

peroxyacetic and peroxyformic. – Chemical Engineering Science. – 2007. – V.63. – P. 4065 – 4076. 9. Brajendra K., Doll M., Erhan S.Z. Ester hydroxy derivatives of methyl oleate: Tribological, oxidation and low temperature properties // Bioresource Technology. – 2008. – V 99. – P. 7333–7340. 10. Findley T., Swern D. US patent N2567930. – 1945. 11. Piazza G.J., Foglia T.A. Epoxidation of Fatty Acids, Fatty Methyl Esters, and Alkenes by Immobilized Oat Seed Peroxygenase. – 2003. – J. Mol. Cat. B: Enzymatic. – V.21. – P. 143–151. 12. Sepulveda J., Schuchardt U. Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. Applied Catalysis A: General. – 2007. – V. 318. – Pp. 213–217. 13. Органікум, 1992. – Т. 2. / Пер. з нім. – М.: Хімія. – С. 363–365. 14. Свойства органических соединений: Справочник. – Л.: Хімія. – 1984. 15–19. Сиггва С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам // Пер. с англ. – М.: Хімія, 1983. – С. 132–256. 20. Органікум. – Т. 1 / Пер. з нім. – М.: Хімія, 1992. – С. 218. 21. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ.– М.: Высш. шк. – 1971.

УДК 678: 541.64

В.Я. Самарик, С.М. Варваренко, Н.Г. Носова, І.Т. Тарнавчик, С.А. Воронов, Н.В. Пузько
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРИЩЕПЛЕННЯ ПОЛІАКРИЛАМІДНИХ ЛАНЦЮГІВ ДО ПЕРОКСИДОВАНОЇ ПОЛІПРОПІЛЕНОВОЇ ПОВЕРХНІ

© Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Тарнавчик І.Т., Воронов С.А., Пузько Н.В., 2009

Проведено модифікацію пероксидованої поверхні поліпропілену за методом “прищеплення від” для акриламідів. Визначено оптимальні умови прищеплення поліакриламідів до пероксидованої поверхні поліпропілену з досягненням ступеня модифікації більше 80–90 %.

The modification of polypropylene peroxidized surface via “grafting from” method for acrylamide was carried out. The optimal conditions for polyacrylamide grafting to polypropylene peroxidized surface with approaching of modification degree more than 80–90 % were determinated.

Постановка проблеми. Необхідним етапом для формування прищепленого каркаса гідрогелю методом структурування форполімерів є прищеплення поліакриламідних ланцюгів до пероксидованої поліпропіленової поверхні. Оскільки залучення ланцюгів поліакриламідів до процесу структурування приводить до закріплення каркаса гідрогелю до полімерної поверхні, це підвищує його механічні властивості.

Аналіз досліджень і публікацій. Аналіз літератури [1, 2] показує, що формування прищепленого до поверхні полімерного каркаса гелю доцільно здійснювати через ініційовану від поверхні радикальну полімеризацію мономерів в присутності низькомолекулярних зшивальних агентів або через взаємодію між водорозчинними реакційноздатними полімерами з одночасним прищепленням до попередньо модифікованої поверхні. В обох випадках виникає необхідність проведення прищепленої полімеризації для забезпечення ковалентного зв'язування гідрофільного

полімеру та полімерної поверхні. Як показано у [3], таку полімеризацію доцільно проводити у водному середовищі.

Наявність на модифікованій полімерній поверхні реакційноздатних функціональних груп (гідроксильної, карбоксильної, нітрильної, амідної тощо) забезпечує умови для цілеспрямованого формування полімерних каркасів гідрогелів, ковалентно закріплених на поверхні. Для цього при забезпеченні умов, в яких одночасно зі структуруванням макромолекул водорозчинних полімерів у поверхневому шарі відбувається взаємодія фрагментів полімерних молекул з функціональними групами на поверхні, з утворенням ковалентних зв'язків.

Мета роботи – дослідити та оптимізувати умови прищеплення поліакриламідних ланцюгів до пероксидованої полімерної поверхні.

Експериментальна частина. У цій роботі обговорюються особливості формування ковалентно прищеплених полімерних наношарів на пероксидованих полімерних поверхнях. Як пероксидні модифікатори були використані кополімер N-[[1.1.-диметилперокси]метил]-2-пропіламіду з октилметакрилатом. Наявність пероксидних груп в прищеплених до поверхні пероксидовмісних кополімерах дає змогу здійснювати полімеризацію функціональних мономерів, ініційовану від поверхні. Як функціональний мономер був вибраний акриламід. Вибір акриламіду пов'язаний з тим, що полімери на його основі є одними з небагатьох синтетичних матеріалів, виробі і покриття з яких широко використовуються в медицині завдяки своїм гемосумісним властивостям. У таблиці наведено умови проведення послідовних стадій модифікації поліпропілену. На усіх стадіях модифікації зміну властивостей полімерної поверхні оцінювали за зміною контактного кута змочування поверхні водою та метиленом йодистим, а ступінь модифікації поверхні (на першій стадії – поліпероксидом, а на другій стадії – акриламідом) розраховували за рівнянням Кас'є [4].

Умови проведення стадій модифікації поверхні поліпропілену

№ стадії	Назва стадії	Речовини та матеріали	Умови проведення
1	Пероксидація поверхні поліпропілену	Використовується модифікатор поверхні кополімер N-[[1.1.-диметилперокси]метил]-2-пропіламіду з октилметакрилатом з вмістом пероксидних груп 6,5–20 %, що прищеплюється до пластинок поліпропілену	Прищеплення кополімеру до полімерної поверхні реалізується через такі підстадії: нанесення на поліпропіленову поверхню поліпероксиду методом “спінкоатінг” з 0,5–9 % розчину в толуолі; прогрівання за температури 80–110 °С протягом визначеного часу; екстракція в апараті Сокслета пропаном або толуолом поліпероксиду, що не прищепився
2	Прищеплення ланцюгів поліакриламіду за методикою “прищеплення від”	Використовуються отримані на першій стадії пластинки з прищепленим шаром поліпероксиду та акриламід	Прищеплення проводиться в ампулах з водного розчину в діапазоні температур 80–100 °С, протягом 6–15 год у водних та неводних середовищах. Після модифікації зразки модифікованого поліпропілену промивали водою за температури 40 °С, протягом 24 год
3	Одержання прищепленого до полімерної поверхні гідрогелю	Використовуються одержанні на другій стадії модифіковані поліакриламідом пластинки	

Прищеплення шару поліакриламід до попередньо пероксидованої поверхні поліпропілену було також підтверджено результатами ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням та атомно-силовою мікроскопією.

На рис. 1 показано компенсаційний ІЧ-спектр зразка поліпропілену, модифікованого поліакриламідом, який був одержаний в умовах другої стадії за таблицею.

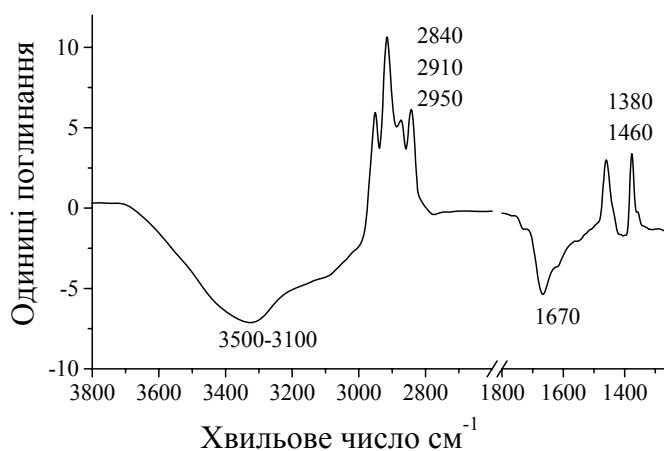


Рис. 1. Компенсаційний ІЧ-спектр поліпропілену, модифікованого поліакриламідом

Наявність у спектрі смуг поглинання з довжиною хвилі 1670 та 3100–3500 cm^{-1} підтверджує ковалентне прищеплення до поверхні поліпропілену ланцюгів поліакриламід. Збіднення прищеплених шарів поліакриламід порівняно з поліпропіленом метильними та метиленовими групами приводить до появи в компенсаційних спектрах сигналів цих груп (2950, 2910, 2840, 1460, 1380 cm^{-1}).

На рис. 2 показано мікрофотографії поверхні поліпропілену: а – модифікованої поліпероксидом – стадія 1, а потім до цієї пероксидованої поверхні був прищеплений поліакриламід – стадія 2.

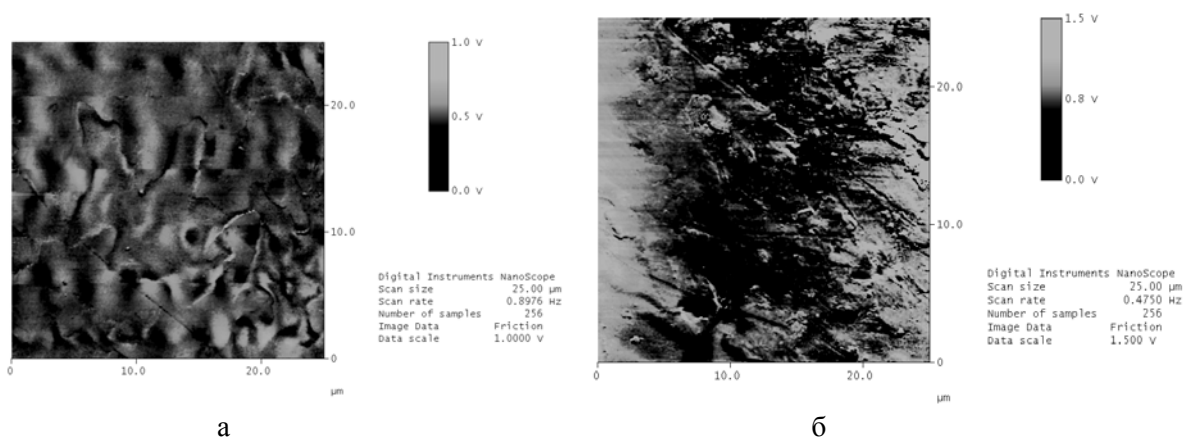


Рис. 2. Мікрофотографії модифікованої поліпероксидом (а) та модифікованої акриламідом (б) поверхні поліпропілену

З результатів досліджень атомно-силовою мікроскопією поверхонь поліпропілену до та після модифікації поліакриламідом бачимо, що в процесі прищеплення поліакриламідного шару відбувається зміна мікрорельєфу поверхні. Наведені топографічні дані на рис. 2, б демонструють, що мікрорельєф пероксидованої поверхні поліпропілену після прищеплення поліакриламід стає розвиненішим.

Результати досліджень та їх обговорення. У результаті досліджень умов проведення другої стадії – прищеплення поліакриламідом до пероксидованих поверхонь – було встановлено, що на цей процес впливає багато чинників. А саме – вміст пероксидних груп у поліпероксиді, що застосовується на першій стадії; час прогрівання нанесеного шару поліпероксиду; концентрація розчину акриламідом, що використовується для проведення “прищеплення від”.

Як було показано в попередніх публікаціях [5, 6], регулювати кількість пероксидних груп у прищепленому пероксидованому шарі можна через зміну вмісту пероксидних груп у кополімері, який використовується для пероксидації полімерної поверхні.

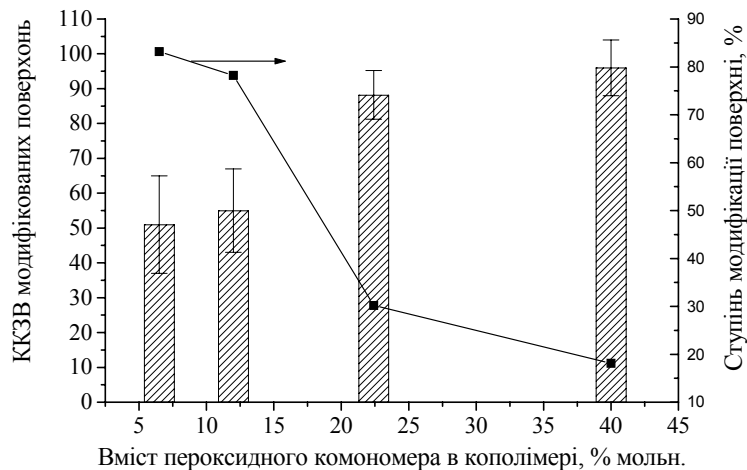


Рис. 3. Залежність ККЗВ, модифікованих поліакриламідом поверхонь, від вмісту пероксидних груп в складі кополімера-активатора поверхні

На рис. 3 показано залежність контактного кута змочування водою (ККЗВ) полімерної поверхні з прищепленим шаром поліакриламідом від вмісту пероксидних груп у складі кополімера-активатора поверхні, що використовувався на стадії 1. На цьому ж графіку наведено відповідну залежність ступеня модифікації поверхні поліакриламідом, який був розрахований через підстановку значень ККЗВ у рівняння Кас'є.

Зрозуміло, що на ступінь модифікації поверхні поліакриламідом значною мірою впливає вміст пероксидних груп у поліпероксиді, що використовувався на першій стадії. При цьому збільшення кількості пероксидних груп у складі поліпероксиду стрибкоподібно приводить до зменшення ступеня модифікації пероксидованої поверхні поліакриламідом. Пояснити цей факт можна тим, що значна кількість пероксидних груп, яка зберігається після прищеплення у пероксидованому шарі, зумовлює процес структурування в об'ємі прищепленого шару. Показано, що це призводить до порушення міжфазних зв'язків між поверхнею та пероксидним шаром. В умовах проведення реакції прищеплення поліакриламідом до пероксидованої поверхні поліпропілену цей процес перебігає з меншою швидкістю, тому що значна кількість, згенерованих в об'ємі прищепленого шару радикалів бере участь в ініціюванні прищепленої полімеризації. В такий спосіб, як показують дані, наведені на рис. 3, оптимальними для пероксидації поверхні поліпропілену з метою подальшого прищеплення поліакриламідом є кополімери ПА-ОМА з вмістом пероксидних ланок 5–10 % (мольн.).

Проведені дослідження показують, що ступінь модифікації пероксидованим кополімером поверхні має домінуючий вплив на ефективність її подальшої модифікації поліакриламідом. Результати, показані на рис. 4, а, демонструють залежність ступеня модифікації пероксидованої поверхні поліакриламідом від часу пероксидації поліпропіленової поверхні кополімером з вмістом пероксидних ланок 6,5 % мольних. Показано, що для досягнення високого ступеня пероксидації поверхні оптимальний час прогрівання становить 3–5 год. Залежність, показана на рис. 4, а, свідчить про те, що шар, одержаний в таких умовах, є найбільш ефективним для його модифікації

поліакриламідом, оскільки при цьому його ступінь модифікації становить 80 %. Пероксидовані шари з більшим часом прогрівання (8–10 год) проявляють меншу активність під час прищеплення до них ланцюгів поліакриламиду, що пояснюється закономірним зменшенням кількості ініціюючих груп. Крім того, продовжений час модифікації призводить до послаблення міжфазних зв'язків, як і у випадку з переконцентрацією пероксидних груп.

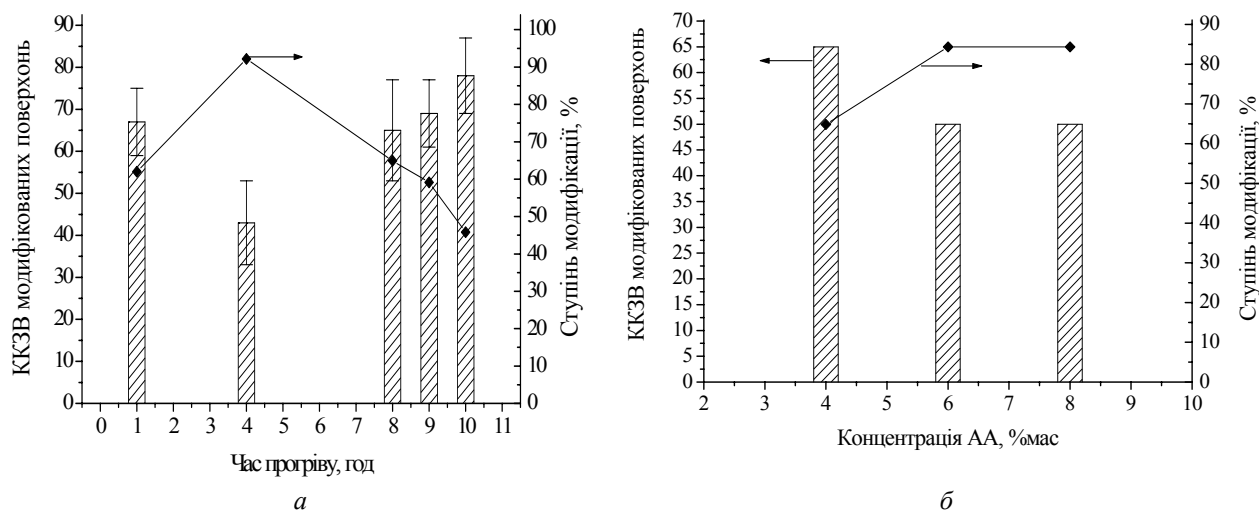


Рис. 4: а – залежність ККЗВ від часу пероксидації поверхні кополімером ПА-ОМА. Модифікацію поліакриламідом проводили за температури 80 °С протягом 15 год; б – залежність ККЗВ від концентрації акриламиду у воді

На рис. 4, б показано залежність ступеня модифікації пероксидованої поверхні поліпропілену від концентрації акриламиду у воді. Збільшення концентрації водорозчинного мономера у водній фазі з 2–4 до 6–8 % забезпечує достатню кількість його молекул у приповерхневому шарі, де локалізується процес прищепленої полімеризації. Це сприяє реалізації процесу прищепленої полімеризації і забезпечує модифікацію пероксидованої поверхні поліакриламідом зі ступенем модифікації 85 %.

Отже, на основі проведених досліджень можна зробити висновок, що для найефективнішого прищеплення поліакриламиду необхідно забезпечити вміст пероксидних груп у кополімері в межах 6–12 % і час прогрівання при прищепленні пероксидного шару 4 год за температури 110 °С під час реалізації першої стадії. Дослідження впливу концентрації акриламиду в розчині на процес формування прищепленого шару поліакриламиду показали, що вплив концентрації мономера не є значним, проте для досягнення високого ступеня модифікації необхідно забезпечити концентрацію акриламиду 6–8 % на другій стадії.

1. *Polymeric Biomaterials*. Edited by Severian Dumitriu. – N.-Y., 1994. – 230 p. 2. Quinn F.X., Kampff E., Smyth G., McBrierty V.J. *Water in Hydrogels. 1. Study of Water in Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/methyl methacrylate) Copolymer* // *Macromolecules*. – 1988. – Vol. 21. – P. 3191–3198. 3. Brigitte Voit, Angela Baier, Stefan Gramm et al. *Hydrophilic, amphiphilic and thermo-responsive gels synthesized for biomedical applications* // *e-Polymers*. – 2006. – no. T_001. 4. Кревелен Ван Д.В. *Свойства и химическое строение полимеров*. – М.: Химия, 1976. – 416 с. 5. Самарик В.Я., Роїтер Ю.В., Носова Н.Г., Стецишин Ю.Б., Варваренко С.М., Воронов С.А. *Активация полимерной поверхности полипероксидами: конструювання наночарів “прищепленням від” або “прищепленням до”* // *Доповіді НАН України*. – 2004. – № 4. – С.136–141. 6. Samaryk V., Varvarenko S., Tarnavchuk I., Nosova N., Puzko N., Voronov S. *Formation of Polymer Nanolayers with Special Properties at Polymer Surfaces* *Macromolecular Symposia Volume 267, Issue 1, Date: June 2008*. – P. 113–117.