

УДК 541.183

О.Г. Будішевська, І.А. Миськова, С.А. Воронов
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра органічної хімії

ГІДРОПЕРОКСИДВМІСНІ ОЛІГОМЕРИ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІУРЕТАНІВ

© Будішевська О.Г., Миськова І.А., Воронов С.А., 2002

Запропонований шлях модифікації поверхні поліуретанових плівок для надання їм заданих гідрофільних властивостей за допомогою гідропероксидвмісного співолігомеру 5-гідроперокси-5-метил-1-гексен-3-іна та акрилової кислоти. Показана зміна поверхневої енергії поліуретанових плівок протягом двостадійної модифікації їх гідропероксидвмісним співолігомером та дек-страном у водному середовищі.

Route of polyurethane film surface modification with purpose of providing tailored hydrophilic properties using hydroperoxide co-oligomer 5-hydroperoxy-5-methyl-1-hexene-3-yne and acrylic acid is proposed in the work. The change of surface energy of polyurethane films during their two-step modification with hydroperoxide-containing co-oligomer and dextrane in water medium has been shown.

Актуальним питанням є модифікація поверхні полімерів, зокрема поліуретанів для надання їй нових властивостей – гідрофільних, гідрофобних, гемосумісності тощо. Такі модифіковані поліуретани можуть бути використані в області медицини та біохімічних досліджень.

Метою даної роботи була модифікація поверхні поліуретанової (ПУ) плівки для надання їй гідрофільних властивостей.

Модифікацію ПУ плівок проводили у дві стадії. На першій стадії на поверхню ПУ плівок прищеплювали ланцюги гідропероксидвмісного співолігомеру 5-гідроперокси-5-метил-1-гексен-3-іна та акрилової кислоти (ВЕГ-АКс) (рис. 1).

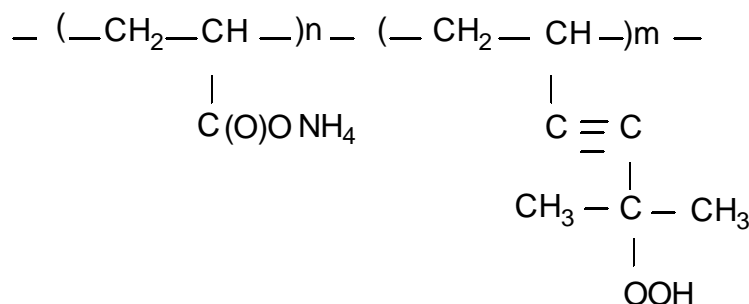


Рис. 1. Схематична будова гідропероксидвмісного співолігомеру ВЕГ-АКс

Прищеплення і утворення ковалентних зв'язків між ланцюгами ВЕГ-АКс і поверхнею ПУ плівки може здійснюватися в результаті розпаду гідропероксидних груп і утворення макрорадикалів, реакцій передачі ланцюга та рекомбінації радикалів на поверхні ПУ плівки і макрорадикалів ВЕГ-АКс.

На другій стадії модифікації проводили прищеплення декстрану на ковалентно зв'язані з поверхнею ПУ плівок ланцюги ВЕГ-АК.

Олігопероксид (ОП) ВЕГ-АК був синтезований радикальною кополімеризацією акрилової кислоти (АК) і гідропероксидним мономером 5-гідроперокси-5-метил-1-гексен-3-іна (ВЕГ) у розчині ацетону при температурі 60°C. Олігомер виділяли з розчину і очищали переосадженням у гексан.

Склад олігопероксиду визначали функціональним аналізом і ІЧ-спектроскопією.

Вміст ланок АК та ВЕГ в олігомері відповідно 52,5 % мас. і 37,5 % мас., 10 % становлять ланки ненасичених продуктів розпаду ВЕГ та ланки 5-гідрокси-5-метил-1-гексен-3-іна.

Для проведення модифікації поверхні ПУ плівок у водній фазі співолігомер ВЕГ-АК переводили у амоніачну сіль (ВЕГ-АКс), яка є водорозчинною. Для цього ВЕГ-АК відтитрували 0,3 N водним розчином амоніаку в ацетоново-водному середовищі при рН 6,8 – 7,5 і перемішуванні з наступною відгонкою ацетону.

ПУ плівки готували відливом на склі розчину суміші 4,4',4''трифенілметантриізоціанату з лінійним поліуретаном з кінцевими ОН-групами (мол. маса 15 – 20 тис.), який є полімером на основі олігоестеру адипінової кислоти та тетраметиленгліколю та 4,4'-дифенілметандіізоціанату. Компоненти були розчинені у суміші ацетону з етилацетатом. Плівки відливали та витримували протягом 5 діб у сухій атмосфері у ексікаторі. Після цього їх знімали з поверхні скла і використовували для модифікації. Проводили дослідження поверхні ПУ плівки, яка при формуванні контактувала зі склом. Поверхню ПУ плівки модифікували олігопероксидом шляхом термостатування у 4 %-му водному розчині ВЕГ-АКс з рН 7,0 при 60°C протягом 20 годин. Після цього плівки багатократно промивали теплою дистильованою водою.

Модифікацію декстраном проводили термостатуванням гідропероксидованих плівок у 3 %-му водному розчині декстрану молекулярної маси близько 40000 при 60°C протягом 20 годин. Модифіковані плівки багатократно промивали теплою дистильованою водою.

Властивості модифікованих поверхонь оцінювали величиною поверхневої енергії ПУ плівок γ_s , яку визначали по зміні контактного кута змочування краплею двох різних рідин – води та поліетиленгліколю-200. Для цього користувались залежністю міжфазного натягу на межі тверда речовина – рідина від дисперсійної та водневої складової поверхневої енергії кожної з двох контактуючих речовин (за даними Оуенса і Вендта)*:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0,5} - 2 (\gamma_s^h \gamma_l^h)^{0,5}, \quad (1.1)$$

а також залежністю контактних кутів між рідинами та твердими речовинами у рівнянні Юнга [1]:

$$\gamma_l \cos \theta \approx \gamma_s - \gamma_{sl}, \quad (1.2)$$

$$\text{тоді: } 1 + \cos \theta = 2[(\gamma_s^d)^{0,5} (\gamma_l^d)^{0,5} (\gamma_l)^{-1} + (\gamma_s^h)^{0,5} (\gamma_l^h)^{0,5} (\gamma_l)^{-1}]. \quad (1.3)$$

* Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. – 414 с.

Значення поверхневої енергії модифікованих плівок порівнювали з “холостими” дослідями. Як “холості” досліджували плівки, які одночасно із зразками, модифікованими гідропероксидвмісним олігомером ВЕГ-АК термостатували в розчині еквівалентної до ланок АК у співполімері кількості оцтової кислоти, нейтралізованої 0,3 N розчином аміаку з рН 7,0. “Холості” плівки також багатократно промивали теплою дистильованою водою і термостатували при 60°C у 3 %-му водному розчині декстрану.

Величини поверхневої енергії модифікованих і немодифікованих (“холостих”) плівок наведені у таблиці/ З даних таблиці видно, що повна поверхнева енергія γ_s^h ПУ плівок зростає після їх модифікації олігомером ВЕГ-АКс приблизно на 22 % (в основному за рахунок полярної складової γ_s^h). Це можна пояснити утворенню на поверхні ПУ плівок ковалентно прищепленого шару ланцюгів олігомеру, що містять полярні гідропероксидні – ООН та карбоксилатні –С(О)ОН₄ групи.

Після термостатування пероксидованих ПУ плівок у розчині декстрану, порівняно з “холостими” дослідями, γ_s зростає приблизно на 48 %, також за рахунок полярної складової. Така залежність поверхневої енергії, очевидно, зумовлена прищепленням декстрану на ланцюги ВЕГ-АКс, яке ініційоване розпадом гідропероксидних груп і утворенням приповерхневого нанощару полісахариду, який змінює природу ПУ поверхні.

Поверхнева енергія модифікованих поліуретанових плівок

№ п/п	Метод обробки ПУ плівок	Повна поверхнева енергія ПУ плівок $\gamma_s 10^{-3}$, Дж/м ²	Дисперсійна складова поверхневої енергії $\gamma_s^d 10^{-3}$, Дж/м ²	Воднева складова поверхневої енергії $\gamma_s^h 10^{-3}$, Дж/м ²
1	ПУ плівки “холості”, термостатовані при 60°C в розчині оцтової кислоти, нейтралізованої 0,3 N р-ном аміаку з рН 7,0 протягом 20 год	36,6	11,1	25,5
2	ПУ плівки, термостатовані при 60°C в водному розчині ВЕГ-АК з рН 7,0 протягом 20 год	44,7	15,7	29,0
3	ПУ плівки “холості”, термостатовані при 60°C в 3 % водному розчині декстрана протягом 20 год	36,9	14,5	22,3
4	ПУ плівки, модифіковані ВЕГ-АК, термостатовані при 60°C в 3 % водному розчині декстрану протягом 20 год	54,2	5,6	48,6

Отже, показано, що використовуючи гідропероксидвмісний водорозчинний олігомер ВЕГ-АКс як модифікатор поліуретанової поверхні, можна активувати її для подальшої модифікації, прищеплюючи ланцюги ВЕГ-АКс. Подальша модифікація ПУ поверхні, наприклад, декстраном, дає змогу змінити природу ПУ поверхні (збільшити поверхневу енергію та гідрофільність) за рахунок прищеплення декстрану на реакційноактивні ланцюги ВЕГ-АКс.