

# HETEROGENNÍ RADIKÁLOVÉ POLYMERIZACE PRO PŘÍPRAVU POLYMERNÍCH ČÁSTIC – 1. ČÁST

PETR ŠÁLEK

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i.,  
Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6  
salek@imc.cas.cz

Došlo 10.2.21, přijato 10.3.21.

Klíčová slova: heterogenní radikálová polymerizace, polymerní částice, mikročástice

## Obsah

1. Úvod
2. Suspenzní polymerizace
3. Disperzní polymerizace
4. Srážecí polymerizace
5. Bobtnací techniky s následnou polymerizací
6. Závěr

## 1. Úvod

Polymerní částice představují významnou skupinu polymerů, které nacházejí uplatnění v různých oborech, jako jsou např. biotechnologie, medicína, farmacie, nanotechnologie, analytická chemie, elektrotechnika, výroba nátěrových hmot, automobilový a stavební průmysl, kosmetika aj. Výchozími látkami pro přípravu polymerních částic mohou být syntetické monomery, různé polymery, ale také sloučeniny přírodního původu, a od toho se dále odvíjejí techniky jejich přípravy (radikálové polymerizace, polykondenzace, srážecí postupy, samouspořádání, různé způsoby síťování a další postupy). Volba vhodné metody přípravy mimo jiné souvisí s požadovanou velikostí a morfologií požadovaných částic, protože lze připravit částice různého tvaru a o velikosti v řádech milimetrů až nanometrů.

Ve dvoudílné sérii přehledných referátů se zaměříme na základní a praktický popis heterogenních radikálových polymerizací pro přípravu syntetických polymerních částic. Tyto částice se běžně označují jako polymerní disperze, což představuje koloidní systémy, kde je polymer (pevná fáze) velmi dobře distribuován v disperzním médiu (kapalná fáze) ve formě stabilních individuálních částic. Polymerní částice jsou připravovány polymerizací či kopolymerizací vinylických monomerů (např. styren, divinylbenzen, vinylacetát a různé akryláty) a mezi techniky jejich přípravy se řadí suspenzní, disperzní, srážecí a různé typy emulzní polymerizace a bobtnací metody s následnou polymerizací<sup>1</sup>. Uvedené heterogenní radikálové polymeri-

zace lze navíc rozdělit dle vzniku dvoufázového systému, který je buď vytvořen již před začátkem samotné polymerizace po smísení reakčních komponent (systém dvou nemísitelných kapalin; suspenzní a emulzní polymerizace), nebo vzniká až v průběhu polymerizace, kdy na jejím počátku máme homogenní roztok (systém pevná fáze a kapalina; disperzní a srážecí polymerizace)<sup>2</sup>. První část přehledného referátu se věnuje suspenzní, disperzní, srážecí polymerizaci a bobtnacím technikám s následnou polymerizací, které zpravidla slouží pro přípravu polymerních částic o průměrné velikosti v řádech mikrometrů.

## 2. Suspenzní polymerizace

První zmínku o suspenzní polymerizaci můžeme najít v britském patentu z roku 1933 (cit.<sup>3</sup>) a stále se jedná o hojně využívanou metodu pro průmyslovou výrobu různých důležitých polymerů, např. poly(vinylchloridu), poly(methyl-methakrylátu), polystyrenu, poly(vinylacetátu), poly(akrylové kyseliny) a dalších polymerů a kopolymerů. Tyto polymery nacházejí uplatnění pro výrobu konstrukčních a stavebních materiálů (např. trubek, hadic, tyčí), iontoměničů, absorbentů, v automobilovém průmyslu, pro výrobu obalových materiálů, dále v biotechnologiích a medicíně<sup>4</sup>.

Při klasickém uspořádání suspenzní polymerizace je hydrofobní monomer (dispergovaná fáze) dispergován v hydrofilním rozpouštědle (kontinuální fáze), kterým bývá nejčastěji voda, a dále je přítomen iniciátor polymerizace a stabilizátor. Monomer je dispergován v kontinuální fázi do formy kapek mechanickým mícháním, které se udržuje v průběhu celé polymerizace. Samotná polymerizace pak probíhá ve vytvořených monomerních kapkách a jejich velikost a šíře distribuce velikostí předurčuje velikost a šířku distribuce velikosti výsledných polymerních částic. Během polymerizace je nutné zajistit, aby vytvořené kapky byly stabilní a nedocházelo k jejich koalescenci a tím k agregaci vznikajících částic. Tomuto problému se předchází přidávkem sterického stabilizátoru nebo kombinací více stabilizátorů<sup>5,6</sup>. Využívají se stabilizátory rozpustné v kontinuální fázi a rozpuštěný stabilizátor se adsorbuje na vnějším povrchu kapek monomeru, čímž vytváří ochrannou vrstvu na mezifázovém rozhraní mezi dispergovanou a kontinuální fází, kde snižuje mezifázové napětí<sup>5</sup>. Z nejčastěji využívaných stabilizátorů lze zmínit poly(vinylalkohol) (PVA), poly(vinylpyrrolidon) (PVP), poly(styrenulfonát), hydroxyethylcelulosu, anorganické stabilizátory atd<sup>4</sup>. Obvyklým způsobem iniciace bývá termický rozklad iniciátoru a používají se iniciátory, které jsou rozpustné v monomerní, tedy dispergované fázi. Běžně se využívá dibenzoylperoxid (DBP), nebo 2,2'-azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) a typicky se používá koncentrace

0,1–0,5 hm.% vztaženo na dispergovanou fázi<sup>4,7</sup>. S iniciací termickým rozkladem souvisí teplota polymerizace, která bývá nejčastěji v rozmezí od 60 do 80 °C. Můžeme však najít případy, kdy se kupříkladu pro zabránění nežádoucímu předčasnému zahájení polymerizace využívá redox iniciace (např. redoxní pár peroxidisíran draselný/disiričitan sodný, bromičnan draselný/disiričitan sodný)<sup>4</sup>. Velikost výsledných částic připravených suspenzní polymerizací se zpravidla pohybuje v rozmezí od desítek mikrometrů až po několik milimetrů<sup>6</sup>. Výsledná velikost částic závisí na typu a koncentraci monomeru, stabilizátoru, poměru mezi dispergovanou a kontinuální fází, délce polymerizace, na způsobu a intenzitě míchání, na velikosti a tvaru reakční nádoby, provedení polymerizace (vsádkový nebo kontinuální způsob), iontové síle reakčního prostředí, kterou lze regulovat přidávkem soli atd. Tyto parametry současně ovlivňují morfologii částic a šířku distribuce velikosti částic, která bývá v případě suspenzní polymerizace větší, což může být v některých případech nevýhodou<sup>6</sup>.

Suspenzní polymerizace se také využívá pro přípravu různých kopolymerů z monofunkčních monomerů (styrenu, butadienu, akrylonitrilu, methylmethakrylátu atd.) a síťovaných kopolymerických částic, čehož se docílí kopolymerizací monofunkčního monomeru s bifunkčním monomerem (divinylbenzenem, ethylendimetharylátem). Výsledný síťovaný kopolymer je tedy nerozpustný, ale dokáže bobtnat v závislosti na stupni zesítnění a termodynamických vlastnostech použitého rozpouštědla. Kopolymerizace se obecně využívá pro cílenou úpravu výsledných fyzikálně-chemických a mechanických vlastností a k zavádění reaktivních skupin (karboxy-, amino-, sulfo-) do kopolymerů volbou vhodného komonomeru. Například kopolymer styrenu a akrylonitrilu má amorfni strukturu a kopolymerizací methyl-methakrylátu s dalšími akryláty se řídí křehkost výsledného kopolymeru<sup>6</sup>.

Získané polymerní částice mohou být dále zpracovávány nebo se přímo používají jako částice, „kuličky“, a pro některé aplikace je dokonce důležitá vnitřní struktura částic. Pakliže se částice používají např. jako iontoměniče, je důležité, aby byly porézní. Porozity částic lze docílit díky fázové separaci při kopolymerizaci s bifunkčním monomerem nebo také přidávkem inertního organického rozpouštědla do polymerizační násady, které je součástí dispergované fáze. Toto rozpouštědlo působí jako porogen (např. toluen při kopolymerizaci styrenu a divinylbenzenu), kdy opět dochází k fázové separaci a tvorbě porézní struktury<sup>6,8</sup>. Suspenzní polymerizací pak obecně vznikají porézní polymery gelového (polymery jsou porézní pouze ve zbobtnalém stavu) nebo makroporézního typu (polymery mají trvalou porozitu)<sup>8</sup>.

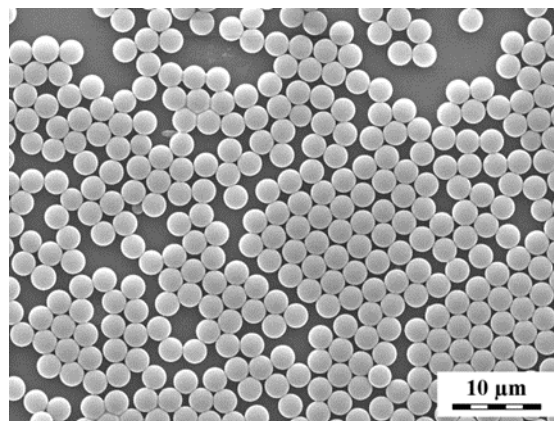
Jelikož se suspenzní polymerizace řadí k heterogenním polymerizacím, lze ji také provést v takovém uspořádání, kdy dispergovanou fázi tvoří hydrofilní monomer (akrylamid, akrylová kyselina, methakrylová kyselina) a kontinuální fází je hydrofobní organické rozpouštědlo (heptan, cyklohexan) nebo parafinový olej. Metoda se označuje jako inverzní suspenzní polymerizace a využívá se např. pro přípravu poly(akrylamidu) a ve vodě

rozpustných poly(akrylátů). Síťované kopolymery lze připravit za použití bifunkčního monomeru *N,N'*-metylenbisakrylamidu (MBA)<sup>2,9</sup>.

### 3. Disperzní polymerizace

Počátky disperzní polymerizace sahají k 50. letům 20. století, přičemž se až do 70. let zmíněného století připravovaly disperze částic v nepolárních rozpouštědlech. Pro tyto disperze bylo typické, že obsahovaly vysoký podíl pevné fáze, nebyly příliš viskózní a nacházely uplatnění např. jako nátěrové hmoty a v různých průmyslových odvětvích. Polární rozpouštědla se jako polymerizační prostředí začaly používat od 80. let 20. století<sup>10</sup>. Význačnou předností disperzní polymerizace je skutečnost, že díky nastavení polymerizačních parametrů lze regulovat velikost připravených částic a připravit kulovité částice jednotné velikosti (monodisperzní, uniformní částice) v rozmezí průměrů od 0,1 do 10 μm, jak lze např. vidět na obr. 1. Částice připravené disperzní polymerizací nacházejí uplatnění při výrobě nátěrových hmot, tonerů, jako nosiče v biotechnologiích a biomedicíně, sorbenty a náplně kolon pro chromatografické aplikace atd.<sup>10,11</sup>.

Disperzní polymerizace probíhá dle mechanismu homogenní nukleace, který popsal Robert M. Fitch<sup>12</sup>. Polymerizační násada, skládající se z monomeru, iniciátoru, stabilizátoru a rozpouštědla, tvoří na začátku polymerizace homogenní roztok. Iniciací dochází k rozpadu iniciátoru na radikály, které reagují s molekulami monomeru za tvorby oligomerních radikálů, čímž se zahajuje propagační fáze polymerizace. V okamžiku, kdy oligomerní radikály dosahují kritické délky řetězce, přestávají být rozpustné v polymerizačním prostředí, začínají se srážet ve formě nestabilních částic a ty následně koagulují a vytvářejí nuklea (primární stabilní částice) o přibližné velikosti 20 nm. Tím dochází ke vzniku dvoufázového systému, rozdělení na kontinuální (polymerizační médium) a dispergovanou fázi (vznikající polymerní částice). Celá tato fáze se ozna-



Obr. 1. Monodisperzní polystyrenové mikročástice připravené disperzní polymerizací ve směsi ethanol/2-ethoxyethanol za použití iniciátoru 2,2'-azo-bis(isobutyronitrilu) a stabilizátoru poly(vinylpyrrolidonu)

čuje jako nukleační a je ukončena několik sekund po začátku polymerizace, zhruba při 1% konverzi monomeru<sup>11,13,14,15</sup>. V tomto okamžiku přecházejí propagační reakce z nukleační fáze do fáze růstové, kdy již zůstává konstantní počet nukleí. Růstová fáze může probíhat dvěma způsoby. První možností je, že růstová fáze probíhá uvnitř nukleí zbotnalých monomerem, které zachytávají oligomerní radikály a solvované molekuly iniciátoru. To je typické pro disperzní polymerizaci nepolárních monomerů v polárním prostředí. Výsledné částice mají menší velikost a větší molární hmotnost. Při druhé možnosti může docházet k růstu částic tak, že již existující polymerní částice na sebe adsorbují „mrtvé“ polymerní řetězce. K tomuto růstu dochází v případě, kdy je kontinuální fáze termodynamicky lepším rozpouštědlem pro vznikající polymer v porovnání s první možností růstu částic. Vzniklé částice jsou větší, ale mají nižší molekulovou hmotnost. Jak vyplývá z předchozího textu, v případě disperzní polymerizace existuje nepřímá úměrnost mezi velikostí připravených částic a jejich molekulovou hmotností<sup>2,16,17,18</sup>. Samotná polymerizace pak končí spotřebováním monomeru.

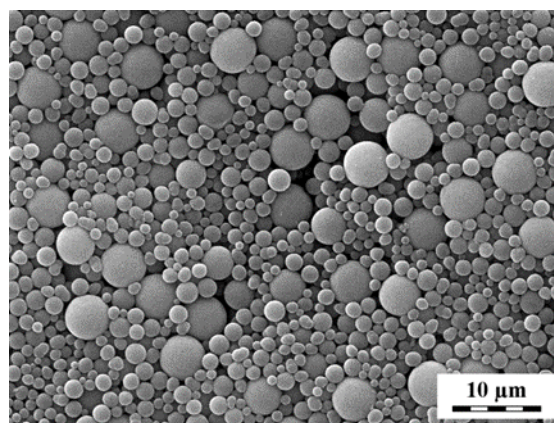
Na celkový průběh disperzní polymerizace má vliv hned několik parametrů. Nejkritičtějším okamžikem je nukleační fáze, jejíž průběh musí být dostatečně rychlý a homogenní, aby nedošlo k narušení tvorby monodisperzních částic<sup>15</sup>. Dalšími faktory majícími vliv na kvalitu připravených částic jsou typ a vlastnosti použitého rozpouštědla (polarita a parametr rozpustnosti, resp. poměr mezi parametrem rozpustnosti rozpouštědla a polymeru). Zvolené rozpouštědlo (polymerizační prostředí) musí být dobrým rozpouštědlem pro všechny komponenty polymerizace, ale na druhé straně termodynamicky špatným rozpouštědlem pro vznikající polymer. Polární rozpouštědla, jako je ethanol, methanol nebo směr ethanolu a vody, se běžně používají při polymerizaci nepolárních monomerů (např. styrenu). Také se využívají méně polární rozpouštědla, např. různé ethery (např. 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol) nebo lineární alkoholy s delším uhlíkatým řetězcem (např. butan-1-ol). Obecně lze říct, že výsledná velikost částic roste s klesající polaritou polymerizačního prostředí<sup>19–21</sup>.

Při průmyslovém využití této polymerizace mohou použítá rozpouštědla představovat zátěž pro životní prostředí. Z tohoto důvodu byla vyvinuta alternativa, kdy se disperzní polymerizace provádí v superkritickém oxidu uhličitém, v němž je možno připravit polymerní disperze z methylmethakrylátu, styrenu, vinylacetátu, akrylonitrilu atd.<sup>22,23</sup>. Obecně o monomerech a jejich vlivu na disperzní polymerizaci budeme hovořit níže.

Průběh polymerizace dále ovlivňuje typ a množství použitého stabilizátoru, který má poskytovat dostatečnou sterickou stabilizaci a udržet koloidní stabilitu vznikajících částic, kdy se za tímto účelem adsorbují v průběhu polymerizace na jejich povrch. Nejčastěji se využívají polymerní stabilizátory, jako jsou poly(akrylová kyselina), hydroxypropylcelulosa (HPC), PVP, PVA, různé kopolymery, makromomery a někdy se ke zvolenému stabilizátoru přidává kostabilizátor (např. nízkomolekulární surfaktanty a alkoholy s delším uhlíkatým řetězcem). Bylo navíc

zjištěno, že určitá část použitého polymerního stabilizátoru se díky přenosovým reakcím rouboje na vznikající polymerní řetězce, který tak bývá zapolymerizován do vznikajících polymerních částic. I tento roubovaný polymerní stabilizátor se spolupodílí na stabilizaci polymerizace. Obecně velikost částic klesá se vzrůstající koncentrací stabilizátoru<sup>13,16,18,24</sup>. Nicméně s rostoucí koncentrací stabilizátoru vzrůstá také viskozita polymerizačního prostředí a velmi vysoké koncentrace stabilizátoru vedou k nežádoucí agregaci produktu. Vysoká koncentrace stabilizátoru může také vést k nežádoucí sekundární nukleaci a tvorbě dalších nových částic odlišné velikosti<sup>24</sup>. Vzniknou tak dvě skupiny částic (obr. 2). Typ a koncentrace použitého iniciátoru také významně ovlivňuje průběh polymerizace a kvalitu připravených částic. V případě disperzní polymerizace se nejčastěji využívá iniciace termickým rozkladem a nejvyužívanějšími iniciátory jsou DBP, AIBN a 4,4'-azobis(4-kyanopentanová kyselina)<sup>11</sup>. Z dostupné literatury je známo, že pro disperzní polymerizaci není jasná závislost mezi koncentrací iniciátoru a výslednou velikostí částic. Lze najít případy, kdy velikost částic buď roste, nebo klesá se vzrůstající koncentrací iniciátoru. Z prací je patrné, že vždy záleží na fyzikálně-chemických vlastnostech celé polymerizační násady<sup>25</sup>. Teplota polymerizace je také faktor, který ovlivňuje její průběh a bylo vysledováno, že se vzrůstem teploty roste velikost částic a rozšiřuje se distribuce velikosti. Vysrážené polymerní řetězce jsou totiž delší, z nich pak vzniká menší počet nukleí, která následně vytvářejí větší polymerní částice<sup>26,27</sup>. V neposlední řadě má na velikost částic vliv rychlost míchání a je známo, že při vyšších rychlostech otáček vznikají částice menších velikostí<sup>13</sup>.

Průběh disperzní polymerizace je významně ovlivněn typem a koncentrací monomeru. Touto metodou lze připravit částice jak z hydrofobních monomerů (např. styrenu, methylmethakrylátu), tak z hydrofilních monomerů (např. akrylamidu a jeho derivátů, 2-hydroxyethylmethakrylátu, *N*-vinylpyrrolidonu) a stejně tak i kopoly-



Obr. 2. Poly(styren-*co*-divinylbenzenové) částice připravené disperzní polymerizací ve směsi ethanol/2-methoxyethanol za použití iniciátoru dibenzoylperoxidu a stabilizátoru hydroxypropylcelulosy

merizací jednotlivých monomerů. Typicky se při disperzní polymerizaci používá koncentrace monomeru do 15 hm.% v polymerizační násadě s cílem připravit polymerní částice jednotné velikosti<sup>28</sup>. Disperzní polymerizací je možné připravit síťované částice při kopolymerizaci s bifunkčními monomery, kterými jsou nejčastěji divinylbenzen (DVB) nebo ethyldimethakrylát (EDMA). Nicméně jejich přítomnost v polymerizační násadě velmi ovlivňuje průběh kopolymerizace a kvalitu připravených částic. Experimentálně bylo zjištěno, že v případě polymerizace nepolárních monomerů v polárních rozpouštědlech vzrůstá velikost částic se zvyšující se koncentrací monomeru<sup>24,29</sup>. Při polymerizaci polárních monomerů v polárních rozpouštědlech velikost částic s rostoucí koncentrací monomeru klesá<sup>30</sup>. V obou případech, pokud je koncentrace monomeru příliš vysoká, dochází k nežádoucí agregaci<sup>29,30</sup>.

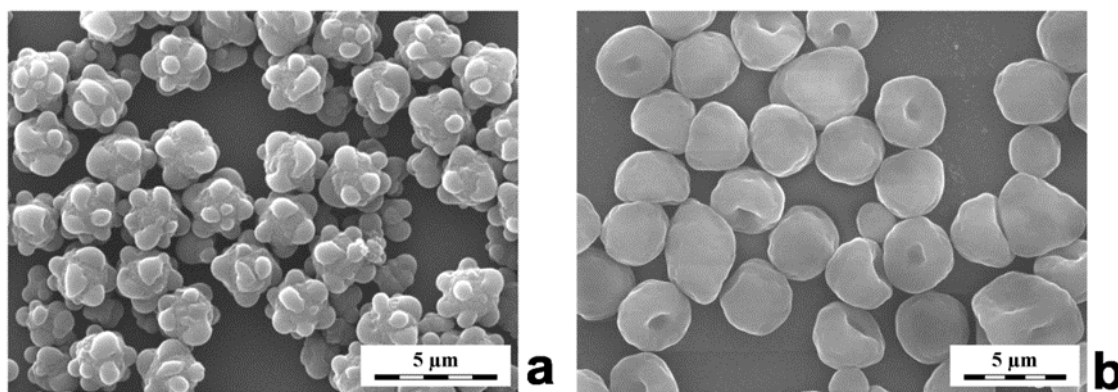
Jak již bylo uvedeno v předchozím odstavci, disperzní polymerizace je velmi citlivá na přídavek bifunkčního komonomeru, jehož přítomnost narušuje nukleační fázi a připravené částice mohou být nepravidelné, mít širokou distribuci velikosti nebo může dojít k úplné agregaci částic. Dle literatury lze zjistit, že v případě DVB je hraniční koncentrace 0,3 hm.% (vztaženo na monomerní fázi) a EDMA 0,6 hm.% (cit.<sup>31</sup>), aby nedošlo k narušení nukleační fáze a připravené síťované částice měly kulovitý tvar a úzkou distribuci velikosti. Obrázek 3 dokumentuje dva příklady nepravidelných částic připravených disperzní kopolymerizací styrenu s 1 hm.% DVB v ethanolu za stabilizace HPC a iniciace pomocí DBP (obr. 3a) a ve směsi ethanol/2-ethoxyethanol za stabilizace PVP a iniciace DBP (obr. 3b). Zjednodušeně lze říct, že ke vzniku nepravidelných částic dochází z důvodu rozdílné reaktivity komonomerů. Zmírnění nežádoucího vlivu bifunkčního monomeru na morfologii výsledných částic při přípravě hustěji zesítených uniformních kulovitých částic lze např. docílit přídavkem rozpouštědla termodynamicky dobrého pro polymer vznikající při polymerizaci. Nicméně tímto způsobem je hraniční koncentrace DVB pouze 0,6 hm.% (cit.<sup>16</sup>). Hustěji zesítené monodisperzní částice (3–5 hm.%) lze

např. získat oddálením přídavku bifunkčního komonomeru až po ukončení nukleační fáze, kontinuálním dávkováním bifunkčního komonomeru nebo přídavkem vysoce polárního rozpouštědla (např. vody) do polymerizační násadě v případě polymerizace nepolárních monomerů<sup>32–35</sup>.

#### 4. Srážecí polymerizace

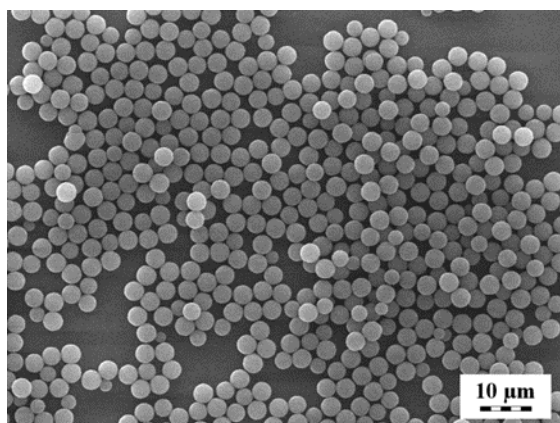
Většina polymerizací pro přípravu polymerních částic vyžaduje přítomnost stabilizátoru nebo surfaktantu, což může být na závadu pro některé následné aplikace, protože zbytkový stabilizátor nebo surfaktant může zůstat na povrchu částic nebo být naroubován v jejich struktuře. V 90. letech 20. století bylo však představeno využití srážecí polymerizace pro přípravu zesítených kulovitých částic na bázi poly(akrylamidu) a poly(divinylbenzenu) bez použití stabilizátoru v polymerizační násadě<sup>2,36,37</sup>. Srážecí polymerizace poskytuje částice o velikosti od 0,3 do 10  $\mu\text{m}$  a tyto částice jsou nejčastěji využívány pro chromatografické a separační účely<sup>38</sup>.

Technikou srážecí polymerizace se nejčastěji připravují homopolymery na bázi DVB, *N*-isopropylakrylamidu či methakrylové kyseliny<sup>37,39,40</sup>. Z kopolymerů lze uvést kopolymer na bázi DVB s dalšími monomery vinylického (styren, 4-methylstyren) nebo methakrylátového typu (methyl-methakrylát, 2-hydroxyethyl-methakrylát, glycidyl-methakrylát)<sup>41</sup>. Dále také kopolymer na bázi *N*-isopropylakrylamidu s MBA a kopolymer methakrylové kyseliny s EDMA<sup>42,43</sup>. Výhoda této polymerizace je však omezena tím, že bez použití stabilizátoru lze polymerizovat jen velmi malé množství monomeru (do 5 hm.% v polymerizační násadě), aby nukleace částic proběhla bez narušení, částice vznikaly a rostly rovnoměrně, měly kulovitý charakter, úzkou distribuci velikosti (obr. 4) a nedošlo k jejich agregaci a vůbec rychlost polymerizace byla dostatečně rychlá, ale zase ne tolik rychlá, že by docházelo k autoakceleraci, která může mít za následek vznik nepravidelných částic<sup>37</sup>.



Obr. 3. Poly(styren-*co*-divinylbenzenové) částice připravené disperzní polymerizací v ethanolu za použití iniciátoru dibenzoylperoxidu a stabilizátoru hydroxypropylcelulosity (a) a ve směsi ethanol/2-ethoxyethanol za použití iniciátoru dibenzoylperoxidu a stabilizátoru poly(vinylpyrrolidonu) (b)





Obr. 4. Poly(divinylbenzenové) částice připravené srážecí polymerizací v acetonitrilu za použití iniciátoru 2,2'-azo-bis(isobutyronitrilu)

Samotný princip metody je velmi podobný disperzní polymerizaci. Na začátku polymerizace tvoří rozpouštědlo, monomer a iniciátor homogenní roztok a v průběhu polymerizace dochází k tvorbě částic a fázové separaci. Polymerizace se opět nejčastěji zahajuje termickým rozkladem iniciátoru v přítomnosti monomeru. Oligomerní řetězce rostou do jisté délky, kdy se pro ně polymerizační médium stává termodynamicky špatným rozpouštědlem a poté se začínají srážet z polymerizačního prostředí. Tyto oligomerní řetězce agregují do primárních částic, které do sebe absorbují část monomeru. Tím je zahájena tvorba výsledných částic, které rostou záchytem vysrážených oligomerů a postupnou desolvatací výsledných částic až do okamžiku, kdy je polymerizace a růst částic ukončen<sup>37,41</sup>. Pokud rostou polymerní řetězce stejnou rychlostí, vytvářejí se nuklea o jednotné velikosti, výsledné částice jsou kulovité a mají úzkou distribuci velikosti a hladký povrch. Pokud je však vznik polymerních částic nerovnoměrný, jsou výsledné částice nepravidelné (obr. 5a) nebo agregované (obr. 5b). K tomu dochází zejména z důvodu ne-

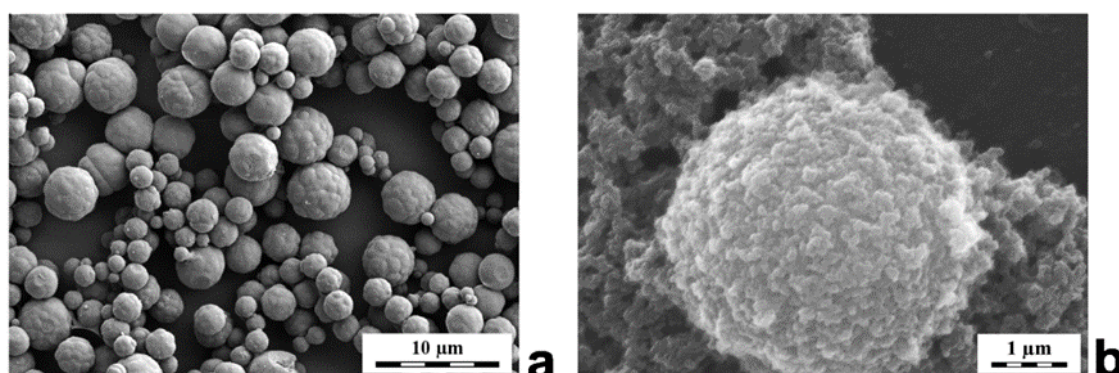
správného poměru mezi rozpouštědlem a monomerem a pomalé polymerizace kvůli nízké koncentraci iniciátoru. Uvedené obr. 5a a 5b navíc názorně dokazují, že ke vzniku polymerních částic opravdu dochází výše popsaným mechanismem.

Nejpoužívanějším rozpouštědlem pro srážecí polymerizaci je acetonitril. Je dobrým rozpouštědlem pro monomery a iniciátor, ale termodynamicky špatným rozpouštědlem pro výsledný polymer, který v něm nebobtná. Dále se také polymerizace provádějí ve směsi acetonitrilu s butan-1-olem, nebo propan-1-olem<sup>37</sup>. Pomocí srážecí polymerizace lze připravit i vysoce porézní poly(divinylbenzenové) částice, kdy se k acetonitrilu přidává toluen, který je dobrým rozpouštědlem pro vznikající polymer a působí jako porogen<sup>44</sup>. Termický rozklad iniciátoru opět představuje nejvíce využívaný způsob iniciace a běžně se používá AIBN. Obecně lze říct, že velikost výsledných částic vzrůstá s rostoucí koncentrací iniciátoru. Experimentálně bylo zjištěno, že velmi nízké koncentrace monomeru překvapivě vedou ke snížení účinnosti iniciátoru, protože radikály iniciátoru mají větší tendenci k autoterminaci, což v důsledku vede k nízkým konverzím polymerizace a značnému podílu nezreagovaného monomeru na konci polymerizace<sup>37,44</sup>.

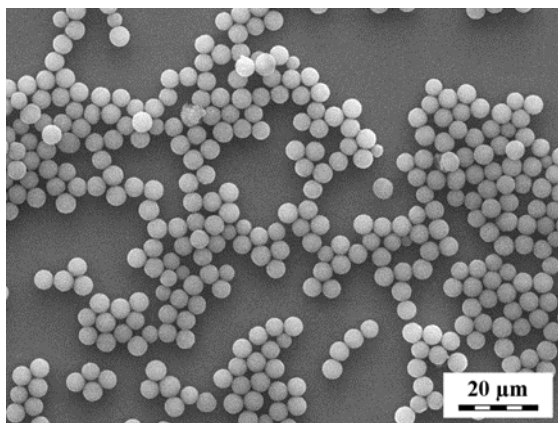
## 5. Bobtnací techniky s následnou polymerizací

Bobtnací techniky s následnou polymerizací se řadí mezi metody, které lze využít pro přípravu uniformních kulovitých částic s předem definovanou velikostí v řádu mikrometrů. Mezi tyto metody se řadí „Multiple swelling polymerization“ a „Dynamic swelling method“ a z hlediska provedení se jedná o nejnáročnější metody přípravy polymerních částic. Takto připravené částice nacházejí uplatnění v bioseparacích, immunoesejích, průtokové cytometrii, dále jako kalibrační standardy, iontoměniče a náplně chromatografických kolon<sup>45,46</sup>.

Název metody „Multiple swelling polymerization“ (MSP) je možné přeložit jako vícestupňové bobtnání



Obr. 5. Nepravidelné (a) a agregované (b) poly(styren-co-divinylbenzenové) částice připravené srážecí polymerizací v acetonitrilu za použití iniciátoru 2,2'-azo-bis(isobutyronitrilu)



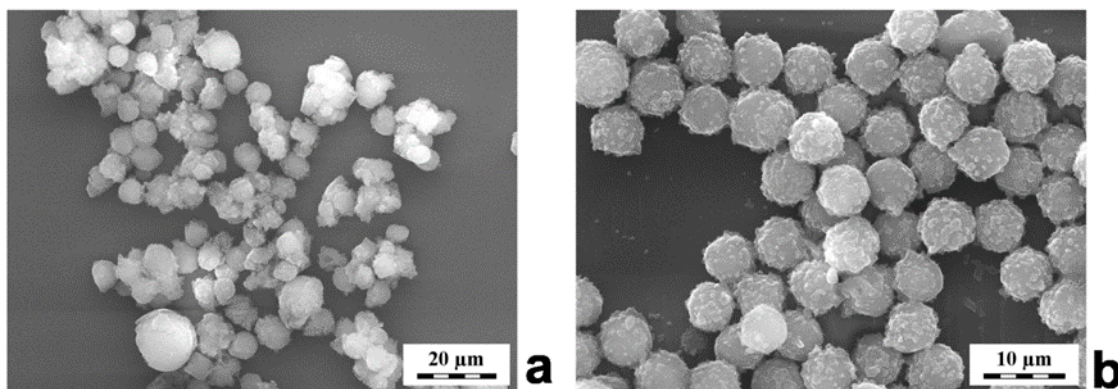
Obr. 6. Poly(styren-*co*-divinylbenzenové) částice připravené víceetapňovým bobtnáním a následnou suspenzní polymerizací za použití iniciátoru dibenzoylperoxidu a směsi stabilizátorů poly(vinylalkoholu) a poly(vinylpyrrolidonu)

s následnou polymerizací a představuje velmi elegantní, efektivní, ale velmi náročný způsob přípravy monodisperzní kulovitých částic v rozmezí velikostí od 1 do 100  $\mu\text{m}$ . Metoda byla vyvinuta v 70. – 80. letech 20. století Johnem Ugelstadem a je založena na principu aktivovaného bobtnání. Vyvinutí MSP vyřešilo problémy a omezení, které s sebou nesou disperzní a suspenzní polymerizace. Disperzní polymerizace neumožňuje připravovat více zesítené a porézní částice. Částice připravené suspenzní polymerizací mají obvykle velmi širokou distribuci velikostí částic. Pokud je MSP dobře zvládnuta, je možné s ní připravit vysoce monodisperzní kulovité neporézní, nebo naopak makroporézní mikročástice definované velikosti (obr. 6)<sup>47–49</sup>.

Princip metody je založen na rovnovážném víceetapňovém bobtnání malých polymerních částic, které slouží jako předloha pro finální částice. Tyto výchozí malé polymerní částice se označují jako „násada“ a musí být striktně monodisperzní, aby byla zajištěna monodisperzita výsledných mikročástic. Jako „násada“ se typicky využívají vod-

né disperze polystyrenových částic o velikosti přibližně 0,3 až 1  $\mu\text{m}$  a pro jejich přípravu se nejlépe využívá bezemulgátorová emulzní polymerizace (tento typ emulzní polymerizace bude probrán v druhé části přehledného referátu). V prvním kroku je vodná disperze „násady“ zbobtnána (aktivována) nízkomolekulární a vysoce hydrofóbní látkou ve formě emulze. Tato látka se obecně označuje jako bobtnací činidlo, kterým je nejčastěji dibutyl-ftalát či dioktyl-adipát. Jakmile je „násada“ zbobtnána na požadovanou velikost, nastává druhá fáze, kdy už dochází k samotné polymerizaci, která probíhá v suspenzním uspořádání. Před samotnou polymerizací je však nutné zbobtnat aktivovanou „násadu“ na požadovanou velikost pomocí monomeru nebo směsi monomerů (mono-, bifunkční monomery, monomery s reaktivní skupinou) v přítomnosti iniciátoru a surfaktantu ve formě kvalitně vytvořené emulze. V případě, že chceme připravit makroporézní částice, přidává se ještě porogen, kterým bývá inertní organické rozpouštědlo. K bobtnání a pro následnou polymerizaci se nejvíce využívají styren a různé monomery methakrylátového typu. K síťování částic se běžně používá DVB nebo EDMA. Pro účely této metody se nejvíce používají ve vodě nerozpustné iniciátory (např. DBP, AIBN), ale lze také využít vodorozpustné iniciátory. Ke stabilizaci polymerizace se využívají stabilizátory na bázi methylcelulosity, PVA nebo PVP<sup>47,49–51</sup>. Jakmile je bobtnání ukončeno, polymerizační směs se zahřeje na požadovanou teplotu, čímž dojde k rozkladu iniciátoru a zahájení polymerizace.

Celý bobtnací proces musí být však rozložen do několika stupňů, aby bylo zajištěno rovnovážné bobtnání a rovnoměrný nárůst velikosti částic. To je důležité zejména v druhé fázi, kdy jsou částice velmi měkké a náchylné k nežádoucí agregaci nebo narušení tvorby kulovitých částic během polymerizace (obr. 7a a b). Navíc lze takto řízeným bobtnáním docílit toho, že „násada“ je schopna objemově zbobtnat 100 až 1000násobně, přičemž za normálních podmínek by byly schopné absorbovat pouze desetinásobek svého objemu. Tímto vysokým stupněm bobtnání se docílí i toho, že „násada“ představuje jen velmi malou část



Obr. 7. Agregované a nepravidelné (a, b) poly(styren-*co*-divinylbenzenové) částice připravené víceetapňovým bobtnáním poly(styrenových) částic a následnou suspenzní polymerizací za použití iniciátoru 2,2'-azo-bis(isobutyronitrilu) a stabilizátoru Methocel 90HG

ve výsledných polymerních částicích (~1–2 % frakce)<sup>49,52</sup>. V porovnání s disperzní polymerizací je výhodou této metody, že je možné cílit na monodisperzitu a konkrétní velikost výsledných částic<sup>53,54</sup>.

Další bobtnací metodou je „Dynamic swelling method“ (DSM), což lze do češtiny přeložit jako dynamická bobtnací metoda, kterou vyvinul Masayoshi Okubo<sup>55</sup>. DSM byla vyvinuta za účelem připravit uniformní kulovité částice s velikostí okolo ~10 µm. Opět se bobtnají polymerní částice jako „násada“, ale už ne bobtnacím činidlem, a nýbrž přímo monomerem (nebo směsí monomerů). Princip DSM je založen na tom, že se ke směsi monomeru, média, iniciátoru, stabilizátoru a monodisperzní polymerní „násady“ postupně a pomalu přikapává voda pomocí dávkovacího zařízení. Tím se docílí toho, že „násada“ je schopna absorbovat až 100násobek hmotnosti monomeru a iniciátoru a díky kontinuálnímu přídavku vody se postupně vyloučí z média. Na závěr se polymerizační směs zahřeje a termickým rozkladem iniciátoru se zahájí polymerizace. V zahraniční literatuře se tato následná polymerizace označuje také jako „Seeded polymerization“. Jako „násada“ se nejčastěji používají polystyrenové mikročástice velikosti ~2 µm připravené disperzní polymerizací. Pro následné bobtnání „násady“ a polymerizaci se využívá styren, divinylbenzen nebo monomery methakrylátového typu. Z využívaných stabilizátorů lze vyjmenovat PVA nebo jeho směs s dodecylsíránem sodným. Iniciátorem polymerizace bývá DBP (cit.<sup>55–57</sup>). Tímto postupem lze opět lépe cílit na požadovanou velikost a úzkou distribuci velikostí výsledných částic a rovněž připravit výše zesítěné polymerní mikročástice v porovnání s disperzní polymerizací<sup>58</sup>.

## 6. Závěr

Uvedené heterogenní radikálové polymerizace se běžně používají pro přípravu polymerních mikročástic, které převážně nacházejí uplatnění v analytické chemii, zejména v chromatografických aplikacích a pro separační účely. Připravené částice mohou mít různou velikost a šířku distribuce velikosti částic. Vše se odvíjí od zvolené metody a požadavků na kvalitu finálních polymerních částic. Jak je patrné z přehledného referátu, každá z uvedených metod má svá specifika, typické rysy a úskalí, které jsou předurčeny samotným principem metody a následně komponentami polymerizační směsi a podmínkami polymerizace. U většiny z těchto technik je dokonce možné cílenou optimalizací metody připravit uniformní kulovité částice s jednotnou velikostí, které pak vykazují jednotné fyzikálně-chemické vlastnosti a chování. Závěrem lze zmínit, že poznatky ze studia uvedených polymerizací významně dopomáhají jak k rozvoji samotné polymerní chemie, tak i k rozvoji dalších oborů, kterými jsou např. analytická chemie, biotechnologie, biomedicína, elektronika, a také různá průmyslová odvětví. Právě v dalším díle přehledného referátu se budeme věnovat emulzním polymerizacím, jež se významně využívají pro průmyslovou výrobu různých polymerů.

*Rád bych poděkoval kolegům Ing. Haně Mackové, Ph.D. a Mgr. Vladimíru Proksovi, Ph.D. za pomoc při editaci přehledného referátu.*

## Seznam použitých zkratk

AIBN	2,2'-azo-bis(isobutyronitril)
DBP	dibenzoylperoxid
DSM	dynamická bobtnací metoda
DVB	divinylbenzen
EDMA	ethylendimethakrylát
HPC	hydroxypropylcelulosa
MBA	<i>N,N'</i> -methylenbisakrylamid
MSP	vícetupňové bobtnání s následnou polymerizací
PVA	poly(vinylalkohol)
PVP	poly(vinylpyrrolidon)
SDS	dodecylsírán sodný

## LITERATURA

1. Chaudhary V., Shama S.: *J. Polym. Res.* 26, 102 (2019).
2. Arshady R.: *Colloid Polym. Sci.* 270, 717 (1992).
3. Kaufman M.: *Disertační práce*. Imperial College, London 1968.
4. Pinto M. C. C., Santos Jr. J. G. F., Machado F., Pinto J. C., v knize: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (Brooks B., ed.), kap. Suspension Polymerization Processes. John Wiley & Sons, Hoboken 2013.
5. Brooks B. W.: *Chem. Eng. Technol.* 33, 1737 (2010).
6. Yuan H. G., Kalfas G., Ray W. H.: *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* 31, 215 (1991).
7. Lima-Vivaldo E., Wood P. E., Hamielec A. E., Penlidis A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 939 (1997).
8. Häupke K., Pientka V.: *J. Chromatogr.* 102, 117 (1974).
9. Choudhary M. S.: *Macromol. Symp.* 277, 171 (2009).
10. Kawaguchi H., v knize: *Fine Particles: Synthesis, Characterization, and Mechanism of Growth* (Sugimoto T., ed.), kap. 11.2. Marcel Dekker, New York 2000.
11. Bamnolker H., Margel S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 34, 1857 (1996).
12. Fitch R. M.: *Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction*. Academic Press, San Diego 1997.
13. Kiatkamjornwong S., Anantaphiphat A.: *J. Sci. Soc. Thailand* 24, 169 (1998).
14. Shen S., Sudol E. D., El-Aasser M. S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 32, 1087 (1994).
15. Lu Y. Y., El-Aasser M. S., Vanderhoff J. W.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 26, 1187 (1988).
16. Thomson B., Rudin A., Lajoie G.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 33, 345 (1995).
17. Lacroix-Desmazes P., Guillot J.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 36, 325 (1998).
18. Zhang F., Ma Y., Liu L., Yang W.: *J. Phys. Chem. B* 114, 10970 (2010).

19. Beal J. H. L., Xu Y., Al-Salim N., Arnold W. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* **133**, 43103 (2016).
20. Lok K. P., Ober C. K.: *Can. J. Chem.* **63**, 209 (1985).
21. Jinhua L., Guangyuan Z.: *Int. J. Polym. Sci.* **2014**, 703205.
22. DeSimone J. M., Maury E. E., Menciloglu Y. Z., McClain J. B., Romack T. J., Combes J. R.: *Science* **265**, 356 (1994).
23. O'Neill M. L., Yates M. Z., Johnston K. P., Smith C. D., Wilkinson S. P.: *Macromolecules* **31**, 2848 (1998).
24. Jayachandran K. N. N., Chatterji P. R.: *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **C41**, 79 (2001).
25. Horák D.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **37**, 3785 (1999).
26. Ober C. K., Hair M. L.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **25**, 1395 (1987).
27. Lee K. C., Her J. H., Kim K. J.: *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **14**, 600 (2009).
28. Ober C. K., Lok K. P., Hair M. L.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **23**, 103 (1985).
29. Tseng C. M., Lu Y. Y., El-Aasser M. S., Vanderhoff J. W.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **24**, 2995 (1986).
30. Lee K. C., Lee S. E., Song B. K.: *Macromol. Res.* **10**, 140 (2002).
31. Song J. S., Tronc F., Winnik M. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6562 (2004).
32. Thomson B., Rudin A., Lajoie G.: *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 2009 (1996).
33. Zhang H. T., Huang J. X., Jiang B. B.: *J. Appl. Polym. Sci.* **85**, 2230 (2002).
34. Song J. S., Winnik M. A.: *Macromolecules* **38**, 8300 (2005).
35. Šálek P., Horák D., Hromádková J.: *Polym. Sci., Ser. B* **60**, 9 (2018).
36. Kawaguchi H., Yamada Y., Kataoka S., Morita Y., Ohtsuka Y.: *Polym. J.* **23**, 955 (1991).
37. Li K., Stöver H. D. H.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31**, 3257 (1993).
38. Li W. H., Stöver H. D. H.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **36**, 1543 (1998).
39. Macková H., Horák D.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **44**, 968 (2006).
40. Bai F., Huang B., Yang X., Huang W.: *Eur. Polym. J.* **43**, 3923 (2007).
41. Li K., Stöver H. D. H.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **37**, 2899 (1999).
42. Elaissari A., Holt L., Meunier F., Voisset C., Pichot C., Mandrand B., Mabilat C.: *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **10**, 403 (1999).
43. Šálek P., Filipová M., Horák D., Proks V., Janoušková O.: *Mol. Biol. Rep.* **46**, 3063 (2019).
44. Li K., Stöver H. D. H.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **37**, 2295 (1999).
45. Okubo M., Wang Z., Yamashita T., Ise E., Minami H.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **39**, 3106 (2001).
46. Ugelstad J., Stenstad P., Kilaas L., Prestvik W. S., Herje R., Berge A., Hornes E.: *Blood Purif.* **11**, 349 (1993).
47. Ugelstad J., Berge A., Ellingsen T., Schmid R., Nilsen T. N., Mørk P. C., Stenstad P., Hornes E., Olsvik Ø.: *Prog. Polym. Sci.* **17**, 87 (1992).
48. Ugelstad J., Berge A., Ellingsen T., Schmid R., Nilsen T. N., Mørk P. C., Stenstad P., Hornes E., Olsvik Ø.: *Prog. Polym. Sci.* **17**, 87 (1992).
49. Ugelstad J., Stenstad P., Kilaas L., Prestvik W. S., Herje R., Berge A., Hornes E.: *Blood Purif.* **11**, 349 (1993).
50. Koubková J., Müller P., Hlídková H., Plichta Z., Proks V., Vojtěšek B., Horák D.: *New Biotechnol.* **31**, 482 (2014).
51. Fecková M., Tóth J., Šálek P., Španová A., Horák D., Shubhra Q. T. H., Kovařík A., Gyenis J., Rittich B.: *J. Mater. Sci.* **56**, 5817 (2021).
52. Ellingsen T., Aune O., Ugelstad J., Hagen S.: *J. Chromatogr.* **535**, 147 (1990).
53. Capek I.: *Acta Polym.* **42**, 273 (1991).
54. Unzueta E., Forcada J.: *Polymer* **36**, 1045 (1995).
55. Okubo M., Shiozaki M., Tsujihiro M., Tsukuda Y.: *Colloid Polym. Sci.* **269**, 222 (1991).
56. Okubo M., Yamashita T., Shiozaki M.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **60**, 1025 (1996).
57. Yamashita T., Okubo M.: *Colloids Surf., A* **153**, 153 (1999).
58. Okubo M., Shiozaki M.: *Polym. Int.* **30**, 469 (1993).

P. Šálek (*Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Prague*): **Heterogeneous Radical Polymerization for Preparation of Polymer Particles – Part I**

Heterogeneous radical polymerizations include several polymerization techniques allowing to prepare polymer particles from various vinyl monomers. These polymerizations, namely suspension, dispersion, precipitation, emulsion polymerization, and swelling techniques, have been widely used for the lab- and industrial-scale preparation of important polymers, such as polystyrene, poly(styrene-co-divinylbenzene), poly(vinyl acetate), poly(vinyl chloride), or polymethacrylates. Typical characteristics of each polymerization predetermine a selection of monomer, initiator, solvent, stabilization, and define final particle size, particle size distribution, and particle morphology. On the other hand, they also limit the utilization of the given polymerization. The first part of the article reviews fundamental theoretical and practical features and specific aspects of basic suspension, dispersion, and precipitation polymerizations, as well as the swelling techniques, which are basically used for the preparation of various polymer microparticles. These particles are primarily used as sorbents, chromatographic packing materials, carriers, and solid supports in biomedicine and biotechnology.

Keywords: heterogeneous radical polymerization, polymer particles, microparticles