

М.Л. Шекета, Т.І. Гриб

Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ УМОВ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ НА СТРУКТУРУ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-2- ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТНИХ ПОЛІМЕРІВ

© Шекета М.Л., Гриб Т.І., 2009

Наведено результати дослідження впливу умов фотополімеризації полівінілпіролідон-2-гідроксіетилметакрилатних композицій, зокрема складу мономер-полімерних систем, довжини хвилі опромінення, температури реакції на структуру продуктів фотоотвердження. Методами фотоколориметрії та ІЧ-спектроскопії доведено утворення зшитих прищеплених кополімерів.

The results of polyvinylpyrrolidone-2-hydroxyethylenemethacrylate compositions photopolymerization conditions, particularly monomer-polymer systems formula, irradiation wave length, reaction temperature effect the photosetting products structure are presented in this work. The formation of structural graft co-polymers was proved by (infra-red) spectroscopy and photocolormetry methods.

**Постановка проблеми.** Дослідження фотополімеризації композицій на основі полівінілпіролідону і вінільних мономерів дали змогу створити полімери, перспективні для використання в біомедицині, технологіях розділювання, склеювання, вимірювання тощо [1, 2]. Однак актуальним залишається питання прогнозованості властивостей таких полімерів з метою визначення конкретних галузей їх використання.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Попередніми дослідженнями фізико-механічних властивостей гідрогельних матеріалів, одержаних фотополімеризацією композицій на основі полівінілпіролідону (ПВП) і 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА), показано, що зразки відзначаються високим водовмістом і за міцнісними та оптичними характеристиками не поступаються відомим гідрогелям на основі (ГЕМА) і (ПВП) [1]. Здатність до рівноважного набування свідчить про просторово-зшиту структуру кополімерів, а перелічені властивості можуть бути непрямим доказом наявності в продуктах фотополімеризації хімічно зв'язаного ПВП.

**Мета роботи** – вивчити вплив складу вихідних полівінілпіролідон-2-гідроксіетилметакрилатних композицій та умов їх опромінення ультрафіолетовим світлом на структуру продуктів реакції, зокрема, на ефективність і ступінь прищеплення полівінілпіролідону.

**Результати досліджень та їх обговорення.** У роботі досліджувались полімерні зразки на основі 2-гідроксіетилметакрилату і полівінілпіролідону, одержані методом фотополімеризації за 5 год опромінення ультрафіолетовим (УФ) монохроматичним світлом з довжиною хвилі  $\lambda = 253,7$  нм лампи низького тиску ДБ-30-1, фільтрованим УФ-світлом з довжиною хвилі  $\lambda = 365$  нм ртутно-кварцевої лампи середнього тиску ДРТ-230 і повним спектром ультрафіолетової лампи ДРТ-230. Композиції полімеризувались як у присутності ініціатора – пероксиду бензоїлу (ПБ), так і без нього. Кількість полівінілпіролідону, який вступив у прищеплену полімеризацію, визначали, враховуючи дані фотоколориметричних досліджень кількості екстрагованого із кополімеру незв'язаного ПВП. Метод визначення полівінілпіролідону ґрунтується на його здатності утворювати забарвлений комплекс з йодом [3]. Дослідження прищеплення у кополімерах,

синтезованих під дією повного спектра лампи ДРТ-230, проводили методом ІЧ-спектроскопії на спектрографі “Spekord-80M” за кімнатної температури. Спектри реєстрували за однакової інтенсивності і однакової швидкості сканування в області 400–4000 см<sup>-1</sup>.

Результати фотоколориметричних досліджень для композицій на основі ГЕМА і ПВП в умовах опромінення монохроматичним світлом з  $\lambda=253,7$  нм лампи ДБ-30-1 і фільтрованим світлом з  $\lambda=365$  нм УФ-лампи високого тиску подано в табл. 1,2 і 3 відповідно.

Як бачимо, в обох випадках опромінення вміст ПВП у кополімері визначається його вихідним вмістом у композиції.

За полімеризації під дією ультрафіолетового світла з  $\lambda=253,7$  нм у присутності пероксиду бензоїлу виявлено пряму залежність між кількістю полівінілпіролідону у вихідній композиції і кополімері. Ефективність і ступінь прищеплення змінюються пропорційно до зміни кількості ПВП у вихідній композиції (табл. 1). Таку закономірність можна пояснити переважаючою за  $\lambda=253,7$  нм ініціюючою роллю пероксиду бензоїлу порівняно з полівінілпіролідонем. Для продукованих пероксидом мономерних радикалів ймовірність ініціювання полімеризації на макромолекулах ПВП внаслідок передачі ланцюга тим менша, чим менше його у вихідній композиції. Тому більша частина таких радикалів призводить до утворення гомополімеру і, закономірно, до зниження ступеня і ефективності прищеплення.

Таблиця 1

**Залежність ступеня і ефективності прищеплення ПВП від складу композиції  
за фотополімеризації ГЕМА:ПВП – систем \***  
 $\lambda=253,7$  нм

Склад композиції, %мас.		Ступінь конверсії за $18 \cdot 10^3$ с опромінення, %	% вимитого ПВП у дистильованій Н <sub>2</sub> О	Ефективність прищеплення <i>f</i> , %	Ступінь прищеплення <b>P</b> , %
ГЕМА	ПВП				
98	2	82	27	73	1
95	5	77	23	77	3
90	10	68	22	78	9
90**	10	14	21,1	79	24
80**	20	34	21,4	79	39

\*Вміст ПБ – 0,1 % мас.

\*\* Дані для “безініціаторної” полімеризації.

Підвищення температури полімеризації сприяє зростанню ефективності і ступеня прищеплення (табл. 2), очевидно, за рахунок зростання ролі передачі ланцюга: підвищення рухливості і активності як радикалів росту, так і макромолекул ПВП, не тільки у поверхневих шарах, а й у всьому об’ємі реакційного середовища.

Аналіз результатів “безініціаторної” полімеризації (табл. 1) підтверджує, що прищеплення і зшивання зумовлюються, поряд із утворенням активних ініціюючих центрів в основному ланцюгу полівінілпіролідону, передачею ланцюга на ПВП. Нижчі значення граничного ступеня конверсії порівняно з ініційованими пероксидом бензоїлу реакціями можна пояснити слабкою інтенсивністю довжини хвилі 253,7 нм для збудження карбонільних хромофорів ПВП [4]. Значно вищий ступінь прищеплення може свідчити про низький відсоток гомополімеру у кінцевому продукті або про його повну відсутність.

Таблиця 2

**Вплив температури на прищеплення ПВП в системі ГЕМА:ПВП = 90:10 % мас.,  
 $\lambda=253,7$  нм**

Температура реакції, К	Граничний ступінь перетворення, %	% вимитого ПВП у дистильованій $H_2O$	Ефективність прищеплення $f, \%$	Ступінь прищеплення $P, \%$
293	68	21,7	78	9
303	61	24,4	76	9
313	62	8,8	91	11

\*Вміст ПБ – 0,1 % мас.

Фотоколориметричні дослідження кількості незв'язаного полівінілпіролідону у кополімерах, одержаних під час опромінення світлом з довжиною хвилі  $\lambda=365$  нм, подано в табл. 3. Встановлено, що збільшення вихідної кількості ПВП в композиції з ГЕМА від 2 до 20 % мас. призводить до зниження ефективності прищеплення з 77 до 51 % і незначного зростання ступеня прищеплення (від 2 до 11 %).

Відомо [5], що область ультрафіолетового світла з  $\lambda= 320-460$  нм є найбільш ефективною для триплетного збудження фотохромних  $=N-C=O$  груп полівінілпіролідону, що робить можливим утворення радикалів кетон-амінного типу або активних центрів на макромолекулах ПВП [6], яке полегшується комплексною взаємодією молекул 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем у вихідній композиції.

Можна передбачити, що зростання вихідної кількості ПВП забезпечує перевагу матричного механізму полімеризації у поверхневому з боку опромінення шарі композиції. Утворений в результаті асоціювання мономера комплекс з перенесенням заряду може сприяти протіканню прищепленої полімеризації. У той самий час зниження ефективності прищеплення на можливих макрорадикалах полівінілпіролідону за  $\lambda=365$  нм можна пояснити їх рекомбінацією з первинними радикалами пероксиду бензоїлу. Крім того, тут можливі два незалежні напрямки росту: за рахунок фотозбудження полівінілпіролідону і за рахунок розпаду пероксиду бензоїлу, радикали якого спричиняють гомополімеризацію з малою часткою прищеплення.

Таблиця 3

**Залежність ступеня і ефективності прищеплення ПВП від складу композиції  
за фотополімеризації ГЕМА:ПВП – систем \***

$\lambda= 365$  нм

Склад композиції, %мас.		Ступінь конверсії за $18 \cdot 10^3$ с опромінення, %	% вимитого ПВП у дистильованій $H_2O$	Ефективність прищеплення $f, \%$	Ступінь прищеплення $P, \%$
ГЕМА	ПВП				
98	2	78	23,3	77	2
95	5	77	25,7	74	4
90	10	75	33,9	66	7
80	20	68	49,5	51	11

\*Вміст ПБ – 0,1 % мас.

ІЧ-спектроскопічні дослідження прищеплених кополімерів, синтезованих під дією повного спектра лампи ДРТ-230 (табл. 4), що включає як довжину хвилі 253,7 нм (відносна енергія довжини хвилі становить ~ 10 %), так і 365 нм (відносна енергія довжини хвилі найбільша і становить ~ 20 %),

повністю підтвердили фотоколориметричні дослідження прищеплення в кополімерах, одержаних під дією фільтрованого монохроматичного світла вказаних довжин хвиль. Ступінь прищеплення в ІЧ-спектроскопії характеризували співвідношенням  $D_{CH}/D_N$ : чим менше значення  $D_{CH}/D_N$ , тим більше груп СН взяло участь у прищепленні, тобто тим більший ступінь прищеплення. Одержані результати повністю підтверджують висновки, зроблені за результатами фотоколориметрії як щодо вищого ступеня прищеплення для “безініціаторних” композицій порівняно з ініційованими пероксидом бензоїлу (комп. 1 і 2 в табл. 4), так і щодо зростання ступеня прищеплення із збільшенням вмісту полівінілпіролідону. Наслідком перебігу процесів прищеплення і зшивання є утворення кополімеру з більшою кількістю полівінілпіролідону, ніж у вихідній суміші (табл. 4, комп. 4 і 5).

Таблиця 4

**Результати обробки ІЧ-спектрів кополімерів ГЕМА:ПВП, одержаних фотополімеризацією під дією повного спектра УФ-лампи ДРТ-230**

№ з/п	Склад композицій, %				$\nu, \text{cm}^{-1}$		D*		$D_{\text{відн.}} = D_{CH}/D_N$
	ГЕМА	ПВП	ПБ	1,4 - Діоксан	(СН)	(N)	СН	N	
1	80	20			1338	1272	0,2703	0,9396	0,2876
2	80	20	0,1		1340	1270	0,5817	0,2900	0,2540
3	54	46			1320	1282	0,9562	4,0000	0,2390
4	80	20	мех.	100	1340	1272	0,6118	1,4870	0,4114
5	84	16		суміш	1339	1277	0,3663	1,0145	0,3608

\*Одиниця оптичної густини.

**Висновки.** За результатами проведених досліджень можна зробити висновки:

– реакційна здатність 2-гідроксіетилметакрилатних композицій, що містять полівінілпіролідон, значною мірою залежить від умов експозиції;

– залежно від умов експозиції можливі два основні напрямки реакції:

1) під час опромінення ультрафіолетовим світлом з довжиною хвилі  $\lambda=253,7$  нм переважає ініціювання за рахунок первинних радикалів ініціатора, більша частина яких за зменшення полівінілпіролідону в композиції призводить до утворення гомополімеру і, закономірно, до зниження ефективності і ступеня прищеплення ПВП;

2) під час опромінення ультрафіолетовим світлом з довжиною хвилі  $\lambda = 365$  нм реакція ініціюється збудженими фотохромними групами ПВП;

– обидва напрямки об’єднує спільна закономірність, викликана матричним ефектом на полівінілпіролідоні, внаслідок чого можливі процеси прищеплення і зшивання за рахунок передачі ланцюга або обриву первинних радикалів на ПВП за рахунок можливого утворення макрорадикалів на ПВП.

Отже, змінюючи умови проведення фотополімеризації полівінілпіролідон-2-гідроксіетилметакрилатних композицій, можна керовано змінювати структуру кополімерів з метою одержання продуктів реакції з наперед заданими властивостями і визначення можливих галузей їх використання.

1. Суберляк О.В., Шекета М.Л. *Фотополімеризація композицій поливинилтирролидон + 2-оксиалкилметакрилат // Пласт. массы. – 1989. – № 8. – С.15–17.* 2. Пат. 38295 України, 7G 01 L 19/04. *Ємнісний датчик деформації/ С.С. Варшава, М.Л. Шекета, О.В. Суберляк, Н.Л. Дем’ян, Й.Й. Лучко. – № 2000063562; Заяв. 20.06.2000; Опубл.10.05.2001. – Бюл. № 4.* 3. Сидельковская Ф.П. *Химия N-винилтирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. – 150 с.* 4. Калверт Дж., Питтс Дж. *Фотохимия. – М.: Мир, 1968. – 671 с.* 5. Ельцов А.В., Брень В.А., Герасименко Ю.Е. и др. *Органические фотохромы. – Л.: Химия, 1982. – 288 с.* 6. Суберляк О.В., Шекета М.Л., Сошко А.И. *Особенности фотополимеризации композиций на основе 2-ОЭМА и ПВП // Ж. прикл. химии. – 1988. – № 8 – С.1874–1880.*