

Наповнені гідрогелеві плівки для систем контрольованого вивільнення речовин // Вісник НУ“ЛП” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2010. – № 667. – С. 408–411. 4. Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. Гідрогелеві композитні мембрани високої сорбційної ємності з контрольованою швидкістю вивільнення речовин // XII Укр. конф. з високомолекулярних сполук “ВМС-2010” (Київ, 18–21.10.2010): тези доп. – К.: ІХВС, 2010. – С. 169.

УДК 678.746:744.339 – 13

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

ВПЛИВ МЕТАЛІЧНОЇ ПОВЕРХНІ НА ЗДАТНІСТЬ ДО ВОДОПОГЛИНАННЯ ПРОСТОРОВОЗШИТИХ МЕТАЛОГІДРОГЕЛІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

Об Гнатчук Н.М., Гриценко О.М., Гіщак Х.Я., Фециур Х.І., Суберляк О.В., 2011

Досліджено вплив композиційного складу, природи та вмісту металу, температури на водовміст, коефіцієнт та ступінь набрякання просторовозшитих металогідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону у водному середовищі. Встановлено взаємозв'язок гідрофільності одержаних матеріалів від структури та складу кополімерів.

Ключові слова: полівінілпіролідон, композиційні гідрогелі, водовміст, водопоглинання.

The effect of composition formula, metal content and nature, temperature on water content, coefficient and degree of swelling of cross-linked metalhydrogels on the basis of polyvinylpirrolidone co-polymersin aqueous medium is investigated. It was determined the interrelation of obtained materials hydrophilily from co-polymers structure and composition.

Key words: polyvinylpirrolidone, composition hydrogels, water content, water absorption.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. З розширенням галузей використання гідрогельних матеріалів актуальним сьогодні є пошук гідрогелів з комплексом нових властивостей та простих технологій їх одержання. Серед таких полімерів перспективними є кополімери на основі (мет)акрилових ефірів гліколів з полівінілпіролідонем (ПВП) [1]. Чи не головною характеристикою таких матеріалів, в поєднанні з достатньою міцністю, стійкістю до агресивних середовищ та біосумісністю з живим організмом і яка забезпечує їх дифузійні властивості, є здатність поглинати розчинники різної природи. Наповнення ПВП кополімерів металами дає можливість значно розширити галузі їх використання. Введення до складу вихідної композиції металічної поверхні і поява нової фази у просторовозшитому кополімері переважно впливає на формування його структури і властивості [2], зокрема – здатність до водопоглинання, інтенсивність якого можна регулювати в широких межах, змінюючи склад кополімеру та природу вихідних реагентів, що є особливо актуальним, оскільки дає можливість змінювати властивості кополімерів у заданому напрямі, наприклад, створенні матеріалів з електропровідністю, чутливою до зміни вологості. До того ж на основі вивчення закономірностей набрякання металогідрогелю у розчиннику, можна зробити висновок про природу взаємодії між металом та полімерною матрицею [3].

Аналіз останніх досліджень. Розробка нових металовмісних композиційних матеріалів сьогодні є дуже актуальною, оскільки клас металополімерів відкриває перспективу їхнього використання у різних галузях. Доведено можливість одержання принципово нових гідрогельних матеріалів – композиційних металогідрогелів на основі металовмісних кополімерів ПВП з

гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА), які характеризуються унікальними властивостями [4]. Таким матеріалам притаманне поєднанням властивостей дисперсної фази – металу та полімерної матриці, наприклад, різка зміна електропровідності із зміною вологості, температури, рН середовища, навантаження, що, своєю чергою, відкриває нові галузі їх використання. Внаслідок сорбції води чи гідроксилвмісного органічного розчинника у таких сітчастих гідрофільних полімерах утворюється трифазна система, яка складається з ланцюгів полімеру, хімічно і (або) фізично пов'язаних між собою частинок металу і води, яка заповнює вільний простір в сітці. Здатність таких матеріалів поглинати та утримувати воду пов'язана з наявністю гідрофільних груп у їхній структурі.

Незважаючи на перспективу використання композиційних металовмісних гідрогелів, робіт з дослідження їх властивостей, зокрема водопоглинання та набрякання, є небагато.

Мета роботи – встановити характер впливу металічної поверхні на процеси водопоглинання та набрякання просторовозшитих металогідрогелів полівінілпіролідону.

Матеріали та методики досліджень. Для полімеризації використовували: ГЕМА ($\rho_{20}=1079$ кг/м³, $n_D^{20}=1,4520$), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м², $T_{кип}=351$ К), вміст залишкового диметакрилату етиленгліколю не більше 0,15 %; ПВП з ММ 12-42,6 тис. високої очищення перед використанням сушили у вакуумі за температури 338 К протягом 2–3 год; порошок цинковий ГОСТ 12601-76.

Полімеризацію проводили за температури $t=25\pm 1$ °С в присутності кисню на світлі.

Кількість незв'язаного у полімерну сітку ПВП визначали методом фотоколориметрії [5]. Ефективність прищеплення (f, %) розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП до загальної кількості ПВП у вихідній композиції, ступінь прищеплення (p, %) – як співвідношення кількості прищепленого ПВП до загальної маси полімеру. Здатність металогідрогелів до набрякання вивчалась гравіметричним методом. Одержані гідрогелі промивали після синтезу і висушували до постійної маси за температури 323 К, після чого занурювали у дистильовану воду. Масу набряклих зразків після видалення з поверхні надлишку вологості визначали за допомогою аналітичних ваг, а лінійні розміри зразків в сухому і гідратованому стані вимірювали за допомогою катетометра КМ-8. Водовміст (W, %) розраховували як відношення кількості поглинутої зразком вологості до маси екстрагованого до повного вимивання ПВП зразка, коефіцієнт набрякання (k) – за зміною розмірів сухого та набряклого зразків, ступінь набрякання (Q, г/г) визначали за відношенням маси поглинутої полімером рідини до маси вихідного полімеру. Структурні параметри полімерної сітки оцінювали на основі M_c – середньої молекулярної маси сегмента на основі результатів досліджень кінетики набрякання, використовуючи метод Флорі [3].

Результати досліджень та їх обговорення. Процеси взаємодії полімерів з низькомолекулярними рідинами мають велике значення під час їх синтезу, переробки та експлуатації у різних рідких середовищах. Особливо дослідження такої взаємодії важливе для гідрогелевих матеріалів – матеріалів, утворених внаслідок набрякання під час сорбції води до рівноважного стану. У роботі об'єктом досліджень є металовмісні кополімери, одержані на основі кополімерів ГЕМА з ПВП. Такі кополімери мають просторово зшиту структуру, утворену блоками ГЕМА, прищепленого на ПВП, і містять гідрофільні групи: гідроксильну метакрилата і пептидну ПВП. Одним із завдань роботи було встановити вплив присутності металевої поверхні на сорбційну здатність ПВП-кополімерів. Процеси водопоглинання та набрякання характеризували за допомогою одержаних значень водовмісту, коефіцієнта набрякання, кривих кінетики набрякання та розрахованої швидкості набрякання.

Дослідження кінетики набрякання є також одним із методів вивчення взаємодії наповнювача з полімером, оскільки введення наповнювача в полімер веде до зміни ступеня міжмолекулярної взаємодії, що, своєю чергою, впливає на здатність полімеру до набрякання. За результатами досліджень набрякання ненаповнених та наповнених зразків у розчиннику, в якому полімер тільки обмежено набрякає, можна охарактеризувати структуру полімеру та його експлуатаційні властивості [3]. Для наповнених сітчастих полімерів, синтезованих в присутності наповнювача, за

даними набрякання можна оцінювати зміну ефективної густини полімерної сітки, утвореної внаслідок дії хімічних та фізичних чинників.

На рис. 1, а зображені криві набрякання цинковмісних гідрогелевих матеріалів, одержаних на основі кополімерів ГЕМА з ПВП, залежно від складу вихідної композиції та молекулярної маси ПВП. На форму кінетичних кривих набрякання насамперед впливає структура полімеру [3]. Одержані криві вказують на те, що рівноважний ступінь набрякання у дистильованій воді досягається для усіх зразків протягом приблизно однакового часу. Як зрозуміло з результатів рис. 1 і таблиці, швидкість і ступінь набрякання ГЕМА-ПВП кополімерів, а також водовміст та коефіцієнт набрякання закономірно зростають із збільшенням кількості гідрофільних груп в структурі кополімеру, тобто від вмісту полівінілпіролідону, і зменшуються із зростанням ефективності прищеплення макромолекул та від молекулярної маси фрагмента ланцюга між вузлами зшивання – із зменшенням M_c ступінь набрякання зменшується, що пояснюється підвищенням щільності полімерного каркаса із збільшенням густоти зшивання.

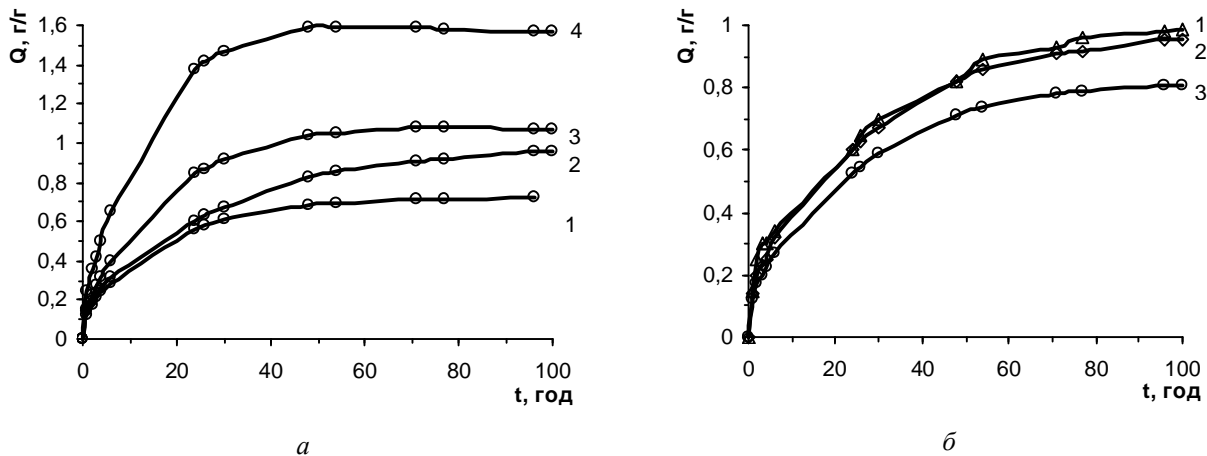


Рис. 1. Залежність кінетики набрякання металогідрогелів у воді. $[Zn]=10\%$; $T=298\text{ K}$:
 а – від композиційного складу
 б – від молекулярної маси ПВП
 ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч.
 1 – 90:10; 2 – 80:20;
 3 – 70:30; 4 – 60:40
 1 – $MM_{ПВП}=12 \cdot 10^3$; 2 – $MM_{ПВП}=28 \cdot 10^3$;
 3 – $MM_{ПВП}=42,6 \cdot 10^3$

З підвищенням ММ (таблиця, поз. 8, 4, 9), тобто із збільшенням довжини макромолекулярних ланцюгів, зростає кількість міжмолекулярних зв'язків і їхня сумарна енергія.

Залежність структурних характеристик та гідрофільності металогідрогелів від складу композиції, ММ ПВП, природи та вмісту металу

№ з/п	Склад композиції, мас.ч		Метал	Вміст Me, % мас.	ММ _{ПВП} × 10 ³	V _н × 10 ³ , год ⁻¹	W, %	k	M _c , кг/моль	f, %	p, %	Склад кополімеру, мас. %	
	ГЕМА	ПВП										поліГЕМА	ПВП
1*	80	20	-	-	28	26	62	1,30	24,30	79	16	83	17
2	90	10	Zn	10	28	11	42	1,23	8,84	92	9	91	9
3	80	20	Zn	5	28	19	50	1,29	13,03	78	16	84	16
4	80	20	Zn	10	28	17	49	1,26	10,27	74	16	84	16
5	80	20	Zn	15	28	15	46	1,25	7,54	63	14	86	14
6	70	30	Zn	10	28	19	52	1,33	12,00	61	21	79	21
7	60	40	Zn	10	28	24	59	1,42	34,44	59	34	66	34
8	80	20	Zn	10	12	17	51	1,28	12,24	57	13	87	13
9	80	20	Zn	10	42,6	15	45	1,35	7,29	81	17	83	17
10	80	20	Mg	10	28	10	40	1,24	5,00	19	5	95	5
11	80	20	Ni	10	28	14	43	1,25	8,60	24	9	91	9

* $[FeSO_4]=0,05\%$ мас.; V_n – швидкість набрякання; W – водовміст; k – коефіцієнт набрякання; M_c – молекулярна маса фрагмента ланцюга між вузлами сітки; f – ефективність прищеплення ПВП; p – ступінь прищеплення ПВП.

Розсування таких довгих ланцюгів для розчинника є утрудненим, а отже, утруднюється і набрякання полімеру (рис. 1, б) ступінь набрякання Q зменшується від 0,99 до 0,81 за збільшення молекулярної маси ПВП з 12 до $42,6 \cdot 10^3$. Енергія взаємодії макромолекул з молекулами розчинника є набагато меншою, ніж енергія взаємодії макромолекул між собою. Розсування макромолекул розчинником внаслідок підвищення ентропії системи, а отже, і швидкість набрякання, із підвищенням температурних умов набрякання посилюється (рис. 2, а).

Істотну роль у сорбційній здатності металонаповненого полімеру відіграє природа взаємодії між полімером та поверхнею металу, про характер якої можна робити висновок, досліджуючи кінетику набрякання металополімерів [3]. З цією метою проведено дослідження кінетики набрякання ГЕМА-ПВП металогідрогелів залежно від вмісту металу (рис. 2, б).

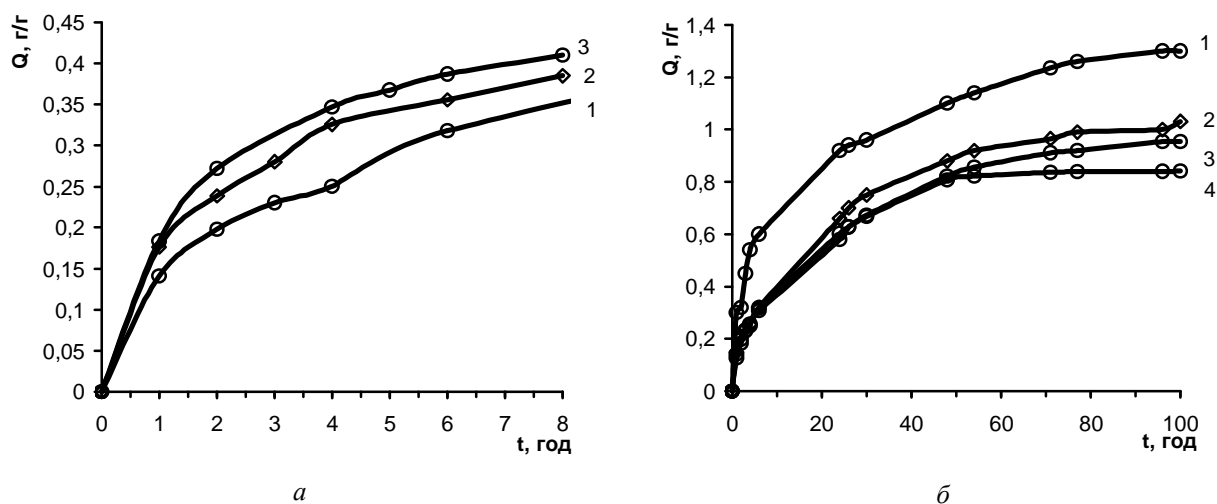


Рис. 2. Залежність кінетики набрякання металогідрогелів у воді

ГЕМА:ПВП= 80:20мас. Ч., $MM_{\text{ПВП}}=28 \cdot 10$:

а – від температури; $[Zn]=10\%$

1 – 298 K; 2 – 323 K; 3 – 368 K

б – від вмісту металу; $T=298\text{ K}$:

1 – без металу; 2 – $[Zn]=5\%$;

3 – $[Zn]=10\%$; 4 – $[Zn]=15\%$

Із збільшенням вмісту металу в кополімері швидкість набрякання зменшується. Отримані результати можна трактувати як зростання кількості поперечних зв'язків просторової сітки – підвищення вмісту металу до 15% порівняно із ненаповненим кополімером спричиняє зменшення M_c в 3 рази. Тому із зростанням кількості вузлів зшивання ступінь і швидкість набрякання зменшуються.

Отримані дані дають змогу дійти висновку про те, що взаємодія між полімером та металом порушується за дії розчинника. У випадку повного переривання зв'язків на межі розділу полімер-метал, ступінь набрякання наповненого зразка визначається співвідношенням

$$Q = V = (V_2^{-1} - \Phi) / (1 - \Phi),$$

де Φ – об'ємна частка наповнювача; V – теоретична об'ємна частка полімеру в набряклому зразку; V_2 – істинне значення об'ємної частки полімеру у набряклому зразку.

За характером залежності $V_2/V = f[\Phi(1-\Phi)]$ можна встановити величину взаємодії між полімером та поверхнею металу [3]. У нашому випадку між величинами V_2/V та $\Phi(1-\Phi)$ існує лінійна залежність і V_2/V зменшується зі зростанням $\Phi(1-\Phi)$ (рис. 3). Вигляд залежності вказує на відсутність хімічної взаємодії між полімером та металом у досліджуваній системі, оскільки наведена залежність є лінійною – під час зростання вмісту наповнювача об'ємна частка набряклого полімеру також зростає.

Для наповнювачів різної природи швидкість набрякання серед досліджуваних металів зростає в ряді Mg–Ni–Zn і становить $1,0 \cdot 10^{-2}$, $1,4 \cdot 10^{-2}$ і $1,7 \cdot 10^{-2}$ год⁻¹ відповідно. Аналогічна закономірність спостерігається також і для впливу природи металу на W і k .

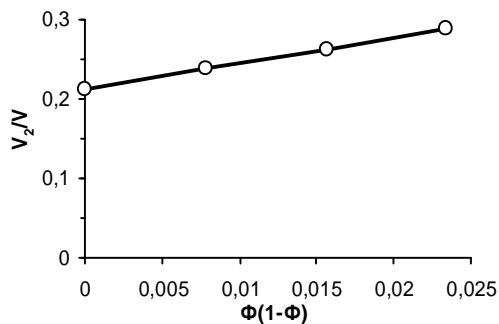


Рис. 3. Залежність V_2/V від $\Phi(1-\Phi)$ для металополімерів ГЕМА-ПВП з різною концентрацією цинку

Серед представлених металовмісних гідрогелів найбільшими W та k характеризується матеріал, який містить Zn ($W=49\%$, $k=1,26$), найменшими – Mg-вмісний ($W=40\%$, $k=1,24$), що також можна пояснити впливом природи металу на формування структури кінцевого кополімеру, а саме – на його M_c та ступінь прищеплення ПВП (табл. 1, поз. 4, 10, 11). Відмітимо, що в ряді Mg – Ni – Zn зростає молекулярна маса фрагмента ланцюга між вузлами зшивки відповідно 5,0 – 8,6 – 10,3 (кг/моль) та вміст ПВП у кополімері: 5 – 9 – 16 (%).

У кожному випадку під час введення в композицію металевого наповнювача спостерігається пониження водовмісту та коефіцієнта набрякання кополімерів. Для Mg-вмісного кополімеру характерний найменший вміст ПВП – 5%, у міру зменшення ПВП у структурі кополімеру, зменшується кількість гідрофільних груп, і як наслідок, зменшення W та k .

У такий спосіб проведеними дослідженнями доведена можливість одержання сорбційно-здатних металогідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону з гідроксиетилметакрилатом та встановлена залежність водовмісту, ступеня та коефіцієнта набрякання від природи та вмісту металу. Встановлено, що головними чинниками, які впливають на гідрофільність таких матеріалів, є структура полімерної сітки та вміст ПВП у кополімері, які значною мірою залежать від природи металічної поверхні.

1. Copolymers of polyvinylpyrrolidone and products for medicine / O.Suberlyak, V.Skorokhoda, V.Levitskyi, I.Gavlo // В кн.: VIII Seminar "Plastics in machine design". – Krakow; October 2 – 4, 1997. – P. 419 – 422.
2. Гіщак Х.Я., Гриценко О.М., Ікава Х.І. Структурні характеристики металовмісних гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2008. – №609. – С. 395–399.
3. Гідрофільність гелів на основі акриламідів та акрилонітрилу / Ю.М. Савченко, А.І. Баранова, З.Р. Ульбергер // Доповіді Академії наук України. – 1992. – №2. – С. 108–111.
4. Suberlyak O. Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels / O. Suberlyak, O. Hrytsenko, K. Hishchak // Chemistry and chemical technology. – 2008. – Vol. 2, № 2. – P. 99–104.
5. Суберляк О.В., Скорохода О.В., Тхур И.Г. Влияние комплексобразования на полимеризацию 2-ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона // Высокомолек. соед. – 1989. – Т.31, №5. – С. 336 – 340.