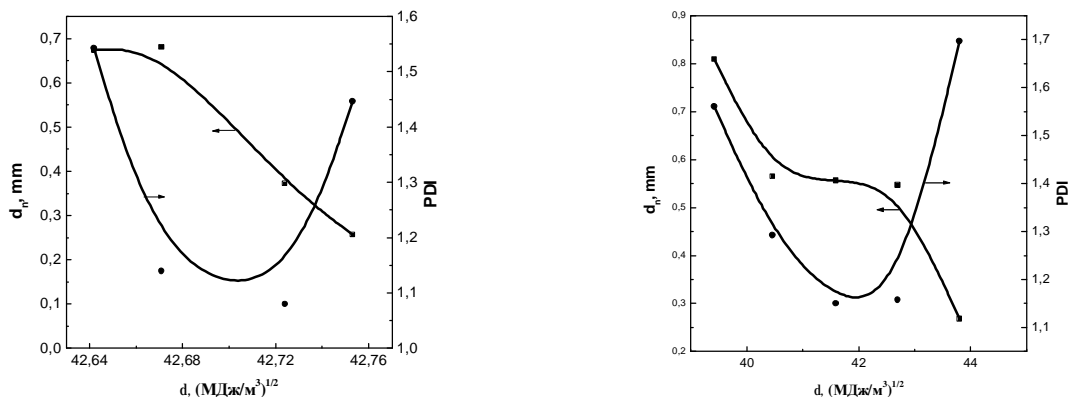


Рис. 4. Залежність діаметра ПВП-пр-поліГЕМА частинок (d_n) та показника полідисперсності (PDI) від параметра розчинності d :

а – для різної концентрації розчинників ДК:ЦГ за їхнього співвідношення 1:1 мас.ч. б – для загального вмісту розчинників 15 мас. % за різного їх співвідношення

Із збільшенням параметра розчинності, тобто із зростанням концентрації ЦГ в органічній фазі, розмір полімерних частинок зменшується (рис. 4, а). Залежність впливу показника розчинності на полідисперсність частинок теж має екстремальний характер. Найоднорідніші частинки одержуються за вмісту ЦГ у композиції 20–30 мас. %, що відповідає параметру розчинності 42,67–42,72 (МДж/м³)^{1/2}. Для композицій ГЕМА із зменшенням концентрації інертних розчинників ЦГ та ДК в органічній фазі збільшується параметр розчинності, утворюються суспензії менших розмірів і для них характерне вузьке розподілення за розмірами. Найоднорідніші частинки отримані за вмісту суміші ЦГ та ДК в органічній фазі 10 мас. %.

Висновки. На підставі виконаних досліджень встановлено, що параметр розчинності є важливим і ефективним фактором впливу на кінетику суспензійної кополімеризації метакрилових естерів з ПВП, а також на діаметр та гранулометричний склад частинок, що визначає напрями їхнього подальшого застосування.

1. Horak D., Semenyuk N., Lednicky F. Effect of the reaction parameters on the particle size in the dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl and glycidyl methacrylate in the presence of ferrofluid / *J. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 41. – P. 1848–1863. 2. Suberlyak O., Semenyuk N., Skorokhoda V. The structure and immobilization activity of PVP cross-linked copolymers // *Engineering of Biomaterials.* – 2007. – Vol.10. – № 63–64. – P. 14–15. 3. Иванова В.А., Кашеварова Ю.А. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. – М.: Химия. – 1972. – 170 с. 4. Суберляк О., Скорохода В., Порецкая М. Фотокolorиметрические исследования в реакциях привитой полимеризации на поливинилпирролидон // *Рук. деп. в УкрНИИТИ* 30.05.85 N 1165 Ук-85 Ден. 5. Arshady R., Ledwith A. Suspension polymerization and its application to the preparation of polymer supports // *React. Polym.* – 1993. – Vol.1. – P. 159–174. 6. Суберляк О., Гудзера С., Скорохода В. Особенности полимеризации 2-оксикалкенметакрилатов в полярных растворителях в присутствии поливинилпирролидона // *Докл. АН УССР.* – 1986. – № 7Б. – С. 49–51.