

О.М. Шевчук, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, С.Є. Троценко, М.Р. Чобіт, В.С. Токарєв
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОПОЛІМЕРІВ ДЛЯ МІКРОКАПСУЛЮВАННЯ РІДИН І ТВЕРДИХ РЕЧОВИН

© Шевчук О.М., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., Троценко С.Є., Чобіт М.Р., Токарєв В.С., 2008

Радикальною кополімеризацією у розчині синтезовано ряди реакційноздатних функціональних пероксидовмісних кополімерів, які можуть бути використані для формування капсулюючих полімерних шарів на частинках рідин і твердих речовин. Вивчено залежність колоїдно-хімічних властивостей одержаних кополімерів від умов синтезу. Підтверджена можливість регулювати властивості одержаних кополімерів, змінюючи природу та співвідношення компонентів реакційної системи.

Reactive functional peroxide-containing copolymers for the formation of encapsulating polymer shells onto the liquid and solid particles have been synthesized via the radical copolymerization in solution. The dependence of colloidal-chemical properties of obtained copolymers on the synthesis conditions has been studied. The possibility of the properties control of obtained copolymers due to the change of the nature and ratio of reaction system components has been proved.

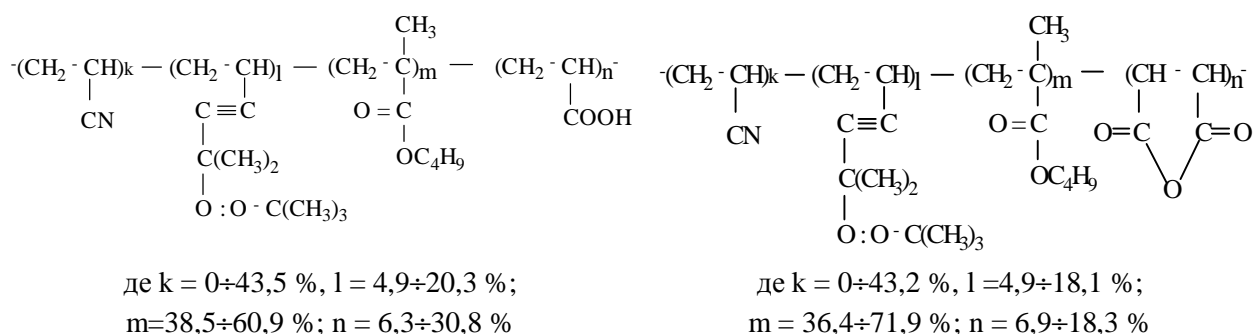
Постановка проблеми: Мікрокапсулювання є одним із сучасних напрямків високих технологій, що останнім часом достатньо інтенсивно розвивається і освоюється промисловістю високорозвинених країн. Причому, якщо 20–30 років тому основний акцент робився на одержання мікрокапсульованих барвників для самокопіюючого паперу, то зараз значна увага приділяється мікрокапсулюванню як принципу створення систем спрямованої доставки і захисту речовин, що все ширше застосовується у виробництві різних продуктів і препаратів. Це фармацевтичні засоби програмованої і пролонгованої дії; засоби агрокультури (пестициди, феромони); хімічні продукти різного цільового призначення (каталізатори та ініціатори полімеризації, антипірени для полімерних композицій, анаеробні герметики, тонери, наночастинки металів і напівпровідникових матеріалів, тощо); харчові і кормові біоактивні добавки; компоненти косметичних засобів тощо. Тому надзвичайно важливим є завдання створення нових полімерних матеріалів, які можуть бути використані для мікрокапсулювання як твердих, так і рідких матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Серед методів мікрокапсулювання різних за природою речовин значне місце займають фізико-хімічні методи, зокрема коацервація, зумовлена осадженням нерозчинником, утворенням нової фази при зміні температури, випаровуванням леткого розчинника; твердіння розплавів у рідких середовищах, екстракційне заміщення, висушування розпиленням, фізична адсорбція [1–2]. Широко застосовуються перші чотири методи, що відрізняються простотою апаратурного оформлення, високою продуктивністю і доброю відтворюваністю результатів. Ці методи ґрунтуються на фазовому розподілі рідина – рідина [3, 4], що полягає у виділенні з розчину плівкоутворюючого матеріалу фази, збагаченої цим матеріалом, при зміні температури чи рН розчину, додаванні нерозчинника чи в процесі випаровування розчинника [5]. Природа полімеру, який застосовується для мікрокапсулювання, насамперед залежить від природи капсульованої речовини та завдань, які потрібно вирішити за допомогою мікрокапсул. Так, для капсулювання парафінів, що можуть виконувати роль ефективних терморегуляторів і теплоносіїв, поліетилен високої густини [6], термоеластоласт полі (стирен-блок-бутадієн-блок-стирен) [7], поліуретани. Відносно новий спосіб одержання мікрокапсул запропонований у роботі [8], який полягає у пошаровому (layer-by-layer) формуванні полімерної

оболонки в результаті взаємодії макромолекул функціональних катіонних і аніонних полімерів. На кафедрі органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка" розроблено методи синтезу функціональних пероксидовмісних полімерів та функціоналізації за їх допомогою поверхні дисперсних наповнювачів мінеральної та полімерної природи [9]. Ці полімери та методи, очевидно, можуть бути використані в процесах мікрокапсулювання.

Мета. Робота присвячена дослідженню процесів синтезу та властивостей функціональних пероксидовмісних кополімерів, які можуть бути використані для мікрокапсулювання твердих та рідких речовин.

Полімеризацією в розчині було синтезовано ряди реакційноздатних функціональних пероксидовмісних кополімерів (РК) акрилонітрилу (АН), бутилметакрилату (БМА), акрилової кислоти (Ак) або малеїнового ангідриду (МА) як гідрофільної складової та пероксидного мономера 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ) з різним вмістом мономерних ланок наступної будови:



Такі кополімери можуть бути використані для формування капсулюючих полімерних шарів на частинках рідин і твердих речовин як фізичними, так і хімічними методами за рахунок наявності в їх структурі пероксидних та інших функціональних фрагментів. Склад та деякі характеристики отриманих кополімерів і полімеризаційного процесу наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Склад та деякі характеристики отриманих кополімерів, що містять гідрофільні ланки Ак, і полімеризаційного процесу

№ з/п	Склад мономерної суміші, мол. %					Склад полімеру, мол. %					Конверсія, %	Vпол, моль/(л·с)	Хар. в'язк. дл/г в ацет.
	АН	БМА	ПМ	Ак	МА	АН	БМА	ПМ	Ак	МА			
1	30	40	10	20		27,3	47,6	10,1	15,0		83,7	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,11
2	30	30	10	30		31,3	39,6	6,3	22,8		87,6	$6,1 \cdot 10^{-5}$	0,11
3	-	50	10	40		0,0	60,9	8,4	30,8		82,7	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,086
4	25	40	5	30		27,2	47,4	4,9	20,5		75,0	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,12
5	40	25	5	30		37,2	36,5	5,2	21,1		76,0	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,10
6	40	30	10	20		38,2	40,6	8,8	12,4		72,2	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,085
7	36	32	10	22		34,9	40,6	8,8	15,7		72,4	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,091
8	30	40	20		10	27,3	51,0	13,7		8,1	77,2	$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,075
9	55	30	10		5	43,2	41,2	8,7		6,9	79,7	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,102
10	40	40	5		15	40,3	42,2	4,9		12,7	82,9	$5,1 \cdot 10^{-5}$	0,13
11	40	30	20		10	36,8	36,4	14,6		12,2	75,3	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,071
12		50	10		40	0	71,9	9,8		18,3	81,4	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,12
13	40	30	10		20	36,1	36,4	11,5		16,0	77,5	$4,3 \cdot 10^{-5}$	0,075
14	30	40	10		20	31,2	40,7	13,2		14,9	74,3	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,078

Синтез функціональних реакційноздатних кополімерів (проводили радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в ацетоні при різних їх співвідношеннях (сумарна концентрація мономерів 3 моль/л) при 333 К у присутності пероксиду лаурилу як ініціатора (концентрація ініціатора – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) [10]. Кополімери очищали переосадженням у гексані.

Конверсію мономерів визначали газохроматографічним та дилатометричним методами та контролювали гравіметрично. Склад одержаних кополімерів підтверджувався газохроматографічним методом (вміст ланок пероксидного мономеру (ПМ) за методикою [11]), ІЧ-спектроскопією (прилад “Spekord M-80”), елементним аналізом (С, Н, N). Вміст ланок малеїнового ангідриду та акрилової кислоти визначався зворотним потенціометричним титруванням.

Характеристична в'язкість розчинів полімерів в ацетоні визначалась за методикою [12]. Поверхневий натяг на межі “розчин полімеру–повітря” визначався за методом відриву кільця на приладі Дю-Нуї.

Структура кополімерів підтверджувалась ІЧ-спектроскопією (рис. 1). Наявність на ІЧ-спектрах кополімерів смуг поглинання, що відповідають коливанням естерних карбонілів ланок БМА (1724 см^{-1}) та карбонілів АК ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$) і МА (1856 і 1780 см^{-1}), нітрильної групи (2240 см^{-1}) свідчать на користь одержання кополімерів заданого складу.

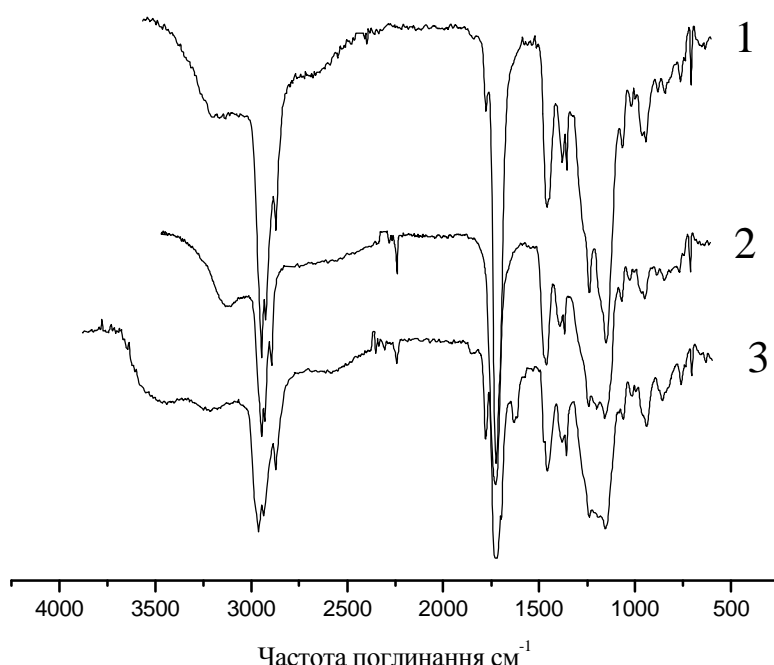


Рис. 1. ІЧ-спектри функціональних пероксидвмісних кополімерів:
1 – БМА-ПМ-АК (50:10:40); 2 – АН-БМА-ПМ-АК (40:25:5:30), 3 – АН-БМА-ПМ-МА (30:40:10:20)

Результати дослідження кінетики полімеризаційного процесу свідчать, що збільшення концентрації ПМ в реакційній суміші призводить до деякого зниження швидкості полімеризації, що пояснюється дією ПМ як слабого інгібітора полімеризації, оскільки він утворює малоактивні радикали, тоді при збільшенні вмісту карбоксилвмісних мономерів Ак та МА швидкість полімеризації зростає (табл. 1, рис. 2).

Визначено вміст мономерних ланок у синтезованих кополімерах та досліджено вплив концентрації компонентів реакційної суміші на їх склад та деякі колоїдно-хімічні характеристики (зокрема молекулярну масу). Видно, що вміст мономерних ланок у складі кополімерів змінюється симбатно з вмістом відповідних мономерів у реакційній суміші, причому вміст ланок бутіл-метакрилату в усіх випадках вищий за теоретичний. Концентрація пероксидного мономеру ПМ в

реакційній суміші варіювався від 5 до 20 мол. %. Як і очікувалось, збільшення його концентрації зумовлює зниження характеристичної в'язкості одержаних кополімерів, а, отже, і їх молекулярної маси (табл. 1, рис. 3). Водночас збільшення вмісту акрилової кислоти та малеїнового ангідриду в мономерній суміші від 5 до 30–40 мол. % приводить до зростання характеристичної в'язкості. Досліджено вплив складу кополімеру на його розчинність у водному середовищі та органічних розчинниках. Розчинність у водному середовищі зростає із збільшенням вмісту гідрофільної складової – акрилової кислоти або малеїнового ангідриду, причому при вмісті цього компонента, нижчому за 10 мол. %, одержані кополімери не розчиняються у водно-лужному середовищі.

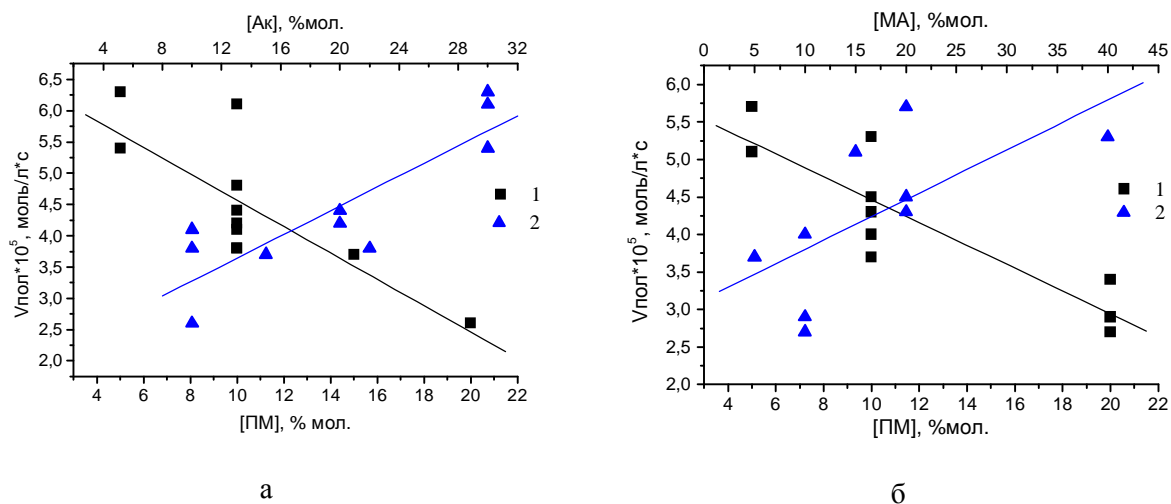


Рис. 2. Залежність швидкості полімеризації кополімерів АН-БМА-ПМ-Ак (а) від концентрації ПМ (1) та Ак (2) у реакційній суміші та кополімерів АН-БМА-ПМ-МА (б) від концентрації ПМ (1) та МА (2)

Як відомо, критеріями поверхнево-активних властивостей поверхнево-активних речовин (ПАР) є поверхневий натяг їх розчинів, а також здатність до стабілізації дисперсних систем (емульгуюча, диспергуюча та стабілізуюча здатність). Тому на цьому етапі було проведено дослідження залежностей поверхневого натягу розчинів синтезованих кополімерів у різних середовищах від концентрації РК та полярності середовища.

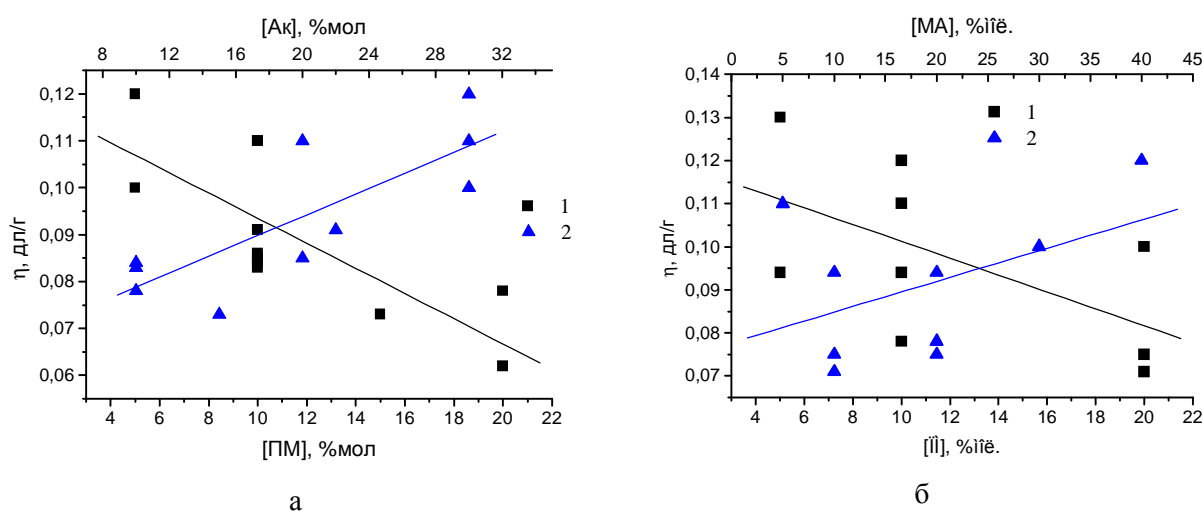


Рис. 3. Залежність характеристичної в'язкості кополімерів АН-БМА-ПМ-Ак (а) від концентрації ПМ (1) та Ак (2) у реакційній суміші та кополімерів АН-БМА-ПМ-МА (б) від концентрації ПМ (1) та МА (2)

Показано, що в органічному розчиннику (хлороформ) зміна поверхневого натягу із зміною концентрації РК є незначною. Водночас у водно-лужному середовищі синтезовані кополімери проявляють яскраво виражені поверхнево-активні властивості, знижуючи поверхневий натяг на межі розділу фаз розчин-повітря до 31–40 мН/м (табл. 2, рис. 4).

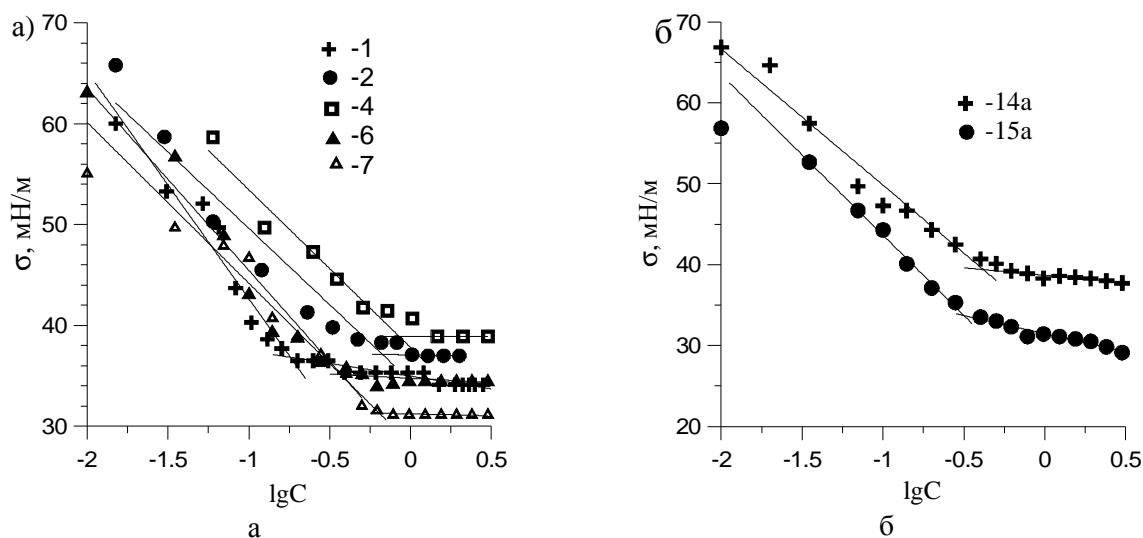


Рис. 4. Ізотерми поверхневого натягу кополімерів АН-БМА-ПМ-АК (а) та АН-БМА-ПМ-МА (б).
Склад кополімерів (див табл. 1)

Видно, що на ізотермах поверхневого натягу є злам, який відповідає критичній концентрації міцелоутворення. Причому цей злам яскравіше виражений на ізотермах кополімерів, які містять ланки акрилової кислоти як гідрофільну складову.

Таблиця 2

Залежність поверхнево-активних властивостей реакційноздатних кополімерів від їх складу

Кополімер	Склад, мол. %						ККМ, %	$\sigma_{\text{ККМ}}$ мН/м	Хар. в'язк. в ацет. дл/г
	БМА	ПМ	БМА+ПМ	АН	МА	Ак			
13	36,4	11,5	47,9	36,1	16,0		0,42	39,4	0,075
14	40,7	13,2	53,9	31,2	14,9		0,32	33,7	0,078
4	47,4	4,9	52,3	27,2		20,5	0,85	38,9	0,12
5	36,5	5,2	41,7	37,2		21,1	0,76	40,7	0,10
2	39,6	6,3	45,9	31,3		22,8	0,67	37,2	0,11
7	40,6	8,8	49,4	34,9		15,7	0,61	31,5	0,091
6	40,6	8,8	49,4	38,2		12,4	0,23	34,5	0,085
1	47,6	10,1	57,7	27,3		15,0	0,18	38,9	0,11
3	60,9	8,4	69,3	0,0		30,8	0,60	33,6	0,086

Як видно, поверхнева активність синтезованих кополімерів залежить від їх складу. Так, треба зазначити антибатну залежність критичної концентрації міцелоутворення від вмісту ланок ПМ. Очевидно, це пов'язано з тим, що із збільшенням вмісту ланок ПМ зростає частка гідрофобної складової в РК. Однак залежність значення поверхневого натягу в точці ККМ від вмісту ПМ має складніший, екстремальний характер – мінімальне значення поверхневого натягу досягається при його вмісті ~9 %, який можна вважати оптимальним з погляду поверхневої активності РК. Очевидно, що на поверхневу активність РК впливає і співвідношення інших ланок, насамперед гідрофільної складової – ланок Ак або МА. Очевидно, що співвідношення мономерних ланок у

кополімері, яке відповідає мінімальному значенню поверхневого натягу (31,5 мН/м), забезпечує оптимальний ГЛБ і як наслідок – найвищу поверхневу активність.

Висновки. Отже, було одержано ряди поліфункціональних реакційноздатних пероксидвмісних кополімерів, які відрізняються природою і вмістом реакційних груп, довжиною і гнучкістю макроланцюга, співвідношенням гідрофільних і гідрофобних фрагментів, які можуть бути використані для формування капсулюючих полімерних шарів на частинках рідин і твердих речовин як фізичними, так і хімічними методами. Результати досліджень поверхнево-активних властивостей одержаних кополімерів свідчать, що поверхнева активність РК залежить від їх молекулярної маси та складу (співвідношення гідрофільних і гідрофобних фрагментів), Підтверджена можливість регулювати властивості одержаних кополімерів, змінюючи природу та співвідношення компонентів реакційної системи.

1. *Microencapsulation, Process and Applications* // Ed. J.E. Vandegaer. – N. Y., London: Plenum Press, 1974. – P. 180. 2. Солодовник В.Д. *Микрокапсулирование*. – М.: Химия, 1980. – 216 с. 3. Kobayashi S., Nagayama S. *A Microencapsulated Lewis Acid. A New Type of Polymer-Supported Lewis Acid Catalyst of Wide Utility in Organic Synthesis* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – 120. – P. 2985–2986. 4. Вилесова М.С., Айзенштадт Н.И., Босенко М.С. и др. *Разработка микрокапсулированных и гелеобразных продуктов и материалов для различных отраслей промышленности* // *Журн. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. – 2001. – XLV, № 5–6. 5. Aliabadi H.M., Elhasi S., Mahmud A., Gulamhusein R. *Encapsulation of hydrophobic drugs in polymeric micelles through co-solvent evaporation: The effect of solvent composition on micellar properties and drug loading* // *Int. J. of Pharmaceutics*. – 2007. – 329. – P. 158–165. 6. Ye H., Xin-shi G. *Preparation of polyethylene-paraffin compounds as a form-stable solid-liquid phase change material* // *Solar Energ. Mater. Solar Cells*. – 2000. – 64. – P. 37–44. 7. Min X., Bo F., Kecheng G. *Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity* // *Energ. Convers. Manage.* – 2002. – 43. – P. 103–108. 8. Dai Z., Voigt A., Leporatti S., Donath E., Dähne L., Möhwald H. *Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte and Low Molecular Weight Species into Capsules* // *Adv. Mater.* – 2001. – 13, No. 17. – P. 1339–1342. 9. Шевчук О.М., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., Токарев В.С., Воронов С.А. *Формування компатибілізуючих шарів на поверхні дисперсного оксиду цинку шляхом прищепленої полімеризації вінілових мономерів* // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2004. – № 1. – С. 154–158. 10. Minko S., Voronov S., Tokarev V., Luzinov I. *Polymer at interface: Synthesis, adsorption, conformation and reactivity*. Lviv: State University “Lvivska Polytechnica”. – 1994. – 72 p. 11. Васильев В.П., Глусь Л.С., Губарь С.П. *Разработка газохроматографического метода анализа пероксидного мономера ВЭП* // *Вестн. Львов. политехн. ин-та*. – 1985. – № 191: *Химия, технология веществ и их применение*. – С. 24–26. 12. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.