

Н.Б. Семенюк, Г.Д. Лукань, В.Й. Скорохода
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ (КО)ПОЛІМЕРІВ ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

© Семенюк Н.Б., Лукань Г.Д., Скорохода В.Й., 2007

Досліджений гранулометричний склад полімерних суспензій на основі гідроксіетилметакрилату та полівінілпіролідону. Встановлено вплив природи та концентрації стабілізатора, мономерної фази, ініціатора радикальної полімеризації, параметра розчинності на форму та розмір полімерних частинок.

The grain-size composition of polymer suspensions on the basis of hydroxyethylmethacrylate and polyvinylpyrrolidone were investigated. The stabilizer amount and nature, monomer phase, radical polymerization initiator and solubility parameter influence on the form and size of polymeric particles were determined.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Проблема створення нових полімерних форм для пролонгованої дії лікарських препаратів є актуальною [1–3]. Серед синтетичних носіїв ліків особливо перспективними є полімерні частинки сферичної форми, які можуть бути синтезовані з вузьким розподіленням за розмірами в широкому діапазоні діаметрів, що дає можливість прогнозувати їх сорбційно-десорбційні властивості. Однорідність частинок за розмірами дає переваги для використання їх як пролонгаторів ліків, оскільки дозволяє досить точно визначити площу поверхні носія, а також схожий характер їх поведінки під час вивільнення лікарської речовини. Дисперсність або гранулометричний склад суспензій є однією з основних характеристик полімерів, що одержані гранульною полімеризацією.

Під час розроблення полімерних носіїв лікарських препаратів та біологічно активних речовин особливий інтерес становлять гранульні гідрогелі на основі гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) [3], а також його кополімери з полівінілпіролідонем (ПВП), що містять додаткові функційні групи, біосумісні, рідкоструктуровані, набухають у воді та фізрозчинні.

Мета роботи. Дослідити ефект реакційних параметрів на гранулометричний склад полімерних частинок на основі ПВП-вмісних композицій.

Експериментальна частина. Для полімеризації використовували: ГЕМА, очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 13 Н/м^2 , $T_{\text{кип}}=351\text{К}$); етиленглікольдиметакрилат (ДМЕГ) ($T_{\text{кип}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ при залишковому тиску 40 Н/м^2), ПВП з $\text{MM}=28 \cdot 10^3$ – медичний, високої очистки. Як ініціатор полімеризації використовували пероксид бензоїлу (ПБ) двічі перекристалізований з етанолу, як інертний розчинник – суміш циклогексанолу (ЦГ) з 1-деканолом (ДК). Свіжо-приготований тонкодисперсний колоїд магнію гідроксид та ПВП К 90 ($\text{MM}= 36 \cdot 10^5$) були використані для стабілізації суспензії.

Матричну суспензійну кополімеризацію в органічному розчиннику мономерної фази, що складається з ГЕМА, до 10 % зшиваючого агента ДМЕГ, ПВП з молекулярною масою $28 \cdot 10^3$ проводили за попередньо описаною методикою [4].

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

$$d_n = \sum d_i / N; \quad d_w = \sum d_i^4 / \sum d_i^3, \quad \text{PDI} = d_w / d_n$$

де N – кількість частинок.

Середній діаметр полімерних частинок, синтезованих суспензійною полімеризацією, визначали вимірюванням розмірів щонайменше 200 частинок на мікроскопі типу МБС-9.

Результати досліджень та їх обговорення. Основні фізичні властивості полімерних частинок, що одержані методом гетерофазної суспензійної полімеризації, такі як їх розмір, дисперсність, площа поверхні, об'єм пор, залежать від фізико-хімічних та гідродинамічних параметрів. До цієї групи параметрів зараховують природу і кількість мономерів, зшиваючого агента, ініціатора, стабілізатора, температури, співвідношення органічної фази та дисперсійного середовища, швидкості перемішування та геометрії мішалки. Тому в роботі досліджували гранулометричний склад як функцію вказаних вище основних технологічних параметрів.

Результати досліджень графічно зображені у вигляді кривих розподілення, що показує частку окремих фракцій у матеріалі. Фракція подана на графіках значенням, що відповідає середньому діаметру полімерних частинок у ній.

Одним з важливих параметрів, що визначає гранулометричний склад суспензій, є природа і кількість стабілізатора, що створює структурно-механічний бар'єр, який запобігає агрегації частинок. Для порівняння були використані високомолекулярний стабілізатор суспензій ПВП з $MW = 36 \cdot 10^5$ та неорганічний тонкодисперсний колоїд магнію гідроксид. З даних гранулометричного розподілення є очевидним, що при використанні як стабілізатора $Mg(OH)_2$ одержані частинки більшого діаметра, ніж у випадку ПВП. Це можна пояснити тим, що $Mg(OH)_2$ у співрозмірних концентраціях створює значно менший стеричний ефект, ніж ПВП. Внаслідок цього відбувається укрупнення мономерних частинок і утворення гранул більшого розміру, проте і більшої полідисперсності. Гранулометричні криві незалежно від природи стабілізатора мають подібний характер.

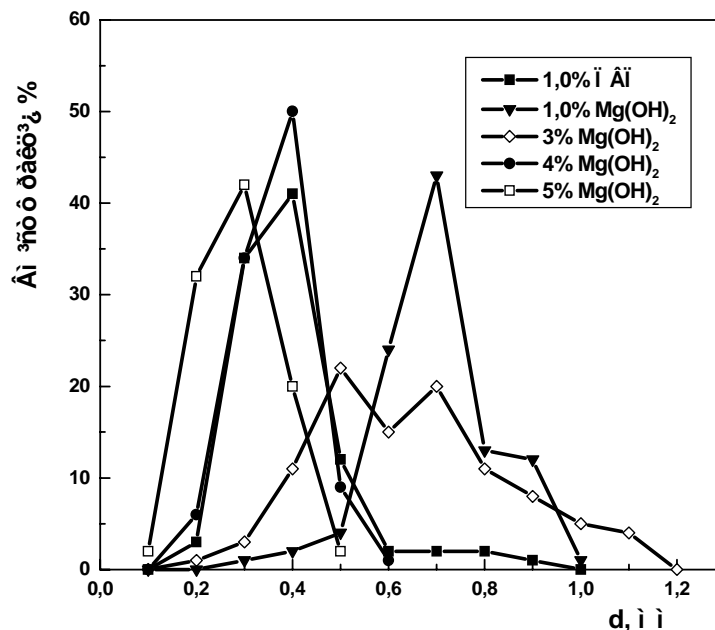


Рис. 1. Гранулометричні криві кополімерів на основі ГЕМА-ПВП залежно від природи та кількості стабілізатора

У суспензії мономерні краплинки прагнуть до злиття одна з одною з утворенням більших. Цьому явищу сприяє зменшення концентрації стабілізатора. Порівняння гранулометричних кривих (рис. 1) ілюструє зв'язок між концентрацією стабілізатора та розміром частинок. Вплив кількості стабілізатора на розмір частинок має традиційний характер — із збільшенням його кількості середній діаметр частинок зменшується. Вузьке розподілення за розмірами спостерігається при вмісті стабілізатора 4 мас. %.

Дослідженнями впливу кількості ініціатора (ПБ) на розподілення частинок за розмірами виявлено, що найменшою полідисперсністю характеризуються полімерні суспензії, одержані при полімеризації ГЕМА з ПВП із кількістю ПБ 1,5 мас. % від полімер-мономерної фази (рис. 2, а). Співвідношення ГЕМА:ПВП у вихідній композиції впливає не тільки на структуру і склад кополімерів [5], але й, як було встановлено у цій роботі, на дисперсність полімерних частинок (рис.2, б). Частинки більшого діаметра і однорідніші формуються при вмісті ПВП 30 мас.%, хоча криві розподілення полімерних суспензій за фракціями мають подібний характер.

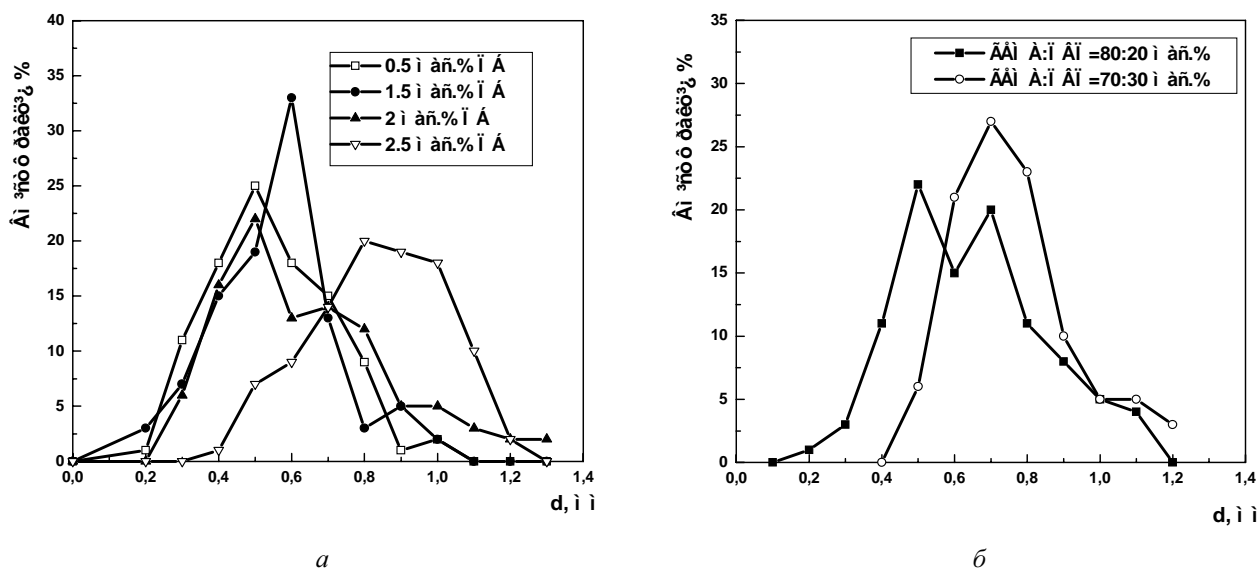


Рис. 2. Вплив концентрації ініціатора ПБ (а) та кількості ПВП (б) на розподілення полімерних частинок за фракціями

Значний вплив на дисперсні характеристики має також кількість зшиваючого агента, у цьому випадку ДМЕГ (рис.3а) – із збільшенням його кількості зростає полідисперсність гранульних кополімерів. Найоднорідніші частинки та меншого діаметра сформовані без зшиваючого агента.

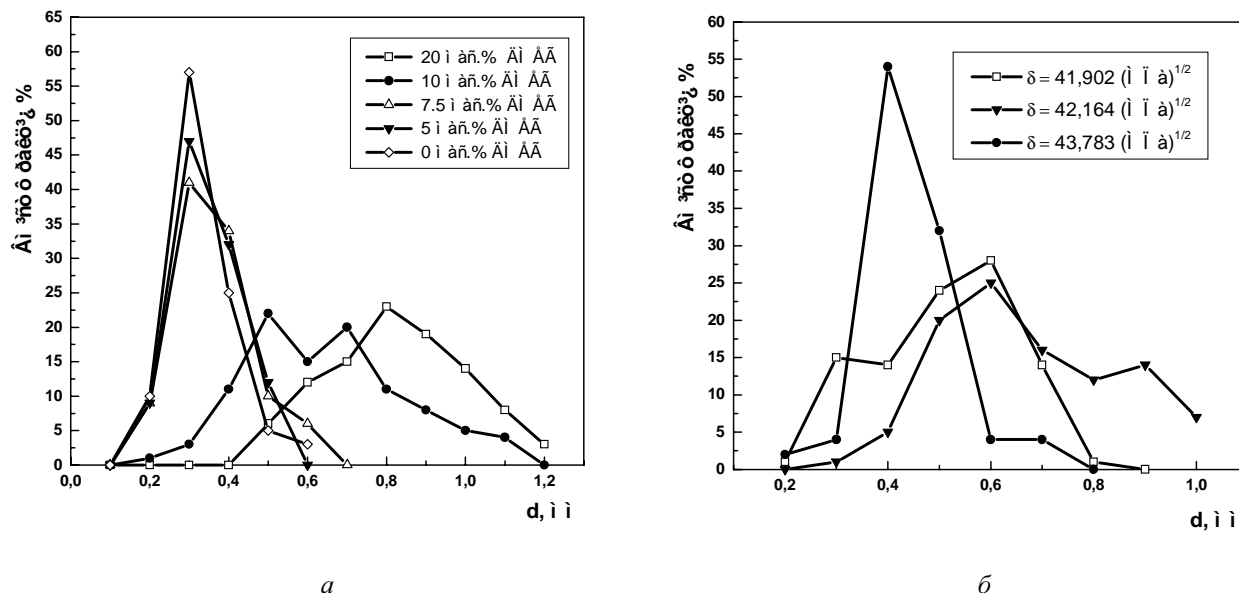


Рис. 3. Вплив концентрації зшиваючого агента ДМЕГ (а) та параметра розчинності δ (б) на гранулометричний склад полімерних частинок

Проведені дослідження дали змогу встановити вплив одного із ключових параметрів, а саме показника розчинності δ на основні дисперсні характеристики полімерних частинок. Цей параметр

визначає полярність середовища. Загалом, полярність полімеризаційної композиції залежить від фракцій індивідуальних компонентів. Із збільшенням показника розчинності, тобто із зменшенням концентрації інертних розчинників ЦГ та ДК в суміші органічної фази, формуються суспензії менших розмірів і для них характерне вузьке розподілення за розмірами. Найоднорідніші частинки одержані при вмісті суміші ЦГ та ДК у реакційній композиції 10 мас.%.

Висновки. Дослідженнями встановлена можливість регулювання форми та розмірів гідрофільних гранульних кополімерів на основі ГЕМА-ПВП зміною реакційних параметрів їх синтезу і визначені умови одержання полімерів з найменшою полідисперсністю.

1. Arshady R., Ledwith A. *Suspension polymerization and its application to the preparation of polymer supports* // *React.Polym.* – 1983. – Vol.1. – P. 159–174. 2. Kotha A., Raman R., Ponrathnam S., Kumar K., Shewale J. *Beaded reactive polymers. Effect of triacrylates as crosslinkers on the physical properties of glycidyl methacrylate copolymers and immobilization of penicillin G acylase* // *Applied Biochemistry and Biotechnology.* – 1998. – Vol. 74. – P. 191–203. 3. Jayakrishnan A., Thanoo B. *Suspension polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate in the presence of polymeric diluents: a novel route to spherical highly porous beads for biomedical applications* // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1990. – Vol. 24. – P. 993–1004. 4. Скорохода В., Семенюк Н., Суберляк О. *Технологічні аспекти одержання сферичних гранул кополімерів гідроксіетилметакрилату з ПВП* // *Вопр. хімії и хим. технологии.* – 2004. – №3. – С.88–91. 5. Скорохода В.Й., Семенюк Н.Б., Суберляк О.В. *Структура та сорбційна здатність кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом* // *Полімерний журнал.* – 2004. – Т.26. – №2. – С.86–92.

УДК 678.743

О.В. Суберляк, В.Є. Левицький, А.М. Шибанова, В.С. Моравський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ НА АГРЕГАТИВНУ СТІЙКІСТЬ ВОДНОДИСПЕРСІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

© Суберляк О.В., Левицький В.Є., Шибанова А.М., Моравський В.С., 2007

Встановлено вплив фізико-хімічних факторів на агрегативну стійкість дисперсій ZnO та TiO₂ у водяних середовищах. Визначено коефіцієнт сповільнення коагуляції залежно від концентрації пігментів.

Influence of physical and chemical factors is set on aggregation firmness of the ZnO and TiO₂ dispersions. The coefficient of deceleration of coagulation is certain depending on concentration of pigments.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Технологічні та експлуатаційні властивості воднодисперсійних матеріалів, які містять тверді частинки різної природи, зокрема пігменти на основі титанових та цинкових білил, значною мірою визначаються стійкістю таких систем до розшарування під дією термодинамічних та електростатичних факторів [1]. Широке використання різноманітних воднодисперсійних систем зумовлює спрямований пошук речовин для їх стабілізації. Серед них найширше використання знайшли різноманітні поверхневоактивні речовини як низькомолекулярні, так і високомолекулярні. На теперішній час одним з ефективних способів підвищення стійкості таких систем є електростерична стабілізація, яка типова для більшості біологічних систем. При цьому термодинамічна стабільність системи визначається одночасною електростатичною та стеричною стабілізацією, а також можливою стабілізацією шляхом витіснення і переважно досягається введенням високомолекулярних речовин. У цьому разі частина макромолекул за допомогою хімічного прищеплення або внаслідок фізичної адсорбції знаходиться на поверхні твердої фази, а інша частина – у розчині [2].