

1. Брык М.Т., Цапюк Е.А., Твердый А.А. Мембранная технология в промышленности. – К.: Техника, 1990. – 246 с. 2. Баран Н.М., Мельник Ю.Я., Суберляк О.В. Формування і властивості гідрофільних мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2005. – №529. – С.246–250. 3. Хувинк Р., Ставерман А. Хімія і технологія полімерів. Т.1. Основы химии полимеров. – М.: Химия, 1965. – 676 с.

УДК 541.14:678.746:744.339

М.Л. Шекета, І.І. Чепіль
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЗВ’ЯЗОК ТЕХНОЛОГІЧНИХ І КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН- 2-ОКСИЕТИЛЕНМЕТАКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

© Шекета М.Л., Чепіль І.І., 2007

Наведені результати досліджень фотополімеризації полівінілпіролідон-2-оксиетиленметакрилатних композицій залежно від умов проведення процесу, зокрема, інтенсивності опромінення, температури реакції, а також кількості фотоініціатора. Встановлені оптимальні умови фотоотвердження досліджуваних композицій.

The results of polyvinylpyrrolidone-2-oxyethylenemethacrylate compositions photopolymerization in dependence on process conditions in particular irradiation intensity, reaction temperature and photoinitiator quantity are presented in this work. The optimal conditions of investigating compositions photohardening are determined.

Постановка проблеми і її зв’язок з важливими науковими завданнями. Серед інтенсивно досліджуваних у наш час полімер-мономерних систем особливу увагу науковців привертають композиції на основі (мет)акрилатів і водорозчинних полімерів, зокрема, полівінілпіролідону як нетоксичного, термо- і хімічно стійкого, здатного до комплексоутворення полімеру. Практична цінність таких матеріалів визначається галузями їх застосування, до яких належать медицина (офтальмологія, стоматологія, ортопедія), поліграфія (виготовлення друкарських форм, лакового покриття), цифрові інформаційні технології (виготовлення оптичних дисків для лазерних систем зчитування), технології розділювання (високоселективні полімерні мембрани) і склеювання (клеї для склеювання матеріалів різної природи, а також клеї медичного призначення), вимірювальні технології (давачі вологи, деформації тощо).

Одним з найперспективніших методів одержання таких полімерів є фотохімічне отвердження, яке характеризується високою швидкістю утворення полімеру, простотою технологічного обладнання, екологічною безпекою та незначними енергозатратами.

Необхідність вивчення залежності кінетики фотополімеризації досліджуваних композицій від технологічних параметрів процесу пояснюється можливістю використання таких результатів для створення фотополімерів з наперед заданими властивостями.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Попередніми дослідженнями вивчені закономірності матричної фотополімеризації 2-оксиетиленметакрилату (2-ОЕМА) та інших вінілових мономерів у присутності полівінілпіролідону (ПВП) [1,2]. Встановлено, що висока реакційна здатність композицій визначається комплексно-радикальним механізмом полімеризації в сукупності з матричним ефектом на ПВП, і значною мірою залежить від довжини хвилі УФ-опромінення: якщо при опроміненні УФ-світлом з $\lambda=253,7$ нм переважає ініціювання за рахунок первинних радикалів ініціатора пероксиду бензоїлу, то при $\lambda=365$ нм реакція ініціюється збудженими фотохромними групами ПВП. Поряд з цим практичне використання одержаних

результатів, крім довжини УФ-хвилі (або УФ-джерела), визначається такими важливими технологічними параметрами одержання фотополімерів, як інтенсивність УФ-опромінення, температура реакції. Особливої уваги заслуговує концентрація фотоініціатора.

Мета роботи. Встановити залежність фотополімеризаційної здатності рідких полівінілпіролідон-2-оксietenметакрилатних композицій від технологічних параметрів процесу.

Результати досліджень та їх обговорення. У роботі досліджували полімер-мономерні системи із вмістом ПВП до 30 % мас., який регламентований технологічними особливостями досліджуваних композицій. Фотоініціатором використовували пероксид бензоїлу (ПБ). 2-ОЕМА очищали вакуумною розгонкою (78–82⁰С/133,3 Па). ПВП молекулярної маси 12600±2700 сушили при 60⁰С протягом 1 год. ПБ очищали перекристалізацією з етанолу. Кінетику вивчали дилатометричним методом [3]. Перед опроміненням композицію деаерували і продували аргоном. Рідкі композиції опромінювали монохроматичним світлом з довжиною хвилі 253,7 нм ртутно-кварцевої лампи низького тиску ДБ-30-1. Інтенсивність опромінення вимірювали дозиметром автоматичним ДАУ-81 в діапазоні 220–280 нм.

Вплив кількості ініціатора на кінетичні особливості перебігу досліджуваних реакцій вивчали, використовуючи композицію з вмістом ПВП=5% мас. З літературних джерел відомо, що ПБ активно поглинає в області 300–250 нм [4], утворюючи радикали C₆H₅COO*, здатні ініціювати процес фотополімеризації.

Кінетичні залежності на рис. 1 і 2 свідчать про закономірне прискорення процесу полімероутворення із збільшенням кількості фотоініціатора, що ілюструється зростанням початкової (V_{поч.}) і максимальної (V_{мах.}) швидкостей полімеризації. При цьому різко скорочується час досягнення максимальної швидкості і досягнутий ступінь конверсії при V_{мах.}. Очевидно, більша кількість ПБ у полімер-мономерній композиції під дією УФ-світла продукує більшу кількість вільних радикалів, здатних ініціювати процес гомополімеризації і зшивання молекул, що, своєю чергою, підвищує в'язкість системи. Із підвищенням в'язкості середовища спостерігається падіння ефективності ініціювання ("ефект клітки") і підвищення ролі світлофільтрації – процесу фільтрації УФ-світла швидко утвореним з боку опромінення полімером, що обумовлює сповільнення полімеризації в наступних шарах композиції (найімовірніше за умови ПБ > 0,2 % мас.).

У цьому зв'язку не виключено, що мала швидкість конвекції в'язкого реакційного середовища спричиняє порівняно швидкий розпад ініціатора поблизу опромінюваної поверхні до його повного використання. Таке передбачення підтверджується характером зміни граничного ступеня конверсії (за 5 год. опромінення), яке при збільшенні ПБ від 0,05 до 0,2 % мас. зростає від 64 до 82 %, а вже при вмісті ПБ 0,3 % мас. знижується до 76 %.

Вплив інтенсивності опромінення (I) на кінетику фотополімеризації композицій на основі 2-ОЕМА і ПВП вивчали, використовуючи малов'язкі композиції із вмістом ПВП=10 і 20 % мас. Показані на рис. 3 і 4 кінетичні залежності ілюструють закономірне прискорення реакції фотополімеризації з підвищенням інтенсивності опромінення. Вища інтенсивність сприяє скорішому утворенню активних радикалів в реагуючій системі, тобто обумовлює її початкову реакційну здатність, показником якої є V_{поч.} (табл. 1). Однак подальший аналіз обчислених і поданих в табл.1 і 2 кінетичних параметрів дає можливість дійти висновку, що поряд із закономірним зростанням V_{поч.} і V_{мах.} з підвищенням інтенсивності світла залежність граничного перетворення (табл. 2) має екстремальний характер. Низькі значення граничного ступеня конверсії при максимальній інтенсивності (190 Вт/м²) пояснюються, очевидно, вищеописаним ефектом світлофільтрації. Ще нижчий ступінь конверсії при I=41 Вт/м² можна пояснити послабленням інтенсивності світла, що знижує концентрацію електронно-збуджених молекул у реагуючій системі. Отже, найбільшу початкову активність досліджуваних композицій можна забезпечити при інтенсивності 190 Вт/м². З іншого боку, оптимальною з погляду завершеності досліджуваних реакцій виявилась інтенсивність 98 Вт/м².

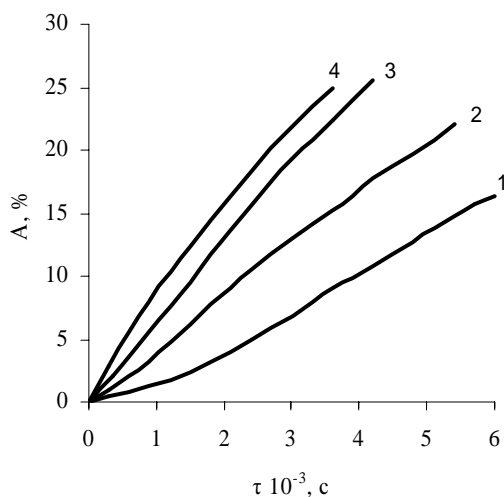


Рис. 1. Кінетичні залежності фотополімеризації композиції із співвідношенням 2-ОЕМА:ПВП=95:5 % у присутності 0,05 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4) % мас. перексиду бензоїлу. $\lambda=253,7$ нм

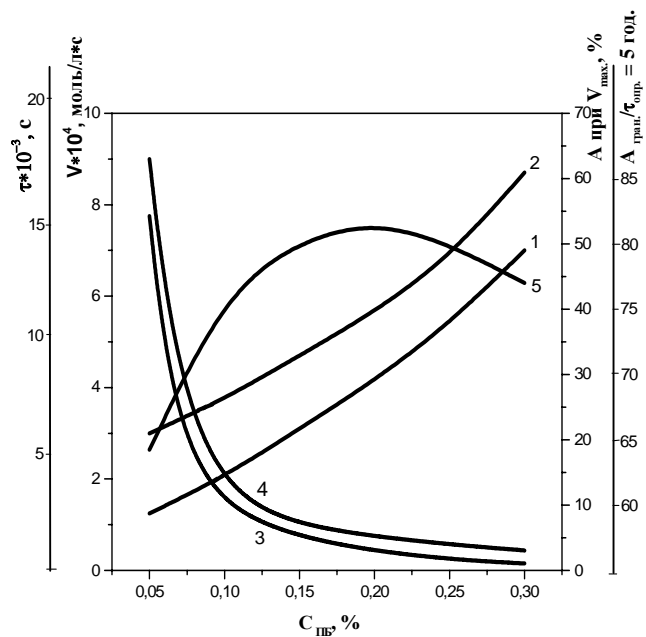


Рис. 2. Залежність початкової $V_{\text{поч}}$ (1) і максимальної V_{max} (2) швидкостей фотополімеризації, часу досягнення V_{max} (3), ступеня конверсії при V_{max} (4) і граничного ступеня конверсії $A_{\text{гран}}$ (5) від кількості ініціатора в композиції. 2-ОЕМА:ПВП=95:5 % мас. $\lambda=253,7$ нм

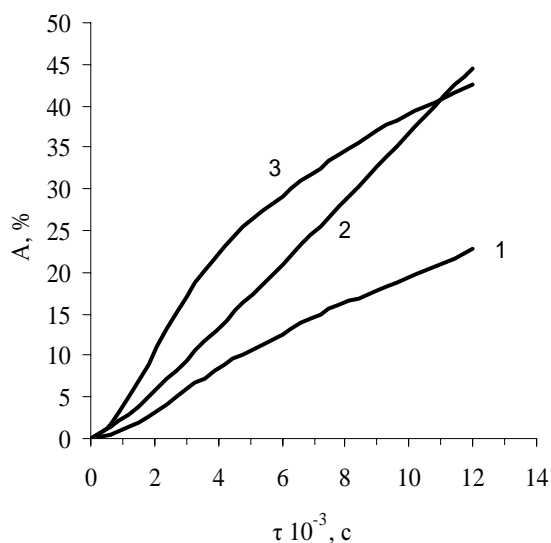


Рис. 3. Вплив інтенсивності опромінення на кінетику фотополімеризації композиції 2-ОЕМА:ПВП=90:10 %. $\lambda=253,7$ нм. $C_{\text{ПВ}}=0,1$ %. Інтенсивність, Вт/м²: 1 – 41; 2 – 98; 3 – 190

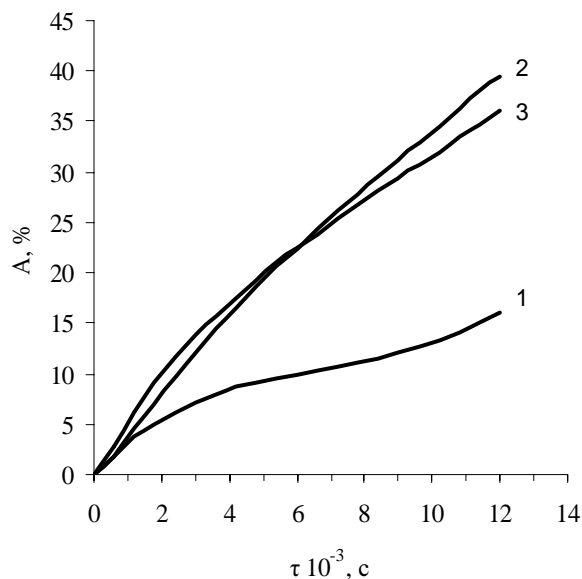


Рис. 4. Вплив інтенсивності опромінення на кінетику фотополімеризації композиції 2-ОЕМА:ПВП=80:20 %. $\lambda=253,7$ нм. $C_{\text{ПВ}}=0,1$ %. Інтенсивність, Вт/м²: 1 – 41; 2 – 98; 3 – 190

Результати окремих досліджень впливу температури на кінетику ініційованої фотополімеризації полівінілпіролідон-2-оксиетилметакрилатних систем наведені в табл. 3. Для зменшення впливу в'язкості досліджували композицію з вмістом ПВП=10% мас. в умовах опромінення монохроматичним світлом з $\lambda=253,7$ нм при оптимальній інтенсивності 98 Вт/м².

Таблиця 1

Залежність кінетичних параметрів ініційованої фотополімеризації 2-ОЕМА:ПВП-композицій від інтенсивності опромінення (I) $C_{ПВ} = 0,1\%$ мас. $\lambda = 253,7$ нм

Склад композиції, % мас.		$V_{\text{поч}} \cdot 10^4$, моль/дм ³ · с			$V_{\text{max}} \cdot 10^4$, моль/дм ³ · с		
2-ОЕМА	ПВП	I = 190 Вт/м ²	I = 98 Вт/м ²	I = 41 Вт/м ²	I = 190 Вт/м ²	I = 98 Вт/м ²	I = 41 Вт/м ²
100	0	2,6	1,3	0,7	4,5	4,0	2,9
90	10	2,3	1,5	0,8	4,9	3,6	1,8
80	20	2,9	2,1	1,6	5,7	3,4	3,2

Таблиця 2

Залежність ступеня конверсії ініційованої фотополімеризації 2-ОЕМА:ПВП-композицій від інтенсивності опромінення (I) $C_{ПВ} = 0,1\%$ мас. $\lambda = 253,7$ нм

Склад композиції, % мас.		Граничний (за $18 \cdot 10^3$ с опромінення) ступінь конверсії / ступінь конверсії при V_{max} , %		
2-ОЕМА	ПВП	I = 190 Вт/м ²	I = 98 Вт/м ²	I = 41 Вт/м ²
100	0	47 / 37	74 / 47	59 / 27
90	10	47 / 17	68 / 48	35 / 12
80	20	46 / 4	54 / 39	28 / 1

Таблиця 3

Вплив температури на кінетичні параметри фотополімеризації композиції 2-ОЕМА:ПВП=90:10 % мас. Вміст ПВ – 0,1 % мас. $\lambda = 253,7$ нм

Температура, К	$V_{\text{поч}} \cdot 10^4$, моль/дм ³ · с	$V_{\text{max}} \cdot 10^4$, моль/дм ³ · с	Граничний ступінь конверсії, %
293	1,5	3,6	68
303	0,5	2,9	61
313	1,0	3,3	62

З літературних джерел відомо [5], що з підвищенням температури фотополімеризації підвищується рухливість реагуючих груп, завдяки чому зростає швидкість полімеризації за рахунок “температурного розкачування” полімерної структури, наслідком чого є підвищення ступеня полімеризації. Однак одержані в роботі кінетичні параметри при температурах полімеризації 30 і 40°C дещо нижчі, ніж при кімнатній (20⁰) температурі. Можна передбачити, що внаслідок фізичної взаємодії між компонентами у вихідному середовищі утворюється деяка впорядкована структура молекул 2-ОЕМА, адсорбованих на макромолекулах ПВП, що, очевидно, сприяє розміщенню в порядку, відповідному розміщенню їх в ланцюгах співполімеру.

З підвищенням температури рухливість молекул зростає, що призводить до часткового руйнування фізичного порядку інгредієнтів і сприяє зниженню ступеня перетворення мономера, а, можливо, і його прищеплення. Це, своєю чергою, може бути непрямим доказом наявності матричного ефекту при полімеризації досліджуваних систем і наявності комплексу з перенесенням заряду.

Висновки. Отже, як показали дослідження, оптимальні кінетичні параметри фотополімеризації 2-ОЕМА:ПВП-композицій з технологічним (до 30 % мас.) вмістом ПВП при опроміненні монохроматичним УФ-світлом з $\lambda = 253,7$ нм виявлені при інтенсивності опромінення 98 Вт/м², температурі реакції 20⁰С і концентрації ініціатора (пероксиду бензоїлу) 0,2 % мас.

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.