

*of vinyl monomers polymerization // В кн.: Mat. polimerowe i ich przetworstwo.- Wyd. Politechniki Czestohowskiej. - 2004. - P.140-145. 5. Гресь О.В., Лебедев С.В., Климчук В.О., Матюшов В.Ф., Головань С.В. Композити на основі акрилатних кополімерів і частинок срібла // Укр. хім. журнал - 2009. - Т.75, № 5. - С.55–59.*

**УДК 678.746.744**

**Г.Д. Дудок, Н.Б. Семенюк, А.В. Жура, В.Й. Скорохода**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ КОМПОЗИЦІЙ 2-ГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ У ПРИСУТНОСТІ ФЕРОМАГНІТНОГО НАПОВНЮВАЧА**

*О Дудок Г.Д., Семенюк Н.Б., Жура А.В., Скорохода В.Й., 2012*

**Досліджено закономірності одержання гідрогелевих композиційних матеріалів на основі кополімерів 2-гідроксиетилметакрилату з полівінілпіролідоном у присутності ферромагнітних наповнювачів різної природи. Виявлено ініціювальну здатність біметалевих частинок у реакції полімеризації, встановлено вплив композиційного складу на кінетику полімеризації.**

**Ключові слова:** полівінілпіролідон, 2-гідроксиетилметакрилат, кополімеризація, гідрогель, біметал, ферромагнітний наповнювач.

**The regularities of obtaining of the hydrogel composition materials based on the copolymers 2-hydroxyethylmethacrylate with polyvinylpyrrolidone in the presence of different nature ferromagnetic fillers are investigated. The initiating ability of the bimetal particles in reaction of polymerization is determined and the influence of composition on polymerization kinetics is defined.**

**Key words:** polyvinylpyrrolidone, 2-hydroxyethylmethacrylate, copolymerization, hydrogel, bimetal, ferromagnetic filler.

### **Вступ**

Серед великої кількості полімерних матеріалів велику увагу приділяють полімерним, зокрема гідрогелевим, композитам з власною електронною провідністю та магнітною чутливістю [1, 2]. Зацікавленість магніточутливими та електропровідними полімерними матеріалами останнім часом значно зросла, причиною чого є розвиток нових галузей науки і техніки, зокрема нанотехнологій, засобів відображення інформації, перетворювачів енергії нового типу [3]. Перспективним є застосування таких матеріалів в електро- та радіотехнічній, електронній, медичній та в інших галузях для отримання струмопровідних адгезивів, герметиків, заливних композицій та антистатичних покриттів на металічних і неметалічних поверхнях. Об'єктом багатьох досліджень є синтез матеріалів з розмірами частинок від мікро- до нанометрів, які завдяки малим розмірам наповнювача мають набагато кращі електричні, магнітні та інші експлуатаційні властивості. Представниками нового типу таких композиційних матеріалів є композити на основі 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідоном (ПВП), у яких як магніточутливі та струмопровідні компоненти використовуються наповнювачі різної дисперсності, зокрема метали та тонкодисперсний колоїд Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Встановлення закономірностей у ланцюгу синтез–структура–властивості дає можливість вирішити проблеми напрямленого синтезу наповнених полімерів із заданими характеристиками.

## Мета роботи

Встановити можливість одержання наповнених гідрогелевих композитів на основі (ко)полімерів ГЕМА з ПВП, використовуючи для ініціювання полімеризації (бі)металеві феромагнітні частинки, та вивчити вплив природи та кількості феромагнітного наповнювача на кінетику полімеризації.

## Експериментальна частина

Для досліджень використовували ПВП ( $M 28 \cdot 10^3$ ) медичний високого очищення та очищений перегонкою у вакуумі ГЕМА (залишковий тиск  $130 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ ,  $T 351 \text{ К}$ ). Блокову (ко)полімеризацію здійснювали за попередньо описаною методикою [4] за температури  $338 - 358 \text{ К}$ . Як активні наповнювачі використовували тонкодисперсні (бі)металеві частинки, утворені осадженням металів з водних розчинів їх сульфатів з концентрацією  $0,05 \dots 1 \text{ мас. \%}$  на частинках заліза діаметром  $0,1 \dots 0,8 \text{ мм}$ ; тривалість осадження  $\tau_{\text{осад}} = 5 \dots 10 \text{ хв}$ . Для підтвердження осадження на частинках заліза інших металів виконували мікроскопічні дослідження з використанням сканувального електронного мікроскопа ZEISS EVO-40XVP із системою кількісного мікроаналізу INCA Energy 350. Магнітні наночастинки на основі тонкодисперсного колоїду  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  одержували хімічним осадженням солей феруму  $\text{Fe(III)}$  та  $\text{Fe(II)}$  з їх водного розчину амонію гідроксидом за молярного співвідношення солей  $\text{Fe(III):Fe(II)}=2:1 \text{ мас. ч.}$  [5].

## Результати досліджень та їх обговорення

Рентгеноспектроскопічним мікроаналізом (спектр біметалу на прикладі  $\text{Fe} - \text{Cu}$ , отриманого за концентрації купрум сульфату в розчині  $0,1 \text{ мас. \%}$ ,  $\tau_{\text{осад}}=10 \text{ хв}$ , подано на рис.1) виявлено на поверхні біметалу, окрім  $\text{Fe}$  ( $58,4 \text{ мас. \%}$ ) та  $\text{Cu}$  ( $17,9 \text{ мас. \%}$ ), такі елементи, як  $\text{C}$  ( $3,3 \text{ мас. \%}$ ) та  $\text{O}$  ( $20,4 \text{ мас. \%}$ ), що вказує на те, що частинки містять також оксиди та карбонати цих металів. У разі тривалішого витримування залізних частинок у  $1 \text{ \%}$  водному розчині  $\text{CuSO}_4$  ( $\tau_{\text{осад}}=24 \text{ год}$ ) мідь практично повністю покриває їхню поверхню ( $99,2 \text{ \%}$ ).

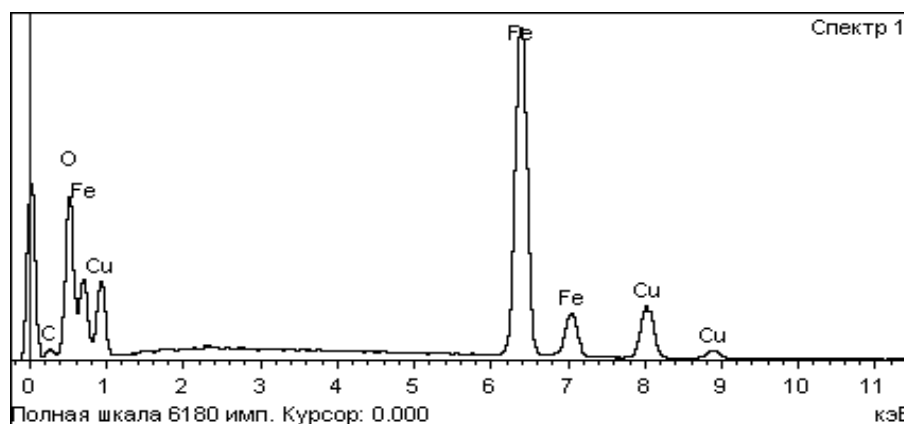
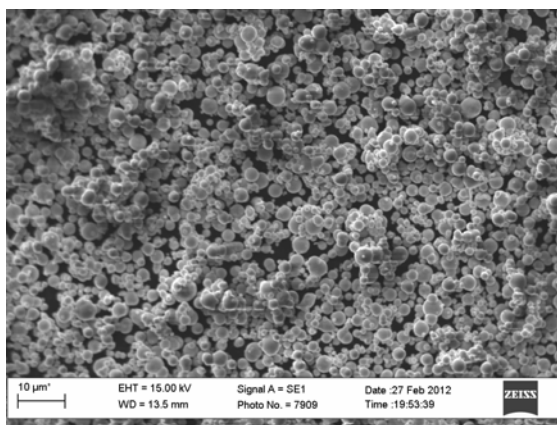


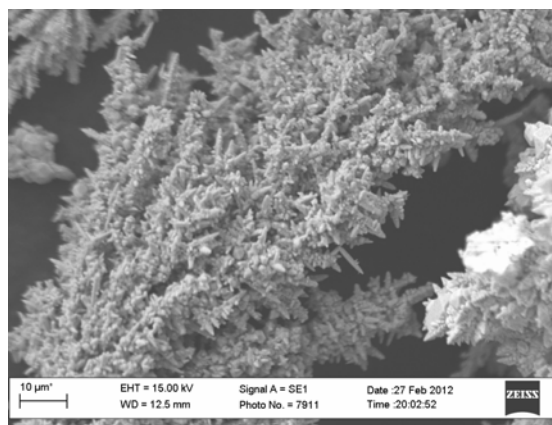
Рис. 1. Спектр біметалу  $\text{Fe-Cu}$

Оскільки і (бі)металеві частинки, і магнітний колоїд після одержання утворювали агломерати (рис. 2), то, щоб запобігти агломерації, частинки гомогенізували в розчині ПВП ультразвуковим гомогенізатором «Ultrasonic disintegrator UD-20 automatic» протягом  $10 \text{ хв}$ . ПВП у цьому випадку, окрім як активний реагент у реакції прищепленої кополімеризації [2], виконував функцію стабілізатора частинок. Фотографії стабілізованих частинок після ультразвукової обробки подані на рис. 2, г.

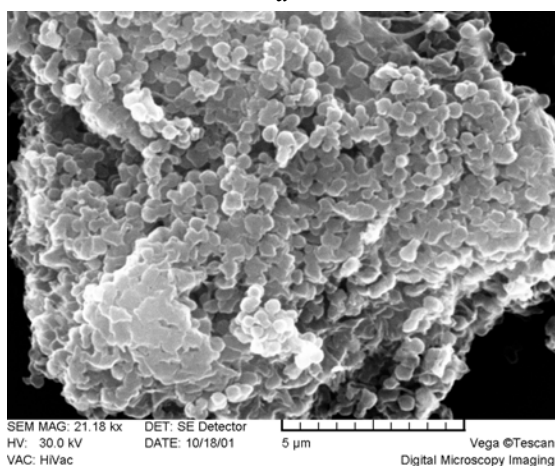
Нерівномірності поверхні біметалевих частинок (рис. 2, б) є причиною того, що між поверхнями з різних металів у електропровідному середовищі ( $2 \text{ \%}$  водний розчин натрію хлориду) виникають мікропотенціали, які можуть ініціювати електрохімічну полімеризацію. Тому ми дослідили кінетику полімеризації композицій ГЕМА–ПВП у присутності наповнювачів біметалів та тонкодисперсного колоїду  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Вивчали вплив температури, концентрації і природи наповнювача, співвідношення полімер:мономерна фаза на кінетику полімеризації досліджуваних композицій.



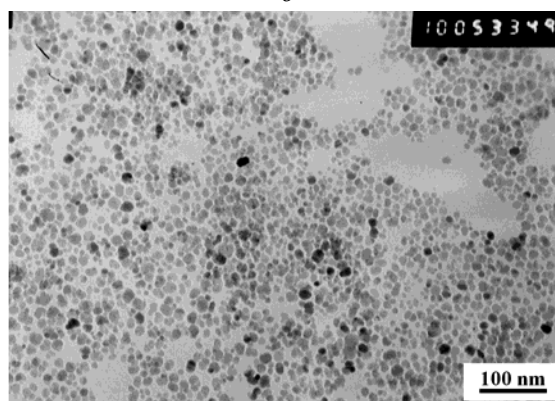
а



б



в



г

Рис.2. Знімок трансмісійного електронного мікроскопа біметалевих частинок Fe – Cu (а,б) і колоїду Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – нестабілізованого (в) та стабілізованого (г)

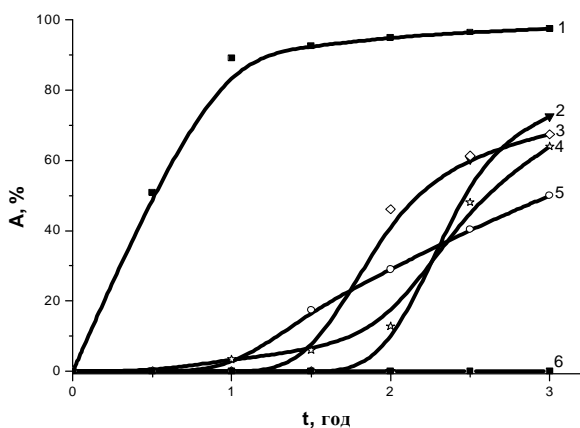


Рис. 3. Кінетичні криві матричної полімеризації у присутності феромагнітного наповнювача.  
ГЕМА:ПВП, мас.ч.: 1,3,4,5,6 – 80:20; 2 – 100:0;  
T=348 К. Вміст наповнювача – 5 мас. %;  
Наповнювач: 1,5 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;  
2,3,4 – Fe-Cu ([CuSO<sub>4</sub>] = 0,1 мас.%, τ<sub>осад</sub> = 10 хв); 6 –  
Fe-Cu ([CuSO<sub>4</sub>] = 1 мас.%, τ<sub>осад</sub> = 24 год);  
[2 % NaCl], мас.ч.: 1,2,4,5 – 0; 3,6 – 5; [ПБ], мас.ч.:  
1 – 0,3; 2,3,4,5,6 – 0

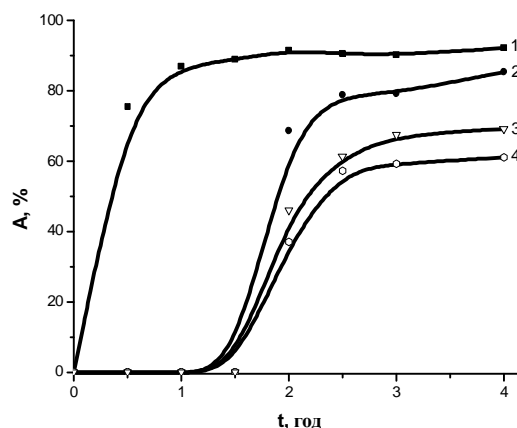


Рис. 4. Вплив концентрації ПВП на кінетику полімеризації.  
[Fe-Cu] = 5 мас.%; [2 % NaCl] = 5 мас. %;  
T= 348 К; ГЕМА:ПВП, мас.ч.: 1 – 100:0; 2 – 90:10;  
3 – 80:20; 4 – 70:30

З одержаних результатів видно (рис. 3), що на швидкість полімеризації суттєво впливає природа феромагнітного наповнювача. У випадку досліджуваних композицій, ініційованих пероксидом бензоїлу (ПБ), у присутності тонкодисперсного колоїду  $Fe_3O_4$  за температури 348 К можна досягти граничних перетворень мономера у межах 85...90 % уже через 1 год.

Полімеризація цих самих композицій без ПБ відзначається яскраво вираженим індукційним періодом, після якого полімеризація відбувається зі співрозмірною для першого випадку швидкістю.

На перебіг полімеризації істотно впливає і розчин натрію хлориду, який створює електропровідне середовище. Під час полімеризації в його присутності спостерігається зростання швидкості полімеризації і досягається вищий ступінь перетворення мономера. Композиція з біметалом, вміст міді на поверхні якого становив 99,2 %, в умовах експерименту не полімеризувалась (рис. 3, кр. 6). Очевидно, що мідь у цьому випадку інгібує полімеризацію.

Дослідженнями впливу природи наповнювача виявлено, що композиції, наповнені тонкодисперсним  $Fe_3O_4$ , полімеризуються повільніше, однак зі значно меншим індукційним періодом (рис. 3, кр. 5), порівняно з біметалом Fe – Cu.

Із метою визначення впливу ПВП на полімеризацію досліджували кінетику процесу за різного співвідношення ГЕМА:ПВП (100:0...70:30 мас.ч.). Залежності виходу полімеру від часу полімеризації для композицій різного складу у присутності біметалу Fe–Cu однакової концентрації подано на рис. 4. На відміну від полімеризації цих самих композицій без наповнювача, ініційованих пероксидними чи азоініціаторами, а також комплексами ПВП із йонами металів змінного ступеня окиснення [6], зі збільшенням кількості ПВП початкова швидкість полімеризації зменшується.

#### Висновок

Виявлено ініціювальну здатність (бі)металів у реакції матричної полімеризації 2-гідроксиетилметакрилату у присутності полівінілпіролідону. Встановлено вплив природи та кількості феромагнітного наповнювача на швидкість полімеризації.

1. Heeger A.J. *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials* // *Synth.Metals*. – 2002. – Vol.123. – P.23–42.
2. Skorokhoda V., Suberlyak O. *Effect of magnetic field on the structure formation and properties of HEMA/PVP copolymers/ Engineering of Biomaterials*. – 2009. – Vol.12. – № 86. – P.2–4.
3. Angappane S., Srinivasan D., Rangarajan G. *Transport and magneto-transport study on some conducting polyanilines* // *Physica B*. – 2000. – Vol.284. – P.1982–1983.
4. Скорохода В. *Особливості направленої формування структури високогідрофільних кополімерів полівінілпіролідону* // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка «Хімія, технологія речовин та їх застосування»*. – 2005. – № 536. – С.248–251.
5. Семенюк Н.Б. *Особливості одержання феромагнітного колоїда як наповнювача для поліметакрилатних дисперсій* // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2008. – №. 609. – С.374–377.
6. Suberlyak O., Skorokhoda V, Grytsenko O. *Complex PVP- $Me^{n+}$  - active catalyst of vinyl monomers polymerization*// *Materialy polimerowe i ich przetworstwo*. – 2004. – P.140–145.