

Вода в полимерах / пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 555 с. 4. Влияние содержания влаги на механические свойства полиамидов / М.Д. Федотова, И.В. Иванкина, Н.Ф. Пиляева и др. // Пласт. массы. – 1989. – №3. – С. 30–32. 5. Сажин Б.С. Основы техники сушки / Б.С. Сажин. – М.: Химия, 1984. – 320 с. 6. Суберляк О.В. Полімерні композиції з відходів полістиролу. Технологічні особливості одержання. / О.В. Суберляк, В.Є. Левицький, В.С. Моравський, А.Б. Тарнавський // Хімічна промисловість України. – 2006. – №6. – С. 13–16. 7. Левицький В.Є. Модифікація пінополістиролу полівінілпіролідом у водних та спиртових розчинах / В.Є. Левицький, В.С. Моравський, О.В. Суберляк // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 3. – С. 100–103. 8. Структурно-сорбционные и массопроводные свойства покапроамида / М.К. Кошелева, Г.Д. Кавецкий, С.П. Рудобахта, Л.Ф. Шibaева, Н.Г. Крохин // Пластические массы. – 1977. – №7. – С. 23–24. 9. Гойхман А.Ш. Кристаллическая структура поликапроамида (полиамида-6) / А.Ш. Гойхман, В.П. Соломко // Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1983. – Т. 18. – С. 92–151. 10. Моравський В.С. Фізико-механічні властивості композитів на основі поліаміду та модифікованого полістиролу / В.С. Моравський, А.Б. Тарнавський, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, техн. речовин та їх застосування”. - 2008. - № 609. – С. 378–381. 11. Сорбция воды в композиционных материалах на основе поливинилхлорида / А.Е. Чалых, А.П. Белокурова, Т.И. Чалых, О.И. Койфман // Композиционные полимерные материалы. – 1989. – Вып. 43. – С. 46–49.

УДК 541.14:678.746:744.339

М.Л. Шекета, О.І. Сенюра

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В КОМПОЗИЦІЯХ 2-ГІДРОКСІЕТИЛ- МЕТАКРИЛАТ-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-СОЛІ МЕТАЛІВ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ФОТОАКТИВНІСТЬ ЦИХ СИСТЕМ

© Шекета М.Л., Сенюра О.І., 2011

Методом фотоколориметрії досліджена комплексотвірна здатність систем 2-гідроксіетилметакрилат-полівінілпіролідон-солі металів та її вплив на процеси фотозатвердження цих композицій. Результати досліджень дають можливість корегувати фотореакційну здатність полівінілпіролідон-2-гідроксіетилметакрилатних композицій та властивості полімерів на їх основі.

Ключові слова: фотополімеризація, 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, солі металів, комплексотворення.

The complex-forming ability of 2-hydroxyethyl-methacrylate-polyvinylpyrrolidone-metals salts systems and its effect on photo-hardening of such compositions is investigated by photocolourimetry method. The results of investigations make possible to correct photoreactive ability of polyvinylpyrrolidone-2-hydroxyethylmethacrylate compositions and characteristics of polymers on their basis as well.

Key words: photopolymerization, 2-hydroxyethyl-methacrylate, polyvinylpyrrolidone, metals salts, complex-forming.

**Вступ.** Під час створення рідких фотополімеризаційноздатних композицій основним завданням є надання їм фоточутливості, кінетичних і технологічних характеристик, що уможливує одержання полімерів з необхідними властивостями. Серед таких композицій на особливу увагу заслуговують системи на основі (мет)акрилатів і полівінілпіролідону, полімери з яких широко застосовуються у медицині і різноманітних галузях техніки. Перспективи фотохімічного пере-

творення таких композицій зумовлені і доведені наявністю фотохромної групи  $-N=C=O$  у полівінілпіролідоні [1].

Серед ініціюючих систем, що використовуються для синтезу полімерів на основі згаданих композицій, на особливу увагу заслуговують комплексні сполуки типу полімер-метал. Полімер металічні комплекси, які утворюються в результаті реакції між макромолекулами полімеру і йонами металів, беруть участь в елементарних хімічних актах, корегуючи їх швидкість і напрям. Усі ці чинники розкривають можливості як для розширення теорії полімеризації, так і для створення матеріалів з новими властивостями або їх поєднанням.

**Аналіз останніх досліджень.** Попередні дослідження фотополімеризації полівінілпіролідон(ПВП)-2-гідроксіетилметакрилатних(ГЕМА) композицій у присутності солей  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $Cu_2Cl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $AgNO_3$  виявили високу реакційну здатність композицій з йонами  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^+$  за вмісту їх солей 0,01–0,02 % мас., що дало можливість передбачити залежність фоточутливості досліджуваних композицій від комплексотвірної здатності їх складових [2].

**Мета роботи** – дослідити комплексотвірну здатність складових системи ГЕМА-ПВП-йон металу та її вплив на фотополімеризаційну активність вказаних композицій.

**Методики досліджень.** Комплексоутворення у досліджуваних системах вивчали з використанням методу фотоколориметрії за оптичною густиною розчинів з товщиною шару, який поглинається,  $1 \cdot 10^{-2}$  м з концентрацією ПВП –  $0-0,45 \cdot 10^{-1}$  осново-моль/л, ГЕМА –  $0-0,5 \cdot 10^{-1}$  моль/л, солі металу –  $0-8 \cdot 10^{-5}$  моль/л в діапазоні довжин хвиль 315–490 нм.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Результати експериментів показано на рис. 1–4 і в табл. 1, 2.

Як бачимо з рис. 1, а, в системі ПВП- $H_2O$  за  $\lambda=315$  нм спостерігається зміна оптичної густини із зміною концентрації ПВП, яка досягає можливого максимуму за концентрації ПВП 0,5 % мас. Додавання в систему солі заліза (III) за тієї самої довжини хвилі різко змінює характер залежності оптичної густини від співвідношення ПВП і солі заліза (III), що проявляється в появі екстремуму за концентрації  $Fe^{3+}$ , близької до 0,02 % мас. (рис. 1, б).

Однак для доведення утворення в розчині комплексу з перенесенням заряду певної стехіометрії, необхідна не тільки екстремальна залежність оптичної густини від співвідношення вихідних компонентів, але й незалежність характеру кривих від довжин хвиль, за яких проводять виміри. Дані рис. 1, б свідчать про те, що ця умова доволі добре виконується для ультрафіолетової області (криві 1 і 2). Екстремальні точки відповідають максимально можливій концентрації комплексів, які утворюються.

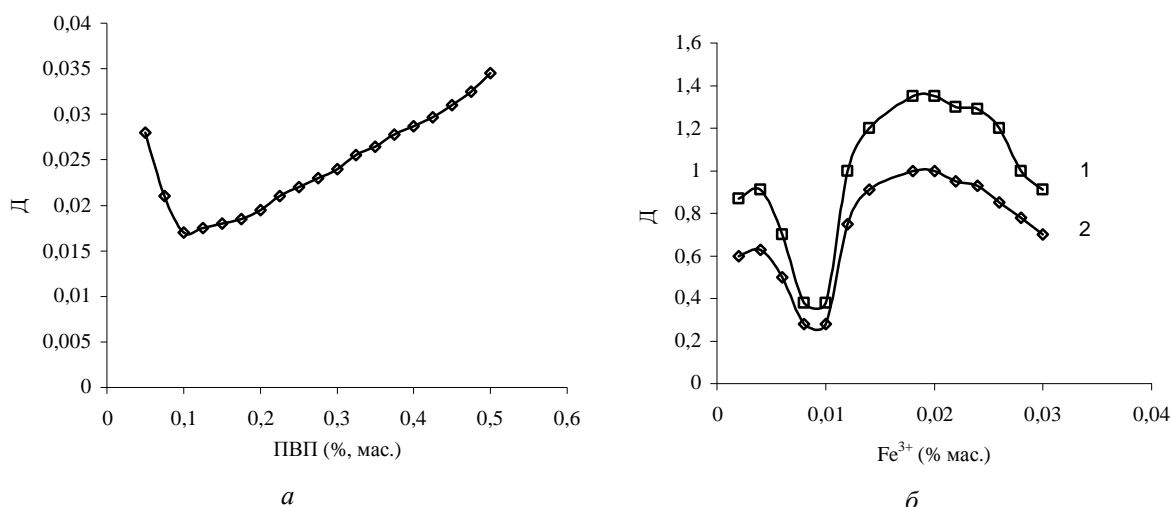


Рис. 1. Залежність оптичної густини від зміни концентрації ПВП в системі ПВП- $H_2O$  (а) і  $Fe^{3+}$  в системі  $Fe^{3+}$ -ПВП- $H_2O$  (б). 1- $\lambda=315$  нм; 2 -  $\lambda=340$  нм

З переходом у видиму область світла (рис. 2, а) екстремальна залежність оптичної густини має значно меншу величину, при цьому спостерігаються два екстремуми, більший з яких припадає на концентрацію  $\text{Fe}^{3+}$  0,014 % мас., а менший – на концентрацію 0,004 % мас. Такі результати можуть свідчити про зниження комплексотвірної здатності у системі ПВП-  $\text{Fe}^{3+}$  і про зсування її в бік менших концентрацій солі заліза (III) у видимій області світла.

Для систем ПВП-  $\text{Fe}^{2+}$  екстремальна залежність оптичної густини від зміни концентрації  $\text{Fe}^{2+}$  (рис. 2, б) як для ультрафіолетового (криві 1, 2, 3), так і для видимого світла (криві 4 і 5), спостерігається за концентрацій 0,01 і 0,02 % мас. солі  $\text{Fe}^{2+}$ .

Під час додавання в систему полімер-сіль заліза (III) мономеру ГЕМА екстремум залежності оптичної густини в межах досліджуваних концентрацій не спостерігається, але в ультрафіолетовій області його можна передбачити для концентрації ГЕМА 0,5 % мас.

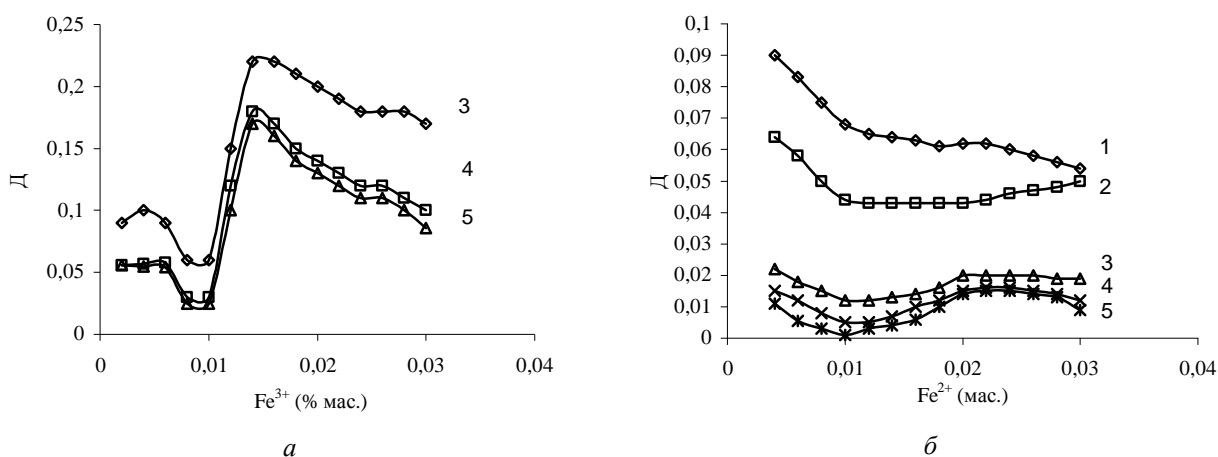


Рис. 2. Залежність оптичної густини від зміни концентрації  $\text{Fe}^{3+}$  (а) і  $\text{Fe}^{2+}$  (б) в системі ПВП- $\text{Fe}^{n+}$ . Розчинник –  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 –  $\lambda=315$  нм; 2 –  $\lambda=340$  нм; 3 –  $\lambda=400$  нм; 4 –  $\lambda=440$  нм; 5 –  $\lambda=490$  нм

Аналізуючи результати фотоколориметричних досліджень, можна зробити висновок, що процес фотополімеризації системи ГЕМА-ПВП-  $\text{Fe}^{n+}$  супроводжується утворенням комплексу з перенесенням заряду.

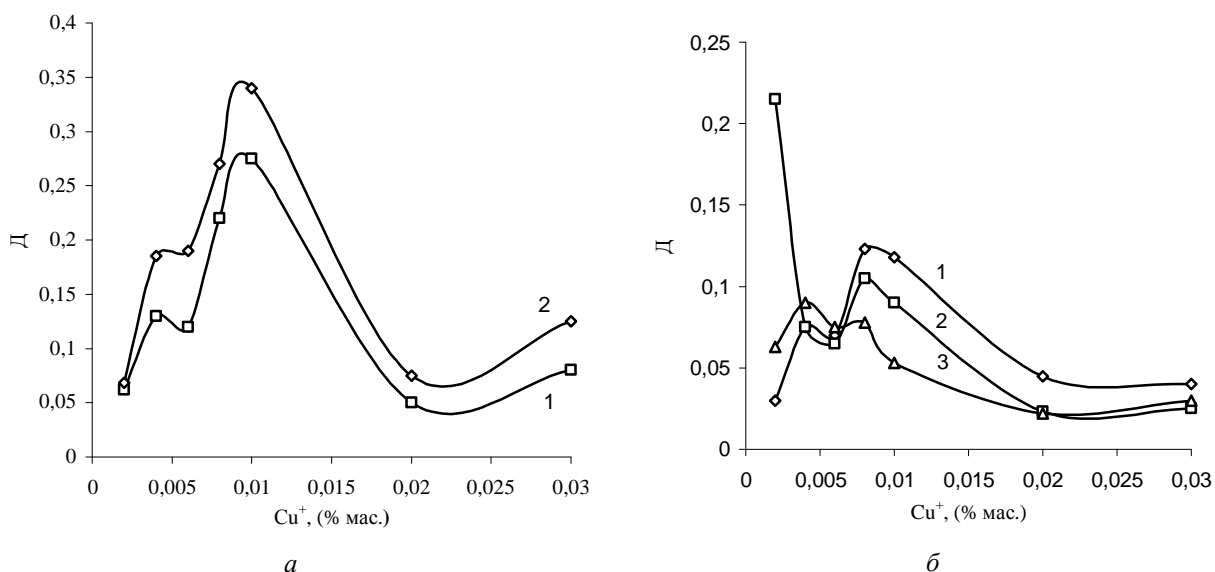


Рис. 3. Залежність оптичної густини від зміни концентрації  $\text{Cu}^+$  ( $\lambda = 315, 340$  нм) (а), ( $\lambda = 400-490$  нм) (б) в системі ПВП- $\text{Cu}^+$ . Розчинник –  $\text{H}_2\text{O}$ .  $C_{\text{ПВП}} = 0,5$  % мас. 1 –  $\lambda = 315$  нм; 2 –  $\lambda = 340$  нм (а); 1 –  $\lambda = 400$  нм; 2 –  $\lambda = 440$  нм; 3 –  $\lambda = 490$  нм (б)

Під час вивчення систем ПВП-  $\text{Cu}^+$  (рис. 3) екстремум оптичної густини в ультрафіолетовій області зафіксований для вмісту солі  $\text{Cu}$  (I) 0,01 % мас. (рис. 3, а). З переходом у видиму область світла (рис. 3, б) аналогічно до іонів заліза (III) зменшення пікового значення оптичної густини і незначний зсув його в область менших концентрацій може свідчити про послаблення комплексної взаємодії в системі ПВП-  $\text{Cu}^+$ .

Криві фотоколориметричних досліджень комплексоутворення в системі ПВП- $\text{Co}^{2+}$  (рис. 4) відрізняються від одержаних для описаних вище систем відсутністю чіткого екстремуму для певних концентрацій солі металу, тобто для них характерний плавний перехід до максимальних концентрацій в межах 0,01–0,02 % мас. Лише за довжини хвилі  $\lambda=315$  нм проявляється чіткіший екстремум в межах 0,010–0,015 % мас. Іншою відмінністю кривих фотоколориметрії для кобальтовмісних систем є розміщення піків у бік зменшення оптичної густини, що може пояснюватись особливістю структури комплексу ПВП- $\text{Co}^{2+}$ .

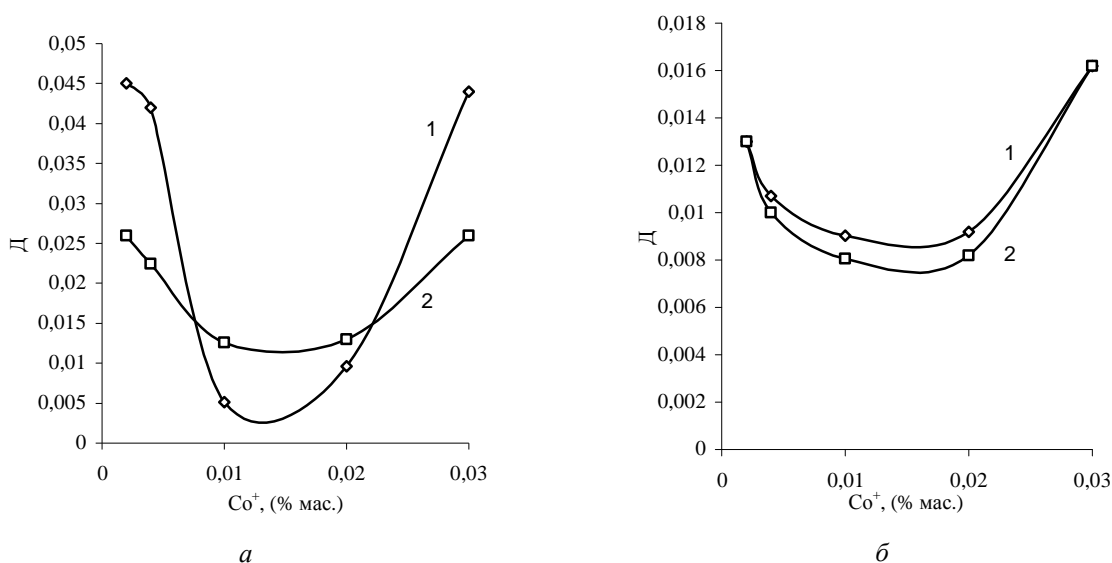


Рис. 4. Залежність оптичної густини від зміни концентрації  $\text{Co}^+$  ( $\lambda = 315, 340$  нм) (а), ( $\lambda = 400, 490$  нм) (б) в системі ПВП- $\text{Co}^+$ . Розчинник –  $\text{H}_2\text{O}$ .  $C_{\text{ПВП}} = 0,5$  % мас.  
1 –  $\lambda = 315$  нм; 2 –  $\lambda = 340$  нм (а); 1 –  $\lambda = 400$  нм; 2 –  $\lambda = 440$  нм (б)

Виявлені зміни оптичної густини систем ПВП- $\text{Me}^{n+}$  дали змогу графічно визначити константи комплексоутворення для досліджуваних систем (табл. 1). Числові значення констант комплексоутворення  $K_K > 5$  можуть бути доказом того, що утворені комплекси здатні ініціювати реакції фотополімеризації.

Таблиця 1

**Значення констант комплексоутворення в системах ПВМ- $\text{Me}^{n+}$**

№ з/п	Іон металу	Константа комплексоутворення $K_K$ , $\text{дм}^3/\text{моль}$				
		315 нм	340 нм	400 нм	440 нм	490 нм
1	$\text{Fe}^{3+}$	0,06	0,04	0,08	0,03	0,04
2	$\text{Fe}^{2+}$	0,02	0,08	0,10	0,03	0,08
3	$\text{Cu}^+$	0,06	0,08	0,10	0,03	0,08
4	$\text{Co}^{2+}$	0,40	0,20	0,17	0,03	-

Враховуючи одержані результати, високу реакційну здатність досліджуваних композицій можна пояснити утворенням комплексів між макромолекулою ПВП і йонами металів, які поглинають в області найактивнішої довжини хвилі ( $\lambda=300-400$  нм) УФ-лампи ДРТ-230, яку

використовували як джерело опромінення під час еризації систем ГЕМА-ПВП-  $Me^{n+}$  [2]. Комплекс з перенесенням заряду (КПЗ) ПВП- $Me^{n+}$  може активувати подвійний зв'язок мономера внаслідок перенесення електрона в КПЗ. Найреальнішою такою схемою механізму ініціювання, як бачимо з результатів фотоколориметрії, може бути під час використання солей заліза (III).

Під час зіставлення результатів комплексоутворення у досліджених системах з проведеними раніше кінетичними дослідженнями фотополімеризації таких композицій [2] можна зробити висновок про їх кореляцію. Дослідження взаємозв'язку кінетичних параметрів і фотоколориметричних досліджень систем ГЕМА-ПВП-  $Me^{n+}$  проводили через вивчення впливу кількості йону металу на фотополімеризацію системи ПВП-ГЕМА на прикладі йонів заліза (II) і (III) та міді (I). Результати подані в табл. 2. За базову брали концентрацію  $Me^{n+}$  0,02 % мас. і порівнювали кінетичні параметри фотополімеризації композицій з вмістом йонів металів з кінетичними параметрами композицій з меншим (0,01 % мас.) і більшим (0,03 % мас.) вмістом  $Me^{n+}$ . Як бачимо з табл. 2, для йонів заліза (II) і (III) максимуми ступеня перетворення (A) і максимальної швидкості полімеризації ( $V_{max}$ ) спостерігаються за концентрації  $Me^{n+}=0,02$  % мас.

Екстремуми  $V_{max}$  і A для  $Cu^+$  проявляються за тієї самої концентрації металу, що і для заліза. Однак, якщо для граничного ступеня перетворення за  $C_{Cu^+}=0,02$  % маємо максимум, хоча і незначний, то для  $V_{max}$  за  $C_{Cu^+}=0,02$  % зафіксоване максимальне значення.

Одержані результати дають можливість передбачити, що для досліджених металів результати вивчення комплексоутворення з ПВП корелюють з результатами кінетичних досліджень фотополімеризації композицій ГЕМА-ПВП- $Me^{n+}$ . Наприклад, під час фотоколориметричних досліджень систем ПВП- $Cu^+$  (рис. 3) екстремуми оптичної густини в УФ-області і екстремум максимальної швидкості полімеризації зафіксовані для вмісту солі  $Cu$  (I) 0,01 % мас. (табл. 2). Для йонів заліза корелюючою концентрацією може бути 0,02 % мас. (рис. 1, б, 2; табл. 2).

Таблиця 2

**Залежність кінетичних параметрів фотополімеризації композицій ГЕМА : ПВП = 99,5 : 0,5 ( % мас.) від кількості йонів перехідних металів**

№ з/п	Кількість йону перехідного металу, % мас.			$V_{max} \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup> ·с	A за 5 год опромінення, %
	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Cu^+$		
1	0,01			5,51	63
2	0,02			4,04	75
3	0,03			3,51	43
4		0,01		3,89	61
5		0,02		4,52	80
6		0,03		3,16	46
7			0,01	4,83	63
8			0,02	4,19	65
9			0,03	5,00	62

Окрім того, як відомо, особливістю процесу фотозатвердження рідких фотополімеризаційноздатних композицій є пошаровість [3], тобто розвиток фотополімеризації відбувається не одразу в усьому об'ємі реакційної маси, а в тонкому шарі з боку ультрафіолетового опромінення і фронтально рухається з певною швидкістю в глибину. При цьому швидкість полімеризації змінюється залежно від товщини утворюваного полімеру, що зумовлено градієнтом освітленості по товщині в максимумі світлочутливості рідкої фотополімеризаційноздатної композиції. Такий ефект може певною мірою порушувати кореляцію між здатністю компонентів системи до комплексоутворення і кінетикою процесу.

**Висновок.** Наведені результати можуть бути використані для створення керованих продуктивних технологій синтезу матеріалів з новими властивостями. При цьому як перебіг процесу полімероутворення, так і властивості продуктів синтезу можна буде корегувати вибором полімер-металічної системи, фотоактивність якої визначається її комплексотвірною здатністю.

1. Суберляк О.В., Шекета М.Л., Рішняк Г.Б. Фоточутливі метакрилатні композиції, які містять полівінілпіролідонні комплекси з йонами заліза // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2006. – №4. – С. 84–87. 2. Суберляк О.В., Шекета М.Л., Левицький В.Є. Полівінілпіролідон-2-гідроксіетилметакрилатні кополімери. Особливості одержання фотополімеризацією з використанням солей металів // *Хімічна промисловість України.* – 2007. – № 4. С. 38-41. 3. Маслюк В.Ф., Храновский В.А. *Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров.* – К.: Наук. думка, 1989.

УДК 541.18.045:182.644

Ю.Я. Мельник, Г.В. Яцульчак, О.В. Суберляк, М.В. Бодак  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН

*О Мельник Ю.Я., Яцульчак Г.В., Суберляк О.В., Бодак М.В., 2011*

**Синтезовано композиційні гідрогелеві мембрани на основі (ко)полімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонном, модифіковані ультратонкими поліамідними плівками. Досліджено вплив композиційних складів на дифузійно-транспортні і фізико-механічні властивості синтезованих мембран.**

**Ключові слова:** композиційні мембрани, гідрогелі, полівінілпіролідон, модифікація, поліамідні плівки.

**The hydrogel composition membranes on the basis of 2-hydroxyethyl methacrylate and polyvinylpyrrolidone (co)polymers are synthesized modified ultrathin polyamides films. Influence of composition on diffusive transport and physical-mechanical properties of the synthesized membranes is investigated.**

**Key words:** composition membranes, hydrogels, polyvinylpyrrolidone, modification, polyamides films.

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Одним з перспективних напрямів одержання нових полімерних мембран є формування композиційних мембран послідовною комбінацією кількох мембран – пористої підкладки та одного або кількох тонких поверхневих шарів [1]. Композиційні мембрани, як правило, складаються зі щільного активного бар'єрного ультратонкого шару чи покриття, що лежить на пористій підкладці. Тонкі бар'єрні шари і товсті підкладки можна формувати з різних полімерів-матриць, що дає змогу отримувати необхідну комбінацію властивостей, які неможливо досягнути під час використання одного матеріалу. Як полімер-підкладки для виготовлення мембранних матеріалів значний науковий та практичний інтерес викликають гідрогелі з регульованою структурою на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідонном (ПВП), які є високопроникними для водних розчинів, біотолерантними і ефективно використовуються для виготовлення мембранних пристроїв, зокрема медичного призначення [2, 3]. Проте істотним недоліком таких мембран, що різко обмежує їхнє застосування, є невисока механічна міцність.