

Одержані результати дають можливість, змінюючи технологічні параметри, регулювати швидкість і ступінь завершеності фотополімеризації, що є передумовою одержання 2-ОЕМА:ПВП-полімерів з наперед заданими властивостями.

1. Суберляк О.В., Шекета М.Л. Реакционная способность фоточувствительных поливинилпирролидон-2-оксиэтилметакрилатных композиций // Укр.хим. журн. – 1993. – № 12. – С.1325–1329. 2. Шекета М.Л., Терешко Н.І. Особливості кінетики фотополімеризації деяких вінілових мономерів у присутності полівінілпіролідонової матриці // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2004. № 516. – С.187–191. 3. Карнаух А.П., Гудзера С.С., Грищенко В.К. Дилатометры и дилатометрические установки для исследования процесса фотоинициированной полимеризации жидких композиций на основе олигоуретанакрилатов.. 4. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. – М.: Мир, 1968. – 671 с. 5 А.Ф. Маслюк, Храмовский В.А. Фотохимия полимеризационно-способных олигомеров. – К.: Наукова думка, 1989. – 192 с.

УДК 678. 746: 744

О.В. Суберляк, О.М. Грищенко, Х.Я. Гіщак, В.Й. Скорохода
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЗАКОНОМІРНОСТІ СИНТЕЗУ ЙОНОПРОНИКНИХ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПВП-ВМІСНИХ ГІДРОГЕЛІВ

© Суберляк О.В., Грищенко О.М., Гіщак Х.Я., Скорохода В.Й., 2007

Одержані гідрогельні матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону з гідроксіетилметакрилатом у присутності сульфату заліза (II). Встановлено вплив способу полімеризації (у масі, у розчині), складу вихідної композиції на структурні параметри кополімерів та фізико-хімічні характеристики, такі як водовміст, йонопроникність, питому електропровідність та хімічну стійкість.

The hydrogel materials on the basis of co-polymers of polyvinylpyrrolidone with methacrylates under the iron sulfate presence are obtained. It was determined the effect of polymerization method (bulk polymerization, solution polymerization), initial composition structure the structural parameters of co-polymers and such physico-mechanical characteristics as: water content, swelling coefficient, diffusion coefficient, ion penetration, specific electric conductivity and chemical resistance.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімерні гідрогелі є цікавими об'єктами для теоретичних та практичних досліджень і знаходять на сьогодні використання в різних галузях народного господарства, особливо в медичній практиці – для одержання м'яких контактних лінз, лікарських форм з пролонгованим виділенням ліків, мембран, сорбентів тощо [1]. Асортимент гідрогельних виробів медичного призначення з кожним роком розширюється. Однією з актуальних проблем медицини є пошук матеріалів для трансдермальних терапевтичних систем [2], біоелектростимуляції та моніторингу різних функцій людського організму (електрокардіографія, електроенцефалографія тощо) [3], для імітації тканин людини під час вирішення медичних та екологічних проблем [4]. Такі матеріали повинні поєднувати в собі біосумісність, міцність, хімічну стійкість, сорбційну здатність та проникність для низькомолекулярних речовин, електропровідність, простоту одержання та можливість багатократного використання. Переліченим вимогам достатньою мірою відповідають гідрогельні матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з (мет)акрилатами, які можуть бути перспективними в цій галузі, оскільки відзначаються широким спектром фізико-механічних та хімічних властивостей.

Аналіз останніх досліджень. Існуючі методи синтезу ПВП-(мет)акрилатних кополімерів (у присутності ініціаторів радикальної полімеризації, в магнітному полі, під дією УФ-опромінення тощо) є тривалими, багатоступеневими, ускладнені технологічно та характеризуються обмеженими можливостями регулювання режимів та експлуатаційних властивостей полімеру. Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка”, встановлені закономірності (ко)полімеризації ПВП-(мет)акрилатних композицій у присутності йонів металів змінного ступеня окиснення, які відображають вплив композиційного складу, природи каталізатора, умов реакції на швидкість процесу, вихід полімеру, структуру та властивості кополімерів [5, 6]. Використання як ініціюючої системи комплексу ПВП-Мен+ дало змогу проводити синтез кополімерів при кімнатній температурі на повітрі з високою швидкістю (час тверднення – до 30 хв.).

Мета роботи. Метою цієї роботи було одержати електропровідні ПВП-вмісні гідрогелі кополімеризацією ПВП з гідроксиетилметакрилатом (ГЕМА) під дією йонів металів змінного ступеня окиснення і встановити вплив композиційного складу і способу полімеризації на їх структуру та властивості.

Методики досліджень. Для полімеризації використовували: ГЕМА ($\rho_{20}=1079$ кг/м³, $n_{D20}=1,4520$), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м², $T_{кип}=351$ К), вміст залишкового диметакрилата етиленгліколю не більше 0,15%; ПВП з ММ 28000 високої очистки перед використанням сушили у вакуумі при 338 К протягом 2–3 год. Полімеризацію проводили при температурі $t=25\pm 10$ С, в присутності кисню повітря, на світлі. Кількість незв’язаного у полімерну сітку ПВП визначали методом фотоколориметрії [7]. Граничне водопоглинання визначали ваговим методом за різницею маси зразка полімеру, коефіцієнт набрякання – за зміною розмірів сухого та набряклого зразків, міжвузлову молекулярну масу сітки полімерів визначали методом Флорі-Ренера [8]. Дослідження йонопроникності проводили в двокамерній комірці за методикою, запропонованою в роботі [9], питомий об’ємний опір одержаних матеріалів – згідно з методикою [10].

Результати досліджень та їх обговорення. Висока гідрофільність та сорбційна здатність полівінілпіролідон-вмісних гідрогелів визначається як здатністю ПВП утворювати різного роду комплекси з багатьма сполуками [1], так і утвореною структурою просторово зшитого кополімеру, який містить ланки ПВП [5]. Однак не весь полівінілпіролідон бере участь у прищепленій полімеризації. Непрореагований ПВП може під час гідратації вимиватися, що впливає на такі фізико-механічні властивості гідрогелів, як водопоглинання, сорбційну та проникну здатність. Тому як науковий, так і практичний інтерес становлять дослідження кількості ПВП, що вступив в реакцію прищеплення.

Як видно з одержаних результатів (табл. 1), склад кополімеру залежить від складу вихідної композиції – із збільшенням вмісту ПВП у мономер-полімерній композиції зростає його кількість і у кополімері. Ця залежність характерна як для блокових кополімерів, так і для кополімерів, синтезованих у воді.

Таблиця 1

Вплив композиційного складу на структурні характеристик кополімерів (T=298K)

№ з/п	Склад композиції			M _c , кг/моль	v, моль/кг	f, %	P, %	Склад кополімеру, мас.ч.	
	ГЕМА, мас.ч.	ПВП, мас.ч.	[FeSO ₄], %					поліГЕМА	ПВП
1	90	10	0,05	9/21	0,11/0,05	88/95	9/10	91/90	9/10
2	80	20	0,01	16	0,06	76/91	15/19	84/82	16/18
3	80	20	0,05	14/26	0,07/0,04	79/91	16/19	83/82	17/18
4	80	20	0,07	13	0,08	82/37	17/8	83/92	17/8
5	70	30	0,05	21/28	0,05/0,04	56/81	16/26	81/74	19/26

*в чисельнику – значення параметрів блокових кополімерів, в знаменнику – кополімерів, синтезованих у воді (100 мас.ч. Н₂О на 100 мас.ч. композиції). M_c – молекулярна маса міжвузлового фрагмента сітки; v – густина сітки; f – ефективність прищеплення; P – ступінь прищеплення.

У разі збільшення кількості ПВП у вихідній композиції ефективність прищеплення (f) в кополімері зменшується, а ступінь прищеплення (P) – зростає, причому для кополімерів, отриманих з розчину ці параметри є дещо вищими, ніж для блокових. Різниця в параметрах кополімерів, синтезованих різними способами, виявлена також і в структурних характеристиках їх сітки (M_c , ν), хоча загальна тенденція до зменшення густоти сітки із збільшенням вмісту ПВП залишається такою самою, оскільки макромолекули ПВП в сітці мають значення своєрідних розпушувачів. Крім того, частина ПВП, яка не бере участі в реакції прищеплення при гідратації вимивається, утворюючи мікропустоти в сітці полімеру, що призводить до зростання водовмісту та коефіцієнта набрякання і, відповідно, до проникності гідрогелю (табл. 2). Результати досліджень показали, що йонопроникність гідрогелів істотно залежить від складу вихідної композиції. Із збільшенням вмісту ПВП (зразки 1, 4, 6) в кополімері коефіцієнт дифузії K_D та коефіцієнт йонопроникності K_{NaCl} помітно зростають, що пояснюється як гідрофільністю структурної сітки, так і збільшенням вільного об'єму полімеру внаслідок вимивання під час гідратації неприщепленого ПВП.

Підвищення ж вмісту ініціюючої системи понижує K_D та K_{NaCl} . Так, при концентрації $FeSO_4$ 0,01÷0,07 % $K_D= 1,77\div 1,22$, $K_{NaCl}= 6,43\div 4,74$ (зразки 2–5). Ці результати корелюють з даними досліджень M_c та f (табл. 1.), при яких підвищення концентрації $FeSO_4$ спричинює зменшення M_c та збільшення f , що призводить до зменшення йонопроникності.

Таблиця 2

Залежність коефіцієнтів дифузії та йонопроникності від складу композиції (T=298K)

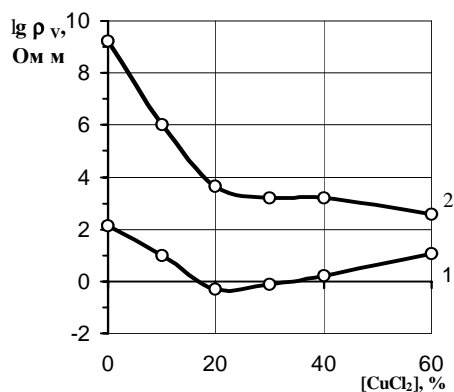
№ з/п	Склад композиції			$K_D \cdot 10^{11}$, м ² /с	$K_{NaCl} \cdot 10^3$, моль/ м ² ·с	W, %	k
	ГЕМА, мас.ч.	ПВП, мас.ч.	[FeSO ₄], %				
1	90	10	0,05	1,16	2,31	43	1,22
2	80	20	0,01	1,77	6,43	51	1,29
3	80	20	0,03	1,65	5,62	51	1,30
4	80	20	0,05	1,56	5,01	51	1,30
5	80	20	0,07	1,22	4,74	50	1,28
6	70	30	0,05	2,6	6,43	57	1,33

K_D – коефіцієнт дифузії; K_{NaCl} – коефіцієнт йонопроникності; W – водовміст; k – коефіцієнт набрякання

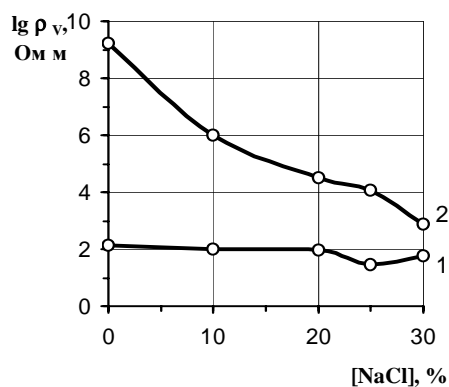
Здатність ПВП-вмісних гідрогелів до поглинання води та йонопроникності були використані для отримання електропровідних гідрогелів. Під час роботи були одержані ПВП-ГЕМА кополімери різного складу та різними способами (в блоці та розчині).

Досліджували вплив концентрації розчину солі на електропровідність гідрогелів. Для цього зразки з композиційним складом ГЕМА:ПВП=70:30 мас.ч. були занурені у розчини солей $CuCl_2$ та $NaCl$ різних концентрацій. Питомий опір зразків визначали після їх повного набрякання (2 доби) і після висушування. Результати досліджень показані на рисунку.

Як видно з поданих результатів, витримування зразків у розчинах солей $CuCl_2$ (рис.1,а) та $NaCl$ (рис.1,б) в кожному випадку призводить до істотного зменшення ρ_v . Криві як у випадку (а), так і у випадку (б), мають однаковий характер – спочатку ρ_v різко зменшується, проходить через мінімум з подальшим зростанням. Імовірно це пов'язано із утворенням комплексів з переносом заряду (КПЗ) йонів металу з функціональними групами поліГЕМА та піролідонного кільця ПВП. При певному вмісті солі в розчині, а відповідно і йонів у структурі кополімеру, утворюються КПЗ, у присутності яких відбувається донорно-акцептона взаємодія, що і спричинює різке підвищення електропровідності. Збільшення ж кількості йонів металу на кожен групу, блокує ці групи і призводить до підвищення ρ_v . У разі висушених зразків ρ_v із підвищенням концентрації солі зменшується.



а – розчин CuCl_2



б – розчин NaCl

Напівлогарифмічна залежність питомого опору гідрогелів від концентрації розчину ГЕМА :
 ПВП = 70 : 30 мас.ч., $[\text{FeSO}_4]=0,05\%$, $T=298\text{K}$: 1 – матеріал після набрякання в розчині;
 2 – висушений матеріал

Для підтвердження припущення того, що на електропровідність зразків, насичених йонами металів впливає присутність КПЗ, були проведені дослідження електропровідності зразків з різним вмістом ПВП та різними способами одержання (в блоці та розчині). Зразки набрякали в розчині CuCl_2 однакової концентрації. Результати наведені в табл. 3. Як бачимо з поданих результатів, підвищення вмісту ПВП у вихідній композиції збільшує електропровідність гідрогелів. Електропровідність кополімерів, одержаних в розчині (позиції 4–6) значно перевищує таку для блокових кополімерів (позиції 1–3). Очевидно це пов'язано із рихлішою структурою кополімерів, одержаних в розчині (табл. 1).

Таблиця 3

Залежність питомого опору ненаповнених гідрогелів від складу композиції ($T = 298 \text{ K}$; р-н CuCl_2 – 20%)

№ з/п	Склад композиції, мас.ч.			FeSO_4 , %	ρ_v , Ом·м		γ_v , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	
	ГЕМА	ПВП	H_2O		в набряклому стані	в сухому стані, $\times 10^3$	в набряклому стані	в сухому стані, $\times 10^5$
1	90	10	-	0,05	9,42	29,0	0,12	3,5
2	80	20	-	0,05	6,03	10,2	0,17	9,8
3	70	30	-	0,05	0,49	5,8	2,04	17,3
4	90	10	100	0,01	8,41	16,9	0,12	5,9
5	80	20	100	0,01	2,10	5,9	0,48	16,8
6	70	30	100	0,01	0,46	1,6	2,18	61,0

Таблиця 4

Зміна маси зразків матеріалу (ΔM ,%) при витримуванні в різних середовищах (ГЕМА:ПВП=70:30 мас.ч.; К:Р=1:1, $[\text{FeSO}_4]=0,01\%$, $T=298\text{K}$)

№ з/п	Середовище	ΔM , %	
		через 24 години	через 100 годин
1.	0,1N HCl	- 0,42	- 0,82
2.	0,1N H_2SO_4	- 0,51	- 0,81
3.	0,1N NaOH	+ 0,42	+ 0,42
4.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+ 2,92	+ 5,05
5.	3% H_2O_2	- 0,49	- 0,93

Становить інтерес, як визначення однієї з технічних характеристик розробленого матеріалу, дослідження його хімічної стійкості, яку вивчали за зміною маси зразків в процентах (ΔM) після витримки їх у різних середовищах протягом 24 та 100 год. Як агресивні середовища вибрані 0,1N розчини HCl, H₂SO₄, NaOH, 3%-й розчин H₂O₂, C₂H₅OH. Результати досліджень наведені в табл. 4.

З отриманих даних видно, що маса досліджених зразків матеріалу в гідратованому стані незначно змінюється в розчинах кислот, лугу та H₂O₂ через 24 год, тобто матеріал є хімічностійкий щодо цих середовищ. У кислому середовищі спостерігається втрата маси зразків та зміна кольору з жовтого на прозорий безбарвний. Втрата забарвлення свідчить про руйнування КПЗ, а втрата маси – про вивільнення компонентів (мономер, ПВП), які перебували в полімері за рахунок електростатичної взаємодії. Витримування зразків у лужному середовищі, призводить до зростання його маси, що можливо пояснити деструкцією окремих ланцюгів сітки полімеру, яка зумовлює покращання ступеня його набрякання. Різке зростання маси зразка в середовищі етилового спирту можливо пояснюється дифузією останнього в полімер та утримання в ньому за рахунок водневих зв'язків.

Отже, проведені дослідження дали можливість одержати полімерні гідрогелі з комплексом цінних властивостей – високим водовмістом, йонопроникністю та електропровідністю, які можна регулювати в широких межах зміною композиційного складу та способу одержання кополімерів. Деструкція цих матеріалів у кислих та лужних середовищах відбувається достатньо повільно і виробу з них можуть піддаватись дії таких середовищ.

1. *Copolymers of polyvinylpyrrolidone and products for medicine.* / O.Suberlyak, V.Skorohoda, V.Levitskyi, I.Gavlo // В кн.: VIII Seminar "Plastics in machine design". Krakow, Poland October 2-4, 1997. P.419 – 422. 2. *Адгезионные гидрогели: структура, свойства и применение* / Фельдштейн // ВМС, 2004.-Серия А, том 46. –№11. – 1926–1935. 3. *Бредикис Ю.Ю. Состояние и перспективы электрической стимуляции органов и тканей* // Мед.техника. – 1986. – №6. – С.3–7. 4. *Блинов Н.Н., Горелик Ф.Г. Выбор физико-технических условий маммографического исследования* // Мед. техника. – 2003. – №5. – С.14–19. 5. *Дослідження полімеризації ПВП-(мет)акрилатних композицій, ініційованої Fe²⁺* / Гриценко О.М., Гавло І.І., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування – Львів, 2001. – № 426. – С. 68–70. 6. *Структурні параметри та властивості кополімерів 2-ОЕМА-ПВП, одержаних в присутності Fe²⁺* / Гриценко О.М., Скорохода В.Й., Ядушинський Р.Я. // Вісник НУ "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів, 2004 – №488. –С.300–303. 7. *Суберляк О.В., Скорохода О.В., Тхир И.Г. Влияние комплексообразования на полимеризацию 2-ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона* // Высокомолек. соед. – 1989. – Т.31, №5. – С. 336 – 340. 8. *Шварц А.Г., Григоровская В.А. К вопросу об оценке концентрации поперечных связей вулканизатов карбоксилсодержащих каучуков* // Коллоид. журн. – 1965. – №1. – С.30 – 34. 9. *Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Катаевский Е.Е. Полимерные мембраны.* – М.: Химия. – 1981. – 232 с. 10. *Луццейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров.* – М.: Химия. – 1988. – 158 с.