

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МИКРОСФЕРЫ ИЗ СШИТОГО ГЛУТАРАЛЬДЕГИДОМ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© К. В. Лазнев, Я. С. Игнатович, А. А. Рогачев, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
220141, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ф. Скорины, д. 36
E-mail: kvlaznev@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 3 декабря 2024 г.

Принята к публикации 3 декабря 2024 г.

Микросферы диаметром 6.5 ± 2.5 мкм были получены путем смешивания эмульсий водных растворов поливинилового спирта и глутаральдегида в изооктане с добавками поверхностно-активных веществ и модифицированы путем обработки их в водной среде реагентами, взаимодействующими с альдегидными группами: гидроксидом аммония, пероксидом водорода и боргидридом натрия. Установлено, что боргидрид натрия инактивирует 83–90% альдегидных групп и придает микросферам отрицательный ζ -потенциал -59 мВ. Обработка пероксидом водорода приводит к увеличению количества карбоксильных групп на 25–29%, а гидроксидом аммония практически не изменяет инфракрасные спектры микросфер, но вызывает увеличение ζ -потенциала их поверхности на 24–29 мВ. При нагревании до 180°C количество альдегидных групп возрастает на сопоставимую величину у необработанных и обработанных боргидридом натрия микросфер, что свидетельствует о разрушении части сшивок поливинилспиртовой матрицы.

Ключевые слова: микросферы; поливиниловый спирт; глутаральдегид

DOI: 10.31857/S0044461824070053; EDN: OGKPFC

Полимерные микросферы используются при производстве жидкокристаллических устройств как разделители (так называемые спейсеры), обеспечивающие требуемый зазор между стеклами [1]. Микросферы-разделители должны характеризоваться диаметром около 5 мкм, узким распределением по размеру (квазимонодисперсностью) и термостойкостью, позволяющей им выдерживать без существенной термодегradации и потери упругости нагрев свыше 120°C (температура отверждения смол, используемых при формировании ячейки) [1, 2]. Свойства поливинилового спирта (ПВС), ковалентно сшитого глутаральдегидом, позволяют рассматривать его как перспективный материал для спейсеров. Известно, что пленки из данного материала термостабильны до 250°C [3]. Ранее нами эмульсионным способом на основе сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта были получены магнитные микросферы, средний диаметр которых зависел от концентрации поливинилового спирта в эмульгированном растворе и составлял от 2.8 до 15.0 мкм, а рас-

пределение по размеру было достаточно узким: индекс полидисперсности 0.1–0.2 [4]. Присутствующие на поверхности таких микросфер альдегидные группы обеспечивают конъюгацию различных лигандов. Однако при этом требуется инактивация непрореагировавших альдегидных групп, препятствующих процессу диспергирования микросфер при нанесении их на подложку.

Цель работы — установить влияние реагентов, взаимодействующих с альдегидными группами, на свойства микросфер из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта, значимые для их применения в качестве спейсеров: стабильность суспензий, термостойкость и адгезию к стеклу.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерчески доступные реактивы: поливиниловый спирт с массовой долей ацетатных групп 1.1–1.9% (ООО «АстраХим», марка 11/2), глутаральдегид (50%-ный раствор в воде,

ООО «Меркурий»), уксусную кислоту ледяную (х.ч., АО «База № 1 Химреактивов»), изооктан эталонный (АО «База № 1 Химреактивов»), Span 85 (кат. номер 840124, Merck), Tween 85 (кат. номер P4634, Sigma), этанол (96% ректификованный технический, ОАО «Белхим»), пероксид водорода (35%-ный раствор в воде, ОАО «Белреахим»), аммиак (25%-ный раствор в воде, ОАО «Белреахим»), боргидрид натрия (кат. номер 806373, Merck), CaCl_2 (х.ч., ООО «Меркурий»), NaCl (х.ч., ООО «Меркурий»), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ОАО «Белреахим»), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ОАО «Белреахим»).

Для получения микросфер водный раствор, содержащий 10 об% уксусной кислоты и $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ поливинилового спирта, эмульгировали в количестве 5 мл в 10 мл изооктана с добавками 2.8% Span 85 и 1.5% Tween 85 (ИО/Span 85/Tween 85) с помощью лабораторного роторно-статорного гомогенизатора в течение 5 мин при частоте вращения $2500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и температуре 70°C . Водный раствор, содержащий $275 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ глутаральдегида и 1 М CaCl_2 , эмульгировали в количестве 2 мл в 30 мл ИО/Span 85/Tween 85, обрабатывая ультразвуком (22 кГц, 100 Вт) с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ13-0,1/22 (ФГУП «ВНИИТВЧ») до получения прозрачной, без видимой опалесценции эмульсии. Из отстоявшейся в течение 5 мин эмульсии поливинилового спирта удаляли прозрачный супернатант, а остаток смешивали с эмульсией глутаральдегида и перемешивали роторно-статорным гомогенизатором при температуре 70°C и частоте вращения $2000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 45 мин. Микросферы осаждали на центрифуге D1008 (DLAB), 1 раз отмывали этанолом 96% и 2 раза — дистиллированной водой. Морфологию микросфер наблюдали в камере Горяева на оптическом микроскопе Микро МБ (ОАО «Планар»), оснащенный цветной цифровой камерой. Для анализа изображений использовали программное обеспечение ImageJ.¹

Обработку микросфер дополнительным количеством глутаральдегида проводили, выдерживая их в водном растворе, содержащем 10 об% уксусной кислоты и $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ глутаральдегида, при 70°C в течение 15 мин при перемешивании, после чего микросферы обрабатывали ультразвуковым диспергатором (22 кГц, 50 Вт) в течение 30 с для дезагрегации и дважды отмывали дистиллированной водой.

Обработку микросфер пероксидом водорода проводили для окисления части карбонильных групп в карбоксильные [5]. Осадок микросфер ресуспензи-

ровали в водном растворе, содержащем 10 об% уксусной кислоты и 4% H_2O_2 , и перемешивали 45 мин при 70°C .

Обработку микросфер аммиаком проводили для создания аминогрупп² на поверхности микросфер [6]. Осадок микросфер ресуспензировали в водном растворе, содержащем 10 об% уксусной кислоты и 2.5% аммиака, выдерживали в плотно закрытой пробирке при 70°C 45 мин с периодическим перемешиванием, после чего суспензию обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 50 Вт), микросферы осаждали на центрифуге и дважды отмывали дистиллированной водой.

Обработку микросфер боргидридом натрия проводили для инактивации свободных альдегидных групп³ и дополнительной сшивки поливинилового спирта тетраборатанионами [7]. Осадок микросфер ресуспензировали в буфере, содержащем $13 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ NaBH_4 , 0.5 М NaCl и 0.2 М фосфатов натрия $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PO}_4$, pH 9, и выдерживали 20 мин при 60°C , периодически пипетируя, после чего суспензию обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 50 Вт), микросферы осаждали на центрифуге и дважды отмывали дистиллированной водой.

Инфракрасные спектры микросфер получали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Tensor 27 (Bruker). Спектры разных образцов нормировали по оптической плотности в максимуме поглощения 2940 см^{-1} (валентные колебания связей $\text{C}-\text{H}$).⁴ Относительное изменение концентрации альдегидных групп оценивали как разность площади пиков с максимумом 1720 см^{-1} (валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$)⁵ над базисными линиями в нормированных спектрах поглощения.⁶

Определение ζ -потенциала микросфер проводили в дистиллированной воде методом динамического светорассеяния электрофорезом при напряжении 24 В на оборудовании ZetaSizer Nano-ZS (Malvern).

Термогравиметрию микросфер проводили на дериватографе STA 449 F3 (NETZSCH), нагревая образцы до 700°C со скоростью $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в атмосфере азота.

Оценку адгезии микросфер к стеклу при нагревании проводили, нанося 20 мкл эмульсии ми-

² Hermanson G. T. Bioconjugate Techniques. 2nd Ed. Elsevier, 2008. P. 125.

³ Ibid. P. 174.

⁴ Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 4.

⁵ Там же. С. 16.

⁶ Тарутин Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. С. 21–28.

¹ <https://imagej.net/ij/> Программное обеспечение ImageJ, 2024 (дата обращения: 26.11.2024).

кросфер в этаноле ($2.5 \cdot 10^8$ мл⁻¹) на стекло 1 см², что при среднем размере микросферы ≈ 5 мкм дает практически сплошной слой. Высушивали, накрывали таким же стеклом, помещали под гнет 100 г и выдерживали в муфельной печи 30 мин при 180°C (технологическая температура отверждения смолы, используемой при формировании жидкокристаллической ячейки). После нагревания адгезию стекол исследовали на адгезиометре МТМ АТ101 (ОДО «Микротестмашины»), оснащенном подвижной и неподвижной площадками 1 × 1 см, на которые наклеивали двухсторонний скотч, после чего между ними помещали исследуемый пакет стекол. Пакет сжимали усилием 1 Н, после чего разрывали, регистрируя необходимое для этого усилие.

Обсуждение результатов

Полученные микросферы имели средний диаметр 6.5 ± 2.5 мкм (рис. 1). Немодифицированные микросферы содержат свободные альдегидные группы, поглощающие в области 1720 см⁻¹ (рис. 2, спектр 1). Дополнительная обработка глутаральдегидом в кислой среде не увеличивает их количества (рис. 2, спектр 2).

Обработка боргидридом натрия инактивирует 83–90% свободных альдегидных групп микросфер (рис. 2, спектры 3 и 4), при этом ζ -потенциал их поверхности становится более отрицательным (рис. 3, кривые 1 и 3), составляя у 75% микросфер до обработки от -47 до +8 мВ, а после — от -96 до -23 мВ, средние значения соответственно -19 и -59 мВ. Это сопровождается замедлением конгломерации микросфер в водных суспензиях: время выпадения 90 мас% микросфер в осадок в микропробирке увеличивается

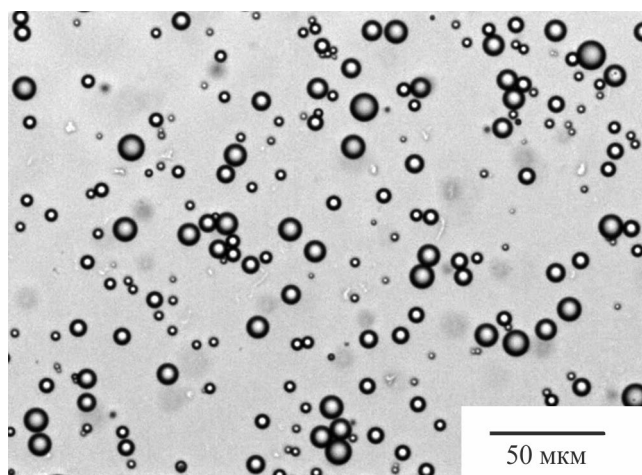


Рис. 1. Микрофотография микросфер из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта.

с 1 до 3–4 мин, что согласуется с литературными данными, согласно которым условным порогом стабильности суспензий считается положительный либо отрицательный ζ -потенциал абсолютной величины свыше 30 мВ [8].

Обработка пероксидом водорода вызывает увеличение оптической плотности микросфер в интервале 1650–1550 см⁻¹ (область антисимметричных валентных колебаний в карбоксильном анионе),¹ величина которого позволяет предполагать рост содержания карбоксильных групп в составе микросфер на 25–29% (рис. 2, спектр 4). В пользу формирования дополнительных карбоксильных групп свидетельствует также увеличение оптической плотности около

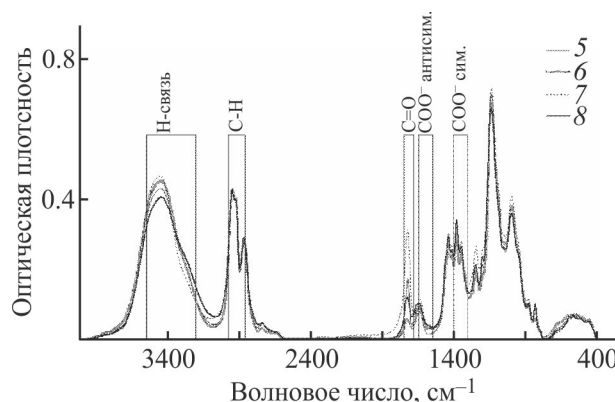
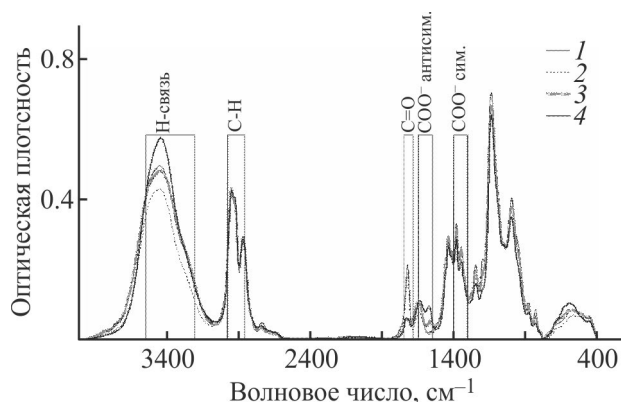


Рис. 2. ИК-спектры микросфер из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта: 1 — без дополнительной обработки, 2 — обработанных глутаральдегидом при pH 2, 3 — обработанных боргидридом натрия, 4 — обработанных пероксидом водорода 4% и боргидридом натрия, 5 — обработанных аммиаком, 6 — обработанных аммиаком и боргидридом натрия; 7 — образец 1 после нагревания до 180°C, 8 — образец 3 после нагревания до 180°C.

¹ Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 19.

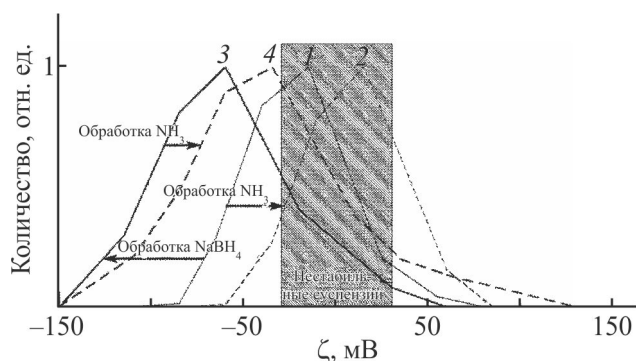


Рис. 3. Распределение микросфер по ζ -потенциалу: 1 — необработанных, 2 — обработанных аммиаком, 3 — обработанных боргидридом натрия, 4 — обработанных аммиаком и боргидридом натрия.

3400 см^{-1} (область валентных колебаний связей O—H в гидроксильных группах, участвующих во внутри- и межмолекулярных водородных связях).¹

Обработка аммиаком не вызывает существенных изменений ИК-спектров, в частности, в области поглощения связями C=O альдегидных групп (рис. 2, спектры 5 и 6 по сравнению с 1 и 3). В то же время она вызывает увеличение ζ -потенциала микросфер независимо от того, обработаны ли после нее микросферы боргидридом натрия (рис. 3, кривые 3 и 4) или не обработаны (рис. 3, кривые 1 и 2). Вероятно, такая обработка отражается на ζ -потенциале, но не на ИК-спектре микросфер, потому что затрагивает только поверхностный слой, составляющий незначительную долю их массы.

Согласно результатам термогравиметрии, все исследованные микросферы в бескислородной атмосфере стабильны до $\approx 250^\circ\text{C}$, что согласуется с литературными данными о стабильности пленок из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта [3]. Модификация микросфер не оказывает существенного влияния на их термостабильность. Потеря массы при нагревании от 100 до 180°C составляет менее 1%. При нагревании микросфер до 180°C в течение 30 мин количество альдегидных групп возрастает на сопоставимую величину у необработанных и обработанных боргидридом натрия микросфер, вероятно, за счет частичного разрушения ацетальных сшивок (рис. 2, спектры 7 и 8 по сравнению с 1 и 3). Между стеклами, покрытыми сплошным слоем микросфер, после нагревания до 180°C под давлением $1 \cdot 10^4$ кПа возникала незначительная адгезия, ее удельная сила была меньше 10 кПа. Модификации микросфер, в том

числе приводящие к ускорению их конгломерации в водной суспензии, практически не влияли на адгезию стекол.

Выводы

Количество альдегидных групп в микросферах, полученных эмульсионным методом из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта, не изменяется при дополнительной их обработке глутаральдегидом в кислой среде, что свидетельствует о насыщении поливинилспиртовой матрицы глутаральдегидом. Обработка боргидридом натрия инактивирует до 90% альдегидных групп и стабилизирует суспензию микросфер в воде за счет придания их поверхности отрицательного ζ -потенциала. Обработка пероксидом водорода приводит к увеличению количества карбоксильных групп в микросферах на 25–29%. Обработка микросфер аммиаком не изменяет их ИК-спектры, но вызывает увеличение ζ -потенциала, что свидетельствует о модификации только поверхностного слоя микросфер. Исследованные способы модификации не оказывают существенного влияния на термостабильность полученных микросфер и их адгезию к стеклу при нагревании до 180°C в течение 30 мин, хотя такое нагревание сопровождается увеличением количества альдегидных групп, вероятно, за счет разрушения части ацетальных сшивок. Термостабильность микросфер достаточна для их применения в качестве разделителей в жидкокристаллических устройствах.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ), проект № X23MЭ-002.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Лазнев Константин Владимирович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-1058-7421>
<https://www.researchgate.net/profile/Konstantin-Laznev>

Игнатович Яна Сергеевна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-2964-2248>

Рогачев Александр Александрович, д.т.н., проф.,
чл.-корр. НАН Беларуси
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4993-0519>

¹ Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 19–20.

Агабеков Владимир Енокович, д.х.н., проф., академик НАН Беларуси
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7218-3649>

Список литературы

- [1] *Cho H. S., Kwon D., Lee M. H., Kang D. W., Kim B. C., Yu S. J.* Influence of ball spacer size and density on liquid crystal margin of in-plane switching panel fabricated by the inkjet process // *JJAP*. 2010. V. 49. P. 05EC05-1–05EC05-3.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.49.05EC05>
- [2] *Lee J. H.* Using dihydrazides as thermal latent curing agents in epoxy-based sealing materials for liquid crystal displays // *Polymers*. 2021. V. 13. ID 109.
<https://doi.org/10.3390/polym13010109>
- [3] *Figueiredo K. C. S., Alves T. L. M., Borges C. P.* Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 111. P. 3074–3080.
<https://doi.org/2010.1002/app.29263>
- [4] *Лазнев К. В., Шумская Е. Е., Агабеков В. Е.* Получение и свойства магнитных микросфер на основе гидрофильных полимеров // *Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук*. 2020. Т. 56. № 2. С. 135–142.
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-135-142>
- [5] *Sato K., Hyodo M., Takagi J., Aoki M., Noyori R.* Hydrogen peroxide oxidation of aldehydes to carboxylic acids: An organic solvent-, halide- and metal-free procedure // *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. N 9. P. 1439–1442.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)02310-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)02310-2)
- [6] Pat. AU689928B2 (publ. 1998). Glutaraldehyde neutralizer.
- [7] *Prosanov I. Yu., Abdulrahman S. T., Thomas S., Bulina N. V., Gerasimov K. B.* Complex of polyvinyl alcohol with boric acid: Structure and use // *Mater. Today Commun.* 2018. V. 14. P. 77–81.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2017.12.012>
- [8] *Larsson M., Hill A., Duffy J.* Suspension stability; Why particle size, zeta potential and rheology are important // *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*. 2012. V. 20. P. 209–214.