

## КІНЕТИКА ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ (МЕТ)АКРИЛАТІВ НА ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНІ В ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДЕРЖАНИХ ФОТОПОЛІМЕРІВ

© Шекета М.Л., Кузь Н.І., 2010

Досліджено зв'язок кінетики фотополімеризації полівінілпіролідон-(мет)акрилатних композицій з використанням солей перехідних металів і фізико-механічних властивостей готових полімерів. Результати досліджень дають можливість одержувати полімери з прогнозованими властивостями.

It is investigated the relation between polyvinylpyrrolidone-(meth)acrylate compositions with transient metals salts using photopolymerization kinetics and physico-mechanical characteristics of prepared polymers. The results of investigations give the possibility to obtain the polymers with forecasting properties.

**Постановка проблеми.** Практична цінність полівінілпіролідон-(мет)акрилатних кополімерів визначається галузями їх застосування, основними з яких є медицина і техніка. Метод фотополімеризації є економічно та екологічно вигідним для синтезу полімерів. До того ж під час фотополімеризації потрібно враховувати наявність градієнту освітленості, який приводить до того, що швидкість полімеризації і конверсія визначаються не тільки часом, але й товщиною шару композиції. Відповідно, характер структуроутворення і фізико-механічні властивості кожного наступного шару полімеру можуть відрізнитись від таких самих характеристик попереднього шару [1].

З іншого боку, присутність комплексоутворювачів в реакційному середовищі істотно впливає на швидкість, селективність, механізм і термодинаміку полімеризаційних перетворень і, як наслідок, на структуру і властивості продуктів реакції. З метою одержання фотополімерів з прогнозованими властивостями важливим є встановлення зв'язку кінетики реакції та властивостей одержуваних фотополімерів.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Серією досліджень фотополімеризації ефірів (мет)акрилової кислоти в присутності найбільш технологічного вмісту полівінілпіролідону (ПВП) (20 % мас.) встановлено, що йони заліза (II) і (III) підвищують реакційну здатність як гідрофобного метилметакрилату (ММА) [2], який з метою гомогенізації середовища розчиняли в диметилсульфоксиді, так і гідрофільного 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) в масі [3]. Фоточутливість та структуроутворення композицій залежать від природи, ступеня окиснення металу і концентрації солі.

**Мета роботи** – вивчити зв'язок кінетики фотополімеризації (мет)акрилатів з використанням каталітичної системи йон металу-ПВП і фізико-механічних властивостей фотополімерів на їх основі.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Дослідження фотополімеризації (мет)акрилатів на полівінілпіролідоні проводились з мономерами різної природи – гідрофобним метилметакрилатом в диметилсульфоксиді і гідрофільним 2-гідроксіетилметакрилатом в масі на полівінілпіролідоні в присутності малих (до 1 % мас.) кількостей ПВП з використанням 0,02 мас. % солей

металів як найактивнішої концентрації, встановленої експериментально. Вміст ПВП у вихідній композиції до 1 мас. % обґрунтований можливістю вивчення взаємовпливу вихідних компонентів в умовах виключення фактора в'язкості середовища. Системи полімеризували з використанням металів перехідного ступеня окиснення у вигляді солей FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> і AgNO<sub>3</sub> в кількості до 0,05 мас. % від загальної маси композиції.

Для вивчення кінетики фотополімеризації використовували дилатометр з еластичною мембраною [4]. Композиції опромінювали при кімнатній температурі повним спектром ультрафіолетової лампи ДРТ-230 через кварц при інтенсивності 2,7 Вт/м<sup>2</sup>.

Поверхневу твердість готових полімерів вимірювали на консистометрі Хеплера. Визначення водопоглинання проводилось ваговим методом за ГОСТ 4650-80.

У табл. 1 наведені основні кінетичні параметри фотополімеризації досліджуваних композицій, а саме, максимальна швидкість полімеризації ( $V_{\max}$ ) і кінцевий (за 5 год.) ступінь перетворення (A).

Таблиця 1

**Кінетичні параметри фотополімеризації композицій ММА і ГЕМА на ПВП з використанням Me<sup>n+</sup>. Мономер:ПВП=99,5:0,5 (мас. %). C<sub>Me<sup>n+</sup></sub> = 0,02 мас. %**

№ з/п	Мономер	Йон металу	$V_{\max} \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup> ·с	A за 18,0·10 <sup>3</sup> с опромінення, %
1	ММА	Fe <sup>2+</sup>	0,69	17
2	ММА	Fe <sup>3+</sup>	2,86	56
3	ГЕМА	Fe <sup>2+</sup>	4,04	75
4	ГЕМА	Fe <sup>3+</sup>	4,52	80
5	ГЕМА	Ag <sup>+</sup>	1,78	19
6	ГЕМА	Co <sup>2+</sup>	5,99	69
7	ГЕМА	Cu <sup>+</sup>	4,19	65
8	ГЕМА	Cu <sup>2+</sup>	не полімеризується протягом трьох годин	

Загальним висновком з одержаних результатів є вищі кінетичні параметри фотополімеризації 2-гідроксіетилметакрилатних композицій, порівняно з метилметакрилатними в присутності системи Fe<sup>n+</sup>-ПВП. Пояснення цьому може бути, передусім, відмінність у механізмах ініціювання досліджуваних процесів, які визначаються природою мономерів, взаємовпливом інгредієнтів, спектральною чутливістю системи і способом проведення фотополімеризації: в масі для ГЕМА і в розчині для ММА.

Разом з тим кінетичні параметри фотополімеризації (табл. 1) для мономерів різної природи вищі при використанні йона Fe<sup>3+</sup>, тобто значення максимуму швидкості ( $V_{\max}$ ) полімеризації і ступеня конверсії (A) за п'ять годин опромінення в обох випадках вищі за аналогічні параметри кінетики полімеризації досліджуваних систем при використанні солі йона Fe<sup>2+</sup>.

Що стосується ГЕМА-композицій, то максимальна швидкість полімеризації  $V_{\max}$ , тобто, інтенсивність процесу, зростає в ряді Ag<sup>+</sup> < Fe<sup>2+</sup> < Cu<sup>+</sup> < Fe<sup>3+</sup> < Co<sup>2+</sup>, у той час як ступінь конверсії (A) за 5 год опромінення зростає в ряді Ag<sup>+</sup> < Cu<sup>+</sup> < Co<sup>2+</sup> < Fe<sup>2+</sup> < Fe<sup>3+</sup>. Отже, швидкість процесу полімеризації ГЕМА-композицій найвища при використанні солі кобальту (II), а глибина полімеризації – при використанні солей заліза (II) і (III). Системи з CuCl<sub>2</sub> не полімеризуються взагалі.

Присутність солей металів у реакційному середовищі дає можливість зробити зміни в технологію одержання відповідних кополімерів за рахунок, насамперед, зміни механізму полімеротворення і, як наслідок, структури і властивостей полімерів.

У роботі з фізико-механічних властивостей синтезованих полімерів вивчались водопоглинальна здатність і поверхнева твердість.

Полімери з високою водопоглинальною здатністю (так звані гідрогелі) придатні для використання в біомедицині для виготовлення з них імплантантів, м'яких контактних лінз, систем для подачі ліків, плівок для захисту обпалених ділянок шкіри, біологічних мембран тощо. У техніці такі

матеріали можна успішно використовувати як датчики вологи, мембрани для технологічних процесів. При виготовленні, наприклад, полімерних мембран метод фотополімеризації, ініційованої комплексом з перенесенням заряду  $Me^{n+}$  - ПВП, дає можливість оминати стадію попереднього отримання полімеру, його розчинення і нанесення на підкладку. Формування полімерного шару на підкладці відбувається безпосередньо під час полімеризації і скорочується час виготовлення мембрани. З іншого боку, гідрофобні полімери – матеріали з низьким водопоглинанням, або взагалі непоглинальні – знайшли успішне застосування як зубозамінювальні матеріали в лікувальній і ортопедичній стоматології, в якості медичних клеїв і клеїв для оптичних деталей.

Оскільки полімери з ММА, одержані в диметилсульфоксиді, були, в основному, м'якими, еластичними та липкими, їх висушували при температурі 50° С протягом двох годин. У табл. 2(а) наведені результати вивчення впливу йона заліза на водопоглинальну здатність кополімерів ММА:ПВП.

Таблиця 2

**Фізико-механічні властивості фотополімерів ММА:ПВП (а) і ГЕМА:ПВП (б)**

$C_{\text{ПВП}} = 0,5 \text{ мас. \%}$ ;  $C_{\text{Me}^{n+}} = 0,02 \text{ мас. \%}$

*а*

№ з/п	Природа йона металу	Водопоглинання, %	Поверхнева твердість, МПа
1	$Fe^{2+}$	1,8	44,5
2	$Fe^{3+}$	17,8	113,6

*б*

№ з/п	Природа йона металу	Водопоглинання, %	Поверхнева твердість, МПа
1	$Fe^{2+}$	61	216
2	$Fe^{3+}$	68	237
3	$Cu^{+}$	60	221
4	$Co^{2+}$	–	167
5	$Ag^{+}$	72	132

Як бачимо, полімери, одержані з композицій на основі метилметакрилату в присутності солей заліза, характеризуються низьким водопоглинанням, яке не залежить від кінцевого ступеня отвердження (табл. 1), що пояснюється, очевидно, впливом розчинника на полімероутворення. При цьому полімери, одержані з використанням  $Fe^{3+}$ , більш гідрофільні (~ в 10 разів), порівняно з полімерами, активованими  $Fe^{2+}$ . Таке явище можна пояснити характером структурування фотополімеру при ініціюванні комплексом з перенесенням заряду  $Fe^{3+}$ -ПВП.

Результати вивчення водопоглинальної здатності кополімерів ГЕМА:ПВП, одержаних в присутності солей перехідних металів, наведені в табл. 2(б). Як видно, серед полімерів з оптимальним вмістом  $Me^{n+}$  найвище водопоглинання показали фотополімери, синтезовані з використанням солі срібла. Цей результат добре корелює з кінетикою процесу (табл. 1). Фотополімеризація ГЕМА:ПВП-композицій в присутності  $Ag^{+}$  відбувається при найнижчих значеннях швидкості реакції і ступеня перетворення, що може пояснюватись низькою фотоактивністю композиції. Як наслідок, процес структурування біля поверхні опромінення доволі слабкий і ще слабший – в наступних шарах композиції. Загалом невисоке водопоглинання є результатом утворення рідкозшитого полімеру.

Достатньо хороше водопоглинання кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату, одержаних в присутності інших іонів, закономірно, пояснюється, насамперед, гідрофільністю мономера. Разом з тим для полімерів з малим (до 1% мас.) вмістом ПВП, очевидно, характерна більш однорідна структура по товщині, а також достатня густина сітки і менша міжвузлова відстань за рахунок зменшення ефекту світлофільтрації і градієнту пошарової полімеризації. Варто відзначити, що і у випадку фотополімеризації 2-гідроксіетилметакрилату полімери з використанням  $Fe^{3+}$  більш

гідрофільні, ніж з  $\text{Fe}^{2+}$ . Отже, з ГЕМА-композицій, заполімеризованих в присутності йонів  $\text{Fe}^{n+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  під дією УФ-світла, одержані полімери із значенням водопоглинання, достатнім для їх використання не лише в біомедицині.

Поверхнева твердість визначає можливість механічного оброблення полімерних матеріалів шляхом вирізання з них точних за конфігурацією виробів, а також надійну експлуатацію цих виробів. Для метилметакрилатних зразків виявлена залежність поверхневої твердості від ступеня отвердження (табл. 2а і табл. 1). Вищу твердість (113,6 МПа) після полімеризації показали зразки, одержані з композицій, які містили сіль заліза (III). Таке значення є результатом вищої фотоактивності цієї композиції.

Високі значення твердості полімерів на основі ГЕМА:ПВП-композицій (табл. 2б) пояснюються методом їх синтезу – блоковою полімеризацією. Найвище значення твердості мають фотополімери із  $\text{Fe}^{3+}$ , очевидно, через високу реакційну здатність цих композицій по глибині від поверхні опромінення, що підтверджується високими швидкістю полімеризації і ступенем перетворення (табл. 1).

Для зразків, активованих йонами  $\text{Cu}^+$ , високе значення твердості поєднується з низьким водопоглинанням. На відміну від них, зразки з  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  є прикладом хорошого поєднання водопоглинання і поверхневої твердості. При цьому найвища твердість зразків з  $\text{Fe}^{3+}$  при їх концентрації 0,02 мас. %, у разі збереження високого водопоглинання може свідчити на користь припущення про ініціувальну здатність комплексу з перенесенням заряду ПВП-йон металу, можливість утворення якого забезпечується фотохромною здатністю групи  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  піролідонного циклу і фотовідновлювальною здатністю  $\text{Fe}^{3+}$ . Передбачуваний механізм ініціювання фотополімеризації через активування подвійного зв'язку 2-гідроксіетилметакрилату може обумовлювати утворення жорсткого полімеру, який має зменшену здатність до зміни конформації ланцюгів. Найменше значення твердості (132 МПа) виявлено для полімерів з малоактивних композицій, отверджених у присутності  $\text{Ag}$ -вмісної солі.

Отже, підбираючи каталітичну систему  $\text{Me}^{n+}$ -ПВП, можна регулювати процес фотополімеризації (мет)акрилатів з метою одержання полімерів на їх основі з наперед заданими властивостями.

1. Маслюк А.Ф., Храновский В.А. *Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров*. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с. 2. 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. 3. 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. 4. Карнаух А.П., Гудзера С.С., Грищенко В.К. *Дилатометры и дилатометрические установки для исследования процесса фотоинициированной полимеризации жидких композиций на основе олигоуретанакрилатов* // *Высокомолек. соед.* – А. – 1982. – 24, № 10. – С. 2227–2231.