

О. М. Гриценко¹, О. В. Суберляк¹, А. В. Похмурська¹, Х. М. Бедльовська¹, І. Гайдос²

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

²Технічний університет Кошице (Словаччина)

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ПОВЕРХНІ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ ПЛІВОК, ОДЕРЖАНИХ ВІДЦЕНТРОВИМ ФОРМУВАННЯМ

О Гриценко О. М., Суберляк О. В., Похмурська А. В., Бедльовська Х. М., Гайдос І., 2017

Досліджено вплив технологічних параметрів переробки композиції, її складу, природи та вмісту металу-наповнювача на якість поверхонь плівок, одержаних відцентровим формуванням. На основі отриманих результатів обґрунтовано оптимальний спосіб формування з використанням додаткової стадії – форполімеризації та поетапного підвищення частоти обертання циліндричної форми, що забезпечило можливість одержання композиційних металонаповнених плівок, які характеризуються підвищеною якістю поверхонь та гомогенним розподілом металічного наповнювача за товщиною плівки.

Ключові слова: відцентрове формування, металонаповнені гідрогелі, композиційні гідрогелеві плівки.

O. M. Grytsenko, O. V. Suberlyak, A. V. Pohmurska, Kh. M. Bedlovska, I. Gaydos

THE FEATURES OF SURFACE FORMATION OF HYDROGEL METAL-FILLED FILMS OBTAINED BY CENTRIFUGAL MOLDING

Ó Grytsenko O. M., Suberlyak O. V., Pohmurska A. V., Bedlovska Kh. Ya., Gaydos I., 2017

The effect of technological parameters of composition processing, its formula, nature and metal –filler content on surface quality of films obtained by centrifugal molding is investigated. Considering data obtained it is proved the optimal method of formation with additional stage usage – preliminary polymerization and staged increasing of cylindrical mold rotation frequency. This stage provides the obtaining of composite metal-filled films which are characterized by higher surface quality and homogeneous distribution of metal filler by film thickness.

Key words: centrifugal molding, metal-filled hydrogels, composite hydrogel films.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Однією з галузей медицини, де є потреба у розробленні металонаповнених гідрогелевих матеріалів та малотонних технологій одержання плівкових виробів на їх основі, які можна здійснити безпосередньо в амбулаторних або клінічних умовах, є метало- та магнітотерапія [1, 2]. Зокрема, гідрогелеві плівки, наповнені металами та стопами різної природи, завдяки своїм специфічним характеристикам є перспективними у виготовленні магнітофорних та металевих плівкових аплікаторів. Аналіз сучасних традиційних матеріалів, які використовуються з цією метою, дає можливість виділити у технологічних та експлуатаційних характеристиках аплікаторів багато недоліків: поганий контакт з поверхнею шкіри людини; складність покриття рельєфних ділянок; необхідність очищення поверхні шкіри після використання. Перелічені проблеми можна усунути, використовуючи для

метало- та магнітотерапії металонаповнені композиційні гідрогелеві плівкові матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА), одержані відцентровим формуванням. Крім того, сорбційна здатність гідрогелів забезпечує можливість здійснення одночасно з магнітотерапією магніто- та електрофорез лікарських препаратів [3].

Аналіз останніх досліджень. У попередніх роботах встановлена можливість та розроблена нова технологія одержання гідрогелевих плівок на основі кополімерів ГЕМА з ПВП методом відцентрового формування [4]. Спроекована та виготовлена установка і оснащення [5], розраховані та обґрунтовані основні технологічні параметри переробки ГЕМА-ПВП композицій у плівки [6] та розроблена технологічна схема процесу їх формування [7]. З використанням відцентрового формування, отримані гідрогелеві плівки на основі металонаповнених ГЕМА-ПВП кополімерів, які відзначаються підвищеною якістю та рівнотовщинністю. Використання як ініціувальної системи комплексу ПВП- Me^{n+} дало змогу здійснювати синтез металонаповнених кополімерів з високою швидкістю (час тверднення композицій – від 2 до 30 хв) за кімнатної температури на повітрі [8]. Впровадження нового методу одержання плівкових матеріалів вимагає встановлення впливу технологічних умов формування на характеристики плівкових виробів, особливо – на якість поверхонь. Дослідження процесу відцентрового формування гідрогелевих плівкових виробів з багатокомпонентних полімерних композицій є актуальним з огляду на отримання якісних плівок та встановлення їх практичного використання.

Мета роботи – встановити вплив кінетичних та технологічних чинників на якість утвореної поверхні металонаповнених гідрогелевих плівок під час відцентрового формування.

Експериментальна частина. Композиційні металонаповнені гідрогелеві плівки отримували відцентровим формуванням [4–7] в умовах полімеризаційного наповнення ГЕМА-ПВП композицій дрібнодисперсними порошками металів [8]. Для синтезу використовували композиції зі складом ГЕМА:ПВП= 90...70:10...30 мас.ч. у присутності 0,01 % мас. $FeSO_4$. Полімеризацію здійснювали у воді за температури 293 К, на повітрі. Склад композиції вибраний експериментально на основі результатів попередніх досліджень з аналізу в'язкості та швидкості полімеризації. Для синтезу використовували: ГЕМА ($\rho_{20}=1079$ кг/м³, $n_D^{20}=1,4520$), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м², $T_{кип}=351$ К); ПВП з ММ 12 та 28 тис. перед використанням сушили у вакуумі за температури 338 К протягом 2–3 год. Формування плівок здійснювали у відцентровій формі з частотою обертів $n=250\div 2000$ об/хв. Якість поверхонь композиційних плівок оцінювали за шорсткістю (R_z , мкм) та хвилястістю (W_z , мкм), які визначали за висотою нерівності профілю десяти точок поверхні (сума середніх абсолютних значень висот п'яти найбільших виступів і глибин п'яти найбільших впадин профілю у межах базової довжини, яка становила 1 мм для R_z та 3мм – для W_z) [9].

Результати та їх обговорення. Для одержання якісних металонаповнених плівкових матеріалів методом відцентрового формування поряд з їх механічними, фізичними та хімічними характеристиками важливе місце посідають технологічні властивості вихідної формувальної композиції (наприклад, час життєздатності, здатність до розшарування, час тверднення), а також якість готового виробу (наприклад, якість поверхні). Дослідження розподілу наповнювача за товщиною композиційних плівок є цікавим з огляду на конкретне їх призначення. Наприклад, для покращення електропровідності або використання як матеріалів для магнітотерапії та металотерапії бажано формувати плівки з найвираженішим явищем розшарування. Водночас для використання металонаповнених плівок як сорбентів необхідні матеріали з рівномірним розподілом наповнювача в об'ємі. З технологічної та практичної точок зору перевагу надають якості поверхні плівки. Для зручності аналізу якості поверхні досліджуваних матеріалів, враховуючи особливості відцентрового формування, введемо поняття “зовнішня поверхня плівки” – поверхня, яка контактує з внутрішньою поверхнею відцентрової форми, та “внутрішня поверхня плівки”, направлена у порожнину форми. Отримані методом відцентрового формування зразки гідрогелевих плівкових матеріалів як ненаповнених, так і наповнених, привернули

увагу своєю рівнотовщинністю, яка не перевищує 1 %, та високою якістю поверхні. Для порівняння представлено поверхню наповненого порошком цинку гідрогелевого зразка, одержаного у формі між двома поліетиленовими пластинами (рис. 1, *а*) та методом відцентрового формування (зовнішня поверхня) (рис. 1, *б*). Висока реакційна здатність та в'язкість металонаповненої ГЕМА-ПВП композиції є причиною поганого заповнення формувальної порожнини та ускладненого видалення бульбашок повітря з композиції (рис. 1, *а*). Ці проблеми усуваються переробкою цієї композиції відцентровим методом – високі оберти форми та відцентрова сила є основними чинниками, які сприяють формуванню регульованої якості поверхні плівки та видаленню бульбашок повітря з об'єму композиції (рис. 1, *б*). Якість поверхні плівки, особливо внутрішня, дуже залежить від швидкості її обертання (рис. 2). Виріб, виготовлений з частотою обертання форми, близької до критичної (критична частота для використовуваної форми становить 198 об/хв) характеризується найгіршою якістю – плівка різнотовщинна, з видимими впадинами та виступами (рис. 2, *а*).

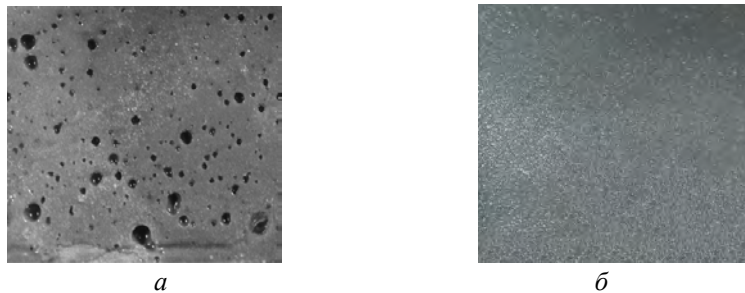


Рис. 1. Вплив методу формування на якість поверхні композиційних плівкових металонаповнених гідрогелевих матеріалів (ГЕМА:ПВП:Н₂О = 7:3:5 мас.ч., [Zn] = 20 % мас.):
а – метод заливки у форму; б – відцентрове формування

За частоти обертів у 700 об/хв поверхня плівки має деяку хвилястість у напрямку обертання (рис. 2, *б*). Найкращою якістю внутрішньої поверхні характеризуються вироби, одержані з частотою обертів 1350 об/хв і вище.

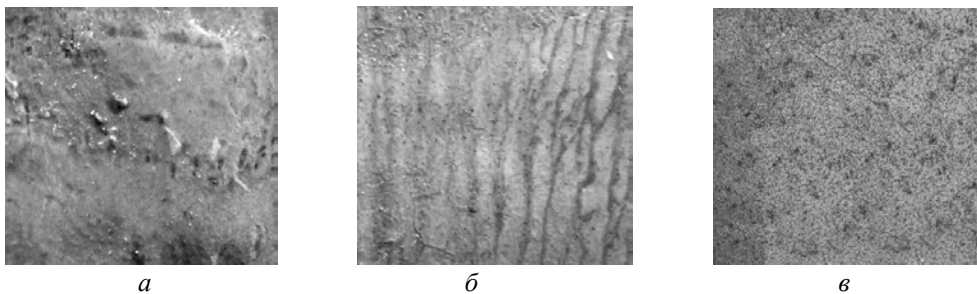


Рис. 2. Вплив частоти обертання відцентрової форми (n , об/хв) на якість внутрішньої поверхні плівок (ГЕМА:ПВП:Н₂О = 7:3:5 мас.ч., [Zn] = 20 % мас.): а – 250; б – 700; в – 1350

Крім швидкості обертання форми, відчутний вплив на формування внутрішньої поверхні має присутність розчинника у вихідній композиції (рис. 3).

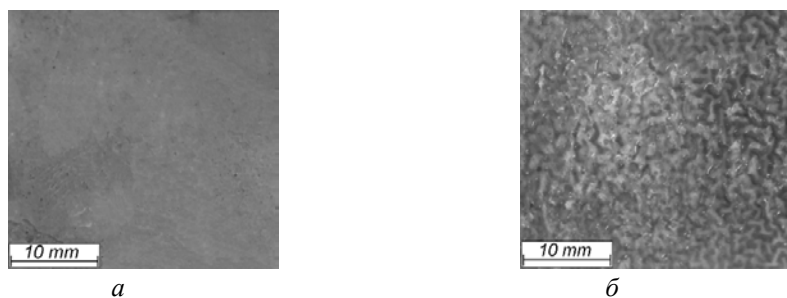


Рис. 3. Залежність якості внутрішньої поверхні металонаповнених гідрогелевих плівок від вмісту розчинника (ГЕМА:ПВП = 7:3 мас.ч., [Zn] = 20 % мас; $n=700$ об/хв): а – 2,5 мас.ч.; б – 10 мас.ч.

З метою порівняльної характеристики якості одержаних плівок досліджували шорсткість (R_z^r , мкм) та хвилястість (W_z^r , мкм) зовнішньої та внутрішньої поверхонь, відповідно. Аналіз одержаних результатів показав різносторонній вплив кінетичних та фізичних чинників на формування зовнішньої та внутрішньої поверхонь металонаповнених плівкових матеріалів. Встановлено, що якість готового продукту залежатиме від складу формувальної композиції – співвідношення ГЕМА:ПВП, вмісту розчинника, вмісту та природи порошку металу-наповнювача. Склад полімер-мономерної суміші забезпечує відповідну в'язкість системи, а також тривалість таких технологічних параметрів, як час життєздатності та час формування. З підвищенням вмісту ПВП у композиції якість внутрішньої поверхні зростає, зовнішньої – дещо погіршується (рис. 4). Однією з причин такого впливу може бути різна інтенсивність міграції наповнювача у зовнішні шари через різницю в'язкості системи, яка зростає із підвищенням вмісту ПВП. Явище розшарування наповнених полімер-мономерних композицій зумовлене тим, що розчин ПВП у ГЕМА та порошок металу-наповнювача характеризуються різною густиною. Очевидно, що інтенсивність міграції наповнювача у зовнішні шари плівки залежатиме від відцентрової сили. Величина відцентрової сили залежить насамперед від частоти обертів циліндричної форми, діаметра форми та густини вихідної композиції [6]. Композиція ГЕМА:ПВП=90:10 характеризується найбільшою текучістю, а тому частинки наповнювача більшою мірою зосереджуються у зовнішніх шарах. Металева поверхня наповнювача одночасно є каталізатором процесу полімероутворення [8], тому швидкість затвердження композиції у зовнішньому та внутрішньому шарах через різну кількість активних центрів буде різною.

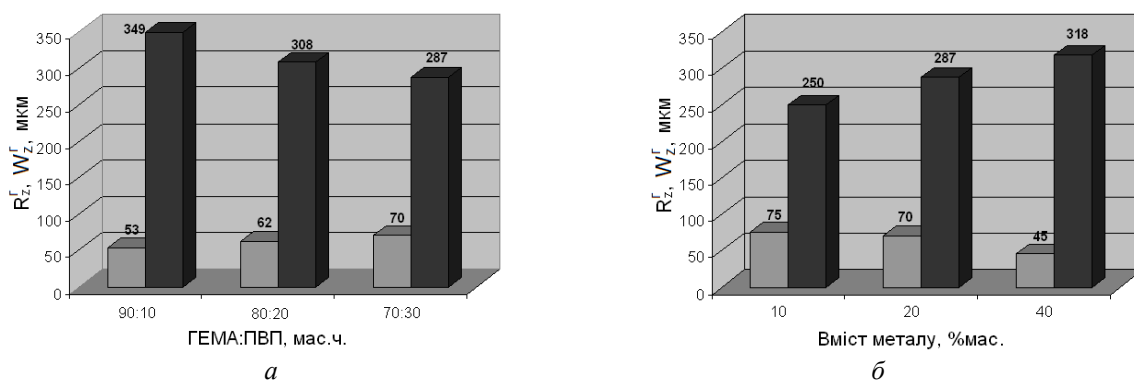


Рис. 4. Вплив складу полімер-мономерної композиції (а) та вмісту у композиції металевого наповнювача (б) на чистоту поверхонь композиційних плівок (■ – R_z^r зовнішньої поверхні, мкм; ■ – W_z^r внутрішньої поверхні, мкм; $n=700$ об/хв): а – К:Р=2:1 мас.ч., [Zn] = 20 % мас.; б – ГЕМА:ПВП:Н₂О = 7:3:5 мас.ч.

Різний вміст наповнювача впливатиме і на структуру кополімеру [8, 10]. Через утворення щитішої структури полімерної сітки відбувається зростання внутрішніх напружень в об'ємі матеріалу, які сприяють нерівномірній орієнтації зв'язного та зростання шорсткості на внутрішній поверхні плівок. Із збільшення вмісту ПВП у композиції підвищується її в'язкість через зростання міжмолекулярної взаємодії, зменшується розшарування наповнювача, особливо дрібнодисперсної фракції, та вирівнюється швидкість полімеризації за висотою зразка і, як наслідок, зменшення шорсткості внутрішньої поверхні. Доказом цього припущення може бути різниця якості внутрішньої поверхні для плівок різної товщини (рис. 5). Водночас встановлено, що із збільшенням вмісту ПВП у композиції дещо погіршується якість зовнішньої поверхні. Підвищення шорсткості у цьому випадку відбувається через зростання енергії когезії та погіршення змочуваності композицією поверхні циліндричної форми.

Протилежна залежність спостерігається у разі різного вмісту у композиції металевого наповнювача. Шорсткість зовнішньої поверхні (R_z^r), яка контактує з формотвірною поверхнею циліндричної форми, під час збільшення вмісту наповнювача зростає незначно і відчутно зменшується після вмісту порошку металу більше 20 %мас. (рис. 4, б). Зростання хвилястості внутрішньої поверхні (W_z^r) супроводжується завдяки розшаруванню наповнювача, зменшенню

активних центрів у внутрішніх шарах гідрогелевої плівки та їх збільшення у зовнішніх. З підвищенням концентрації металу зростає швидкість полімеризації у зовнішніх шарах, внаслідок чого підвищуються в'язкість композиції, її гетерогенність і, як наслідок, орієнтаційні внутрішні напруження. Розведення композиції розчинником (водою), крім підвищення її текучості, зменшує концентрацію мономеру, тим самим збільшуючи час затвердження внутрішніх шарів та сприяючи утворенню рідкозшитої структури ГЕМА-ПВП кополімеру. Крім того, підвищена міграція наповнювача у зовнішні шари композицій, розведених великими кількостями розчинника, є причиною одержання плівкових матеріалів з найгіршою якістю (рис. 5, б та рис. 6, а).



Рис. 5. Вплив товщини плівки на якість її внутрішньої поверхні
ГЕМА:ПВП:Н₂О = 7:3:10 мас.ч., [Zn] = 20 % мас.; n=700 об/хв: а – 1 мм, б – 4 мм

Під час переробки методом відцентрового формування матеріалів різної природи на якість готових виробів найбільший вплив має частота обертання форми. Не винятком є і металонаповнені гідрогелеві матеріали на основі ГЕМА-ПВП кополімерів. Чистота поверхні плівки, яка контактує з формотвірною внутрішньою поверхнею циліндричної форми, залежить від сили контакту матеріалу з поверхнею форми (рис. 6, б). Ця взаємодія прямо пропорційна до частоти обертання форми і, відповідно, тиску на композицію, який при цьому виникає. Власне і величина міграції наповнювача буде залежати від інтенсивності відцентрової сили. Водночас спостерігається деяке покращення і внутрішньої поверхні плівкових матеріалів. Очевидно, що переважальний вплив на її формування у цьому випадку має кінетичний чинник – відцентрова сила, яка з підвищенням частоти обертів зростає, а також тиск на композицію, який є наслідком відцентрової сили [6].

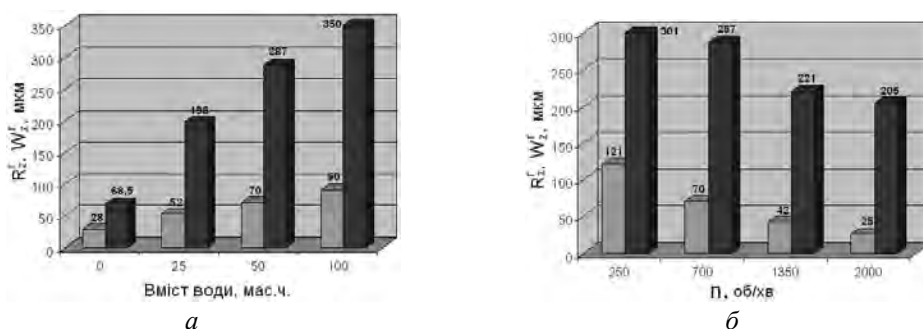


Рис. 6. Залежність якості поверхонь композиційних плівок від вмісту розчинника (Н₂О) (а) та частоти обертів форми (б) (□ – R_a^z зовнішньої поверхні, мкм; ■ – W_z^z внутрішньої поверхні, мкм):
а – ГЕМА:ПВП=7:3мас.ч., [Zn]=20 % мас.; б – ГЕМА:ПВП:Н₂О=7:3:5мас.ч., [Zn]=20 % мас.

Серед металів, які використовувались у роботі, поверхня цинку є найактивнішою в процесі кополімеризації ГЕМА з ПВП [8, 10], тому цинкнаповнені композиції характеризуються найменшим часом життєздатності та часом формування. Встановлено, що каталітична активність металів щодо полімеризації ГЕМА-ПВП композицій зростає в ряду Ag–Cu–Ni–Co–Fe–Zn [8]. Для одержання гідрогелевих плівок, наповнених іншими металами, та з метою зменшення у цьому випадку часу життєздатності і часу формування, були одержані композиції на основі суміші металевих порошків з цинком (рис. 7).

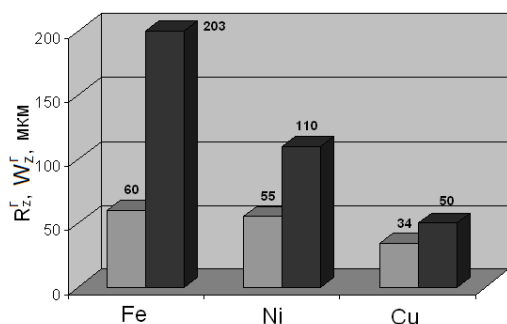


Рис. 7. Залежність якості поверхонь композиційних плівок від природи комбінованого наповнювача (ГЕМА:ПВП:Н₂О=7:3:5 мас.ч., n=700 об/хв, наповнювач – 10 мас.% Me +10 мас.% Zn)
 ■ – R_z^f зовнішньої поверхні, мкм;
 ■ – W_z^f внутрішньої поверхні, мкм

Як бачимо з результатів досліджень, найкращою якістю як зовнішньої, так і внутрішньої поверхні, характеризуються плівкові матеріали, наповнені порошком міді (10 %) у суміші з порошком цинку (10 %). Для такого матеріалу значення параметра хвилястості W_z^f наближається до значення шорсткості поверхні R_z^f . Аналізуючи отримані результати, можна відзначити, що характер розподілу металевого наповнювача за товщиною плівки та якість її поверхонь, крім кінетичних параметрів, значною мірою залежить від реакційної здатності формувальної композиції та швидкості зміни її в'язкісних характеристик. З огляду на ці чинники, найкращу якість поверхні металонаповнених плівок за підвищених швидкостей обертання форми досягали двома методами. Перший – введення до технологічного режиму стадії форполімеризації, яка полягає у витримуванні формувальної композиції за межами форми протягом періоду форполімеризації ($\tau_{фп}$). Дослідним методом встановлена залежність між періодом форполімеризації та часом життєздатності ($\tau_{ж}$) композиції:

$$\tau_{фп} \leq \tau_{ж} - 0,2 \div 0,3 \text{ хв.}$$

Другий метод полягає у формуванні композиційної плівки у дві стадії з різними швидкостями обертання форми. На першому етапі форму із завантаженою композицією обертають з частотою, яка є меншою за критичну, протягом часу, який дорівнює $\tau_{ж}$. Завдяки малій швидкості обертання форми забезпечується однорідність композиції. Після досягнення $\tau_{ж}$ швидкість обертів форми підвищують до необхідного рівня.

Висновки. Встановлено, що металонаповнені плівки, одержані відцентровим формуванням, характеризуються анізотропією якості поверхонь – чистота зовнішньої поверхні переважає за якістю чистоту внутрішньої. Різниця у якості поверхонь є наслідком розшарування наповнювача, інтенсивність якого зменшується із підвищенням в'язкості композиції та зменшення частоти обертів форми. В'язкість полімер-мономерної композиції зростає із підвищенням вмісту ПВП, зменшення вмісту розчинника та за використання у технологічному процесі стадії форполімеризації. Враховуючи підвищення в'язкості вихідної композиції під час полімеризації, запропоновано спосіб відцентрового формування з поетапним підвищенням частоти обертання циліндричної форми.

1. Сысоева И. В. Современное представление о биологическом действии магнитных полей и их применение в медицине // Медицинские новости. – 2005. – № 4. – С. 21–28. 2. Mert, T. Regenerative effects of pulsed magnetic field on injured peripheral nerves. // Alternative Therapies in Health & Med. – 2006. – Vol. 12, No 5. – P. 42–49. 3. Суворов А. П., Волнухин В. А. Использование магнитного поля при лечении больных воспалительными заболеваниями мочеполовой сферы // Альманах клинической медицины. – 2007. – № 15. – С. 98–104. 4. Grytsenko O., Suberlyak O., Gajdoš I., Fedasiuk D. The features of film composite hydrogel materials obtaining technology by centrifugal molding // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Volume II. – Kosice, 2014. – P. 213–230. 5. Development of equipment for the production of hydrogel films by centrifugal molding / O. Grytsenko, T. Jachowicz, O. Suberlyak, V. Krasinskyi // Advanced technologies in designing, engineering and manufacturing

research problems. Monography. – Lublin, 2015. – P. 29–42. 6. Розрахунок та обґрунтування технологічних параметрів одержання плівкових гідрогелевих матеріалів відцентровим формуванням / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, П. П. Волошкевич, Ю. Б. Коваль // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2014. – № 787. – С. 458–464. 7. Суберляк О. В., Гриценко О. М., Коваль Ю. Б., Волошкевич П. П. Металонаповнені гідрогелеві плівки. Закономірності технології одержання відцентровим формуванням // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 5. – С. 33–39. 8. Suberlyak O. Researching influence the nature of metal on mechanism of synthesis polyvinylpyrrolidone metal copolymers / O. Suberlyak, O. Grytsenko, Kh. Hnatchuk, N. Hnatchuk // Chemistry & chem. technology. – 2013. – Vol. 7, No. 3. – P. 289–294. 12. Suberlyak O. Complex PVP-Men+ – active catalyst of vinyl monomers polymerization [Text] / O. Suberlyak, V. Skorokhoda, O. Grytsenko // Materialy polimerowe i ich przetworstwo. – 2004. – P. 140–145. 9. Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – Rules and procedures for the assessment of surface texture: ISO 4288:1996. – [Чинний від 01.08.1996]. – 1996. – 8 с. 10. Гриценко О. М. Закономірності формування металонаповнених гідрогелів та плівкових матеріалів / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 1. – С. 20–25.