

кополімером ПА-ОМА досягається за конверсії пероксидних груп 10–15 % за умови забезпечення швидкості термолізу  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с). За цієї умови ступінь модифікації буде перевищувати 90 %. Необхідну швидкість, як було показано вище, можна забезпечувати комбінацією вмісту пероксидних груп та температури.

Отже, можна стверджувати, що поліпероксид ПА-ОМА є ефективним для пероксидації поліпропіленової поверхні. Під час його застосування досягається високий ступінь пероксидації поверхні за технологічно зручних значень часу (2–10 год) і температури (80–110 °С).

1. Nosova N., Roiter Yu., Samaryk V. et al. Polypropylene surface peroxidation with heterofunctional poliperoxides // *Macromolecular Symposia*. – 2004. – N 210. – P.339–348. 2. Носова Н.Г., Варваренко С.М., Стецишин Ю.Б., Самарик В.Я., Тарнавчик І.Т. Пероксидація полімерних поверхонь поліперестерами // *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2005. – № 529. – С.236. 3. Voit B., Baier A., Gramm S. et al. Hydrophilic, amphiphilic and thermo-responsive gels synthesized for biomedical applications // *e-Polymers*. – 2006. no. T\_001. 4. *Polymeric Biomaterials*. Edited by Severian Dumitriu. N.-Y. – 1994. – 230 p. 5. Gu Y. Contact angle measurement techniques for determination of wettability // *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. – 2002. – P.1213–1227. 6. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. – 416 с.

УДК 678. 746: 744. 339 – 13

О.В. Суберляк, Х.Я. Гіщак, О.М. Гриценко, А.І. Остапчук  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН- (МЕТ)АКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ У ПРИСУТНОСТІ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ МЕТАЛІВ

© Суберляк О.В., Гіщак Х.Я., Гриценко О.М., Остапчук А.І., 2009

Одержано металовмісні полімерні гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з гідроксиметилметакрилатом (ГЕМА). Досліджено вплив композиційного складу, природи та вмісту металу, молекулярної маси ПВП, температури на кінетику полімеризації ГЕМА-ПВП композицій та структуру одержаних кополімерів.

The metal-containing polymer hydrogels on the basis of co-polymers of polyvinylpyrrolidone with hydroxymethylenemethacrylate (HEMA) are obtained. It was investigated the effect of composition formula, metal nature and contain, molecular weight of PVP, and temperature on the HEMA-PVP polymerization and structure of obtained copolymers.

**Постановка проблеми.** Розроблення нових композиційних матеріалів – полімерних гідрогелів – сьогодні є доволі актуальною, оскільки такі матеріали широко застосовуються і спектр нових можливостей їхнього використання з кожним роком зростає. Сьогодні ведеться інтенсивний пошук матеріалів, придатних для використання у медицині, – для встановлення надійного контакту між організмом людини та електромедичною апаратурою, діагностики в хірургії, створення магнітокерованих носіїв лікарських засобів, імітації тканин організму людини тощо [1–3], а також в

електротехніці – для створення провідників з анізотропною або однонаправленою електропровідністю і еластичних магнітів. Перспективними матеріалами для згаданих цілей вбачаються швидкотверднучі металовмісні композиції на основі гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) та полівінілпіролідону (ПВП), оскільки вони відзначаються широким спектром фізико-механічних, електричних та хімічних властивостей. Сьогодні в літературі відсутні роботи, які розглядали б дослідження полімеризації сумішей (мет)акрилатів з ПВП в присутності металів. Відомі роботи в цьому напрямку стосуються традиційних систем у блоці чи розчині, які полімеризуються за участі пероксидних чи азоініціаторів або під дією УФ-опромінення. За полімеризації композицій ПВП з метакриловими естерами одержують полімери, склад, структурні параметри і властивості яких значною мірою визначаються особливостями хімізму та умовами полімеризації. Тому основним завданням було дослідити кінетику полімеризації ГЕМА-ПВП композицій в присутності дрібнодисперсних порошків металів залежно від умов та композиційного складу.

**Аналіз досліджень.** Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету "Львівська політехніка", доведена можливість одержання металогідрогелів на основі ГЕМА-ПВП кополімерів, одержаних полімеризаційним наповненням [4]. Одержані нові гідрогельні композиційні матеріали, які поєднують в собі механічні, електричні, сорбційні характеристики, які можуть змінюватись в широких межах залежно від композиційного складу вихідної композиції, вмісту та природи металу, температури та вологи під час експлуатації. Постає необхідність у направленому керуванні характеристиками таких гідрогелів та можливістю створення полімерів з наперед заданими властивостями. Зрозуміло, що властивості будь-якого матеріалу, а особливо високомолекулярних сполук, насамперед залежать від кінетичних закономірностей їх одержання та структурних характеристик. Впливаючи на ці чинники, можна в широких межах змінювати структуру та властивості полімерів.

**Мета роботи** – дослідити кінетичні закономірності полімеризації полівінілпіролідон-гідроксиетилметакрилатних композицій в присутності дрібнодисперсних порошків металів та структуру одержаних кополімерів.

**Матеріали та методики досліджень.** Для полімеризації використовували: ГЕМА ( $\rho_{20} = 1079 \text{ кг/м}^3$ ,  $n_D^{20} = 1,4520$ ), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск  $14 \text{ Н/м}^2$ ,  $T_{\text{кип}} = 351 \text{ К}$ ), вміст залишкового диметакрилату етиленгліколю не більше  $0,15 \%$ ; ПВП з ММ  $(12, 28, 44) \times 10^3 \text{ г/моль}$  високої очистки перед використанням сушили у вакуумі за температури  $338 \text{ К}$  протягом  $2-3$  год. Використовували дрібнодисперсні порошки металів з розміром частинок у межах  $0,05-50 \text{ мкм}$ . Полімеризацію ГЕМА-ПВП композицій здійснювали за температури  $293 \text{ К}$ , на повітрі, в умовах денного світла. Кількість незв'язаного у полімерну сітку ПВП визначали методом фотоколориметрії [5]. Дослідження кінетики хімічним методом у разі наповнених дрібнодисперсними металічними порошками є не достатньо коректним, оскільки виникають труднощі у забезпеченні ідентичної кількості металу у пробах, тому вихід полімеру визначали шляхом дилатометричних досліджень у дилатометрах з мішалкою.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Досліджували вплив природи та вмісту порошкоподібного металу на вихід кополімеру. Для досліджень використовували порошки  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  (рис. 1). На кінетику і механізм полімеризації в присутності металів істотно впливає контакт молекул мономера і полімеру з їх поверхнею. Вибрані метали характеризуються різною активністю та здатністю утворювати комплекси за участі електронів зовнішнього енергетичного рівня. Завдяки своїй біфільності можуть утворювати як  $\pi$ -, так і  $\sigma$ - зв'язки [6], тому, з одного боку, є донорами електронів (дативний зв'язок), з іншого, – акцепторами електронів (донорно-акцепторна взаємодія).

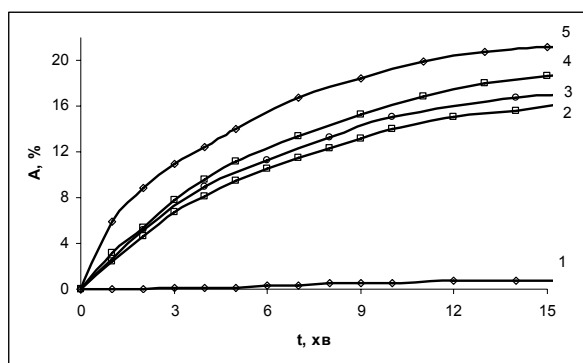


Рис. 1. Вплив природи металу на вихід полімеру:  
 $T=298\text{ K}$ ,  $[Me] = 10\text{ мас.}\%$ ;  $MM(\text{ПВП})=28\ 000\text{ г/моль}$ .  
 Склад композиції, мас.ч.: ГЕМА:ПВП=70:30; 1 – Cu; 2 – Co; 3 – Fe; 4 – Ni; 5 – Zn

Як бачимо з наведених результатів, різні метали по-різному впливають на швидкість перебігу процесу. Найшвидше процес відбувається під час уведення в систему порошку цинку (рис. 1, крива 5). В присутності Cu полімеризація фактично не відбувається. Тому для подальших досліджень був використаний цинк.

На рис. 2 показано вплив співвідношення ГЕМА:ПВП у вихідній композиції на вихід кополімеру, а також вплив зростання концентрації масової частки металу в системі. Кожен з досліджуваних параметрів викликає вплив на кінетику процесу, а також і на властивості одержаних кополімерів, оскільки умови утворення полімеру будуть впливати і на його структуру, а отже, і на властивості. Аналіз одержаних результатів показує, що збільшення вмісту металу призводить до зростання швидкості полімеризації, оскільки зростає площа розділу фаз, на якій і відбувається ініціювання реакції. Композиція, яка не містить порошку Zn, не полімеризується, що свідчить про активуючу дію металічної поверхні.

З метою визначення впливу ПВП на полімеризацію ГЕМА в присутності металічної поверхні, досліджували кінетику процесу за різного співвідношення мономер:ПВП=10:0...7:3 (мас.ч.).

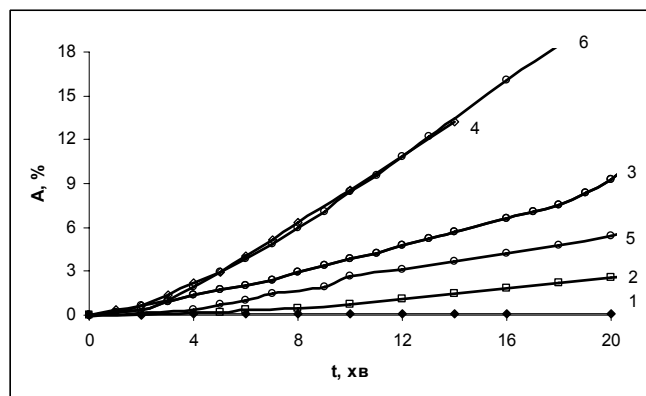


Рис. 2. Вплив композиційного складу на вихід полімеру:  $T=298\text{ K}$ ,  $MM(\text{ПВП})=12\ 000\text{ г/моль}$ .  
 Склад композиції, ГЕМА:ПВП, мас.ч.:

- |  |  |
|--|--|
| 1 – 100:0, $[Zn] = 10\text{ мас.}\%$ ; | 2 – 90:10, $[Zn] = 10\text{ мас.}\%$ ; |
| 3 – 80:20, $[Zn] = 10\text{ мас.}\%$ ; | 4 – 70:30, $[Zn] = 10\text{ мас.}\%$ ; |
| 5 – 80:20, $[Zn] = 5\text{ мас.}\%$ ;  | 6 – 80:20, $[Zn] = 20\text{ мас.}\%$   |

Гомополімеризація ГЕМА у відсутності ПВП відбувається повільно і закінчується через 48 год. Із введенням ПВП до ГЕМА швидкість полімеризації зростає із збільшенням вмісту ПВП, при цьому фактично зникає індукційний період.

Зростання швидкості полімеризації зумовлено так званим «матричним ефектом» [5], коли молекули мономера сольватовані на полімерній матриці, що сприяє внаслідок локального збільшення концентрації мономера зростанню швидкості полімеризації. Роль матриці у цьому випадку відіграє ПВП, який сорбується поверхнею металу, утворюючи комплекс з перенесенням заряду. Молекули ГЕМА сольвнуються на макромолекулах ПВП, причому, очевидно, відбувається просторова орієнтація його в напрямку полімерних ланцюгів, що і забезпечує сприятливі кінетичні умови росту. Із збільшенням молекулярної маси ПВП швидкість полімеризації зростає – для ПВП з ММ 12, 28 та 44 тис г/моль, конверсія мономера за 10 хв відповідно становить 3, 18 та 35 %. Отже, фізико-хімічні явища на поверхні металу за участі ПВП можна з великою впевненістю віднести до головної активувальної сили полімеризації у досліджуваних системах.

Загальновідоме підвищення швидкості більшості реакцій із зростанням температури процесу – за зростання температури з 298 до 308 і до 323 К в перші 10 хв реакції конверсія становить 3, 9 і 37 % відповідно. Із підвищенням температури швидкість полімеризації закономірно зростає внаслідок зростання ентропії системи. Розраховано енергію активації процесу, яка становить 56 кДж/моль.

Результати дослідження кінетики кополімеризації ГЕМА з ПВП в присутності металів, а також дані попередніх досліджень [5] дають змогу передбачити перебіг реакції з передачею кінетичного ланцюга на макромолекулу ПВП і утворення прищепленого сітчастого полімеру.

Були отримані ІЧ-спектри ПВП, кополімеру ГЕМА з ПВП та кополімеру ГЕМА з ПВП, екстрагованого водою до повного вимивання непрореагованого ПВП. Аналіз отриманих спектрів показує, що характеристичні смуги ПВП в областях 650, 1415 і 1480  $\text{см}^{-1}$  присутні в спектрі кополімеру (рис. 3). Цей факт вказує на наявність в кополімері ланцюгів ПВП. Крім того, інтенсивність смуги в області 1320  $\text{см}^{-1}$  істотно зменшується при переході від ПВП до екстрагованого кополімеру, що дає змогу передбачити взаємодію ГЕМА з ПВП по його третинному атому вуглецю, тобто про проходження реакції прищеплення.

Додатковим доказом утворення прищепленого полімеру є результати досліджень кількості прищепленого ПВП в кінцевому кополімері (табл. 1, 2.). Присутність у складі кополімерів алкіл(мет)акрилатів полівінілпіролідону надає їм підвищену гідрофільність, теплостійкість, підвищені механічні властивості порівняно з гомополімерами.

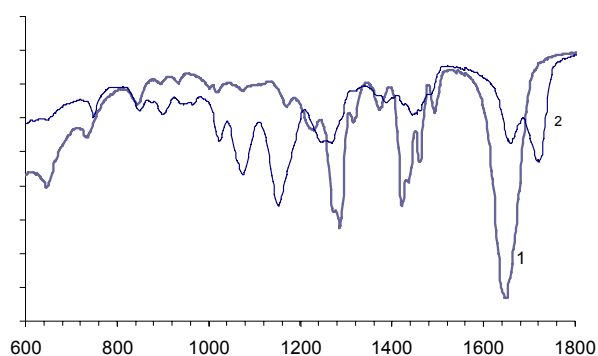


Рис. 3. Інфрачервоні спектри полімерів: 1 – полівінілпіролідон (ММ=28 тис.); 2 – кополімер ГЕМА-ПВП=80:20; [Zn]=10 %мас.

Однак не увесь полівінілпіролідон бере участь у прищепленій полімеризації. Непрореагований ПВП може за гідратації вимиватися, що впливає на фізико-механічні властивості кополімерів. Тому як науковий, так і практичний інтерес являють дослідження кількості ПВП, що вступив в реакцію утворення кополімеру за ефективністю прищеплення ( $f$ ) та ступенем прищеплення ( $p$ ).

Таблиця 1

**Вплив природи металу на ефективність, ступінь прищеплення та склад кополімерів**

ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч, [Me]=10 % мас, T=293 К

№	Метал	f, %	P, %	Склад кополімеру,%	
				ГЕМА	ПВП
1	Mg	19	5	95	5
2	Ni	24	9	91	9
3	Fe	70	15	85	15
4*	Zn	13	0,3	99,7	0,3
5	Zn	74	16	84	16
6**	Zn	63	14	86	14
7	Co	87	18	82	18

\*[Zn]=5 % мас; \*\*[Zn]=15 % мас.

Залізо, цинк і кобальт сприяють проходженню прищепленої полімеризації, ефективність прищеплення відповідно становить 70, 74 та 87 %. Очевидно, це пов'язано з різною активністю металів. Вивчали також вплив вмісту металу на склад кополімерів. Як показують дані табл. 1 (поз. 4) введення 5 % цинку супроводжується малою ефективністю (13 %) та ступенем прищеплення (0,3 %). За вмісту Zn 10 та 15 % частка ПВП в кінцевому кополімері відповідно становить 16 та 14 % (поз. 3, 4).

Вивчали вплив композиційного складу, температури та ММ ПВП на вищезгадані параметри. Результати досліджень для блокових кополімерів наведено в табл. 2. Як бачимо з одержаних результатів, склад кополімеру залежить від складу вихідної композиції – із збільшенням вмісту ПВП у мономер-полімерній суміші зростає його кількість і у кополімері. Із збільшенням ПВП в композиції з ГЕМА в блокових кополімерах від 10 до 40 мас.ч. ефективність прищеплення зменшується з 92 до 59 % та зростає ступінь прищеплення ПВП від 9 до 34 %. До збільшення f, p та вмісту ПВП у кополімері призводить також збільшення ММ ПВП (табл. 2). На склад блокових кополімерів має також вплив температура процесу (табл. 2). Як бачимо, підвищення температури різко зменшує внесок реакції прищеплення до процесу полімероутворення. На початкових стадіях у вихідній суміші внаслідок фізичної взаємодії між компонентами утворюється впорядкована структура, яка сприяє проходженню прищепленої полімеризації. З підвищенням температури зростає ентропія системи, що призводить до часткового руйнування фізичного порядку інгредієнтів, що, очевидно, і викликає зменшення ефективності та ступеня прищеплення.

Таблиця 2

**Вплив композиційного складу, температури та ММ ПВП  
на ефективність прищеплення та структуру блочних полімерів**

[Zn]=10 % мас; ММ<sub>ПВП</sub>=28000

№	Склад композиції, мас.ч		T, К	f, %	P, %	Склад кополімеру,%	
	ГЕМА	ПВП				ГЕМА	ПВП
1	90	10	298	92	9	91	9
2*	80	20	298	57	13	87	13
3	80	20	298	74	16	84	16
4	80	20	308	41	9	91	9
5	80	20	323	36	8	92	8
6**	80	20	298	81	17	83	17
7	70	30	298	61	21	79	21
8	60	40	298	59	34	66	34

\* ММ<sub>ПВП</sub> = 12000; \*\* ММ<sub>ПВП</sub> = 44000.

На рис. 4 показано фотографії макроструктури одержаних матеріалів, якими підтверджено пористу структуру одержаних матеріалів. Полімери одержано в блоці з подальшим витримуванням у воді до рівноважного набрякання.

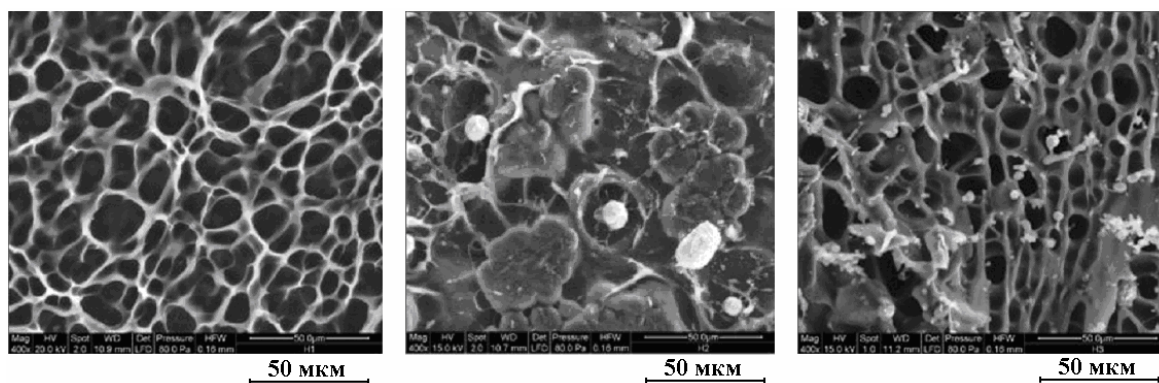


Рис. 4. Мікрофотографії структури ГЕМА-ПВП кополімерів:

*а* – ГЕМА : ПВП( 28 тис) = 80 : 20, мас.ч, (ініціатор-ПБ);

*б* – ГЕМА : ПВП( 28 тис) = 80 : 20, мас.ч, [Zn]=5%мас;

*в* – ГЕМА : ПВП( 28 тис) = 80 : 20, мас.ч [Zn]=5% мас (одержаний в розчині)

Отже, проведені дослідження дали змогу підтвердити утворення прищепленого сітчастого кополімеру ГЕМА-ПВП. Виявлено вплив складу вихідної композиції, природи та кількості металу, температури, молекулярної маси полівінілпіролідону на кінетичні закономірності полімеризації металовмісних ГЕМА-ПВП композицій та структурні параметри полімерної сітки одержаних матеріалів. Результати роботи показують, що, змінюючи склад вихідних композицій та умови синтезу, можна змінювати структуру і властивості кополімеру у потрібному напрямку та одержати гідрогелі з наперед заданими експлуатаційними характеристиками.

1. Адгезионные гидрогели: структура, свойства и применение / А. Фельдштейн // ВМС. – 2004. –Серия А. – Т. 46. – №11. – 1926–1935. 2. Бредикис Ю.Ю. Состояние и перспективы электрической стимуляции органов и тканей // Мед. техника. – 1986. – №6. – С.3–7. 3. Блинов Н.Н., Горелик Ф.Г. Выбор физико-технических условий маммографического исследования // Мед. техника. – 2003. – №5. – С.14–19. 4. Suberlyak O., Hrytsenko O., Hishchak Kh. Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels // Chemistry and chemical technology. – 2008. – Vol. 2, № 2. – P. 99–104. 5. Суберляк О.В., Скорохода О.В., Тхир И.Г. Влияние комплексообразования на полимеризацию 2-ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона // Высокомолек. соед. – 1989. – Т.31, №5. – С. 336 –340. 6. Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. – М.: Наука, 1978. – С.304.