

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

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ДЛЯ ПВП-МЕТАКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ

© Гіщак Х.Я., Гриценко О.М., Фещур Х.І., Суберляк О.В., 2010

Досліджено адсорбцію полівінілпіролідон–метакрилатних композицій на металевій поверхні. Встановлено фізичну природу адгезійної взаємодії, яка залежить від природи та активності металу.

The absorption of polyvinilpirrolidone-methacrylic compositions on metallic surface was investigated. It is determined the physical character of adhesion interaction that is depending on metal nature and activity.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімерні матеріали нині використовують в усіх галузях народного господарства. Це стало можливим завдяки специфічним експлуатаційним характеристикам, які поєднують в собі пластичні маси – низька густина, високі міцнісні характеристики, хімічна стійкість, доступність сировини та технології формування виробів. Однак, в деяких випадках виникає потреба у наданні (або підвищенні) полімерним матеріалам характеристик, притаманним металам – тепло- та електропровідність, здатність до намагнічування тощо. Переважно, найлегшим способом досягнення такої мети є введення у полімер металічного наповнювача. Так, додавання до складу кополімерів на основі полівінілпіролідону (ПВП) та гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) дрібнодисперсних порошків металів дало можливість одержати металовмісні гідрогельні матеріали, здатні набрякати у розчинниках, поглинати вологу та низькомолекулярні речовини, фізико-механічні, магнітні властивості та електропровідність, які здатні змінюватись залежно від вмісту вологи, температури та рН середовища [1, 2]. Присутність металічної поверхні, а саме, поверхневі явища яких відбуваються на межі розділу фаз метал-полімер, є одним з головних чинників, що впливають на швидкість полімероутворення, структуру та властивості композиційних матеріалів. Тому, дослідження та встановлення закономірностей утворення адсорбційного шару на металевій поверхні дозволить оцінити взаємодію метал-композиція та створити основи для контролю та оптимізації процесів полімеризації, які відбуваються під час синтезу полімерного гідрогелю.

Аналіз останніх досліджень. Під час попередніх досліджень, виконаних на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка”, доведено можливість одержання металовмісних електропровідних гідрогелевих матеріалів на основі ПВП-ГЕМА кополімерів [1]. Встановлені закономірності (ко)полімеризації ПВП-(мет)акрилатних композицій в присутності дисперсних металів, які відображають вплив композиційного складу, природи металу, умов реакції на швидкість процесу, вихід полімеру [3], структуру та властивості кополімерів [4]. Використання як ініціувальної системи комплексу ПВП-Ме дало змогу проводити затвердження композицій при кімнатній температурі на повітрі з високою швидкістю [5]. Утворення комплексу полімер-мономер-метал на поверхні металу є актуальним як з наукової позиції, так і з позиції практики, враховуючи можливість одержання, наприклад, струмопровідних чи магнітних полімерів на повітрі без нагрівання.

Мета роботи – дослідити характер взаємодії ПВП, ГЕМА та комплексу ГЕМА-ПВП з поверхнею металів різної природи та встановити закономірності утворення адсорбційних шарів на металевій поверхні.

Матеріали та методики досліджень. Для полімеризації використовували: ГЕМА ($\rho_{20}=1079\text{кг/м}^3$, $n_D^{20}=1,4520$), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м^2 , $T_{\text{кип}}=351\text{К}$), вміст залишкового диметакрилата етиленгліколю не більше $0,15\%$; ПВП з ММ $12\cdot 10^3$ високої очистки перед використанням сушили у вакуумі при 338 К протягом $2\text{--}3$ год.; металеві пластини Cu , Zn , Fe .

Товщину адсорбційного шару (h мкм) визначали за допомогою зважування пластин до і після занурення в композицію, враховуючи площу занурення. Гідрофільність одержаних шарів на поверхні металів визначали вимірюванням крайових кутів змочування ($\theta,^\circ$) поверхні водою. Значення контактних кутів усереднювались з 10 вимірів; похибка вимірювання становить $\pm 3^\circ$. Визначення поверхневого електричного опору (ρ , Ом) при постійній напрузі здійснювали згідно з ГОСТ 6433.2-71. Дослідження проводили при 293 К , в присутності кисню повітря, на світлі.

Результати досліджень та їх обговорення. З метою докладнішого розуміння взаємодії полімер-мономерної системи ПВП-ГЕМА з металами були проведені дослідження утворення граничного шару та адсорбції компонентів композиції на поверхні металу. На межі розділу фаз можуть відбуватись фізико-хімічні процеси, які впливають на величину адсорбційної взаємодії. До таких процесів належить хімічна взаємодія контактуючих тіл та фізична адсорбція. Граничний шар формує адсорбційну взаємодію внаслідок міжмолекулярних та хімічних зв'язків, і одночасно він сам формується під час контакту [6]. Фізико-хімічні процеси на межі розділу фаз залежать від часу контакту учасників процесу.

Величину адсорбційної взаємодії оцінювали за утворенням поверхневого шару на металевій поверхні, а характеристики взаємодії за зміною кута змочування та поверхневого опору. Для проведення таких досліджень використовували металеві пластинки різної природи, які занурювали в досліджувані середовища – ГЕМА, розчин ПВП, композиція ГЕМА-ПВП. Під час витримування зануреної пластини протягом певного часу утворювався адсорбційний поверхневий шар різної природи і товщини. Результати досліджень товщини поверхневого шару та крайового кута змочування і поверхневого опору полімер-мономерних композицій та їх компонентів наведені в таблиці.

Характеристика адгезійних шарів залежно від природи металу

Метал	$\nu \times 10^3$	Пластина			ГЕМА			ПВП			ГЕМА-ПВП			ГЕМА-ПВП-Н ₂ O		
		h	θ	$\rho \times 10^{-5}$	h	θ	$\rho \times 10^{-5}$	h	θ	$\rho \times 10^{-5}$	h	θ	$\rho \times 10^{-5}$	h	θ	$\rho \times 10^{-5}$
Zn	3,94	0	19	3,19	0,5	38	3,6	1,9	62	5,5	8,6	5	9,4	6,0	70	7,5
Fe	3,11	0	70	0,12	1,4	68	0,4	4,0	18	98	10,0	10	160	8,0	16	10,2
Cu	0,001	0	50	2,8	0,1	56	3,0	0,7	66	3,5	2,5	7	2,0	2,1	75	4,2

Примітки: ν , моль/л \cdot с – швидкість полімеризації; h , мкм – товщина адсорбційного шару; $\theta,^\circ$ – крайовий кут змочування; ρ , Ом – поверхневий опір.

Характерним в кожному випадку є те, що на всіх пластинах відбувається утворення певного адсорбційного шару, що підтверджує адсорбцію на поверхні досліджуваних металів, яка відбувається в різний спосіб залежно від природи адсорбентів – ГЕМА, ПВП, їх суміші, розчинів та активності поверхні металу. Товщина адсорбційного шару найбільша для композицій ГЕМА-ПВП, розбавлення яких водою призводить до зменшення їх товщини, причому на міді товщина шару є мінімальною і не залежить від розбавлення.

З наведених результатів (таблиця) можна зробити висновок, що поверхня заліза є найактивнішою, оскільки на ній спостерігається утворення шару найбільшої товщини як з розчинів компонентів композиції, так і самої композиції. Така сама закономірність проявляється і залежно від часу перебування металу в композиції (рис. 1). Утворення фізичного зв'язку між пластинкою металу та композицією є причиною формування адсорбційного шару полімеру. Отже, можна стверджувати, що найвища фізична взаємодія компонентів композиції відбувається на поверхні заліза.

Цікавим також є порівняння результатів кінетичних характеристик (швидкості полімеризації) при використанні дисперсного металу з результатами досліджень адсорбції на металевих пластинах (табл. 1). Очевидним є те, що у разі зростання товщини адсорбованого шару повинна зростати відповідно швидкість полімеризації. Проте, як показують результати досліджень (таблиця), у випадку із цинком, в присутності якого швидкість полімеризації є найбільшою, відбувається утворення поверхневого шару меншої товщини порівняно із залізом. Такий результат можна пояснити більшою комплексотвірною здатністю цинку, яка є ініціувальним чинником полімеризації і закономірно, зменшуватиметься його вплив із збільшенням товщини шару.

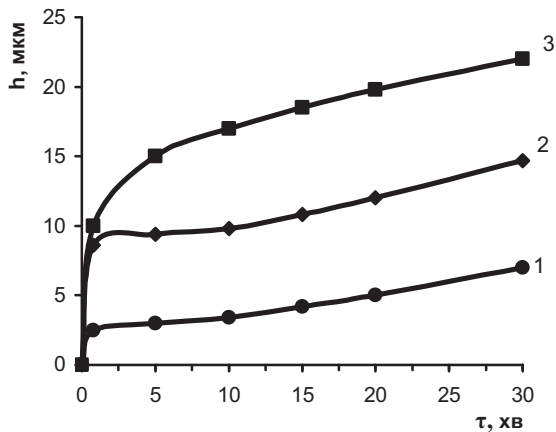


Рис. 1. Зміна товщини адсорбційного шару (h , мкм) ГЕМА-ПВП композиції в часі залежно від природи металу.
Склад композиції, мас.ч.: ГЕМА:ПВП = 80:20;
1 – Cu; 2 – Zn; 3 – Fe

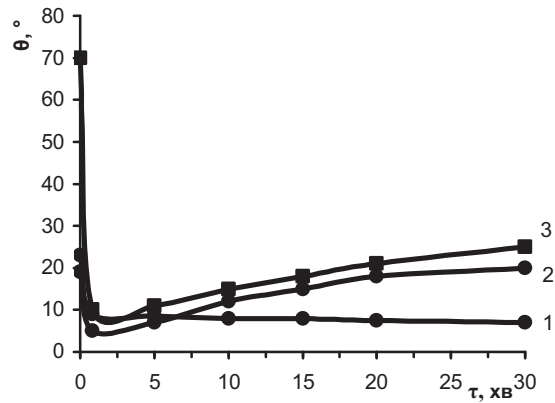


Рис. 2. Зміна крайового кута змочування (θ , °) під час адсорбції ГЕМА-ПВП композиції в часі на поверхні металу.
Склад композиції, мас.ч.: ГЕМА:ПВП = 80:20;
1 – Cu; 2 – Zn; 3 – Fe

Внаслідок такої взаємодії, ПВП екранує частинку металу і виникають просторові перешкоди в контакті мономера з його поверхнею. Мономер утворює комплекс з ПВП у другому рівні, внаслідок чого вплив металу на полімеризацію є опосередкованим.

Зміна поверхневих властивостей твердих тіл до виникнення адгезійної взаємодії характеризується модифікацією поверхні. Об'єктивним показником, що характеризує модифікацію поверхні, є крайовий кут змочування. Результати досліджень крайового кута змочування наведені в таблиці та на рис. 2. Для цинку характерне зростання гідрофобності під час адсорбції з водних розчинів композиції, ПВП і мономера. Очевидно, відбувається адсорбція ПВП внаслідок орієнтації гідрофільних фрагментів макромолекули до полярних груп на поверхні цинку ($-O-$ і $-OH$) завдяки наявності оксидної плівки, що обумовлює орієнтацію гідрофобних карбоводневих ланцюгів назовні. Під час адсорбції композиції ГЕМА-ПВП на залізній пластині навпаки зменшення кута змочування є наслідком утворення комплексу з перенесенням заряду за участі безпосередньо на залізі [ГЕМА-ПВП] і орієнтації уже утворених дипольних фрагментів відповідним зарядом до поверхні заліза. Отже, у разі адсорбції на залізній поверхні вона, внаслідок цього, не гідрофілізується, стабільність θ в часі для міді вказує на відсутність будь-яких взаємодій між його поверхнею та компонентами полімер-мономерної композиції, проте на поверхні інших металів θ зростає в часі, очевидно, через перерозподіл взаємодій і зміну складу шару внаслідок дифузії.

Як бачимо з наведених результатів (таблиця), для різних за хімічною активністю металів швидкість реакції полімеризації зростає в ряді Cu–Fe–Zn, в той час, як гідрофобність, на що вказує збільшення значення крайового кута змочування, збільшується у послідовності Zn>Cu>Fe.

Величина крайового кута залежить від орієнтації функційних груп, а отже, і від фізичної взаємодії молекул з поверхнею металу та товщини адсорбційного шару. Залежність зміни крайового кута змочування від товщини адсорбційного шару для різних металів наведена на рис. 3.

У разі занурення металевої пластини в полімер-мономерну композицію поверхня металу гідрофобізується. Із збільшенням часу контакту поверхні металу із композицією товщина адсорбційного шару зростає, що, одночасно, супроводжується зростанням його гідрофобності.

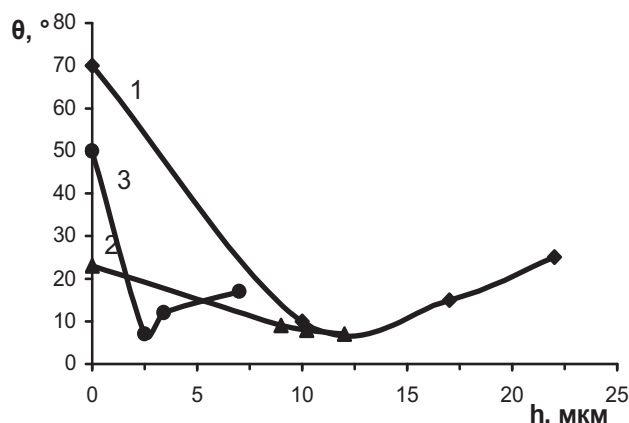


Рис. 3. Залежність зміни товщини адсорбційного шару (h , мкм) від крайового кута змочування (θ , °) під час адсорбції ГЕМА-ПВП композицій.
Склад композиції, мас.ч.: ГЕМА:ПВП = 80:20; 1 – Fe; 2 – Zn, 3 – Cu

Підтвердженням утворення адсорбційного шару та існування взаємодії полімер-мономерної композиції і її компонентів з поверхнею металів є вимірювання поверхневого опору пластин. Як показують результати досліджень (таблиця), поверхневий опір відчутно зростає із збільшенням товщини шару на поверхні заліза, на якій не проявляються інтенсивні взаємодії і незначно змінюється за наявності фізико-хімічних взаємодій на поверхні цинку

Природа металу значно впливає на величину поверхневого опору, який виникає на новоутвореній поверхні. За однакових умов, поверхневий опір на залізній пластині з композицією в 20 разів є більшим за опір на цинковій поверхні. Тобто, визначальними чинником, який впливає на поверхневий опір, є компоненти полімер-мономерної композиції ПВП та ГЕМА, які взаємодіють між собою і поверхнею металу.

Отже, проведеними дослідженнями доведено присутність адгезійних явищ на металевій поверхні, які полягають у фізичній взаємодії компонентів полімер-мономерних композицій з металом. Величина взаємодії ГЕМА та ПВП з металевою поверхнею визначається природою і активністю самого металу до досліджуваної системи, а товщина адгезійного шару – взаємодією ГЕМА та ПВП між собою.

1. Суберляк О.В., Гриценко О.М., Гіцак Х.Я. Перспективи одержання високогідрофільних наповнених полімерів із специфічними властивостями // Український хімічний журнал. – 2008. – № 10, т. 74. – С. 117–121.
2. Суберляк О.В., Гіцак Х.Я., Гриценко О.М., Остапчук А.І. Металовмісні полімерні гідрогелі. Формування в магнітному полі // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 3. – С. 35–38.
3. Суберляк О.В., Гіцак Х.Я., Гриценко О.М., Остапчук А.І. Дослідження полімеризації полівінілпіролідон-(мет)акрилатних композицій в присутності дрібнодисперсних порошків металів // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 283–289.
4. Гриценко О.М., Гіцак Х.Я., Ікава Х.І. Структурні характеристики металовмісних гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону // Вісн. Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2008. – № 609: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 395–399.
5. Суберляк О.В., Гіцак Х.Я., Гриценко О.М. Особливості полімеризації акрилових мономерів на комплексі метал-полівінілпіролідон // XI Укр. конф. З ВМС. – Дніпропетровськ. – 1–5.10.07. – С. 191.
6. Зимон А.Д. Адгезия твердых тел / А.Д. Зимон. – М.: Наука, 1973. – 280 с.