

Порівнюючи фотоколориметричні і кінетичні дослідження систем з сіллю заліза (II) (рис. 1, б), можна побачити, що саме утворення комплексу певної стехіометрії між полівінілпіролідом і сіллю заліза (II) спричиняє високу фоточутливість таких композицій, а отже, високу початкову швидкість і миттєве структуроутворення з боку опромінення. У таких умовах для ультрафіолетового опромінення створюється перешкода для повноцінної дії у наступних шарах композиції, що і пояснюється низькою максимальною швидкістю полімеризації і невисоким кінцевим ступенем конверсії.

Висновок

Загалом можна зробити висновок про наявність кореляції між фотоколориметричними і кінетичними дослідженнями систем метилметакрилат – полівінілпіролідон – солі заліза в диметилсульфоксиді. Одержані результати можна використати для цілеспрямованого синтезу полівінілпіролідон-метилметакрилатних полімерів, практичну цінність яких описано вище.

1. Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. – К.: Наук. думка, 1985. – 204 с. 2. Шекета М.Л., Кузь Н.І. Кінетика фотополімеризації (мет)акрилатів на полівінілпіролідоні в присутності солей перехідних металів і фізико-механічні властивості одержаних фотополімерів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2010. – № 667. С. 412. 3. Карнаух А.П., Гудзера С.С., Грищенко В.К. Дилатометры и дилатометрические установки для исследования процесса фотоинициированной полимеризации жидких композиций на основе олигоуретанаакрилатов // Высокомолек. соед. – 1982. – 24. – № 10. – С. 2227–2231.

УДК 678. 746: 744

Х.І. Фещур, Н.М. Гнатчук, О.М. Грищенко, В.С. Моравський, О.В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ ПРИСУТНОСТІ МОНОМЕРА ТА ЙОНІВ МЕТАЛІВ ЗМІННОГО СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ НА СТРУКТУРНІ ПАРАМЕТРИ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ В РОЗЧИНІ

О Фещур Х.И., Гнатчук Н.М., Грищенко О.М., Моравский В.С., Суберляк О.В., 2012

Віскозиметричними дослідженнями встановлено вплив мономера 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) та йонів металів змінного ступеня окиснення на зміну конформації та структурні параметри макромолекул полівінілпіролідону (ПВП) у розчинниках різної природи. Зміни пояснено утворенням комплексів з перенесенням заряду ПВП – Me^{n+} та ПВП – ГЕМА.

Ключові слова: полівінілпіролідон, віскозиметрія, комплексоутворення, йони металів змінного ступеня окиснення.

The effect of 2-hydroxyethylenemethacrylate (HEMA) monomer and ions of metals with change oxidation degree on conformation variation and polyvinylpyrrolidone (PVP) macromolecules structural parameters in solvents with different nature is determined by viscosimetric investigations. These changes are explained by complexes with charge transfer formation PVP- Me^{n+} and PVP-HEMA.

Key words: polyvinylpyrrolidone, viscosimetry, complex formation, ions of metals with change oxidation degree.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями

Завдяки високій комплексотвірній здатності з неорганічними та органічними сполуками інтерес до ПВП зумовлений фундаментальною його роллю у багатьох хімічних процесах [1, 2].

Зокрема, комплекси ПВП з йонами металів змінно ступеня окиснення проявляють каталітичну активність у полімеризації (мет)акрилатів [3]. Комплексоутворення між компонентами вихідної композиції супроводжується утворенням міжмолекулярних контактів між мономером, йоном металу та ланцюгами ПВП, що призводить до зміни внутрішньомолекулярної рухливості та конформації останнього. Такі зміни звичайно впливають на швидкість реакції полімеризації і відповідають за формування структури утвореного полімеру, а отже, і за весь комплекс його фізико-механічних та хімічних властивостей. Тому дослідження міжмолекулярної взаємодії між ПВП, мономером та Me^{n+} є важливою проблемою. Одним зі способів встановлення міжмолекулярної взаємодії є віскозиметричні дослідження поведінки розчинів ПВП у присутності мономера та йонів металів.

Аналіз останніх досліджень

Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка”, встановлено залежності (ко)полімеризації високореакційних ПВП-(мет)акрилатних композицій у присутності йонів металів змінно ступеня окиснення, які відображають вплив композиційного складу, природи ініціатора, умов реакції на швидкість процесу та вихід полімеру [3, 4]. Використання як ініціувальної системи комплексу ПВП- Me^{n+} дало змогу проводити синтез кополімерів за кімнатної температури на повітрі з високою швидкістю (час життєздатності – 5с÷30 хв) [4]. Висока реакційна здатність ГЕМА-ПВП композицій у присутності йонів заліза (II) пояснюється утворенням комплексів з перенесенням заряду в системах ПВП – Me^{n+} , ГЕМА – Me^{n+} та ПВП – ГЕМА, наявність яких встановлена ІЧ-спектроскопічними, квантово-механічними розрахунками та дослідженням їх електропровідності [5, 6]. Відомо, що комплексоутворення ПВП з низькомолекулярними сполуками супроводжується зміною конформації його макромолекул [1, 2]. Тому в роботі здійснено віскозиметричні дослідження розчинів ПВП у присутності ГЕМА як мономера та солі $FeSO_4$ як ініціатора кополімеризації ГЕМА і ПВП з метою встановлення їх впливу на зміну конформації та структурні параметри макромолекул ПВП.

Методики досліджень

ГЕМА ($\rho_{20}=1079$ кг/м³, $n_D^{20}=1,4520$) очищували перегонкою у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м², $T_{кип}=351$ К), вміст залишкового диметакрилату етиленгліколю не більше ніж 0,15 %; ПВП з ММ 28 тис., 12 тис. та 360 тис. високого очищення перед використанням сушили у вакуумі при 338 К протягом 2–3 год. Структурні параметри макромолекул ПВП розраховані згідно з методиками [7] з використанням результатів віскозиметричних досліджень його розчинів.

Результати досліджень та їх обговорення

В'язкість розчинів полімерів залежить насамперед від чинників, які визначають об'єм, що займає макромолекула в розчині: від величини молекулярної маси, характеру взаємодії розчинника з полімером, від будови полімеру (наприклад, розгалуженості) та від концентрації розчину. Зміна в'язкості залежатиме від структури макромолекули, якої вона набуде в тому чи іншому середовищі [7].

Тому, щоб встановити взаємодію у системі ПВП-ГЕМА-йон металу та характеру впливу цієї взаємодії на зміну конформації та структурні характеристики макромолекул ПВП, в роботі проведено віскозиметричні дослідження розчинів ПВП у присутності мономера та йонів металу змінно ступеня окиснення залежно від їх концентрації, молекулярної маси ПВП та природи розчинника.

Для порівняння в'язкісних характеристик розчинів ПВП у присутності низькомолекулярних речовин досліджено характеристичну в'язкість $[\eta]$ розчинів чистого ПВП. Як розчинники використовували воду та диметилсульфоксид (ДМСО). Вибір ДМСО зумовлений його природою – апротонною будовою. Крім $[\eta]$, для характеристики якості розчинника розраховано структурні параметри макромолекул – коефіцієнт набрякання макромолекулярного клубка (α_H), який показує, у скільки разів змінюються розміри макромолекул у разі зміни взаємодії полімер – розчинник,

відстань між кінцями ланцюга макромолекул ($h^{1/2}$), за зміною якої можна характеризувати зміну розмірів макромолекулярного клубка, константу Флорі (Φ), яка є коефіцієнтом пропорційності між $[\eta]$ та об'ємом молекулярних клубків. Для характеристики гнучкості макромолекул (здатності до конформаційних перетворень) розраховували довжину статистичного, термодинамічного сегмента (b) та кількість ланок у сегменті (n_s).

Як бачимо з результатів досліджень (табл. 1), невеликі молекулярні маси ПВП та природа розчинника незначно впливають на характеристичну в'язкість його розчинів. Однак для ПВП з $M=36 \times 10^4$ характеристична в'язкість у ДМСО є у 15 разів меншою за $[\eta]$ у воді, причому кінематична в'язкість ДМСО більша за кінематичну в'язкість води. Вища в'язкість водного розчину ПВП свідчить про збільшення макромолекулярного клубка, тобто його набрякання та покращення якості розчинника. Зі зростанням $M_{\text{ПВП}}$ у воді збільшуються α_n , $h^{1/2}$, b та n_s його макромолекул. Це вказує на зростання геометричних розмірів макромолекулярного клубка ПВП, погіршення гнучкості макромолекул та зменшення їх рухливості, тобто на покращення проникності розчинника у клубок.

Таблиця 1

Характеристична в'язкість розчинів та структурні параметри макромолекул ПВП

№ з/п	Розчинник	$M_{\text{ПВП}} \times 10^{-4}$	$[\eta]$	α_n	$\Phi \cdot 10^{-21}$, м	$(h^2)^{1/2} \cdot 10^8$, м	$b \cdot 10^9$, м	n_s
1	*Вода/ДМСО	1,2	0,08/0,23	0,73/1,15	3,55/1,92	0,72/1,14	3,10/9,07	11,41/36,26
2		2,8	0,10/0,22	0,80/1,02	2,61/2,07	1,04/1,44	3,38/6,50	13,52/25,99
3		36	0,72/0,05	0,98/0,40	2,14/2,24	4,95/1,20	6,01/3,60	24,03/14,00

* У чисельнику – значення структурних параметрів макроланцюгів ПВП у воді, в знаменнику – у ДМСО.

α_n – коефіцієнт набрякання, Φ – константа Флорі, $h^{1/2}$ – відстань між кінцями ланцюга макромолекул, b – довжина статистичного термодинамічного сегмента, n_s – кількість ланок у сегменті

Протилежні результати одержано для розчинів ПВП у ДМСО, що свідчить про суттєво меншу взаємодію ДМСО як розчинника з ПВП. Причиною збільшення гнучкості макромолекул ПВП у ДМСО є відсутність взаємодії ПВП-розчинник, яка для води є дуже високою.

Конформацію та гнучкість макромолекул полімерів у розчині можна охарактеризувати також за допомогою коефіцієнтів K та α з рівняння Марка–Куна–Хаувінка. З цією метою побудовано логарифмічні залежності характеристичної в'язкості розчинів ПВП від його молекулярної маси (рис. 1.). Як бачимо, природа розчинника суттєво впливає на характер зміни K та α , а отже, і на конформацію макромолекул. Коефіцієнт α для ПВП у воді має значення ($\alpha=0,57$), характерне для гнучких макромолекул у хороших розчинниках [7], однак у ДМСО макромолекули ПВП характеризуються вищою гнучкістю ($\alpha=0,49$). Зростання коефіцієнта K у ДМСО ($K=16,96 \times 10^{-4}$), порівняно з водою ($K=4,31 \times 10^{-4}$), свідчить про зменшення конформаційної жорсткості макромолекул ПВП. Отже, гнучкість макромолекул ПВП істотно залежить від природи розчинника, змінюючи яку, можна регулювати скручування чи розпрямлення полімерного ланцюга.

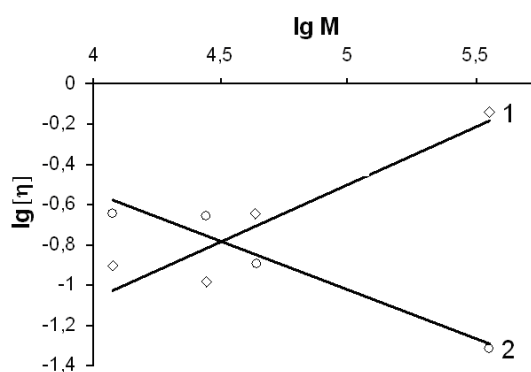


Рис. 1. Залежність логарифма характеристичної в'язкості від логарифма молекулярної маси ПВП.

$T=296 \text{ K}$

Розчинник: 1 – вода ($\alpha=0,57$, $K=4,31 \times 10^{-4}$);
2 – ДМСО ($\alpha=0,49$, $K=16,96 \times 10^{-4}$)

З метою додаткового підтвердження існування міжмолекулярної взаємодії між ПВП та ГЕМА досліджували поведінку макромолекул ПВП у присутності в розчині молекул мономера – ГЕМА. Для водного розчину суміші ГЕМА-ПВП з $MM_{ПВП} = 1,2 \times 10^4$ і $MM_{ПВП} = 2,8 \times 10^4$ спостерігається зменшення $[\eta]$ зі збільшенням кількості ПВП у розчині щодо ГЕМА (рис. 2), тобто відбувається концентрування ГЕМА в об'ємі клубка ПВП. Для ПВП з $MM = 36 \times 10^4$ зміна $[\eta]$ та структурних параметрів макромолекул (табл. 2) має екстремальний характер з мінімумом за співвідношення ГЕМА:ПВП=80:20.

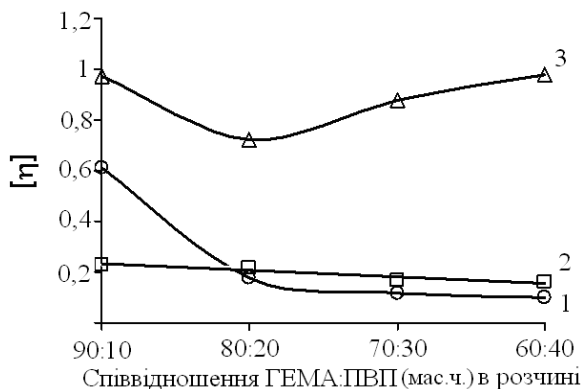


Рис. 2. Вплив $MM_{ПВП}$ та співвідношення ГЕМА:ПВП на характеристичну в'язкість водних розчинів ПВП. $T=296\text{ K}$
 1 – $M_{ПВП}=1,2 \times 10^4$, 2 – $M_{ПВП}=2,8 \times 10^4$,
 3 – $M_{ПВП}=36 \times 10^4$

У випадку з $MM_{ПВП} = 36 \times 10^4$ зростання концентрації мономера супроводжується спочатку стисненням клубка ПВП, після чого – збільшенням його об'єму і зростанням міжмолекулярних взаємодій. Для співвідношення ГЕМА:ПВП=80:20 спостерігається найменше значення коефіцієнта набрякання, але, разом з тим, найменше значення $(h^2)^{1/2}$. Істотно зросла гнучкість макромолекул ПВП, на що вказує зменшення b та n_s . Очевидно, що за такого співвідношення в розчині утворюються найущільненіші клубки макромолекул ПВП з $MM = 36 \times 10^4$. Можна зробити висновок, що розміри макромолекулярних клубків зменшуються не завдяки взаємодії полімер-розчинник, а через утворення комплексу між ГЕМА та ПВП, існування якого доведено попередніми дослідженнями [8]. Запропоновану структуру утвореного комплексу з перенесенням заряду підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями та квантово-механічними розрахунками [5, 6].

Молекулярна маса ПВП (табл. 2) незначно впливає на структурні характеристики макромолекул, тобто утворення комплексу між ГЕМА та ПВП у цьому випадку не залежить від довжини макромолекул ПВП.

Таблиця 2

Структурні параметри макромолекул ПВП у присутності ГЕМА
 ($T=296\text{ K}$, розчинник – вода, $MM_{ПВП} = 36 \times 10^4$)

№	Співвідношення ГЕМА:ПВП	α_n	$\Phi \cdot 10^{-21}$, м	$(h^2)^{1/2} \cdot 10^8$, м	$b \cdot 10^9$, м	n_s
1	90:10	1,08	2,00	5,59	7,66	30,66
2	80:20	0,98	2,14	4,94	5,99	23,96
3	70:30*	1,04/1,07	2,04/2,01	5,38/5,51	7,11/7,24	28,45/28,95
4	60:40	1,08	1,99	5,61	7,71	30,84

* В знаменнику – значення структурних параметрів для $MM_{ПВП} = 2,8 \times 10^4$

Встановлено, що на в'язкість та структурні параметри макромолекул ПВП у присутності ГЕМА впливає природа та полярність розчинника (табл. 3). Поведінка комплексу ГЕМА-ПВП в ДМСО виявляє суттєву відмінність від його поведінки у воді – спостерігається підвищення в'язкості розчинів, збільшення α_n та $(h^2)^{1/2}$, тобто «розгортання» макромолекул ПВП, підвищення їх жорсткості та зменшення рухливості, що можна пояснити зростанням взаємодії ДМСО з утвореним комплексом ГЕМА – ПВП.

Характеристична в'язкість розчинів та структурні параметри макромолекул ПВП
($T=296K$, $MM_{ПВП}=2,8 \times 10^4$, ГЕМА:ПВП=90:10)

№	Розчинник	$[\eta]$	α_H	$\Phi \cdot 10^{-21}$, м	$(h^2)^{1/2} \cdot 10^8$, м	$b \cdot 10^9$, м	n_s
1	Вода	0,21	1,01	2,08	5,42	6,36	25,42
2	ДМСО	0,33	1,17	1,91	5,69	8,98	35,90

Щоб встановити характер взаємодії між макромолекулами ПВП та йонами феруму (II), проведено віскозиметричні дослідження водних розчинів ПВП у присутності Fe^{2+} . Як показують подані в табл. 4 результати досліджень, наявність малих концентрацій $FeSO_4$ у розчині ПВП спричиняє зміну його в'язкості та структурних параметрів макромолекул.

Таблиця 4

Вплив присутності $FeSO_4$ на характеристичну в'язкість розчинів $[\eta]$ та структурні параметри макромолекул ПВП ($T=296K$, $MM_{ПВП}=36 \times 10^4$)

№	$[FeSO_4]$, %	$[\eta]$	α_H	$\Phi \cdot 10^{-21}$, м	$(h^2)^{1/2} \cdot 10^8$, м	$b \cdot 10^9$, м	n_s
1	0	0,72	0,97	2,14	4,95	6,01	24,03
2	0,01	0,94	1,066	2,01	5,52	7,48	29,95
3	0,05	0,92	1,059	2,02	5,48	7,36	29,44
4	0,1*	0,91	1,056	2,02	5,45	7,30	29,20

* У знаменнику – значення структурних параметрів для $MM_{ПВП}=2,8 \times 10^4$

Введення у розчин ПВП 0,01 % $FeSO_4$ (максимум на графіку $V_n=f([Fe^{2+}])$), підвищує його характеристичну в'язкість з 0,72 до 0,94, яка з подальшим збільшенням концентрації солі зменшується.

Невеликі домішки йонів феруму (II) викликають «спрямлення» макромолекул ПВП, збільшення розмірів клубків та зменшення їх гнучкості та рухливості внаслідок міжмолекулярної взаємодії йонів металу і макромолекул ПВП (рис. 3, а), що призводить до утворення містків між ланцюгами різних макромолекулярних клубків і, як результат, до зростання в'язкості розчину. Виникнення такої взаємодії супроводжується зміною внутрішньої рухливості полімерних ланцюгів. Зі зростанням концентрації йонів в розчині більша їх кількість бере участь у внутрішньо-молекулярній взаємодії Fe^{2+} з ПВП, яка і є результатом стиснення клубка (рис. 3, б). На основі спектральних вимірювань встановлено, що взаємодія між ПВП та йонами металу відбувається за типом донорно-акцепторних зв'язків через кисень карбонільної групи [5].

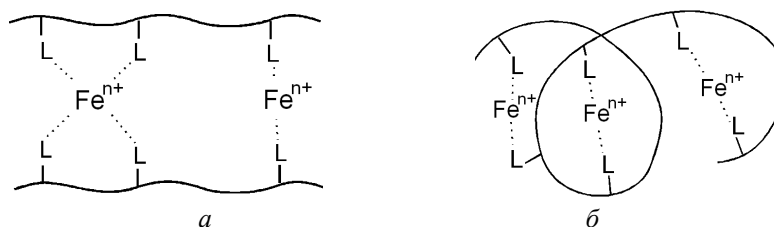


Рис. 3. Утворення міжмолекулярної (а) та внутрішньомолекулярної (б) взаємодії між йонами металу та макромолекулами ПВП

Зі збільшенням молекулярної маси ПВП у присутності $FeSO_4$ спостерігається зростання $[\eta]$ та об'єму макромолекулярного клубка (табл. 4), що є наслідком міжмолекулярної взаємодії.

Отже, у роботі досліджено конформаційні зміни макромолекул полівінілпіролідону в присутності ГЕМА та йонів заліза (II). Встановлено, що в'язкість розчинів та структурні параметри макромолекулярних клубків ПВП залежать від його молекулярної маси, природи розчинника,

концентрації мономера та йонів металу змінного ступеня окиснення, зміна яких може бути причиною утворення як міжмолекулярної, так і внутрішньомолекулярної взаємодії. За зміною конформаційних параметрів макромолекул ПВП підтверджено утворення комплексоутворення ПВП з ГЕМА та ПВП з Fe^{2+} , причому з'ясовано, що ступінь асоціації залежить передовсім від співвідношення ГЕМА:ПВП, ГЕМА: Fe^{2+} та природи розчинника.

1. Бектуров Е.А., Хамзамулина Р.Э., Бакауова З.Х. Молекулярные комплексы полимеров. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 176 с. 2. Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. – Алма-Ата: Наука, 1983. – 288 с. 3. Дослідження полімеризації ПВП-(мет)акрилатних композицій, ініційованої Fe^{n+} / Гриценко О.М., Гавло І.І., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів, 2001. – № 426. – С. 68–70. 4. Suberlyak O., Skorokhoda V., Grytsenko O. Complex PVP- Me^{n+} – active catalyst of vinyl monomers polymerization // В кн.: Materialy polimerowe i ich przetworstwo. -Wyd. Politechniki Czestohowskiej. – 2004. – P.140–145. 5. Гриценко О.М. Дослідження комплексоутворення в системі полівінілпіролідон-метакрилат-йон металу // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2006. – № 553. – С.295–298. 6. Дослідження прищепленої полімеризації на ПВП, ініційованої солями металів змінної валентності / Гриценко О.М., Скорохода В.Й., Шаповал П.Й., Бухвак І.В. // Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів, 2000. – № 414. – С.82–85. 7. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул (вискозиметрический метод оценки). – М.: Химия, 1981. – 284 с. 8. 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.

УДК 678.743

В.С. Левицький, У.В. Хром`як

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

РОЗРОБЛЕННЯ ШВИДКОТВЕРДНУЧИХ ВИСОКОАДГЕЗІЙНИХ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ – КОПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

© Левицький В.С., Хром`як У.В., 2012

Встановлено фізико-хімічні та технологічні засади одержання швидкотверднучих високоадгезійних мономер-кополімерних композицій та матеріалів на їхній основі, а також їхні технологічні та експлуатаційні властивості.

Ключові слова: метилметакрилат, полімеризація, полівінілпіролідон, композиція, адгезія, технологія.

It is set physical-chemical and technological principles of receipt of high-adhesive monomer - copolymers compositions and materials on their basis, and also technological and operating properties.

Key words:, methylenemethacrylate, polymerization, polyvinylpyrrolidone, composition, adhesion, technology.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями

Сучасний розвиток науки і технологій потребує створення нових полімерних матеріалів, які б мали відповідний комплекс спеціальних властивостей: високу адгезію до підкладок різної природи, достатньо високі фізико-механічні, теплофізичні та селективно-сорбційні властивості. До них треба