

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.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Композиційні мембрани можуть розглядатися як матеріали, модифіковані тонкими та надтонкими шарами пористого синтетичного матеріалу. Серед сучасних технологій одержання композиційних полімерних мембран ефективним є метод формування тонких плівок на поверхні пористих мембран-підкладок [4]. На практиці для створення композиційних мембран доволі широко використовується метод модифікування мембран-підкладок фізичною сорбцією полімерів з розчинів на їх поверхні [5].

Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас, встановлено, що перспективним є метод формування високогідрофільних мембран на основі сумішей аліфатичний поліамід (ПА) – ПВП з розчинів [6]. Такі мембрани є біологічно сумісними і відзначаються регульованою проникністю та підвищеними фізико-механічними властивостями.

У роботі було поставлено завдання розробити спосіб одержання композиційних полімерних мембран, у якому використання гідрогелевих мембран-підкладок на основі кополімерів ГЕМА-ПВП та полімерного розчину на основі сумішей аліфатичний поліамід – ПВП. Сорбування розчину поверхнею гідрогелевої мембрани забезпечило б формування тонкого поверхневого шару ПА-ПВП на поверхні та міцне їх з'єднання, що передбачає одержання композиційних гідрогелевих мембран з підвищеними фізико-механічними і регульованими селективно-транспортними властивостями.

Мета роботи – розробити метод поверхневого модифікування гідрогелевих мембран на основі кополімерів ГЕМА-ПВП тонкими полі(амід-піролідонними) плівками та встановити вплив композиційних складів і режимів формування на експлуатаційні властивостями одержаних композиційних мембран.

Результати дослідження та їхнє обговорення. Для формування композиційних мембран використовували попередньо синтезовані гідрогелеві мембрани-підкладки, одержані ініційованою персульфатом калію полімеризацією композицій ГЕМА-ПВП у водному середовищі, за співвідношення полімер : вода, що дорівнює 1:1 мас. ч. На гідрогелеві мембрани-підкладки, які характеризуються вмістом води 42...61 % мас., наносили модифікувальні розчини на основі сумішей ПА з ПВП у розчинювальній системі мурашина кислота – вода короткочасним контактування їх поверхні з розчином. Після цього проводили випаровування розчинника за температури 75...80 °С у повітряному термостаті. Одержані композиційні мембрани гідратували в дистильованій воді за температури 60 °С протягом 6...8 год до повного видалення залишкового мономера і розчинника. Одержані композиційні мембрани зберігали у гідратованому стані. Проникність мембран вимірювали за допомогою лабораторного діалізатора у динамічному режимі (швидкість потоку рідини $V_d = 2,5 \text{ дм}^3/\text{год}$) під час діалізу водних розчинів модельної речовини (натрію хлориду) за розробленою методикою [7]. Коефіцієнт солепроникності K (моль·м⁻²·с⁻¹) визначали з графічної залежності G/S від τ за $\text{tg } \alpha$; G – кількість речовини, перенесеної через мембрану (моль); S – ефективна площа поверхні мембрани (м²); τ – тривалість процесу діалізу (с). Фізико-механічні властивості визначали методом прориву плівки, закріпленої у кільцеподібному затискачі, під дією штиревого індентора з використанням розривної машини “Kimura Machinery 050/RT-6010” із швидкістю деформування зразка 25 мм/хв за розробленою методикою [8].

Досліджено вплив композиційного складу вихідних гідрогелевих мембран-підкладок, а також складу і концентрації модифікувальних розчинів на фізико-механічні властивості та проникність одержаних плівок. Встановлено, що одержані композиційні мембрани характеризуються підвищеною майже у два рази міцністю порівняно з відомими гідрогелевими мембранами (таблиця).

Дослідженнями підтверджено, що фізико-механічні властивості композиційних гідрогелевих мембран на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА-ПВП можна у значних межах регулювати як співвідношення ГЕМА:ПВП у вихідній композиції, так і концентрацією модифікуючого розчину. Встановлено, що для одержання якісного поверхневого шару доцільно використовувати розведені модифікувальні мурашинокислі розчини сумішей ПА/ПВП.

Властивості композиційних гідрогелевих мембран ($d = 200$ мкм)

№ з/п	Композиційний склад гідрогелю*, мас. ч.		Границя міцності при прориві, $S_{пр}$, МПа	Відносне видовження при прориві, $e_{пр}$, %	Коефіцієнт діалізної проникності, $K \times 10^{-4}$, моль·м ⁻² ·год ⁻¹
	ГЕМА	ПВП			
1	10	–	0,93	95	0,62
2	9	1	0,80	108	1,19
3	8	2	0,70/0,40	134/235	1,46/1,92
4**	8	2	0,95	98	1,08
5	7	3	0,54	125	1,64
6	5	5	0,38	154	1,80

Склад модифікувального розчину, (ПА/ПВП=98:2):НСООН:Н₂О, мас. ч.:

* – 0,752:83,1:16,18; ** – 1,5:77,6:15,2; / – у знаменнику – для гідрогелевої мембрани-підкладки.

Одночасно було встановлено, що діалізна проникність композиційних мембран для хлориду натрію значною мірою залежить від складу гідрогелевої мембрани на основі рідкоструктурованих (ко)полімерів ГЕМА-ПВП і зростає зі збільшенням вмісту ПВП у вихідній композиції (рис. 1, а). Також виявлено, що проникність композиційних гідрогелевих мембран меншою мірою залежить від товщини гідрогелевої мембрани-підкладки, а більшою – від складу поліамідного шару, а також від концентрації електроліту в розчині (рис. 1, б).

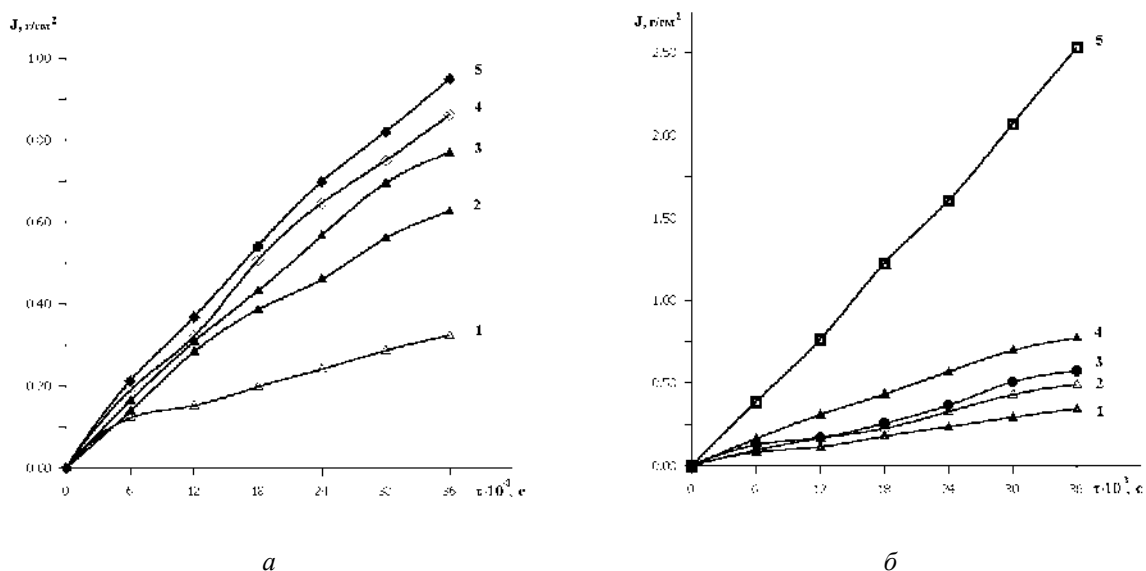


Рис. 1. Кінетичні криві проникності хлориду натрію (J) через композиційні гідрогелеві мембрани у процесі діалізу:

А – ГЕМА:ПВП, мас. ч.: 1 – 10:0; 2 – 9:1; 3 – 8:2;
4 – 7:3; 5 – 5:5; модифікувальний розчин:
(ПА/ПВП=98:2):НСООН:Н₂О=0,72:83,1:16,18
мас.ч. $d = 200$ мкм; $C_{NaCl} = 0,9$ % мас

Б – ГЕМА:ПВП=8:2 мас. ч.; модифікувальний
розчин: ПА/ПВП:НСООН:Н₂О=0,72:83,1:16,18
мас.ч.; ПА/ПВП, мас. %: 1-3,5 =98:2; 4 – 95:5; d ,
мкм: 1 – 600; 2 – 400; 3-5 – 200; C_{NaCl} , %: 1-4 – 0,9;
5 – 2,0

Отже, проникність синтезованих композиційних гідрогелевих мембран залежить як від складу гідрогелевої мембрани-підкладки, так і від складу і концентрації модифікованого розчину.

Висновок. Дослідженнями встановлено, що плівки на основі сумішей поліаміду-6 з ПВП є ефективними для модифікування високопроникних гідрогелевих мембран, що дає змогу формувати на їхній поверхні функціональні зміцнені селективно-проникні нанощари. Підтверджено, що підбором складу та концентрації модифікованого розчину можна направлено регулювати фізико-механічні і селективно-дифузійні властивості композиційних гідрогелевих мембран.

1. Брик М.Т. Енциклопедія мембран: у 2 т.. – Т.1. – К.: Вид. дім “Києво-Могилянська академія”. – 2005. – 658 с. 2. Суберляк О.В., Мельник Ю.Я., Скорохода В.Й. Функціонально-активні полімерні мембрани – перспективний тип мембран для природних процесів // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 4. – С. 42–46. 3. Suberlyak O., Skorokhoda V., Melnyk J. Formation and properties of hydrogel membranes based cross-linked copolymers of methacrylates and water-soluble polymers // Engineering of Biomaterials. – 2009. – Vol. XII (86). – P. 5–8. 4. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. – М.: Химия, 1991. – 336 с. 5. Вороніна Н.І., Нігматулін Р.Р., Брик М.Т., Толмачов О.В. Модифікування пористих полімерних мембран плівками Ленгмюра-Блоджетт // Функціональні матеріали. – 1995. – Т.2, №3. – С. 327–330. 6. Suberlyak O.V., Melnyk J.J., Varan N.M. Formation of membranes from aliphatic polyamide-polyvinylpyrrolidone blends // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Vol. 82, № 10. – P. 1898–1901. 7. Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Скорохода В.Й. Дифузійні властивості плівкових гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2009. – № 644. – С. 289–293. 8. Галишин О.З., Мельник Ю.Я., Смець А.Р., Скорохода В.Й. Наповнені гідрогелеві плівки для систем контрольованого вивільнення речовин // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2010. – № 667. – С. 408–411.

УДК 620.197

Т.В. Гуменецький, Я.І. Зінь, О.Р. Соколовський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІНГІБОВАНИХ ПОКРИТТІВ НА АЛЮМІНІЄВОМУ СПЛАВІ

О Гуменецький Т.В., Зінь Я.І., Соколовський О.Р., 2011

Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджено захисні властивості інгібованих епоксидних покриттів з наскрізними дефектами на алюмінієвому сплаві в середовищі слабкоокислого дощового розчину. Встановлено, що опір переносу заряду є найвищим для зразка сплаву з епоксидним покриттям, яке включає композицію модифікованого фосфатного та кальцієвмісного нетоксичних пігментів. Запропонована інгібувальна композиція може бути перспективною заміною стронцію хромату в антикорозійних ґрунтувальних покриттях на алюмінієвих сплавах.

Ключові слова: епоксидна композиція, інгібоване покриття, інгібувальні пігменти, алюмінієвий сплав, локальна корозія.

Electrochemical impedance spectroscopy was used to study protective properties of inhibited epoxy coatings with through defects on an aluminum alloy in acid rain solution. It was established that charge transfer resistance of the alloy is highest for the epoxy coating containing composition of modified zinc phosphate and calcium ion exchange pigment. Proposed inhibiting composition can be a perspective replacement of strontium chromate in anticorrosion primer coatings on aluminum alloys.

Key words: epoxy composition, inhibited coating, inhibiting pigment, aluminum alloy, local corrosion.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Алюмінієвим сплавам властиві низька густина, висока міцність, відносна пластичність. Тому їх широко застосовують в авіаційній промисловості, будівництві, автомобілебудуванні, залізничному транспорті, нафтогазовидобувній промисловості, телекомунікаційній сфері та інших галузях народного