

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

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДИСПЕРСІЙНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ КОМПОЗИЦІЙ ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

© Семенюк Н.Б., Дудок Г.Д., Чопик Н.В., Жура А.В., Скорохода В.Й., 2010

Досліджено кінетичні особливості дисперсійної полімеризації 2-гідроксіетилметакрилату в присутності полівінілпіролідону. Встановлено вплив природи та кількості ініціатора і феромагнітного наповнювача – тонкодисперсного колоїду феруму оксиду – на дисперсійну полімеризацію композицій.

The kinetic features of dispersion polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate in the presence of polyvinylpyrrolidone were investigated. Influence of nature, amount of initiator and ferromagnetic filler on the basis of iron oxide as micronized colloid on dispersion polymerization of compositions is established.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Гідрогелі на основі (мет)акрилатів, зокрема 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА), вже зайняли важливе місце в медицині як біосумісні матеріали при створенні полімерних матриць для систем контрольованого та пролонгованого вивільнення ліків, носіїв в імунологічній діагностиці, каталізі, отриманні покриттів тощо. У медичних цілях для створення пролонгаторів ліків широко застосовуються гідрогелеві полімери ГЕМА з полівінілпіролідонем (ПВП) у вигляді сферичних функційно активних частинок розміром від мікрометрів до декількох міліметрів, які одержуються дисперсійною полімеризацією в інертних розчинниках.

Структура і властивості полімерних матеріалів визначаються значною мірою умовами синтезу. У цьому зв'язку важливо знати кінетику полімеризації (мет)акрилатів, яка, в остаточному результаті, дає змогу науково обґрунтувати режими синтезу і націлено регулювати властивості полімерів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження закономірностей полімеризації ГЕМА у присутності ПВП, які були виконані на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка” [1–2], виявили високу реакційну здатність композицій незалежно від способу здійснення синтезу, спричинену матричним ефектом з утворенням комплексу з перенесенням заряду між компонентами полімер-мономерної композиції. Впливаючи на таку полімер-мономерну взаємодію невеликою кількістю активних додатків, зокрема солей металів змінного ступеня окиснення, можна істотно підвищити реакційну здатність композицій [3], що було виявлено і досліджено під час полімеризації в розчині. Однак полімеризація в суспензії таких систем мало досліджена. З іншого боку, монодисперсні полімерні частинки мікронних розмірів важко одержати суспензійною полімеризацією. Ще однією з істотних проблем, які виникають під час синтезу таких мікросфер, є проблема сепарації та очищення в малому об'ємі, тому з метою їх вирішення здійснювали дисперсійну полімеризацію у присутності феромагнітного наповнювача.

З літератури відомо, що для синтезу магнітних полімерних мікросфер використовуються різні методи. Вони об'єднують покривання парамагнітних частинок (дуже часто феруму оксиду) полімерами, зокрема такими, як поліакриламід, полісахарид, декстран [4] шляхом наплення розчину полімеру, диспергування магнітного матеріалу в розчині полімеру з подальшим емульгуванням магнітних частинок з поверхнево-активними речовинами до моменту випаровування розчинника. У літературі відомі також методики формування феруму оксиду всередині попередньо сформованих пористих

монодисперсних полімерних частинок, одержаних шляхом багатоетапного процесу суспензійної полімеризації (метод активованого набування) [5]. Магнітні частинки також осаджуються “in situ” в полімерній матриці, наприклад, шляхом хімічного осадження металів.

Мета роботи – встановити вплив різних ініціувальних систем і феромагнітного колоїду на кінетику дисперсійної полімеризації композицій ГЕМА з ПВП.

Результати досліджень та їх обговорення. Матричну дисперсійну кополімеризацію в органічному розчиннику мономерної фази, що складається з ГЕМА, до 10 % зшивального агента етиленглікольдиметакрилату, ПВП з ММ $28 \cdot 10^3$ здійснювали за попередньо описаною методикою [6]. Як ініціатор полімеризації використовували бензоїлу пероксид (ПБ), солі металів змінного ступеня окиснення, як інертний розчинник – суміш циклогексанолу (ЦГ) з 1-деканолом (ДК) у співвідношенні 1:1 об.ч. Для стабілізації дисперсій використовували ПВП К 90 (ММ= $36 \cdot 10^5$).

Відомо, що каталізуюча дія солей металів визначається здатністю їхніх йонів віддавати електрони [7]. Кількісною мірою цієї здатності є потенціал йонізації. Серед досліджених об'єктів (табл. 1) найменшим потенціалом йонізації характеризується Fe^{2+} , що є причиною його найвищої комплексотвірної та каталітичної здатності. Виявлено взаємозв'язок величини потенціалу йонізації зі швидкістю полімеризації – з його зменшенням швидкість зростає (таблиця, рис. 1, а).

Вплив природи йона металу Me^{n+} на швидкість полімеризації (V_p) композицій
(ГЕМА:ПВП = 8:2 мас. ч, $[MeSO_4] = 0,2$ мас. %, $T = 348$ К)

Атом металу	Ni	Mn	Co	Fe
Потенціал йонізації, eВ	35,16	33,69	33,49	30,64
Мольна енергія йонізації, кДж/моль	3392	3251	3231	2956
$V_p \cdot 10^5$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	19,88	23,3	30,2	52,5

Виконані дослідження обґрунтували вибір для здійснення дисперсійної полімеризації композицій ГЕМА–ПВП солей феруму, під дією яких за різної концентрації і температур досліджена кінетика кополімеризації як на початковій, так і на глибоких стадіях перетворень (рис. 1, б). Дисперсійна (ко)полімеризація таких систем під дією традиційних ініціаторів радикальної полімеризації є відносно тривалою (6–10 год). Здійснення синтезу під дією $FeSO_4$ за температури 338–348 К дозволяє досягнути граничних перетворень мономеру в межах 85–90 % уже через 2 год, тоді як під час ініціювання ПБ за цей же час – менше 60 % (рис. 1, б). Варто також відзначити, що гомополімеризації ГЕМА (без ПВП) у присутності Fe^{2+} в досліджуваних умовах не спостерігається.

Збільшення вмісту в мономерній суміші $FeSO_4$ на початкових стадіях пришвидшує полімеризацію. При цьому, у разі ініціювання йонами Fe^{2+} швидкість полімеризації є значно більшою порівняно з ініціюванням ПБ навіть при більшій його кількості (рис. 2, кр.5).

На підставі виконаних досліджень отримали кінетичне рівняння дисперсійної полімеризації композицій ГЕМА:ПВП=8:2 мас.ч., ініційованої бензоїлу пероксидом: $V = K[ПБ]^{0,7}[ГЕМА]^{2,0}$.

У разі ініціювання полімеризації комплексом ПВП- Fe^{2+} $V = K [FeSO_4]^{0,8}[ГЕМА]^{3,0}$, сумарна ефективна енергія активації полімеризації складає (49 ± 3) кДж/моль, що є нижчою порівняно з полімеризацією таких композицій у блоці і в розчині під дією пероксидів (60–70 кДж/моль).

Кінетичними дослідженнями обґрунтовано технологічні умови синтезу гранульних кополімерів: ГЕМА:ПВП = 8:2 мас. ч., $[FeSO_4] = 0,2$ мас. %, ЦГ:ДК = 1:1 об. ч., [мономер-полімерна фаза]:[розчинники] = 2:3 мас. ч, $T = 348$ К, швидкість перемішування 270 об./хв.

Сферичні полімерні частинки мікронного розміру з композицій ГЕМА-ПВП одержували дисперсійною полімеризацією в присутності феромагнітного колоїду, яка є проміжною між гомогенною і гетерогенною полімеризацією. З метою диспергування магнітних наночастинок у водному середовищі додавали стабілізатор – олеїнову кислоту або полівінілпіролідон ММ $3,6 \cdot 10^5$.

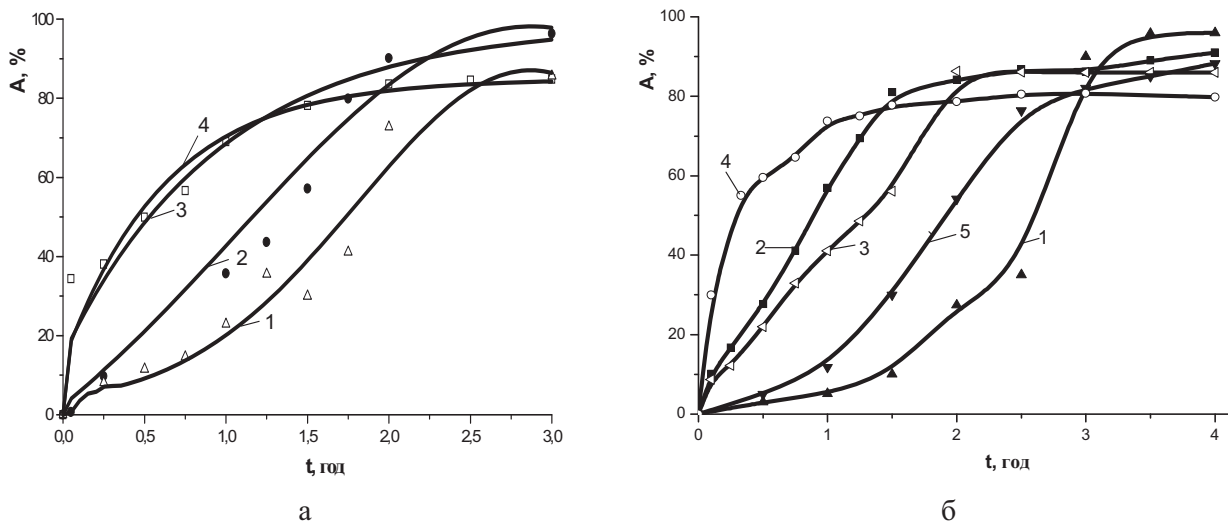


Рис. 1. Кінетичні криві дисперсійної полімеризації

ГЕМА:ПВП = 8:2 мас. ч.; $\omega_{об} = 270$ об/хв; стабілізатор – 1 мас. % ПВП ($3,6 \cdot 10^5$); ЦГ:ДК = 1:1 об. ч.;
 а) $T = 348$ К; $[Me^{n+}] = 0,2$ мас. %; б) In , мас. %: 2,3 – $[FeSO_4] = 0,2$; 4 – $[FeSO_4] = 0,3$;
 $[Me^{n+}]$: 1 – Ni^{2+} ; 2 – Co^{2+} ; 3 – Fe^{3+} ; 4 – Fe^{2+} 1,5 – $[PB] = 1$; T, K : 2 – 338; 1,3...5 – 348;

Магнітні частинки на основі тонкодисперсного колоїду Fe_3O_4 синтезували хімічним осадженням солей феруму Fe(III) та Fe(II) з їх водного розчину ($1,5$ моль/дм³) 28 % водним розчином амонію гідроксиду при молярному співвідношенні солей Fe(III):Fe(II)=2:1 [8]. Магнітні частинки енкапсулювалися полімерними мікросферами під час дисперсійної полімеризації. Кількість магнітного колоїду в полімеризаційній композиції має вплив на розмір полімерних частинок. Збільшення його у мономерній фазі з 4 до 25 мас. % (з 6 до 19 мас. % у перерахунку на Fe) збільшує розміри полімерних частинок, що можна пояснити захопленням більшої кількості магнітних частинок полімерними сферами.

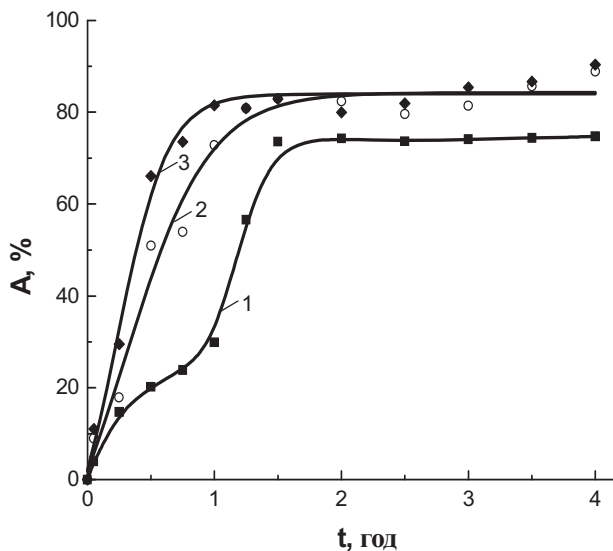


Рис. 2. Кінетичні криві суспензійної полімеризації у присутності Fe_3O_4 :
 ГЕМА:ПВП=8:2 мас. ч.; $V_{об} = 270$ об/хв;
 $[Fe_3O_4] = 5$ мас.%. Стабілізатор – ПВП $3,6 \cdot 10^5$ (1 мас. %); Г:ДК=1:1 об. ч.
 T, K : 1 – 338; 2 – 348, 3 – 358.

Оскільки ПВП має також високу комплексотвірну та ініціювальну здатність у полімеризації метакрилатів, то внаслідок цього детальніше було досліджено одержання магнітного колоїду, стабілізованого ПВП. Такі частинки проявили високу ініціювальну здатність в дисперсійній полімеризації ГЕМА у композиції з ПВП (рис. 2).

Збільшення кількості магнітного матеріалу в композиції приводить до більшого захоплення його в полімерну мікросферу та, відповідно, покращення магнітних властивостей синтезованих полімерних частинок, оскільки магнітна сила є пропорційна до об'єму магнітного матеріалу.

Однак, із збільшенням кількості магнітного колоїду в полімеризаційній композиції понад 20 мас. % утворюються дуже великі еліпсоподібні частинки. Оптимальним для одержання магнітних сферичних частинок є додавання магнітного наповнювача на основі феруму оксиду в кількості 8–10 мас. % від мономера.

Висновки. Кінетичними дослідженнями дисперсійної полімеризації композицій ГЕМА з ПВП виявлено їхню вищу реакційну здатність порівняно з гомополімеризацією ГЕМА і обґрунтовано вибір ефективних ініціювальних систем та феромагнітного наповнювача. Підтверджена висока ініціювальна здатність комплексу йон металу змінного ступеня окиснення – ПВП у полімеризації 2-гідроксіетилметакрилату. Досліджувані композиції відзначаються підвищеною реакційною здатністю та низькими активаційними параметрами порівняно з синтезом кополімерів на основі таких композицій в блоці і в розчині під дією пероксидів. Виявлено активний вплив магнітного колоїду Fe_3O_4 на дисперсійну полімеризацію композицій ГЕМА з ПВП.

1. Скорохода В. Особливості направлено формування структури високо гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону // Вісн. нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2005. – № 536: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 248–251. 2. Суберляк О., Скорохода В., Бенедик Н. Блочна полімеризація композицій на основі ОЕМА в магнітному полі // Хім. пром. України. – 2001. – № 3. – С. 32–36. 3. Suberlyak O., Skorokhoda V, Grytsenko O. Complex PVP- Me^{n+} – active catalyst of vinyl monomers polymerization // Materialy polimerowe i ich przetworstwo. Czestohowa. – 2004. – P. 140–145. 4. Пат 5,698,271 США, МКИ Н 01 F 001/00. Methods for the manufacture of magnetically responsive particles / P.A. Liberti, G.C. Rao, J.N. Chiarappa; Immunivest corporation (Wilmington, De). – № 482448; Заявл. 7.06.96; Опубл. 16.12.97; НКІ 427/550. – 3 с. 5. Ugelstad J., Berge A., Ellingsen T., Schmid R., Nilsen T., Mork P., Stenstad P., Hornes E., Olsvik O. // Prog Polymer Sci. – 1992. – Vol. 17. – P. 87–93. 6. Скорохода В., Семенюк Н., Суберляк О. Технологічні аспекти одержання сферичних гранул кополімерів гідроксіетилметакрилату з ПВП // Вопр. хімії и хім. технології. – 2004. – № 3. – С. 88–91. 7. Ерофеев Б.В. Переходные металлы и их каталитические свойства. – М.: Знание, 1966. – 61 с. 8. Семенюк Н.Б. Особливості одержання феромагнітного колоїда як наповнювача для поліметакрилатних дисперсій // Вісн. нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2008. – № 609: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 374–377.