

КОМПЛЕКСОТВІРНА ЗДАТНІСТЬ СИСТЕМ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-СІЛЬ МЕТАЛУ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

© Шекета М.Л., Майоха М.В., 2012

З використанням методу фотоколориметрії вивчено комплексотвірну здатність систем полівінілпіролідон-сіль металу та її вплив на фотополімеризацію метилметакрилату в диметилсульфоксиді. Виявлена кореляція між кінетичними і фотоколориметричними дослідженнями передбачає можливість керованого синтезу таких композицій.

Ключові слова: фотополімеризація, метилметакрилат, полівінілпіролідон, солі металів, комплексоутворення, диметилсульфоксид.

The complex-forming ability of systems polyvinylpyrrolidone- metal salt is investigated by method of photocolourimetry. The effect of complex-forming ability on methacrylate photopolymerization in dimethyl sulfoxide is studied as well. The determined correlation between kinetic and photocolourimetric investigations suggests the ability of such compositions controlled synthesis.

Key words: photopolymerization, methacrylate, polyvinylpyrrolidone, metal salts, complex-forming, dimethyl sulfoxide.

Вступ

Дедалі ширше використання (мет)акрилатних кополімерів у біомедицині, оптиці, роздільно-вальної, клейовій та вимірювальної технологіях, для плівок і високоадгезійних покриттів вимагає розроблення ефективних технологій їх одержання. Зважаючи на це, перспективною може бути технологія фотозатвердження рідких (мет)акрилатних композицій у присутності полімер-металічних комплексів [1].

Аналіз останніх досліджень

Дослідження фотополімеризації метилметакрилату (ММА) у середовищі диметилсульфоксиду (ДМСО) у присутності малих (до 1 % мас.) кількостей полівінілпіролідону (ПВП) з використанням солей FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 , Cu_2Cl_2 в кількості 0,02 % мас. показали високу фотоактивність композицій з йонами Fe^{3+} та Fe^{2+} і дали можливість передбачити залежність фоточутливості цих систем від здатності їх складових до комплексоутворення [2].

Мета роботи

Мета роботи – дослідження комплексотвірної здатності систем полівінілпіролідон-сіль металу та її впливу на фотополімеризацію метилметакрилату в середовищі диметилсульфоксиду.

Методики досліджень

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

Кінетику фотополімеризації вивчали дилатометричним методом [3]. Композиції опромінювали повним спектром ртутно-кварцової лампи середнього тиску ДРТ-230.

Результати досліджень та їх обговорення

Результати фотоколориметричних досліджень комплексотвірної здатності досліджуваних систем наведено на рис. 1–3. В табл. 1 подано кінетичні параметри фотополімеризації вказаних композицій.

Як видно з рис. 1, а, в системі полівінілпіролідон – диметилсульфоксид – сіль заліза (III) для експериментально визначеної концентрації солі заліза (III) 0,02 % мас. екстремум можна спостерігати лише при довжині хвилі 315 нм, відносна енергія якої в повному спектрі лампи ДРТ – 230 становить ≈ 11 %. Однак у межах досліджуваних концентрацій екстремум оптичної густини для ультрафіолетової області (криві 1,2,3) можна передбачити при вмісті солі заліза (III) 0,03 % мас. Для кривих 2 і 3 можна говорити про незалежність характеру кривих від довжини хвиль, за яких проводять виміри, а отже, і про утворення в розчині диметилсульфоксиду комплексу з перенесенням заряду певної стехіометрії. З переходом у видиму область світла (криві 4, 5) можлива екстремальна залежність оптичної густини має значно меншу величину. Такі результати можуть свідчити про зниження комплексотвірної здатності в системі ПВП – Fe^{3+} у видимій області світла.

Під час фотоколориметричних досліджень систем ПВП – Fe^{2+} екстремум оптичної густини для всіх довжин хвиль зафіксований для вмісту солі Fe^{2+} 0,02 % мас. (рис. 1, б). З переходом у видиму область світла (криві 3, 4, 5) зменшення пікового значення оптичної густини і незначний зсув його в область менших концентрацій може свідчити про послаблення комплексної взаємодії в системі ПВП – Fe^{2+} в ДМСО. Розміщення піків у протилежному напрямку, тобто в бік зменшення оптичної густини, може пояснюватись особливістю структури такого комплексу. Не виключено, що комплекс з перенесенням заряду найможливіший для концентрації Fe^{2+} 0,03 % мас., оскільки саме за цієї концентрації фотоколориметричні криві виходять, як можна передбачити, на пікові точки, що, своєю чергою, ще й дає передбачення комплексу ПВП – Fe^{2+} певної стехіометрії.

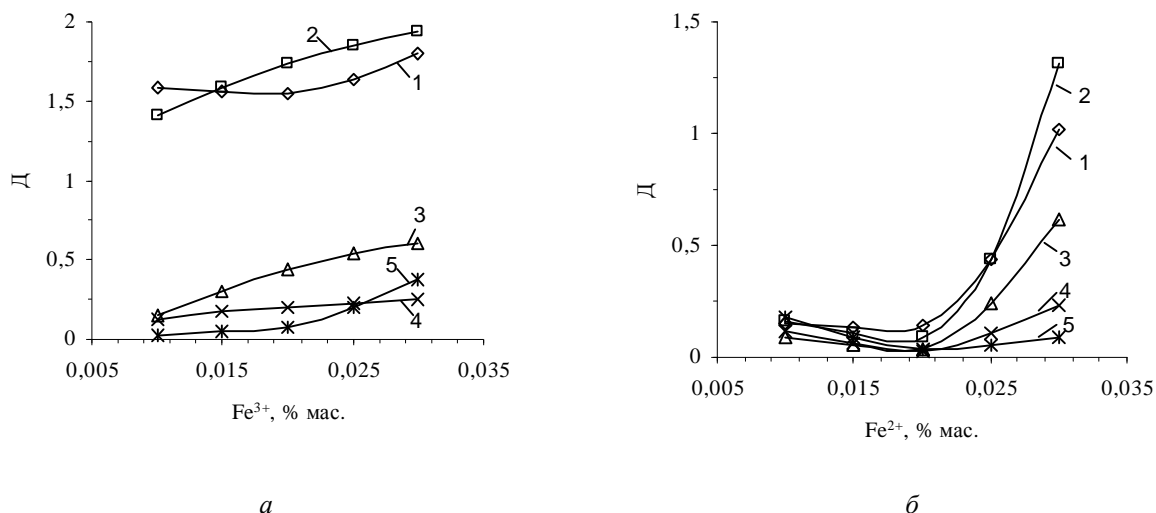


Рис. 1. Залежність оптичної густини від зміни концентрації Fe^{3+} (а) і Fe^{2+} (б) в системі ПВП- Fe^{n+} . Розчинник – ДМСО. 1 – $\lambda=315$ нм; 2 – $\lambda=340$ нм; 3 – $\lambda=400$ нм; 4 – $\lambda=440$ нм; 5 – $\lambda=490$ нм

Фотоколориметричні дослідження систем з використанням солі міді (I) (рис. 2, а) показали, що для ультрафіолетової області (криві 1, 2, 3) можна говорити про утворення комплексу ПВП- Cu^+ певної стехіометрії за концентрації солі міді (I) 0,02 % мас. У видимій області світла (криві 4 і 5) теж можна говорити про утворення комплексу певної стехіометрії, однак іншої структури, що проявилось оберненістю піків оптичної густини.

Аналізуючи фотоколориметричні дослідження комплексоутворення в диметилсульфоксидних розчинах полівінілпіролідону і солі міді (II) (рис. 2, б), можна побачити чіткий пік оптичної густини при $\lambda=440$ нм для концентрації солі міді (II) 0,02 % мас. Тобто в цьому випадку зафіксоване локальне комплексоутворення в системі ПВП- Cu^{2+} .

Однак виявлена комплексотвірна здатність у системах ПВП- Cu^{2+} не стала чинником активації полімеризаційної здатності метилметакрилату в диметилсульфоксиді, тобто, як сказано вище, ці композиції під дією ультрафіолетового опромінення не полімеризувались взагалі.

Причиною такого явища може бути не з'ясований вплив аніонів солей міді, якими є аніони хлору, на стійкість і активність комплексів ПВП- Cu^{n+} . З іншого боку, відома також інгібувальна дія хлоридів міді в процесах полімеризації.

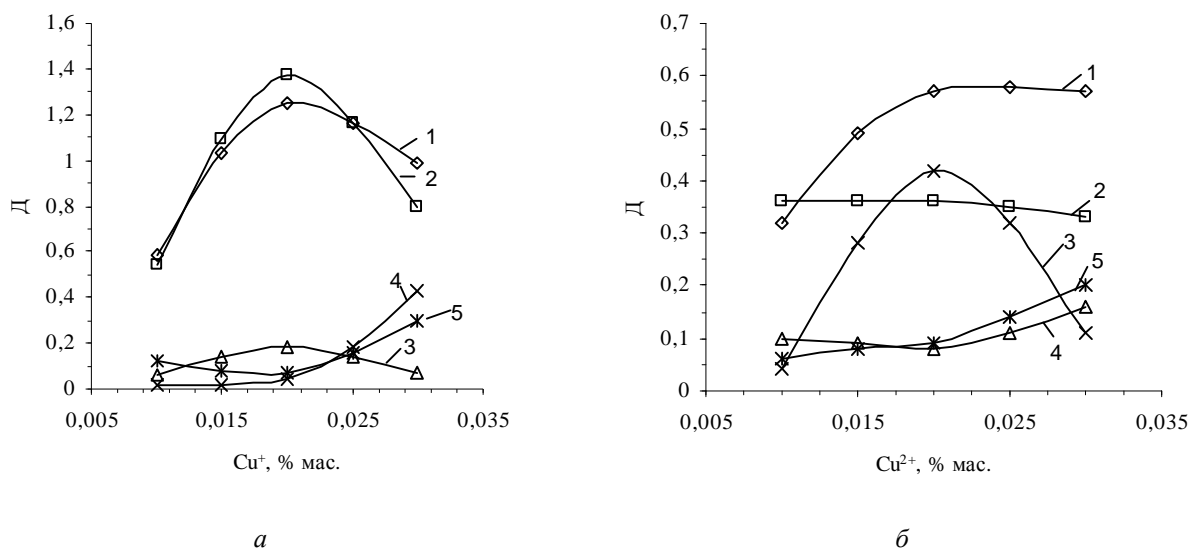


Рис. 2. Залежність оптичної густини від зміни концентрації Cu^+ (а) і Cu^{2+} (б) в системі ПВП – Cu^{n+} . Розчинник – ДМСО. 1 – $\lambda = 315$ нм; 2 – $\lambda = 340$ нм; 3 – $\lambda = 400$ нм; 4 – $\lambda = 440$ нм; 5 – $\lambda = 490$ нм

Також поки що залишається не з'ясованим питання впливу сильнополярного розчинника диметилсульфоксиду на перенесення енергії в утвореному комплексі і, відповідно, на його активність.

Аналізуючи результати фотоколориметричних досліджень диметилсульфоксидних розчинів ПВП і солей заліза (II) і (III), можна зробити висновок, що процес фотополімеризації полівінілпіролідон-метилметакрилатних композицій може ініціюватись комплексом з перенесенням заряду.

Паралельно проведено спектроскопічні дослідження систем диметилсульфоксид-полівінілпіролідон-сіль заліза (рис 3). Аналіз спектрів поглинання систем ДМСО – ПВП (рис. 3, а, крива 1) і спектрів поглинання систем ДМСО – ПВП – Fe^{3+} показав, що залізовмісні системи характеризуються інтенсивними смугами поглинання в області 315 – 370 нм. Очевидно, саме ці смуги належать комплексу ПВП – Fe^{3+} . Зі зростанням вмісту солі заліза (III) зростає інтенсивність і одночасно розширюється спектр поглинання ультрафіолетового світла досліджуваною системою. Оптимальною для йонів Fe^{3+} у цьому плані виявилась концентрація 0,03 % мас.

Додавання до системи ДМСО – ПВП солі заліза (II) (рис. 3, б) у кількості від 0,01 до 0,03 % мас. виявило єдину інтенсивну смугу поглинання для концентрації солі заліза (II) 0,03 % мас., що може характеризувати локальне збудження молекул ПВП, зв'язаних у комплекс із залізом (II).

Порівнюючи спектри поглинання систем ПВП- Fe^{2+} (рис. 3, б) із концентраційною залежністю оптичної густини (рис. 1, б), можна передбачити комплексоутворення при концентрації солі заліза (II) 0,03 % мас., а можливі піки на кривих залежності оптичної густини за цієї концентрації передбачають комплекс іншої стехіометрії.

Оскільки кінетику фотополімеризації метилметакрилату в присутності малих кількостей ПВП у диметилсульфоксиді вивчали за експериментально визначеного вмісту солей заліза і міді 0,02 % мас., то взаємозв'язок фотоколориметричних і кінетичних досліджень встановлено, насамперед, для таких композицій.

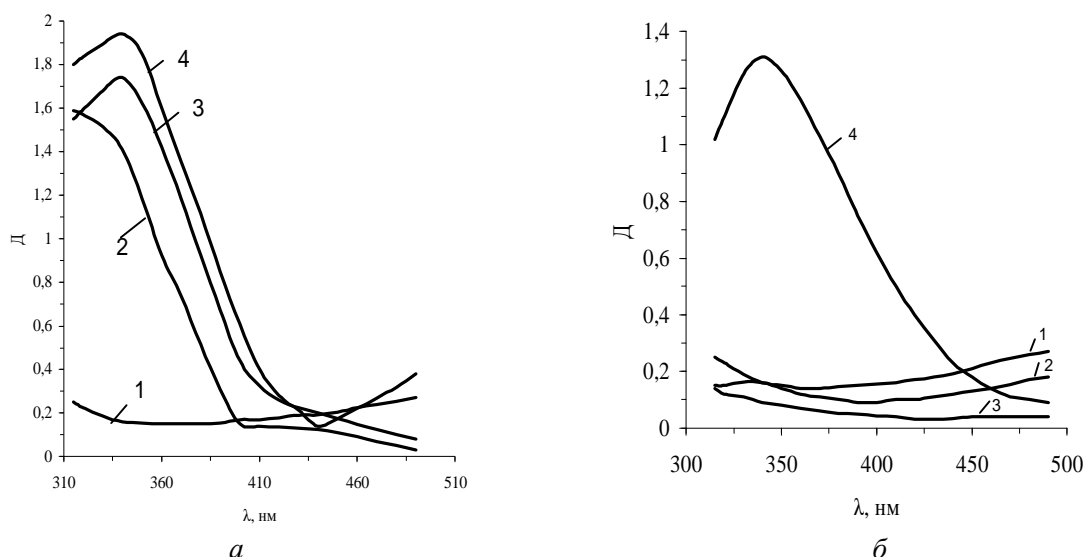


Рис. 3. Спектри поглинання композицій ПВП – ДМСО в присутності солі заліза (III) (2, 3, 4) і без неї (1) (а) і солі заліза (II) (2, 3, 4) і без неї (1) (б). Вміст ПВП – 0,05 % мас. 2 – 0,01 % Fe^{n+} ; 3 – 0,02 % Fe^{n+} ; 4 – 0,03 % Fe^{n+}

У таблиці наведено кінетичні параметри фотополімеризації досліджених композицій.

Загалом зазначимо, що композиції без ПВП у присутності солей заліза полімеризуються з досить малою швидкістю і за 5 годин опромінення досягають ступеня перетворення у межах 10 – 30 %. Одержані результати можуть бути ще одним доказом каталітичної дії комплексів полівінілпіролідон – солі заліза на фотополімеризацію метилметакрилатних композицій у диметилсульфоксиді.

Порівнюючи процеси полімеризації полівінілпіролідонвмісних композицій з йонами заліза різного ступеня окиснення, зазначимо, що композиція з Fe^{3+} , незважаючи на нижчу початкову швидкість $V_{поч.}$, полімеризується з досягненням високої максимальної швидкості $V_{max.}$ і більшого кінцевого ступеня конверсії – 57 %. Водночас високочутлива до УФ-спектра композиція з Fe^{2+} , початкова активність якої вища, полімеризується з досягненням нижчої $V_{max.}$ і невисокого ступеня перетворення за 5 год (17 %).

Кінетичні параметри полімеризації композиції (К) ПВП:ММА в ДМСО(Р) у присутності йонів заліза під дією УФ-опромінення

$K:P=2:1$, $[Fe^{n+}] = 0,02$ % мас

№ з/п	Склад			$\tau_{інд.} \cdot 10^{-3},$ с	$V_{поч.} \cdot 10^4,$ моль дм ³ ·с	$V_{max.} \cdot 10^4,$ моль дм ³ ·с	Час до- сягнен- ня $V_{max.} \cdot 10^{-3},$ с	Ступінь конвер- сії при $V_{max.}$, %	Ступінь конверсії за $10,8 \cdot 10^3$ с, %
	ММА	ПВП	Йони заліза						
1	99,5	0,5	Fe^{2+}	0,3	0,35	0,69	1,2	1	17
2	99,5	0,5	Fe^{3+}	0,3	0,12	2,86	9,6	42	46
3	100	0	Fe^{2+}	2,1	0,03	0,47*	18*	-	6
4	100	0	Fe^{3+}	3	0,01	1,10	17	29	10

* Значення швидкості для кінцево зафіксованого ступеня конверсії, оскільки $V_{max.}$ не досягнута.

Якщо порівняти кінетичні параметри фотополімеризації систем, які містять сіль заліза (III), з фотоколориметричними дослідженнями (рис. 1, а), то можна передбачити, що для ультрафіолетової області можливе утворення комплексу за початкової концентрації Fe^{3+} 0,02 % мас. з досягненням можливого піка за концентрації 0,03 % мас., коли комплекс набуває певної стехіометрії.

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].