

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

ВПЛИВ ПРИРОДИ СТАБІЛІЗАТОРА НА ДИСПЕРСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАНУЛЬНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

© Семенюк Н.Б., Лукань Г.Д., Суберляк О.В., Скорохода В.Й., 2005

Досліджені особливості стабілізації полімер-мономерних композицій на основі ГЕМА та ПВП у водному середовищі під час суспензійної полімеризації. Встановлено вплив природи та кількості стабілізатора на форму та розмір полімерних частинок.

The peculiarity of polymer-monomer compositions stabilization based on hydroxyethyl-methacrylate and polyvinylpyrrolidone in water environment at the suspension polymerization were investigated. The influence of stabilizer amount and nature on the form and size of polymeric particles determined.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Гідрофільні полімерні частинки сферичної форми знаходять застосування у фармацевтичному виробництві, зокрема у виробництві систем контрольованого і спрямованого вивільнення ліків та носіїв біологічно активних речовин. Також полімерні суспензії можуть знайти застосування в медичній діагностиці і терапії, для одержання контрастних агентів у формуванні відображення магнітного резонансу тощо.

Активний пошук матеріалів, придатних для біомедичного використання, привів до широкого застосування гідрофільних рідко структурованих полімерів та кополімерів на основі метакрилатів, зокрема гідроксіетилметакрилату (ГЕМА), які здатні набрякати у воді, але не розчиняються в ній. Такі полімери біосумісні, нетоксичні, відзначаються рядом цінних властивостей та задовольняють вимоги, які ставляться до полімерів біомедичного призначення.

Оптимальним методом одержання полімерних матеріалів сферичної форми і розмірів (від декількох мікрометрів до 2 мм) є суспензійна полімеризація. Суспензія є нестабільною системою, тому необхідне підтримання балансу між розділенням полімерних краплинок та коалесценцією, що визначає розподілення розмірів полімерних частинок. Це досягається правильним підбором природи та кількості стабілізатора.

Такі синтетичні та напівсинтетичні водорозчинні полімери, як полівініловий спирт, полівінілпіролідон, поліакрилова кислота, гідроксіалкілцелюлоза та інші часто використовуються як стабілізатори в суспензійній полімеризації метакрилатів. Їхня молекулярна адсорбція на поверхні частинок та створення стеричного бар'єра запобігає агломерації частинок [1]. Специфічні стабілізатори також зменшують міжфазовий натяг між водною фазою та мономерними краплями, сприяючи таким чином формуванню менших частинок [1, 2].

У літературі [3] описано закономірності гранульної полімеризації ГЕМА-ПВП композицій, які стабілізовані ПВП з молекулярною масою понад 300 тис. Однак відсутні дослідження про вплив природи стабілізатора на гранулометричний склад таких кополімерів.

Мета роботи. Дослідити вплив природи та кількості стабілізатора, швидкості перемішування на розміри гранульних полімерних частинок на основі ПВП-вмісних композицій та їх полідисперсність.

Експериментальна частина. Матеріали. Для полімеризації використовували: ГЕМА, очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 13 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 351 \text{ К}$); ПВП – медичний, високого очищення, $\text{MM} = 28 \cdot 10^3$. Як ініціатор полімеризації використовували пероксид бензоїлу (ПБ) двічі

перекристалізований з етанолу. Стабілізаторами суспензії були тонко дисперсні колоїди магнію гідроксиду та барію сульфату, натрію поліфосфат, гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ) $MM = 10 \cdot 10^4$, полівініловий спирт (ПВС) із залишком ацетатних груп 12 % $MM = 3 \dots 12,5 \cdot 10^4$, полівінілпіролідон РVP К90 $MM = 36 \cdot 10^4$.

Проведення суспензійної кополімеризації. Проведено дослідження радикальної суспензійної кополімеризації в органічному розчиннику композицій ГЕМА, що містять до 10 % зшивального агента – етиленглікольдиметакрилата (ДМЕГ), у присутності ПВП з молекулярною масою $28 \cdot 10^3$. Кількість ПБ – 1 мас. % від мономер-полімерної суміші.

Підібрані інертні розчинники [4], які, з одного боку, розчиняють водорозчинний мономер (ГЕМА), а з іншого, не змішуються або обмежено розчиняються у воді і запобігають дифузії компонентів мономер-полімерної композиції у водну фазу. Такими розчинниками є циклогексанол та деканол.

Суспензійну (ко)полімеризацію проводили у тригорлому реакторі, який оснащений пропелерною мішалкою, зворотним холодильником і термометром. На початку досліджень у реакторі при інтенсивному перемішуванні готували водний розчин стабілізатора. Окремо готували органічну фазу, яка складалася з ГЕМА, ПВП, ініціатора та суміші органічних розчинників. Обидва розчини змішували. Полімеризацію проводили за температури $70 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 год при неперервному перемішуванні. Після закінчення синтезу реакційну масу промивали дистильованою водою, етанолом, ефіром, а гранули відфільтровували і сушили у вакуум-шафі за температури $60 \text{ }^\circ\text{C}$ до постійної ваги.

Характеристика полімерної суспензії. Середній діаметр полімерних частинок визначали вимірюванням розмірів щонайменше 200 частинок на мікроскопі МБС-9.

Розраховували кількісний (d_n) та ваговий (d_w) середній діаметр частинок:

$$d_n = \sum d_i / N;$$
$$d_w = \sum d_i^4 / \sum d_i^3,$$

де N – кількість частинок.

Розподілення розмірів полімерних частинок характеризується показником полідисперсності (PDI), що розраховується як співвідношення вагового і кількісного середнього діаметра частинок:

$$PDI = d_w / d_n.$$

Результати досліджень та їх обговорення. При проведенні суспензійної кополімеризації ГЕМА з ПВП на початкових стадіях утворюються сферичні частинки, однак на пізніх стадіях внаслідок підвищення в'язкості відбувається злипання їх у суцільну гелеподібну масу. У зв'язку з цим при формуванні стабільних частинок вирішальну роль відіграє стабілізатор. Його молекулярна адсорбція на поверхні частинок та створення стеричного бар'єра запобігає агломерації частинок. У випадку водорозчинних високомолекулярних стабілізаторів стабілізація частинок визначається ступенем адсорбції стабілізатора на поверхні частинок та його ефективністю стабілізації, яка, своєю чергою, є функцією розчинності середовища і природи полімеру [5]. Тому визначальним фактором для успішного проведення суспензійної полімеризації був вибір стабілізатора і визначення оптимальної його кількості для одержання якісних сферичних частинок з малою полідисперсністю.

З цією метою проводили експериментальні опробування різних типів стабілізаторів, а саме ПВП, ПВС, ГПЦ, натрію триполіфосфату, магнію гідроксиду, а також поверхнево активної речовини SB-10.

Результати досліджень показали, що ГПЦ як стабілізатор у кількості 0,5–5 мас.% від вихідної композиції виявилася непридатною для проведення гранульної полімеризації, оскільки через певні проміжки часу порушувалась рівновага, спостерігалась коалесценція краплин і утворення набряклих у розчиннику полімерних агломератів та полімерних частинок різних розмірів і форми. Використання натрію триполіфосфату та емульгатора SB-10 також не дали задовільних результатів. Результатом полімеризаційних синтезів при використанні таких стабілізаторів є полімерні частинки неправильної форми та різних розмірів, а також їх агломерати (рис. 1, поз. 1, 2).

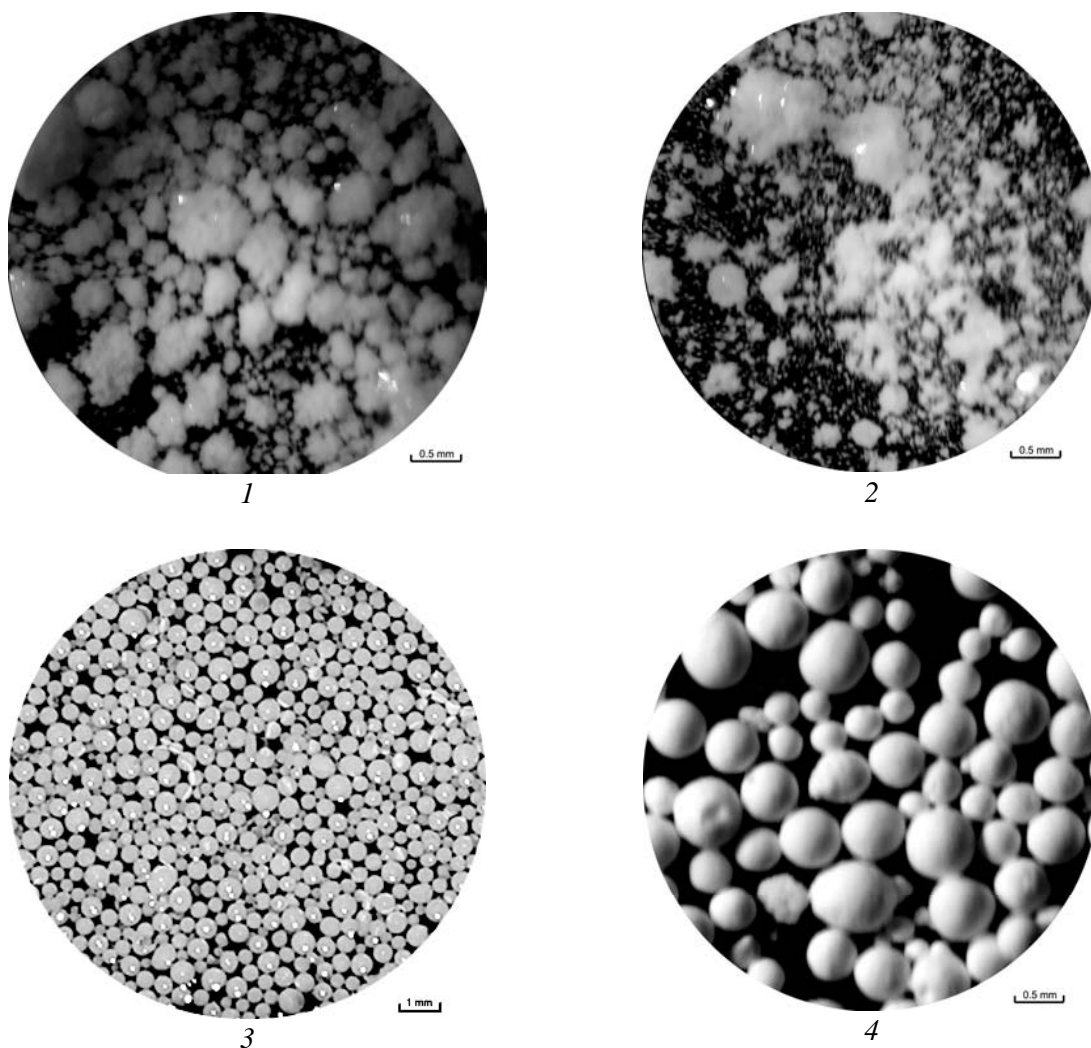


Рис. 1. Фотографії зразків кополімерів на основі ГЕМА-ПВП.
 Стабілізатор:
 1 – ГПЦ; 2 – триполіфосфат натрію; 3 – ПВП; 4 – $Mg(OH)_2$

При використанні як стабілізаторів високомолекулярного ПВП та ПВС, а також $Mg(OH)_2$ при проведенні суспензійної (ко)полімеризації ГЕМА з ПВП були отримані частинки сферичної форми та задовільної полідисперсності (рис. 1, поз. 3, 4). Результати даних досліджень наведено в таблиці

Вплив природи стабілізатора на розмір та полідисперсність частинок на основі композиції ПВП-ГЕМА ([стабілізатор] = 1 мас. %, $\omega = 240$ об/хв)

Стабілізатор	d_n , мм	d_w , мм	PDI
Полівінілпіролідон	0,547	0,621	1,134
Полівініловий спирт	0,436	0,511	1,172
$Mg(OH)_2$	0,593	0,667	1,124
Гідроксипропілцелюлоза	частинки неправильної форми, агломерати		
Триполіфосфат натрію	частинки неправильної форми (середній діаметр 0,207 мм)		
SB-10	частинки неправильної форми (середній діаметр 0,171 мм)		

Як видно з результатів, поданих у таблиці, використання стабілізатора гідроксиду магнію у кількості 1 мас. % дозволяє отримати сферичні гранули більших розмірів, оскільки він як мінеральний тонкодисперсний порошок у співрозмірних концентраціях створює значно менший стеричний

ефект, ніж ПВП та ПВС. Внаслідок цього відбувається укрупнення мономерних частинок і утворення гранул більшого розміру, проте меншої полідисперсності.

Залежність діаметра полімерних частинок від кількості стабілізатора та швидкості перемішування (рис. 2) має традиційний характер. Чим більша кількість стабілізатора, тим більша кількість утворених дисперсних частинок і менший їх діаметр при однаковому вмісті мономерної фази. Низька концентрація стабілізатора є причиною утворення агломератів, оскільки його кількість недостатня для того, щоб повністю покрити поверхню мономерних краплин. Порівнюючи ж вплив стабілізаторів, видно, що в присутності ПВП формуються частинки більшого діаметра, ніж з $Mg(OH)_2$, а вплив кількості стабілізатора на середній діаметр частинок є більш відчутний. Особливо це проявляється в інтервалі концентрацій стабілізатора 1,5–3 мас. %. Для стабілізатора $Mg(OH)_2$ зміна його концентрації в межах 0,5–3 % не так суттєво впливає на форму та розмір частинок (рис. 2).

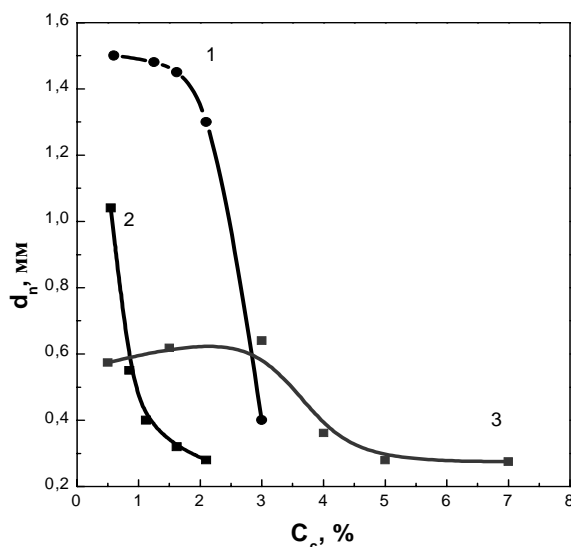


Рис. 2. Вплив концентрації стабілізатора C_c на середній діаметр d_n ПВП-*n*-ГЕМА частинок ГЕМА:ПВП = 8:2 мас. ч., ЦГ:ДК = 1:1 мас. ч. Стабілізатор: 1, 2 – ПВП, 3 – $Mg(OH)_2$; ω , об/хв: 1 – 150; 2, 3 – 240

Підвищення інтенсивності перемішування супроводжується зменшенням середнього розміру бісеру, хоча при вмісті стабілізатора понад 2 % цей вплив практично нівелюється. При швидкостях обертання мішалки менше за 80 об/хв дисперсійну полімеризацію провести не вдається – спостерігається агломерація гранул.

Висновок. Дослідженнями встановлена можливість регулювання форми та розмірів гідрофільних гранульних кополімерів на основі ГЕМА-ПВП. Визначено вплив природи та кількості стабілізатора, швидкості перемішування на середній діаметр кополімерних частинок та показник полідисперсності.

1. Wolf F., Hoffbauer B., Eckert S. Stability of styrene-divinylbenzene droplets in modified dispersing agents // *Plast. Kautsch.* – 1972. – Vol. 19. – P. 26–31. 2. Peter J. Dowding, Brian Vincent. Suspension polymerisation to form polymer beads // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2000. – Vol. 161. – P. 259–269. 3. Суберляк О., Скорохода В., Семенюк Н. Особливості одержання гранульних співполімерів оксиетиленакрілату з полівінілпіролідом // *Хім. пром. України.* – 2002. – № 3. – С. 31–34. 4. Скорохода В.Й., Семенюк Н.Б., Суберляк О.В. Технологічні аспекти одержання сферичних гранул кополімерів гідроксietилметакрилату з полівінілпіролідом // *Вопр. хім. и хім. технол.* – Дніпропетровськ, 2004. 5. Sudor E. *Polymeric dispersion: Principles and applications.* – Amsterdam, Kluwer academic, 1997. – 141 p.