

УДК 678.746.744

Н.Б. Семенюк, І.І. Гавло, О.В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ СУСПЕНЗІЙНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ (МЕТ)АКРИЛАТІВ У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

© Семенюк Н.Б., Гавло І.І., Суберляк О.В., 2001

Досліджені закономірності гранульної полімеризації оксиалкіленметакрилату в присутності полівінілпіролідону. Визначено вплив стабілізатора на середній діаметр полімерних частинок та розподілення полімерних частинок за фракціями.

The regularities of suspension polymerization oxyalkylenmethacrylates in presence of polyvinylpyrrolidone are researched. The influence of stabilizer on mean diameter of polymeric particles and spreading polymeric particles for fractions are defined.

Полімерні гідрогелі мають перспективу використання у фармацевтичному виробництві при виготовленні полімерних систем направленою і контрольованою виділення ліків. Серед широкого кола полімерів, які використовуються для одержання пролонгаторів ліків, значний практичний інтерес становлять рідкоструктуровані полімерні гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з оксиалкіленметакрилатами (ОАМА) [1], які мають просторово зшити структуру і містять гідрофільні групи: гідроксильну метакрилату та пептидну ПВП. Такі полімери здатні рівноважно набрякати у воді та фізрозчинні і, в основному, задовольняють вимоги, які ставляться до таких систем – вони нетоксичні і здатні забезпечувати транспортування лікарських форм до хворої ділянки організму, тривале і рівномірне їх виділення. При зберіганні лікарських форм такі полімери виконують захисну функцію, а при експлуатації регулюють тривалість їх вивільнення.

Метою наших досліджень було розробити полімерні матеріали на основі (ко)полімерів ПВП, що призначені для одержання полімерних носіїв для контрольованою виділення ліків. Найбільш вигідною геометричною формою частинок, придатних для сорбування ліків з подальшим контрольованим їх виділенням, є сфера з діаметром частинок від 0,1 до 2 мм. Із технологічного погляду такі частинки найлегше отримати методом суспензійної полімеризації.

Проведено дослідження суспензійної полімеризації композицій 2-оксиетиленметакрилату (ОЕМА) з ПВП молекулярною масою 28000 в органічному розчиннику, ініціатор – пероксид бензоїлу. Для проведення полімеризації були випробувані розчинники та стабілізатори суспензії різної природи. Найбільш придатними, які дають змогу сформувати якісні частинки, виявилися розчинники нонанон, деканол та їх суміші з циклогексанолом. Суспензійну полімеризацію вдалось провести при використанні як дисперсного середовища водного розчину суміші полімерів полівінілового спирту (ПВС) і високомолекулярного ПВП. Така суміш, як відомо з [2], виступає також ефективною ініціювальною і модифікувальною системою при гомогенній полімеризації (мет)акрилатів. Співвідношення полімерних матриць у суміші – 1:2.

Синтез проводили при ступеневому підвищенні температури від 323 до 353 К протягом 6–8 год і швидкості обертання мішалки 130–160 об/хв.

Оскільки, крім високомолекулярного ПВП, реакційна суміш містить ПВП молекулярної маси 28000, який також є водорозчинний, тому значний інтерес викликали дослідження дифузії ПВП з органічної фази у водну через міжфазовий шар. Дослідження проведено на модельній системі вода – розчин ПВП у суміші циклогексанолу і деканолу. Результати досліджень подані на рис. 1.

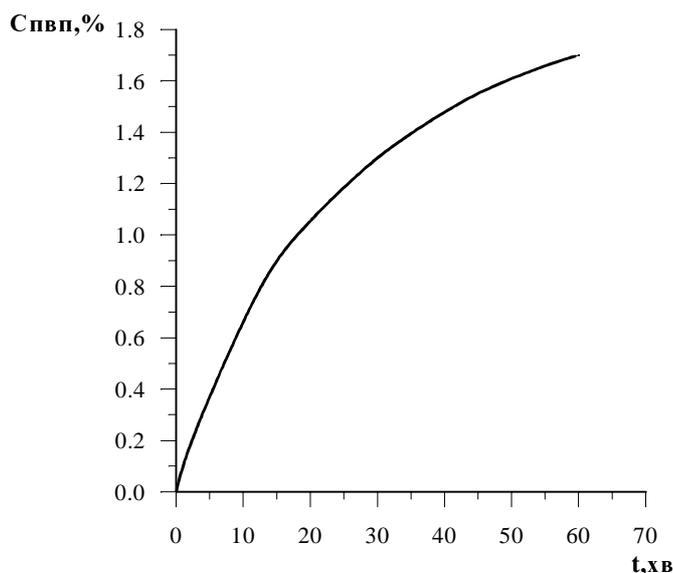


Рис. 1. Кінетика дифузії ПВП з органічної фази у водну:
 $T = 293 \text{ К}$, $[ПВП]_0 = 0,7 \text{ осн.-моль/л}$

Як видно з наведених результатів досліджень, на початковій стадії спостерігається незначна дифузія ПВП у водну фазу (1,7 % за одну годину). Оскільки з перебігом процесу полімеризації зростає в'язкість середовища, то швидкість дифузії ПВП закономірно буде зменшуватись, тому зміною концентрації полімерної матриці в композиції протягом усього синтезу (6–8 год) можна знехтувати.

При проведенні суспензійної полімеризації полімерної системи ОЕМА:ПВП = 8:2 (мас. %), утворилися сферичні гранули різних розмірів. Залежність діаметра полімерних частинок від концентрації стабілізатора має традиційний характер: із збільшенням концентрації стабілізатора середній діаметр частинок зменшується (рис. 2), причому найвідчутніше це проявляється в інтервалі концентрацій стабілізатора 1,5–3 %. Встановлено, що мінімальна концентрація стабілізатора, при якій вдається сформувати гранули, становить 0,6 %.

У початковому інтервалі концентрацій стабілізатора (< 0,6%) неможливо здійснити суспензійну полімеризацію через агломерацію бісеру, це може бути пов'язано з відсутністю суцільного адсорбційного шару полімерного стабілізатора на поверхні крапель, які полімеризуються.

Криві розподілу частинок за розмірами при різних концентраціях стабілізатора подані на рис. 3.

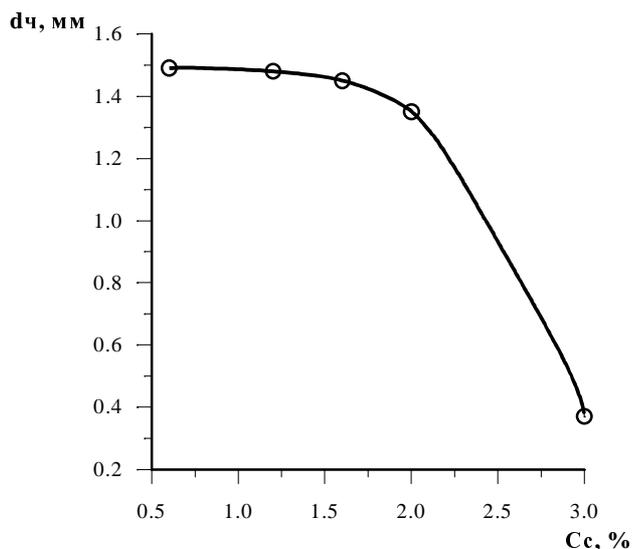


Рис. 2. Вплив концентрації стабілізатора (C_s) на середній діаметр частинок (d_{ch})

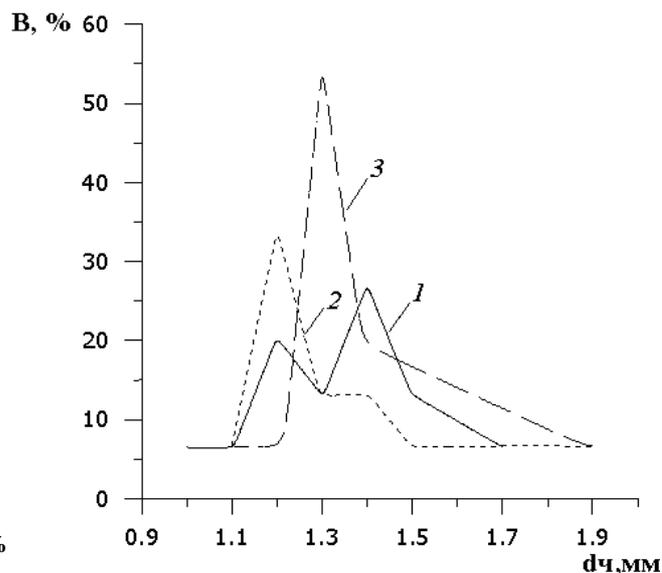


Рис. 3. Розподілення полімерних частинок за фракціями при концентрації стабілізатора: 1 – 0,6 %; 2 – 1,2 %; 3 – 2 %

Частинки з найменшим діаметром і найбільш однорідні ($d_{ch} = 0,30\text{--}0,40\text{мм}$) отримуються при вмісті стабілізатора 3 %. При концентрації 0,6 % – найбільша полідисперсність частинок.

Отже, використовуючи двофазну систему на основі органічних розчинників та водного розчину суміші полімерів ПВС та високомолекулярного ПВП можна синтезувати гранули на основі композицій ОЕМА з низькомолекулярним ПВП різних розмірів та полідисперсності. Синтезовані гранули характеризуються підвищеними сорбційно-десорбційними властивостями зокрема до функціональних сполук, зокрема лікарських препаратів, що може бути використане для створення полімерних пролонгаторів ліків.

1. Suberliak O., Skorokchoda W., Melnik Ju., Semeniuk N. Sorption-desorption Properties of Hydrogel Graft-Copolymers of Polyvinylpyrrolidone and Medicines Prolongators on their Basis // *Materialy polimerowe i ich przetworstwo.* – Poland. 2000. – P. 260–264. 2. Суберляк О.В., Заїкіна О.С. Макромолекулярний ініціатор полімеризації (мет)акрилатів комплексного типу // *Доп. АН УРСР.* – 1990. – Сер. Б. – № 11. – С. 53–56.