

## ВПЛИВ ПАРАМЕТРА РОЗЧИННОСТІ КОМПОЗИЦІЙ НА НУКЛЕАЦІЙНУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЮ МЕТАКРИЛОВИХ ЕСТЕРІВ

Семенюк Н.Б., Скорохода В.Й., Дудок Г.Д

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна*

The effect of the solubility parameter on the regularities of obtaining polymer dispersions based on copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate (GEMA) and glycidyl methacrylate (GMA) was investigated. The influence of the nature and amount of solvent on the dispersion characteristics of the polymer particles has been established. Proposed an effective dispersion medium for the polymerization of GEM and GMA. It was shown that the size and dispersion of the particles are greatly influenced by the hydrophobicity of the monomer.

### Вступ

Полімерні дисперсії на основі (мет)акрилових естерів з вузьким розподіленням частинок за розміром є основою для створення різноманітних систем-носіїв ліків і біологічно активних речовин [1]. Одним з методів одержання монодисперсних сферичних матеріалів мікронного розміру є нуклеаційна полімеризація, яка є проміжним методом між гомогенною і гетерогенною полімеризацією. Визначальним фактором впливу на основні характеристики полімерних дисперсій у нуклеаційній полімеризації є параметр розчинності [2], який визначає полярність середовища, що контролює критичну молекулярну масу, вище якої відбувається осадження полімеру, і дає змогу підібрати оптимальні розчинники для здійснення нуклеаційної полімеризації.

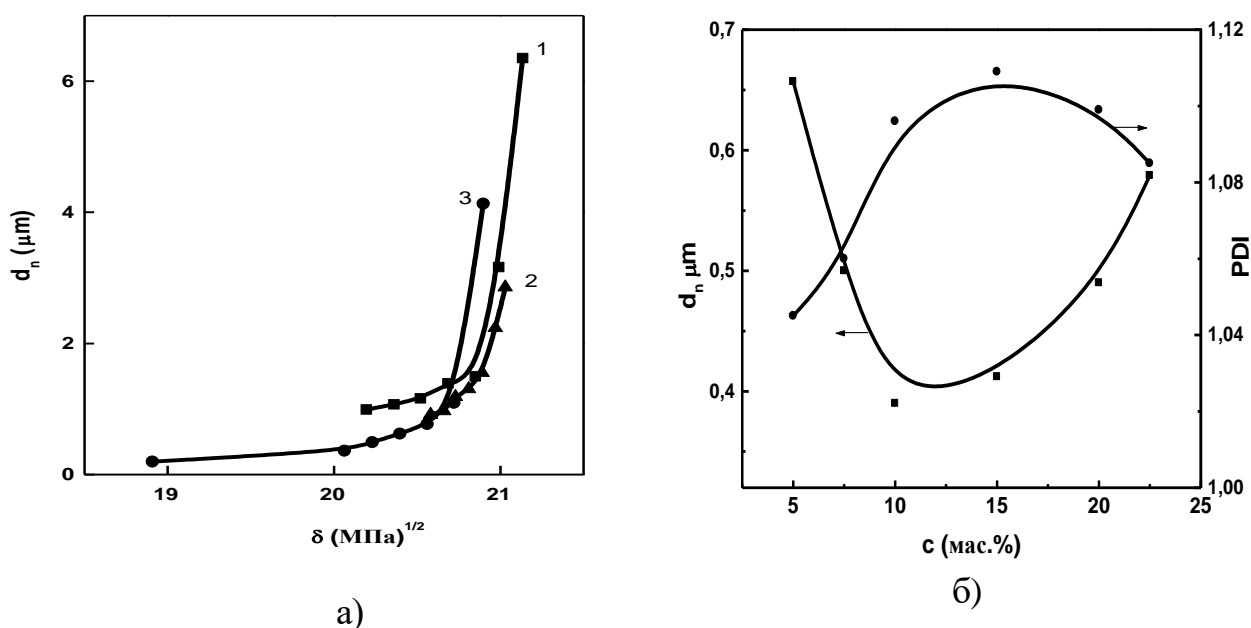
Метою роботи було встановити вплив параметра розчинності на закономірності нуклеаційної полімеризації ГЕМА та ГМА у присутності  $Fe_3O_4$  і на цій підставі обґрунтувати вибір оптимальних розчинників. Застосування феромагнітного колоїду  $Fe_3O_4$  у дисперсійній полімеризації вирішує проблему сепарації та очищення в малому об'ємі сферичних частинок мікронного розміру, а також надає синтезованим матеріалам магнітних властивостей [3].

## Методи досліджень

Дисперсійну полімеризацію здійснювали за температури 343 К в реакторі об'ємом 100 мл з мішалкою якірного типу і швидкістю обертання мішалки 400 об/хв. Одержаний попередньо тонкодисперсний магнітний колоїд  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [3], поміщали у реактор, додавали мономер (ГЕМА, ГМА) з розчиненим у ньому ініціатором (пероксид бензоїлу (ПБ)) і реакційну суміш продували азотом протягом 10 хв. Параметр розчинності реакційної суміші ( $\delta$ ) розраховували з показників розчинності окремих компонентів  $\delta_i$ , використовуючи рівняння  $\delta = (\sum V_i \cdot \delta_i)^{1/2}$ , де  $V_i$  – об'єм фракції  $i$ -го компонента. Гранулометричний склад полімерних частинок характеризували середнім кількісним ( $d_n$ ), ваговим ( $d_w$ ) діаметрами та показником полідисперсності (PDI):  $d_n = \sum d_i / N$ ;  $d_w = \sum d_i^4 / \sum d_i^3$ ,  $\text{PDI} = d_w / d_n$ , де  $N$  – кількість частинок.

## Результати досліджень та їх обговорення

Використовуючи магнітний колоїд як наповнювач, досліджено нуклеаційну полімеризацію ГЕМА та ГМА в суміші 2-метилпропан-1-олу і толуену, а також води з етанолом. Оскільки толуен є термодинамічно гірший розчинник для поліГЕМА порівняно зі спиртами [4], то критична довжина ланцюга полімерів, що осаджуються, зменшується з підвищенням вмісту толуену в суміші, тобто із зменшенням  $\delta$ . Це проявляється в підвищенні кількості нуклеїв, а також в менших розмірах частинок. Сказане підтверджується експериментальними результатами (рис.1а) - розмір частинок поліГЕМА пропорційно зростає з показником розчинності полімеризаційної композиції. Чим менший вміст гідрофобного толуену, тим більший середній діаметр одержаних частинок поліГЕМА як з феромагнітним наповнювачем різної природи (рис. 1а, кр. 2,3), так і без нього (рис. 1а, кр. 1). Найбільший вплив спостерігається при значеннях  $\delta > 20,1$  (МПа)<sup>1/2</sup>, що відповідає співвідношенню толуен:2-метилпропан-1-ол 2:1 мас.ч. Вплив концентрації ГЕМА на середній діаметр полімерних частинок має екстремальний характер з мінімальним значенням  $d_n$  для вмісту мономеру 10...12 мас.% (рис.1б).



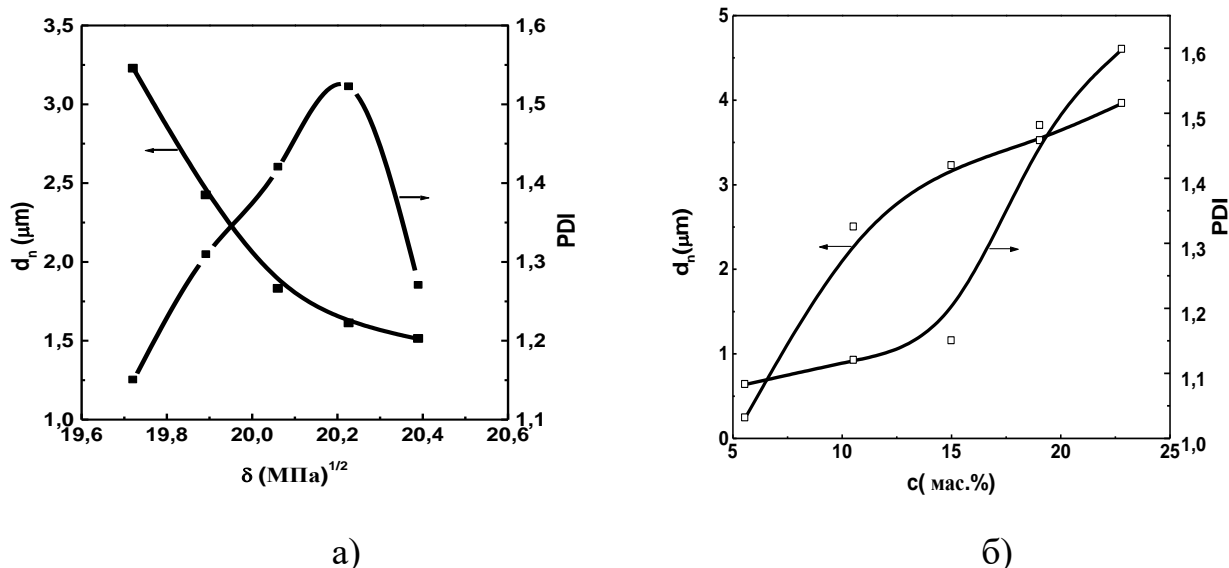
**Рисунок 1** – Залежність діаметра полімерних частинок  $d_n$  і показника полідисперсності  $PDI$  від параметра розчинності  $\delta$  композиції (а) та концентрації мономера  $C$  (б).

Дисперсне середовище: толуен/2-метилпропан-1-ол. Полімерні частинки: 1 – поліГЕМА (а); 2 – поліГЕМА, що містить магеміт (а); 3 – поліГЕМА, що містить магнітний колоїд на основі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (а,б).

Для малих концентрацій мономера (до 10%) спостерігається зменшення діаметра частинок з підвищенням концентрації мономера. При концентрації мономера понад 10% його вже достатньо для покриття усіх наночастинок. Не вдається сформувати окремі полімерні частинки при збільшенні концентрації мономера понад 20 мас. %.

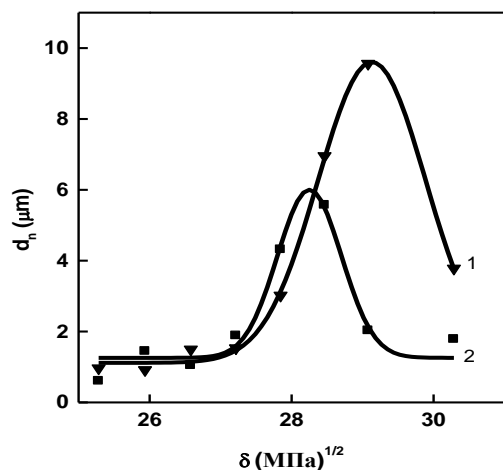
Для встановлення впливу природи мономера на основні параметри полімерних магнітних частинок виконано порівняльні дослідження полімеризації гідрофобного ГМА в суміші розчинників толуен/2-метилпропан-1-ол. Підвищення параметра розчинності композиції призводить до зменшення діаметра полімерних частинок (рис. 2а). Ця тенденція є відмінною від результатів, що одержані в дисперсійній полімеризації ГЕМА. Причиною цього може бути підвищення розчинності олігомерів, що формуються на ранній стадії полімеризації, з пониженням полярності дисперсійного середовища. Оскільки 2-метилпропан-1-ол є добрим розчинником для ГМА, то з підвищенням його концентрації в суміші розчинників розчинність олігомерних ланцюгів підвищується і ядра поліГМА

одержують протягом довшого часу полімеризації. Їхня кількість, відповідно, зменшується, розмір частинок стає більший, ніж коли відбувається осадження з композиції, що містить меншу кількість 2-метилпропанолу-1. Вплив  $\delta$  на PDI має екстремальний характер. Близькі до одиниці значення даного показника одержуються за низьких і високих значеннях  $\delta$ .



**Рисунок 2** – Залежність діаметра поліГМА частинок  $d_n$  та показника полідисперсності PDI від параметра розчинності  $\delta$  (а) та концентрації мономеру  $C$ .  
Дисперсне середовище: толуен/2-метилпропан-1-ол.

За малих концентрацій мономеру діаметр частинок залежить від діаметру магнітних наночастинок, тому одержуються частинки з низьким показником PDI, близьким до 1. Підвищення концентрації ГМА сприяє зростанню розмірів полімерних частинок (рис.2б). Цей результат можна пояснити тим фактом, що мономер є добрим розчинником для полімеру. Сповільнене осадження полімерних ядер зменшує кількість одержаних частинок і, водночас, збільшує їхні розміри. Найкращим дисперсним середовищем для полімеризації ГМА є суміш етанолу і води. Подальший контроль полярності реакційного середовища здійснювався додаванням води. Як видно з експериментальних даних (рис. 3), з підвищенням показника розчинності композиції, тобто з додаванням води до спирту, розмір поліГМА частинок спочатку зростає, досягаючи максимуму при значенні  $\delta=29,1$  (для частинок, наповнених феруму оксидом) та 28,2 (для поліГМА частинок без наповнювача).



**Рисунок 3** – Залежність діаметра поліГМА частинок  $d_n$  від параметра розчинності  $\delta$ . Дисперсне середовище: вода/етанол. . Полімерні частинки: 1 - поліГМА, що містять  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 - поліГМА.

Підвищення вмісту води у реакційному середовищі також приводить до відхилення від сферичності частинок, за співвідношення етанол/вода=4/1 формуються частинки овальної форми, а подальше збільшення показника розчинності – до утворення гелеподібної полімерної маси.

Таким чином, параметр розчинності є важливим і ефективним фактором впливу на нуклеаційну полімеризацію метакрилових естерів. Здійснено вибір ефективного дисперсного середовища: для полімеризації ГМА – суміш етанолу з водою, для полімеризації ГЕМА – суміш 2-метилпропан-1-олу з толуеном. На розмір і дисперсність частинок значною мірою впливає гідрофобність мономеру, з підвищенням якої зростає ймовірність формування частинок правильної форми.

### Література

1. Horák, D., Španová, A., Tvrđíková, J., Rittich, B. (2011).. *Original Research Article European Polymer Journal*, 47 (5), 1090-1096.
2. Horak, D., Shapoval, P. (2000). *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 3855-3863.
3. Семенюк, Н. (2008). *Вісник НУ “Львівська політехніка”*. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”, 609, 374-377.
4. Horak, D. (1999). *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 3785-3792.