

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

СОРБЦІЙНО-ЗДАТНІ ПОЛІМЕРНІ СУСПЕНЗІЇ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

© Семенюк Н.Б., Лукань Г.Д., Чопик Н.В., Скорохода В.Й., 2006

Досліджено вплив кількості полівінілпіролідону на гранулометричний склад полімерних частинок, одержаних суспензійною (ко)полімеризацією композицій на основі 2-гідроксіетилметакрилату. Досліджено сорбційно-десорбційні властивості синтезованих кополімерів щодо модельної речовини метиленового синього. Прослідковано вплив рН середовища та температури на процес сорбції-десорбції.

The influence of polyvinylpyrrolidone amount on polymer particles grain-size composition obtaining by the suspension (co)polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate compositions are investigated. The sorption-desorption properties of granular polymers in accordance with the model compound that is methylen blue are studied. The influence of pH environment and temperature on process of sorption-desorption are determined.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Сферичні полімерні частинки різних розмірів знаходять все більше застосування в мікробіології та медицині як носії біоактивних матеріалів, системи контролюваного і направлено вивільнення ліків, в каталізі, для отримання покриттів тощо [1]. У зв'язку з цим в останні роки значно підвищився інтерес до процесів адсорбції і транспорту речовин в полімерах.

Відомо, що під час використання гранульних полімерів у системах контролюваного і направлено виділення речовин, найбільш вигідною геометричною формою частинок є сфера діаметром від 0,1 до 2 мм, оптимальним методом одержання якої є суспензійна полімеризація [2–3]. Сферична форма гранул має багато переваг: менший порівняно з іншими формами гідродинамічний опір шару, збільшену стійкість до стирання за рахунок відсутності гострих кутів тощо. Серед матеріалів такого призначення значний науковий і практичний інтерес через наявність різноманітних функціонально активних груп викликають кополімери на основі гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) та полівінілпіролідону (ПВП). Оскільки у випадку використання в цьому напрямку гранульних кополімерів визначальну роль відіграють процеси сорбції-десорбції, то основний наголос у цій роботі був зроблений власне на таких дослідженнях.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі ХТПП, вивчено основні кінетичні закономірності синтезу та встановлено вплив природи і кількості стабілізатора на дисперсні характеристики гідрогелевих полімерних суспензій [4].

Мета роботи – дослідити вплив кількості ПВП на розміри гідрофільних гранульних полімерних частинок та їх полідисперсність, встановити залежність сорбційно-десорбційних властивостей від складу композицій, рН середовища та температури.

Матеріали. Для полімеризації використовували: ГЕМА, очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 13 Н/м², T_{кип}=351К); ПВП – медичний, високої очистки, ММ 12·10³. Як ініціатор полімеризації використовували динітрил азобісізомаєсної кислоти (ДАК) та пероксид бензоїлу (ПБ), як стабілізатор суспензії – свіжо приготовлений тонкодисперсний колоїд магнію гідроксиду.

Проведення суспензійної кополімеризації. Суспензійну (ко)полімеризацію в органічному розчиннику композицій ГЕМА, що містять до 10 % зшивального агента – етиленглікольди-метакрилату (ДМЕГ), у присутності ПВП проводили за температури 75°C протягом 6 год за

неперервного перемішування (швидкість перемішування – 240 об/хв.). Кількість ініціатора – 1 мас.% від мономер-полімерної суміші. Як інертні розчинники були вибрані циклогексанол та деканол, які, як встановлено попередніми дослідженнями [5], запобігають дифузії компонентів мономер-полімерної композиції з органічної фази у водну. Після закінчення синтезу гранули кополімерів промивали, відфільтровували та сушили.

Для оцінки дисперсних характеристик полімерних суспензій вибрано кількісний (d_n) та ваговий (d_w) середні діаметри частинок та показник полідисперсності (PDI) [5].

Сорбцію модельної речовини метиленового синього (МС) полімерними частинками проводили з водних розчинів кислого (рН=4), нейтрального (рН=7) та лужного середовища (рН=9) за різної температури. Для досліджень використовували розчини МС з концентрацією $0,25 \cdot 10^{-6}$ М, що відповідає області виконання закону Ламберта – Бера ($c \leq 10^{-5}$ М) [6]. Через задані проміжки часу розчин МС відділяли декантацією з подальшим аналізом на фотоколориметрі ЛФМ-72, використовуючи світлофільтр з $\lambda = 420$ нм.

Результати досліджень та їх обговорення. З метою визначення впливу ПВП на розмір та форму полімерних частинок досліджували суспензійну кополімеризацію за різного співвідношення ГЕМА: ПВП. Синтезований кополімер є просторово зшитим і утворений гідрофільними блоками поліГЕМА, прищепленими на ПВП. Він містить гідрофільні групи: гідроксильну метакрилату та пептидну ПВП. Під час проведення суспензійної гомополімеризації ГЕМА не вдалося сформувати якісні полімерні частинки, а отримати лише агломерати різних розмірів (таблиця). Підвищення кількості ПВП у вихідній композиції сприяє укрупненню полімерних частинок, а одержані гранули є однорідніші.

Вплив складу полімер-мономерної композиції на дисперсні характеристики (ко)полімеру

Склад*, мас.ч.		d_n , мм	d_w , мм	PDI
ГЕМА	ПВП			
100	0	полімерні частинки неправильної форми		
90	10	полімерні частинки неправильної форми		
80	20	0,640	0,798	1,247
70	30	0,743	0,861	1,158

* [ПБ] = 1 мас. %

Одним з можливих принципів дії полімерних пролонгованих систем є сорбція речовини з подальшим вивільненням її з визначеною швидкістю в певному середовищі протягом конкретного часу. Тому однією з важливих задач адсорбції речовини із розчинів полімерними частинками є встановлення основних закономірностей кінетики сорбції, визначення впливу різноманітних чинників (температури, рН середовища) на величину адсорбції.

З метою встановлення придатності синтезованих кополімерних матеріалів для вищевказаних цілей проводили дослідження процесів сорбування і десорбування полімерними частинками різних розмірів на основі композиції з ГЕМА модельної речовини МС. Останній використовується також як антidot при отруєннях ціанідами, оксидом карбону, сірководнем, нітритами, аніліном та його похідними.

Проводили порівняльні дослідження сорбції МС полімерними частинками на основі поліГЕМА та кополімерами ГЕМА-ПВП у нейтральному середовищі за температури 15 °С (рис. 1). Як зрозуміло з поданих результатів, основна частина барвника сорбується протягом перших трьох годин, далі процес перебігає повільно і кінетична крива поступово виходить на насичення. Причому сорбційні властивості гомополімерних частинок є дещо кращими порівняно з кополімерами ГЕМА з ПВП. Відомо [6], що в процесах сорбції МС визначальну роль відіграє наявність на поверхні сорбента гідроксильних і карбоксильних груп. Відносна кількість таких груп у гомополімері є вищою порівняно з кополімером, за рахунок цього відбувається сильніша електростатична взаємодія їх з катіоном МС. Ланки ПВП у водному середовищі можуть існувати у вигляді

кетоформи або у формі, що містить катіонний атом азоту [7]. І хоча частка останніх незначна, але вона є причиною меншої сорбційної здатності щодо молекул МС.

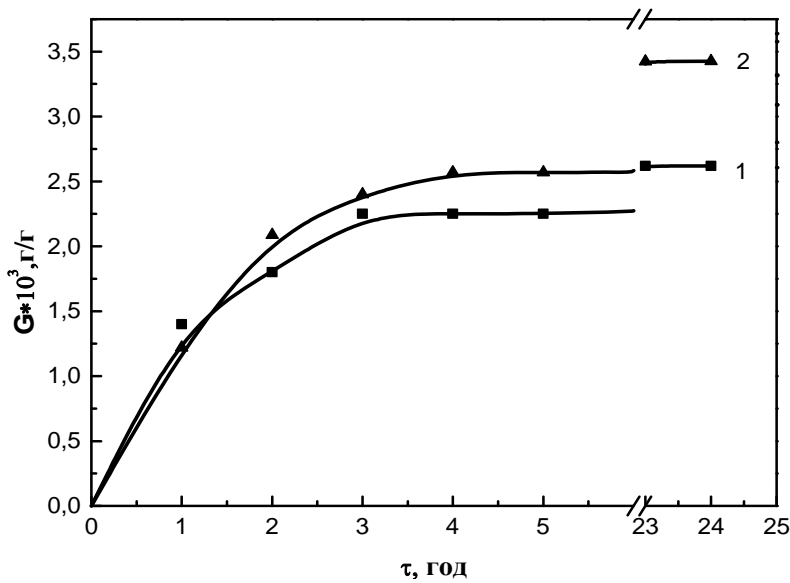


Рис. 1. Кінетичні криві сорбції МС полімерними частинками:
 1 – ПВП-*np*-ГЕМА; 2 – поліГЕМА ($T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$).
 Середній розмір частинок, d_n , мм: 1 – 0,47; 2 – 0,90

Швидкість і величина десорбції МС (G') полімерними сферами дуже залежить від рН середовища. Як бачимо з поданих на рис. 2 результатів досліджень, найбільш інтенсивно МС вивільняється в кислому середовищі і досягається більше значення граничної десорбції. Максимальне вивільнення барвника кополімерною суспензією становить лише 38 %, що, очевидно, спричинено утворенням комплексу між катіоном модельної речовини та функціональними групами (ОН, СОО) кополімерних частинок.

У кислому середовищі (рис. 2, крива 1) утворений комплекс між функціональними групами МС і кополімеру руйнується, в результаті чого спостерігається більша швидкість і максимальна величина десорбції.

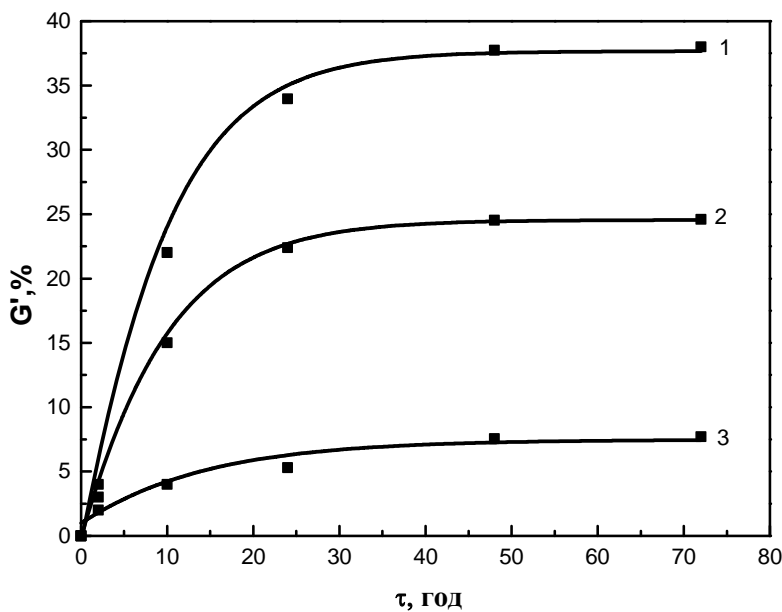


Рис. 2. Вплив рН середовища на кінетику десорбції (G') МС

гранулами кополімерів ГЕМА-ПВП ($T=15^{\circ}\text{C}$).

pH: 1–4; 2–7; 3–9

Досліджено вплив температури на величину сорбції та десорбції МС у нейтральному та кислому середовищах (рис. 3). У нейтральному середовищі температура незначно впливає на кінетику сорбції МС, вирівнювання значень граничних величин сорбції досягається через 5–6 год. Вплив же температури на десорбцію МС є більш вираженим.

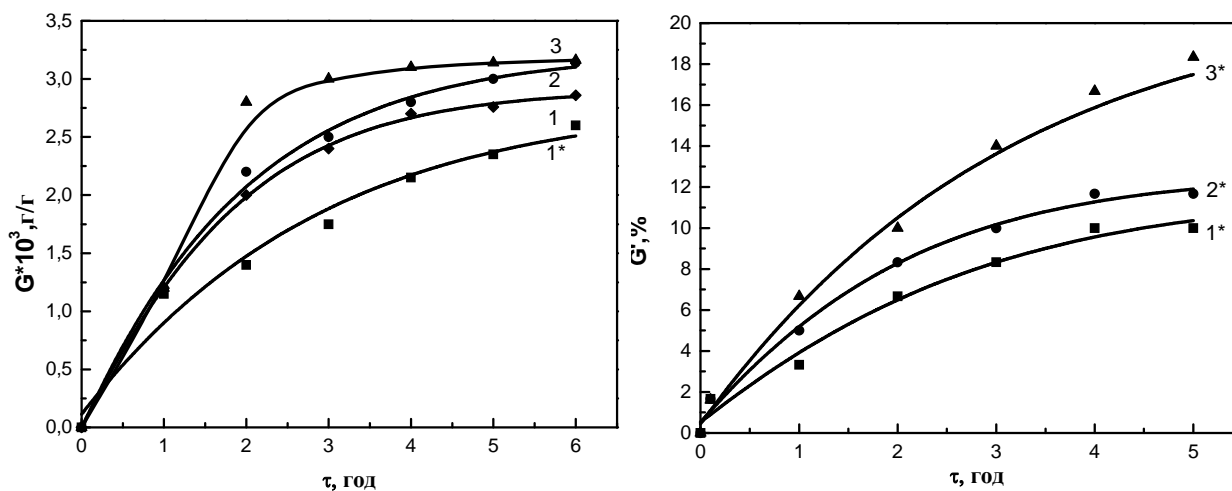


Рис. 3. Вплив температури на кінетику сорбції (G) та десорбції (G') МС (ко)полімерними частинками на основі композиції ГЕМА:ПВП=8:2 мас.ч, pH=7(*pH=4). Температура, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

Аналізуючи результати досліджень впливу середовищ, можна зробити висновок, що в кислому середовищі порівняно з нейтральним кополімери ГЕМА-ПВП відзначаються нижчою сорбційною здатністю щодо МС, ніж гомополімери.

Висновок. Дослідженнями встановлена можливість регулювання форми та розмірів гідрофільних частинок кополімерів на основі ГЕМА-ПВП зміною композиційного складу. Показано, що на параметри сорбції-десорбції метиленового синього гранульними полімерами має вплив pH середовище та температура.

1. Halbreich A., Roger J., Pons J.-N. *Functional Ferrofluids for Biomedical Application, in Microspheres, Microcapsules and Liposomes// Radiolabeled and Magnetic Particulates in Medicine and Biology.* – London: Arshady R., Ed., Citus Book. –, 2001. – Vol. 3. – P. 459–49. 2. Arshady R., Ledwith A. *Suspension polymerization and its application to the preparation of polymer supports// React. Polym.* – 1983. – Vol 1. – P. 159–174. 3. Yuan H., Kalfas G., Ray W. *Suspension polymerization // J. Macromol. Sci., Chem. Phys.* – 1991. – V. 31. – P. 215–229. 4. Суберляк О., Скорохода В., Семенюк Н. *Особливості одержання гранульних співполімерів оксиетиленакрілату з полівінілпіролідом// Хімічна промисловість України.* – 2002. – №3. – С. 31–34. 5. Скорохода В.Й., Семенюк Н.Б., Суберляк О.В. *Технологічні аспекти одержання сферичних гранул кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом // Вопр. хім. и хім. технол.* – Дніпропетровськ. – 2004. – № 3. – С. 88–91. 6. Мамлеева Н.А., Писарева Т.Р., Лунин В.В. *Структура адсорбционных слоев метиленового голубого на поверхности лигнина // Журн. физ. химии.* – 1994. – Т. 68, № 4. – С. 671–674. 7. Marutamutu M. *Binding of fluride onto PVP // J. Polym. Sci.* – 1984. – № 10. – P. 569–573.