

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 678. 746: 744

Коваль Ю. Б., Гриценко О. М., Суберляк О. В., *Волошкевич П. П.
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас,
*кафедра нарисної геометрії і графіки

ВСТАНОВЛЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМУ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОГІДРОГЕЛІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА СТАДІЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

© Коваль Ю. Б., Гриценко О. М., Суберляк О. В., Волошкевич П. П., 2015

Проведено термометричні дослідження полімеризації в часі композицій на основі 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем з одночасним відновленням нікелю. Виявлено, що температура, до якої нагрівається реакційне середовище внаслідок екзотермії, є достатньою для перебігу хімічної реакції відновлення металу. Встановлено, що підвищення початкової температури полімеризації є причиною виникнення внутрішніх напружень та появи тріщин в об'ємі зразків кополімерів. Доведено, що використання комплексного ініціатора дає можливість здійснювати процес полімеризації за нормальної температури та з максимальною температурою екзотермії, яка забезпечує хімічне відновлення нікелю гіпофосфітом.

Ключові слова: 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, композиційні гідрогелі, металонаповнені гідрогелі.

A thermometric investigation of polymerization in the course of compositions based on 2-hydroxyethylmethacrylate and polyvinylpyrrolidone with simultaneous nickel reduction has been carried out. It has been detected that temperature to which reaction medium becomes heated due to exothermic energy is sufficient for carrying out a metal reduction reaction. It has been detected that increasing the initial polymerization temperature causes internal stresses and crack formation in copolymers' sample volume. It has been proved that using a complex initiator enables to carry out polymerization at a normal temperature and the maximum exothermic temperature, which allows for nickel reduction by hypophosphite.

Key words: 2-hydroxyethylmethacrylate, polyvinylpyrrolidone, composite hydrogels, metal-filled hydrogels.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімерні гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) – це одним з найперспективніших представників рідкоструктурованих гідрофільних матеріалів, які завдяки своїм унікальним властивостям мають широкий спектр для використання у різних галузях науки та техніки. За умови введення до складу гідрогельного матеріалу наповнювачів різної природи можна одержати нові матеріали – композиційні гідрогелі, які, залежно від природи наповнювача,

володітимуть новим комплексом властивостей [1]. Зацікавленість композиційними гідрогелями, наповненими металами, зумовлена поєднанням властивостей полімерної матриці та металічного наповнювача. Металонаповнені гідрогелі проявляють специфічні електричні властивості, які можуть змінюватись залежно від вмісту вологи, тиску, температури та рН середовища, що відкриває принципово нові можливості їх використання [2]. Головна проблема, яка виникає під час створення таких матеріалів, полягає у способі введення наповнювача у полімерну матрицю. Саме від способу наповнення залежать величина та характер розподілу частинок наповнювача в об'ємі композиту, а, отже, його структура та властивості.

Аналіз останніх досліджень. Результатом попередніх досліджень є композиційні металогідрогелі на основі ГЕМА-ПВП кополімерів, одержані полімеризаційним наповненням дрібнодисперсними порошками металів різної природи з розміром частинок в межах 10–50 мкм [3]. Розроблені матеріали відзначаються синергізмом властивостей, оскільки поєднують характеристики як гідрогелів, так і металів [2]. Однак, наповнення порошками металів не завжди дає бажаний результат з технологічного погляду. Насамперед це необхідність введення значної кількості наповнювача для одержання матеріалів з потрібними характеристиками, наприклад електропровідними. Одночасно із зростанням вмісту наповнювача зростає маса композиту та погіршуються деякі його фізико-механічні властивості.

Вирішення цієї проблеми можливе одержанням наповнених ГЕМА-ПВП гідрогелів суміщенням процесів полімеризації ГЕМА-ПВП композицій та хімічного відновлення металу. Цей підхід є особливо привабливим як з практичного, так і з наукового поглядів, оскільки частинки металу утворюються одночасно під час формування полімерної матриці, що дає можливість досягти кращого, рівномірного їх розподілу та одержання матеріалу з ізотропними властивостями. Для хімічного відновлення металів необхідні певні температурні умови, досягти яких можна за рахунок тепла, яке виділяється під час екзотермічної реакції полімеризації.

У зв'язку з цим досліджено екзотермічні ефекти кополімеризації ГЕМА з ПВП у присутності окисно-відновних систем з метою встановлення температурного режиму кополімеризації з одночасним відновленням частинок металу.

Експериментальна частина. Як матрицю для наповнення металами вибрано рідкоструктуровані полімерні гідрогелі, одержані радикальною полімеризацією метакрилових естерів гліколів у присутності полівінілпіролідону. Для полімеризації використовували: 2-гідроксіетилметакрилат ($\rho_{20}=1079\text{кг/м}^3$, $n_D^{20}=1,4520$), очищений та перегнаний у вакуумі; полівінілпіролідон з ММ 12 тис.; як ініціатор полімеризації – пероксид бензоїлу (ПБ). Склад вихідної композиції ГЕМА: ПВП = 90...60:10...40 мас. ч. Полімеризацію здійснювали в розчиннику – воді. Необхідність присутності розчинника у вихідній композиції зумовлена розчиненням у ньому окисника та відновника.

Як відновник використовували гіпофосфіт калію (KH_2PO_2). Для підвищення активності KH_2PO_2 до окисно-відновної системи вводили активатор відновлення AgNO_3 , що дало можливість здійснювати процес відновлення за нижчих температур.

Для дослідження зміни температури реакційного середовища використовували термометричний метод за допомогою установки, зображеної на рис. 1. Установка являє собою реактор, за своїми властивостями наближений до адіабатичного. Приготовлену вихідну композицію 2 (полімер-мономерна суміш з окисно-відновною системою) завантажували у реактор 1, який закривався накривкою 8 з термопарою 6. Реактор нагрівали до необхідної для досліджень температури, після чого його поміщали в ізоляційну сорочку 3, встановлену у термостат 4. Зміна температури реакційного середовища фіксується термопарою 6 з подальшою обробкою за допомогою програмного продукту TEMPer V24.1 та представляється у вигляді кривих залежності $T = f(\tau)$. Об'єм реакційної маси був для всіх дослідів однаковий і становив 5 см^3 .

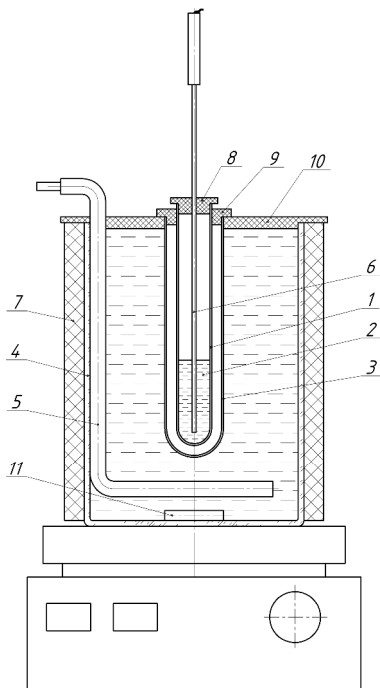


Рис. 1. Установа для полімеризації

- 1 – реактор; 2 – композиція; 3 – ізоляційна сорочка;
 4 – водяний термостат; 5 – електронагрівач;
 6 – термопара; 7 – теплоізоляційний каркас;
 8 – накривка реактора; 9 – накривка ізоляційної сорочки; 10 – накривка водяного термостата;
 11 – магнітна мішалка

доцільно було дослідити екзотермічні ефекти, які супроводжують полімеризацію ГЕМА в присутності ПВП, особливо їх залежність від початкової температури полімеризації.

Вибір для ініціювання полімеризації ініціатора радикального типу – ПБ, зумовлений його широким використанням для синтезу ГЕМА-ПВП кополімерів. Пероксид бензоїлу є ініціатором “гарячого затвердіння” і використовується за температур 50–120 °С [5]. Для досліджень як початкову температуру полімеризації приймаємо 50 °С, вміст ініціатора – 0,3 % мас від маси полімер-мономерної композиції.

Першочерговим завданням роботи було дослідити вплив присутності окисно-відновної системи (ОВС) на температуру екзотермії полімеризації ГЕМА-ПВП композицій, встановити її максимальне значення та розміщення в часовому полі (рис. 2). При додаванні до реакційного середовища навіть невеликих кількостей окисника та відновника спостерігається зростання часу початку екзотермії ($\tau_{\text{екз}}$) та зменшення $T_{\text{макс}}$. Збільшення $\tau_{\text{екз}}$ посилюється із зростанням вмісту окисно-відновної системи в композиції.

Під час полімеризації в розчиннику виявлено, що за збільшення його вмісту у вихідній композиції виділення тепла полімеризаційною системою різко зменшується (рис. 3.). Очевидно, що це є наслідком зменшення концентрації мономеру і таким чином – зменшення швидкості полімеризації. Збільшення вмісту води від 10 мас. ч. до 50 мас. ч. призводить до зменшення $T_{\text{макс}}$ з 121 °С до 79 °С, а часу початку екзотермії, відповідно, з 22 хв до 40 хв.

Результати досліджень показали, що на максимальну температуру екзотермії значно впливає склад композиції (рис. 4). Збільшення у вихідній композиції кількості ПВП прискорює початок настання екзотермії, однак, зменшує $T_{\text{макс}}$. Якщо під час полімеризації композиції складу ГЕМА: ПВП=90:10 максимальна температура екзотермії спостерігається через 60 хв і досягає значення 87 °С, то в композиції, яка містить 30 мас. ч. ПВП, максимальна температура настає через 34 хв і становить 70 °С. Оптимальною в цьому відношенні є композиція із вмістом ПВП 20 мас. ч. для якої $T_{\text{макс}} = 83$ °С, а $\tau_{\text{екз}} = 47$ хв.

Результати та їх обговорення. Вибір як наповнювача нікелю, пов’язаний з особливим до нього інтересом, оскільки він є хімічно стійким та феромагнетиком. Одержання металогідрогелів на його основі є перспективним для використання як нових матеріалів, які характеризуються магнітними та електропровідними властивостями. Відновлення нікелю гіпофосфітами відбувається за температур 60–95 °С протягом 20–60 хв у лужному або кислому середовищі [4]. Відповідно, з метою одержання частинок металу одночасно з формуванням полімерної матриці, полімеризацію ГЕМА-ПВП композицій необхідно здійснювати за аналогічних умов.

Відомо, що радикальна полімеризація є процесом екзотермічним. Попередні дослідження довели, що радикальна полімеризація ГЕМА в присутності ПВП супроводжується сильним гель-ефектом, що викликає саморозігрівання реакційної системи. Ефект саморозігрівання можливо використати для пониження температури полімеризації, а тепловий ефект, який при цьому проявляється – для створення температурного режиму, необхідного для відновлення металу. Тому,

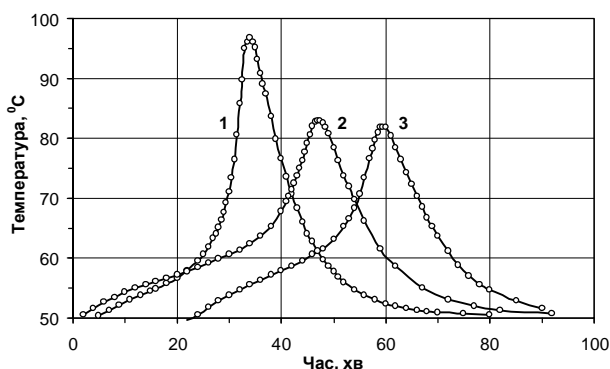


Рис. 2. Вплив концентрації розчину окисно-відновної системи (P_{OVC}) на T_{\max}
Склад композиції, мас. ч.: ГЕМА: ПВП: P_{OVC} =80:20:25
1 – без ОВС;
2 – $[NiSO_4] = 0,22$ моль/л, $[KH_2PO_2] = 0,58$ моль/л
3 – $[NiSO_4] = 1,1$ моль/л, $[KH_2PO_2] = 2,9$ моль/л

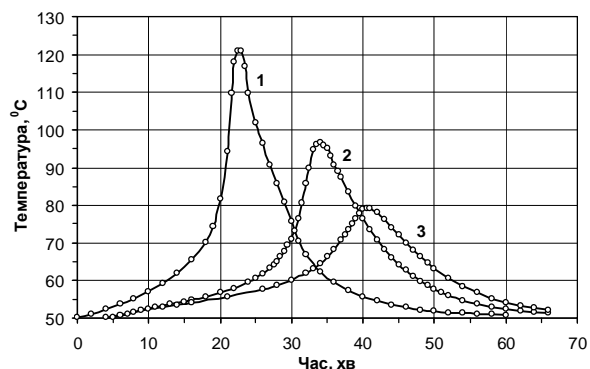


Рис. 3. Вплив вмісту розчинника на максимальну температуру екзотермії полімеризації з одночасним відновленням нікелю
($[NiSO_4] = 6$ %мас., $[KH_2PO_2] = 7$ %мас.)
Склад композиції, мас. ч.: ГЕМА: ПВП: H_2O :
1 – 80:20:10; 2 – 80:20:25; 3 – 80:20:50

Загальновідомий факт зростання швидкості полімеризації під час підвищення температури. Закономірно, що гель-ефект в даному випадку настає значно швидше і виділення тепла реакційною системою є інтенсивнішим – екзотермічний ефект проявляється на більш ранній стадії (рис. 5.).

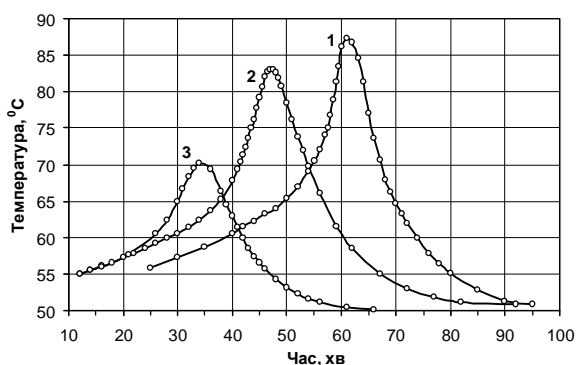


Рис. 4. Вплив складу вихідної композиції на T_{\max} полімеризації з одночасним відновленням нікелю (P_{OVC} : 0,22 моль/л $NiSO_4$, 0,58 моль/л KH_2PO_2)
Склад композиції ГЕМА: ПВП: P_{OVC} мас. ч.:
1 – 90:10:25; 2 – 80:20:25; 3 – 70:30:25

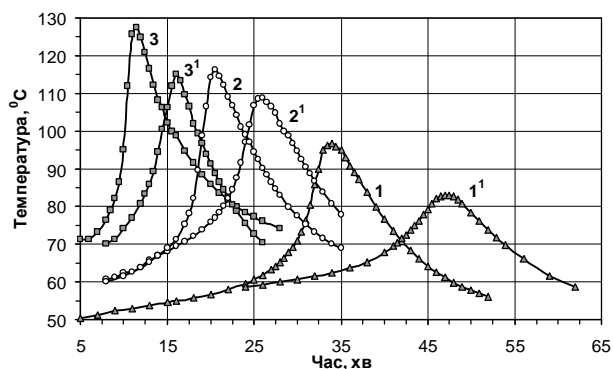


Рис. 5. Залежність T_{\max} від початкової температури полімеризації (1, 2, 3) та присутності ОВС (1', 2', 3')
Склад композиції, мас. ч.: ГЕМА: ПВП: H_2O =80:20:25
 P_{OVC} : 0,22 моль/л $NiSO_4$, 0,58 моль/л KH_2PO_2
1, 1' – $T = 50^\circ C$, 2, 2' – $T = 60^\circ C$, 3, 3' – $T = 70^\circ C$

Так, для композиції ГЕМА: ПВП: H_2O =80:20:25 (мас. ч.) при $T=50^\circ C$ максимальна температура полімеризації дорівнює $97^\circ C$, яка встановлюється через 34 хв після початку полімеризації, а при $T_{\text{поч}}=70^\circ C$ максимальною – $127^\circ C$ – температура полімеризації стане через 11 хв. Аналогічна закономірність спостерігається і для композицій, в об'ємі яких одночасно з полімеризацією відбувається відновлення металу (рис. 6, криві 1', 2', 3').

Підвищення початкової температури полімеризації зазвичай сприяє зростанню швидкості полімеризації та металовідновлення. Однак, через високу швидкість тепловиділення та погану теплопровідність полімеру відбувається теплове розширення та виникнення внутрішніх напружень, що є причиною появи тріщин в об'ємі зразка (рис. 6). Вплив зростання температури на монолітність кополімерів можна спостерігати на прикладі прозорих, ненаповнених кополімерів (рис. 7). Одержані результати дають можливість зробити висновок про те, що полімеризацію необхідно здійснювати в “м'якших” умовах, що дасть можливість знизити ймовірність виникнення внутрішніх напружень та зменшити неоднорідність синтезованого матеріалу.

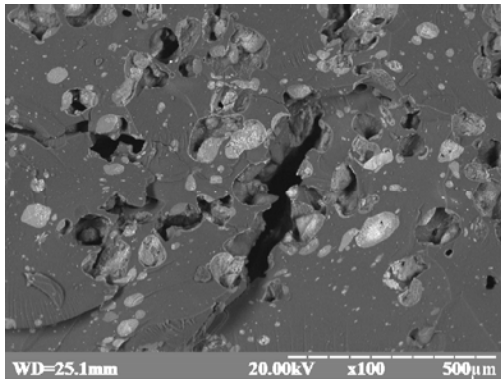


Рис. 6. Характер виникнення мікротріщин в структурі металонаповненого ГЕМА-ПВП кополімеру ($T=353K$)

що радикальна складова механізму полімеризації супроводжуватиметься виділенням реакційним середовищем тепла. Тому цікаво було дослідити кінетику тепловиділення під час полімеризації та встановити величину і початок настання максимальної температури.

Одним із методів здійснення полімеризації ГЕМА-ПВП композицій за низьких температур є полімеризація в присутності $FeSO_4$ [6]. За дії йонів металів змінного ступеня окиснення процес відбувається з високою швидкістю за кімнатної температури, на повітрі і завершується через 5–10 хв. Дослідженнями кінетики полімеризації встановлено, що кополімеризація ГЕМА з ПВП відбувається за йон-радикальним механізмом із чітко вираженим гель-ефектом та мінімальним індукційним періодом. Теплові ефекти реакції не досліджувались, хоча очевидно,

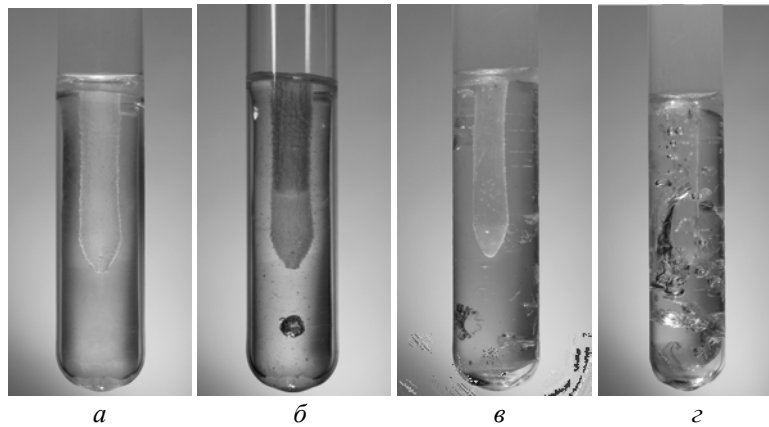


Рис. 7. Вплив початкової температури полімеризації ($T_{нач}, ^\circ C$) на якість зразків ГЕМА-ПВП кополімерів. Склад композиції, мас. ч.: ГЕМА: ПВП: $H_2O = 80:20:25$; а – 50; б – 60; в – 70; г – 80

Результати досліджень, наведені на рис. 8, підтверджують екзотермічну природу полімеризації ГЕМА-ПВП композицій під дією йонів заліза (II) (крива 1).

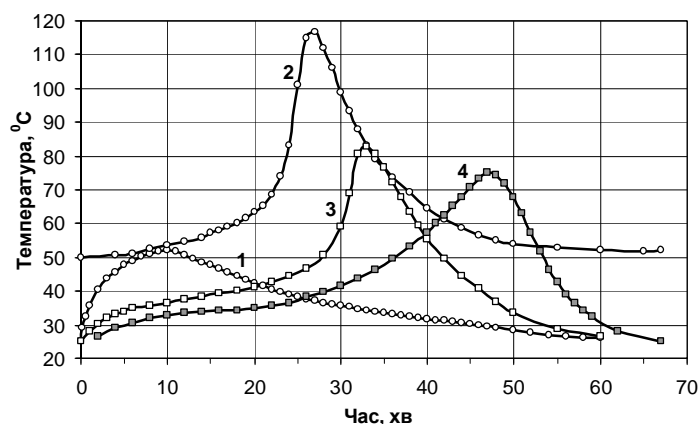


Рис. 8. Вплив природи ініціуювальної системи на $T_{макс}$ полімеризації (ГЕМА: ПВП: $H_2O=80:20:10$ мас. ч.) 1 – $FeSO_4 \times 7H_2O$ (0,05 мас. %); 2 – ПБ (0,5 мас. %); 3 – $FeSO_4 \times 7H_2O$ (0,05 мас. %) + ПБ (0,5 мас. %) 4 – $FeSO_4 \times 7H_2O$ (0,05 мас. %) + ПБ (0,5 мас. %) + $NiSO_4 \times 7H_2O$ (6 мас. %) + $KH_2PO_4 \times H_2O$ (7 мас. %)

Водночас максимальна температура екзотермії (52°C) настає через 10 хв. Встановлено (рис. 8, крива 2), що полімеризація ГЕМА в присутності ПВП за дії ПБ за температури 50°C характеризується максимальною температурою екзотермії 118°C , яка настає через 27 хв від її початку.

Суміщенням двох ініціювальних систем – FeSO_4 та ПБ досягнуто максимальної температури екзотермії 83°C за порівняно короткий проміжок часу 33 хв (рис. 8, крива 3). Отриманий ефект використано для полімеризації ГЕМА-ПВП композиції у присутності окисно-відновної системи (рис. 8, крива 4). Максимальна температура екзотермії в цьому випадку становить 76°C .

Доказом перебігу процесу відновлення нікелю є зміна забарвлення композиції із салатового до сірого та чорного, залежно від складу вихідної композиції та вмісту окисно-відновної системи.

Для дослідження мікроструктури одержаних матеріалів та встановлення розмірів відновлених металічних частинок були отримані електронно-мікроскопічні фотографії зламів зразків (рис. 9). Фотографії підтверджують пористу структуру кополімерів ГЕМА з ПВП, одержаних з одночасним відновленням металів (рис. 9, а). Розмір пор сухого зразка становить 25–50 мкм. Як бачимо, внутрішня поверхня пор покрита частинками металу (рис. 9, а, б).

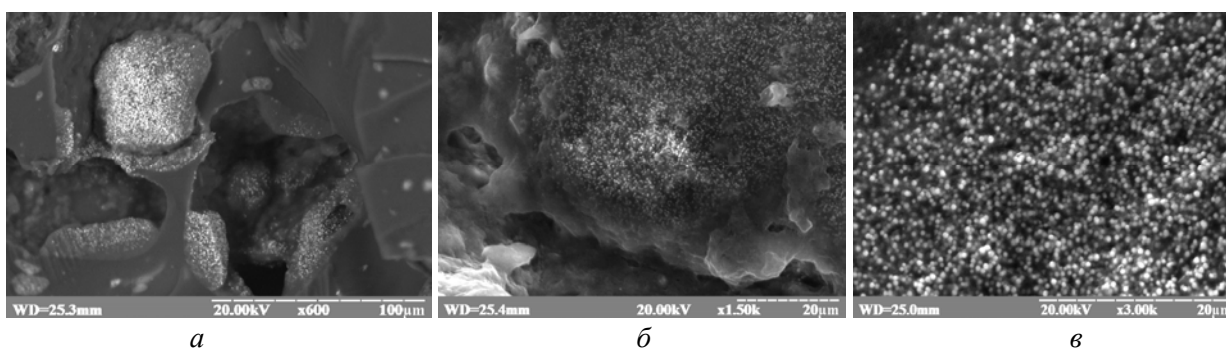


Рис. 9. Електронно-мікроскопічні фотографії зламів зразка, наповненого нікелем (ГЕМА: ПВП: $P_{\text{OBC}}=80:20:25$ мас. ч.; $[\text{NiSO}_4] = 1,1$ моль/л, $[\text{KH}_2\text{PO}_2] = 2,9$ моль/л)

Слід зазначити характерну рівномірність металічного покриття, гомогенність розподілу частинок металу на поверхні пор та монодисперсність одержаних частинок (рис. 9, в). Розмір частинок нікелю в межах $0,5 \div 0,7$ мкм.

Висновки. За допомогою термометричного методу досліджено кінетику виділення тепла під час полімеризації ГЕМА-ПВП композицій, ініційованої пероксидом бензоїлу з одночасним відновленням нікелю. Виявлено, що температури, до якої нагрівається реакційне середовище, може бути достатньо для перебігу хімічної реакції відновлення металу. Час настання гелі-ефекту та максимальна температура екзотермії переважно залежить від складу вихідної композиції, вмісту розчинника, початкової температури полімеризації, концентрації окисника та відновника. Встановлено, що підвищення початкової температури полімеризації є причиною виникнення внутрішніх напружень та появи тріщин в об'ємі зразків кополімерів. За початкової температури 50°C одержано зразки, які характеризуються найвищою якістю. Доведено, що використання комплексного ініціатора, який складається з сульфату заліза (II) та пероксиду бензоїлу, дає можливість здійснювати полімеризацію ГЕМА-ПВП композицій за нормальної температури та з максимальною температурою екзотермії, яка забезпечує хімічне відновлення нікелю гіпофосфітом. Одержані композиційні матеріали характеризуються гомогенністю структури та монодисперсністю відновлених частинок металу з розміром у межах $0,5\text{--}0,7$ мкм.

1. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. Композиционные полимерные гидрогели // Высокомолек. соед. – 2009. – Т.51, №7. – С. 1075 – 1095. 2. Гіщак Х. Я., Гриценко О. М., Глушик А. С. Сорбційні та електропровідні властивості композиційних металогідрогелів полівінілпіролідону залежно від умов