

1981. – Т. 1. – 150 с., Т.2. – 454 с. 6. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л., 1990. 7. Siangchew K., Libera M. Measurement of interfacial width in a poly(styrene)/poly(2-vinylpyridine) homopolymer blends by spatially resolved inelastic electron scattering // *Macromolecules*. – 1999. – Vol.32, №9. – P. 3051–3056. 8. А. Хоуей, Дж. Мак-Грат. Блок-сополимеры. – М., 1980. 9. Schawe J.E.K. Description of thermal relaxation of polystyrene close to the thermal glass transition // *J. Polym. Sci.* 1998. – В. Vol. 36, №12. – P. 2165–2175.

УДК 678.746.744. – 415.138

Х.Я. Гишак, В.Й. Скорохода, Є.В. Охремчук, О.В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З ПЕРЕНЕСЕННЯМ ЗАРЯДУ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

© Гишак Х.Я., Скорохода В.Й., Охремчук Є.В., Суберляк О.В., 2006

Досліджено полімеризацію з перенесенням заряду на поверхні металів змінного ступеня окиснення композицій на основі 2 – гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем. Підтверджено ініціюючу здатність металів, встановлено вплив композиційного складу та природи розчинника на кінетику процесу та склад синтезованих кополімерів.

The polymerization of compositions on the basis of 2 – hydroxyethylmethacrylate and polyvinylpyrrolidone with charge transferring on the surface of metal are explored. Their initiating effect was confirmed, the influence of ingredients correlation and nature of solvent on kinetic and synthesized copolymers composition are determined.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімери на основі 2 – гідроксіетилметакрилату (ГЕМА), а також його кополімери з полівінілпіролідонем (ПВП) викликають значний науковий та практичний інтерес, оскільки вони біосумісні, відзначаються селективною сорбційною здатністю і є перспективними для застосування у фармації та медицині [1]. Для розширення можливих меж використання кополімерів ПВП потрібні розроблення нових і глибше вивчення уже відомих способів полімеризації. У зв'язку з цим, дослідження закономірностей синтезу таких (ко)полімерів перспективними методами, у тому числі полімеризацією за кімнатної температури за участю перенесення заряду з твердих металевих поверхонь, є актуальними.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Реакцію прищепленої кополімеризації проводять з метою отримання модифікованих полімерних матеріалів, які мають кращу термодинамічну стійкість, ніж механічні суміші полімерів. Властивості отриманих прищеплених кополімерів адитивно поєднують властивості вихідного полімерного субстрату і прищепленого макроланцюга [2]. Під час проведення електрохімічної реакції утворюються вільні радикали або карбйони, які можуть брати участь в реакціях ініціювання полімеризації і кополімеризації.

Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі ХТПП, встановлено закономірності матричної полімеризації систем, що містять ГЕМА – ПВП, ініційованої солями металів змінного ступеня окиснення. Запропоновано механізм реакції, що включає стадії комплексоутворення між мономером і ПВП, передачу електрона на мономер, утворення йон-радикала [3, 4].

Мета роботи – дослідити основні закономірності полімеризації з перенесенням заряду з поверхні металу композицій на основі ПВП та ГЕМА, отримати зразки кополімерів і вивчити їх структуру і властивості.

Матеріали і методи. Для полімеризації використовували: ГЕМА, очищений перегонкою у вакуумі (залишковий тиск 13 Н/м^2 , $T_{\text{кип}}=351 \text{ К}$); ПВП – медичний високої очистки з $\text{ММ } 12 \cdot 10^3$. Для проведення полімеризації під дією зовнішнього джерела струму використані платинові електроди, для полімеризації без зовнішнього джерела струму – мідь – залізні електроди, що були ізольовані з тильної сторони і боків для усунення крайового ефекту. Полімеризацію проводили в термостатованій комірці об'ємом 50 см^3 . Кінетику полімеризації досліджували за зміною маси утвореного полімеру на поверхні електрода. Склад та параметри прищеплення визначали за відомою методикою [1], структурні параметри сітки в рівноважно набряклому стані – методом Флорі–Ренера.

Проведення (ко)полімеризації. Досліджено здатність до кополімеризації в протондонорному (вода) і апротонному (диметилсульфоксид (ДМСО)) розчинниках композицій на основі ГЕМА з підведенням струму на платинових електродах і без зовнішнього джерела струму з використанням електродної пари Fe – Cu. Платинові електроди вибрані через їх високу хімічну стійкість і пасивність, у зв'язку з чим на них не відбувається розчинення металу, а отже, усувається можливий вплив йона металу на ініціювання полімеризації. Такі електроди використовували тільки для передачі електронів, які могли б ініціювати процес кополімеризації. Дослідження проводили за температури $30 \text{ }^\circ\text{C}$ і тривалості 30 хв в діапазоні напруг $0\text{--}2 \text{ В}$; швидкість зміни напруги – 2 мВ/с . Досліджено здатність окремих компонентів системи – ГЕМА полімеризуватись, а ПВП осаджуватись на електродах під дією струму.

Результати досліджень та їх обговорення. У випадку досліджень з використанням платинових електродів і зовнішнього джерела струму спостерігається загальне для всіх систем закономірне зростання сили струму з підвищенням напруги (рис. 1).

Така залежність не порушується протягом 1 год для всіх досліджених систем (ГЕМА, ПВП і композиції ГЕМА – ПВП в ДМСО, воді, з ініціатором і без нього). Це свідчить про те, що електрохімічна як гомо-, так і кополімеризація ГЕМА у цьому діапазоні напруг не відбувається в жодному з досліджуваних розчинників.

Оскільки безпосередній вплив накладеного електричного поля не виявив його ініціюючої здатності, то для подальших досліджень нами вибрані як електродна пара метали, які є активними в електрохімічних процесах окиснення – відновлення і які відрізняються різницею потенціалів, а саме: Fe – Cu.

Для системи мідь–залізо досліджували полімеризацію композицій у воді та ДМСО за різних співвідношень мономер: полімерна матриця і мономер – полімерна композиція: розчинник. Полімеризацію проводили без використання традиційних ініціаторів радикальної полімеризації за температури $20 \text{ }^\circ\text{C}$ при постійному перемішуванні композиції за допомогою магнітної мішалки. Визначали різницю потенціалів на електродах в початковий момент і струми, які виникають по ходу процесу. Кількість полімеру, що утворився на електродах, визначали за зміною їх маси.

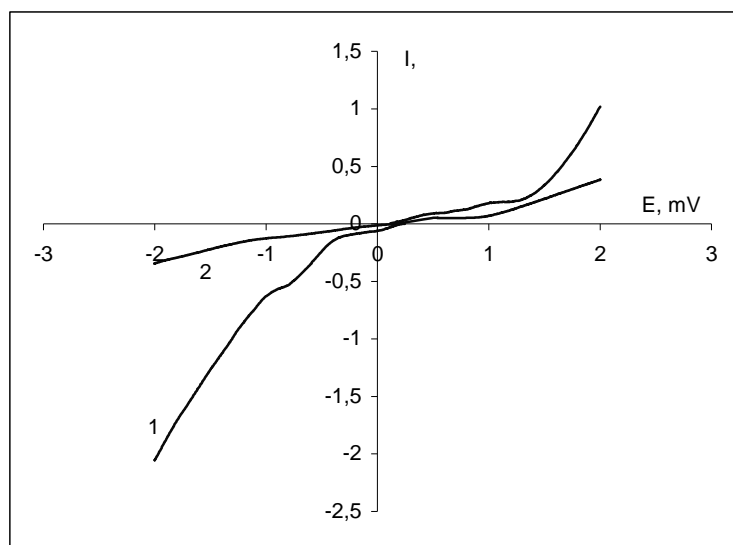


Рис. 1. Вольт-амперна характеристика композицій:

- 1 – ГЕМА:ПВП:Н₂О=1:1:10 (мас. ч.);
 2 – ГЕМА:ПВП:ДМСО=1:1:10 (мас. ч.)

Дослідженнями встановлено, що полімер утворювався переважно на залізному електроді і в невеликій кількості – на мідному. Це корелює з попередніми дослідженнями впливу природи йона металу на ініціюючу здатність під час полімеризації ГЕМА у присутності ПВП [4].

В умовах експерименту ГЕМА не полімеризується у воді під дією струмів, що виникають за рахунок різниці потенціалів електродів. Але такі струми виявились достатніми для полімеризації ГЕМА в композиціях, що містять у своєму складі ПВП (рис. 2). Причому із збільшенням вмісту ПВП в системі вихід полімеру зростає.

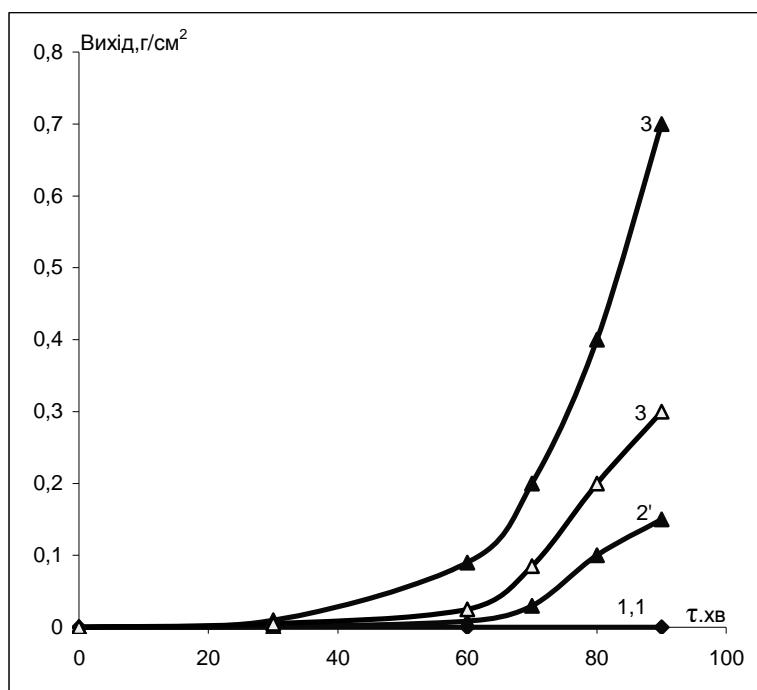


Рис. 2. Залежність виходу полімеру від часу полімеризації.
 Електродна пара: мідь – залізо. T= 293 К. Електрод: 1,2 – Fe; 1',2',3' – Си.
 Склад композиції ГЕМА : ПВП: Н₂О, мас.ч.
 1 – 10:0:30 (I=2,5 мА, E=0,5 мВ); 2 – 9:1:30 (I= 45 мА, E=2,0 мВ);
 3 – 8:2:30 (I=53 мА, E=2,2 мВ)

Отже, визначальним чинником впливу на полімеризацію досліджуваних композицій поряд з перенесенням заряду матиме присутність ПВП з його матричним ефектом. Водні композиції відзначаються значно вищою реакційною здатністю, що корелює також з їх електрохімічними параметрами. У диметилсульфоксиді утворення полімеру не спостерігали на жодному електроді.

Для досліджень кількісного складу кополімеру, параметрів прищеплення і структурні параметри сітки синтезували експериментальні зразки за температури 20°C з використанням електродної пари Fe – Си. Отримані результати подано в табл.1.

Таблиця 1

Склад та структурні параметри сітки (ко)полімерів

№ з/п	Склад композиції, мас. ч.			Склад кополімеру, мас.ч.		f, %	P, %	M _c , кг/моль	ν, моль/кг
	ГЕМА	ПВП	Н ₂ О	пГЕМА	ПВП				
1	90	10	300	97,2	2,8	74	3	26,4	0,038

2	80	20	100	92,6	7,4	68	7	31,1	0,032
3	80	20	400	92,6	7,4	68	7	33,0	0,030
4	70	30	300	84,7	15,3	58	15	39,9	0,025

f – ефективність прищеплення; P – ступінь прищеплення; M_c – молекулярна маса відрізка ланцюга між сусідніми вузлами сітки; v – густина зшивання.

Як бачимо з поданих результатів, склад кополімеру значною мірою визначається співвідношенням ГЕМА – ПВП у вихідній композиції і практично не залежить від вмісту води. Із збільшенням вмісту ПВП з 10 до 30 % ефективність прищеплення зменшується з 74 до 58 %, а ступінь прищеплення зростає з 3 до 15 %. Очевидно, що не весь ПВП бере участь у прищепленій кополімеризації і незв'язана його частина вимивається за гідратації кополімеру у воді. Це, своєю чергою, викликає розрихлення структури кополімеру, що виявляється у зменшенні густоти просторової сітки (збільшенні міжвузлової маси фрагмента сітки).

Така зміна у структурі кополімерів безперечно відбивається на їх властивостях (табл. 2).

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості гідрогелів

№ з/п	Склад композиції, мас. ч.			H, МПа	E, %	P, %
	ГЕМА	ПВП	H ₂ O			
1	90	10	300	0,112	91	9
2	80	20	100	0,101	87	13
3	80	20	400	0,097	86	14
4	70	30	300	0,089	84	16

H – твердість; E – число пружності; P – число пластичності.

За збільшення вмісту полівінілпіролідону в композиції твердість і пружність кополімеру зменшується, відповідно зростає пластичність. Отже, змінюючи умови синтезу і склад композицій, можна регулювати фізико-механічні властивості кополімерів.

Висновок. Досліджено полімеризацію з перенесенням заряду з поверхні металу композицій полівінілпіролідону з ГЕМА. Встановлено вплив основних чинників на кінетику полімеризації, формування структури та властивості синтезованих (ко)полімерів. Доведено, що полімеризація перебігає з перенесенням заряду за участю полівінілпіролідону за використання пари електродів мідь – залізо.

1. Скорохода В., Семенюк Н., Суберляк О. Структура та сорбційна здатність кополімерів оксіетиленметакрилату з полівінілпіролідонем // Полім. журн. – 2004. – №2. – С. 86–91.
 2. Шаповал Г.С., Іпатова Т.Є. Електрохімічне ініціювання полімеризації. – М., 1977.
 3. Гриценко О.М., Скорохода В.Й., Шаповал П.Й. Дослідження прищепленої полімеризації на ПВП, ініційованої солями металів змінної валентності // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2000. – С. 82–85.
 4. Суберляк О., Скорохода В., Гриценко О. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП та метакрилатів // Вопр. хімії и хім. техн. – 2000. – №1. – С. 236–238.

УДК 668.395.6+678.029.5:669:666

В.В. Красінський, Й.М. Шаповал

Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра хімічної технології переробки пластмас