

Х.Я. Гіщак, О.М. Гриценко, А.С. Глушик
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

СОРБЦІЙНІ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МЕТАЛОГІДРОГЕЛІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ЗАЛЕЖНО ВІД УМОВ НАБРЯКАННЯ

О Гіщак Х.Я., Гриценко О.М., Глушик А.С., 2013

Досліджено сорбційні та електропровідні властивості металовмісних гідрогелів на основі полівінілпіролідону у різних середовищах. Для одержаних композиційних гідрогелів встановлено характерні залежності зміни електропровідності від природи та концентрації розчинника, рН середовища та прикладеного навантаження.

Ключові слова: полівінілпіролідон, композиційні гідрогелі, набрякання, електропровідність.

The sorption and conducting characteristics of metal-containing hydrogels on the basis of polyvinyl pyrrolidone in different mediums are investigated. The typical dependences of electric conductivity change on solvent nature and concentration, pH-medium and applied loading for obtained composition hydrogels are determined.

Key words: polyvinyl pyrrolidone, composition hydrogels, swelling, electric conductivity.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Модифікація полімерних гідрогелів розширює можливості їх використання та одержання на їх основі матеріалів із покращеними характеристиками. Введення до структури гідрогелів частинок металів відкриває додаткові можливості для надання гідрогелям нових властивостей та їх зміни у потрібному напрямку [1, 2].

Причиною широкого та різноманітного використання полімерних гідрогелів є унікальна пориста структура у поєднанні з наявністю гідрофільних функціональних груп, які забезпечують набрякання гідрогелів у воді та інших полярних розчинниках та високу проникність для низькомолекулярних речовин. Взаємодія гідрогелів, а особливо металонаповнених, з розчинниками, та процеси набрякання є доволі актуальними питаннями на сьогодні, вивчення яких дає можливість обґрунтовано прогнозувати ефективність та сфери їх використання. Особливо цікавим є питання вивчення залежності електропровідності металогідрогелів від природи середовища, в якому відбувається набрякання.

Аналіз останніх досліджень. Доведено можливість одержання принципово нових гідрогельних матеріалів – композиційних металогідрогелів на основі металовмісних кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА), які характеризуються унікальними властивостями [2]. Результатом попередніх досліджень є композиційні металогідрогелі, одержані полімеризаційним наповненням дрібнодисперсними порошками металів різної природи – Fe, Co, Ni, Zn, Pb, зтоп Fe-Co з розміром частинок у межах 10–50 мкм. Розроблені матеріали відзначаються синергізмом властивостей, оскільки поєднують у собі характеристики як гідрогелів, так і металів, наприклад, сорбційна здатність у поєднанні з електропровідністю. Тому зацікавленість представляють електричні властивості металогідрогелів, особливо їх зміна залежно від умов набрякання – вмісту та природи розчинника, навантаження, рН.

Мета роботи – дослідити вплив умов набрякання на сорбційну здатність та електропровідність просторовозшитих металогідрогелів полівінілпіролідону.

Матеріали та методики досліджень. Для полімеризації використовували: ГЕМА ($\rho_{20}=1079 \text{ кг/м}^3$, $n_D^{20}=1,4520$), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м^2 , $T_{\text{кип}}=351 \text{ К}$), ПВП з ММ 12 та 28 тис. високої очистки перед використанням сушили у вакуумі за 338 К протягом 2–3 год; порошок цинковий ГОСТ 12601-76.

Полімеризацію проводили за температури $t=25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, в присутності кисню, на світлі. Одержані зразки гідрогелів після синтезу відмивали водою від залишків непрореагованих речовин.

Водовміст (W , %), ступінь набрякання (Q , г/г), ефективність прищеплення ПВП (f , %) та міжвузлову молекулярну масу (M_c , кг/моль) досліджували за методиками, описаними у [3], питомий об'ємний опір одержаних матеріалів визначали згідно з методикою, описаною у [4].

Результати досліджень та їх обговорення. Об'єктом досліджень в роботі є металовмісні гідрогелі, одержані на основі кополімерів ГЕМА з ПВП. Такі кополімери характеризуються хорошою сорбційною здатністю щодо води та інших полярних розчинників, оскільки мають просторово зшиту структуру, утворену блоками ГЕМА, прищепленого на ПВП, і містять гідрофільні групи: гідроксильну метакрилата і пептидну ПВП. Одним із завдань роботи було встановити вплив присутності металевої поверхні на сорбційну здатність ПВП-кополімерів розчинників різної природи. Сорбційну здатність оцінювали на основі результатів досліджень водопоглинання та набрякання, які характеризували за допомогою одержаних значень водовмісту та кривих кінетики набрякання. На рис. 1 подані криві набрякання цинквмісних гідрогельних матеріалів, одержаних на основі кополімерів ГЕМА з ПВП, залежно від складу вихідної композиції у воді (рис. 1, а) та у середовищі менш полярного розчинника – етилового спирту (рис. 1, б). На форму кінетичних кривих набрякання головно впливає структура полімеру [5].

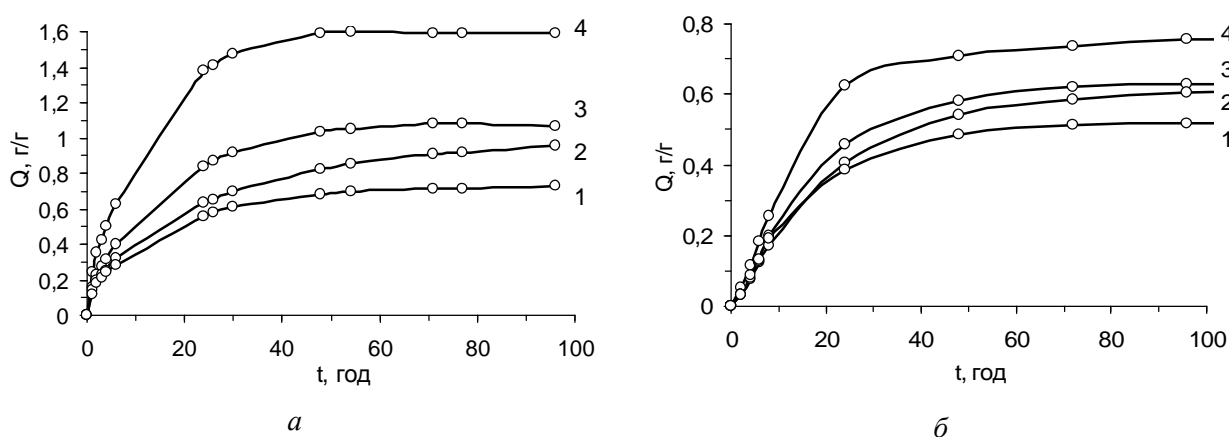


Рис. 1. Залежність кінетики набрякання металогідрогелів у H_2O (а) та $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (б) від композиційного складу ($[\text{Zn}]=10 \text{ \%}$; $T=298 \text{ К}$; $\text{MM}_{\text{ПВП}}=28 \cdot 10^3$)

Склад композицій ГЕМА: ПВП мас. ч.: 1 – 90:10; 2 – 80:20; 3 – 70:30; 4 – 60:40

Одержані криві вказують на те, що рівноважне набрякання зразків з різним композиційним складом, а також, як у воді, так і у спирті досягають приблизно за однаковий час, однак граничний ступінь набрякання для більш полярного розчинника – води є майже як удвічі вищим ніж у спирті. Як бачимо з результатів рис. 1, ступінь набрякання ГЕМА-ПВП кополімерів закономірно зростає зі збільшенням кількості гідрофільних груп у структурі кополімеру, тобто від вмісту полівінілпіролідону. Зростання ступеня набрякання металогідрогелів та їх водовмісту (рис. 2) пояснюється також зменшенням ефективності прищеплення макромолекул (тобто зростає кількість неприщепленого ПВП, який надалі вимивається з кополімеру, утворюючи порожнечу) (рис. 2, крива 1), а також молекулярної маси фрагмента ланцюга між вузлами зшивання – із зменшенням M_c водовміст зразків зменшується, що пояснюється підвищенням щільності полімерного каркасу зі збільшенням густоти зшивання (рис. 2, крива 2). Отримані металонаповнені гідрогелі належать до матеріалів з обмеженим набряканням, що характерно для сітчастих полімерів, макромолекули яких з'єднані хімічними поперечними зв'язками.

Поряд із дослідженням кінетики набрякання у роботі досліджували вплив вмісту розчинника у набряклому гідрогелі на зміну його електропровідності.

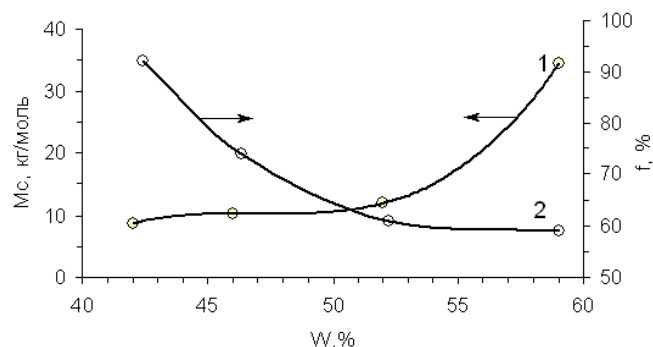


Рис. 2. Залежність водовмісту W , % металогідрогелів від молекулярної маси міжвузлового фрагмента M_c (1) та ефективності прищеплення ПВП f (2)
ГЕМА:ПВП=80:20 (мас. ч.), $[Zn]=10\%$; $T=298\text{ K}$; $MM_{\text{ПВП}}=28 \cdot 10^3$

Вимірювали електропровідність сухого зразка, який потім занурювали у дистильовану воду. Через визначені проміжки часу визначали їх водовміст та електропровідність. Зразки використовували з вмістом цинку 10 % мас. (рис. 3).

Для того, щоб виявити вплив середовища на зміну електропровідності, дослідження проводили за $pH=7$ та $pH=2$ (криві 1, 2 відповідно). Як показують результати, зміна електропровідності за різних pH має однаковий характер у разі набрякання – в кожному випадку відбувається зменшення питомого об'ємного опору. Однак інтенсивне зменшення опору проявляється на перших стадіях під час поглинання вологи в малих кількостях – до 5 %. Для кополімерів, наповнених цинком у кількості 10 % поглинання вологи до 5 % спричинює падіння питомого опору в 4×10^4 рази. Очевидно, це пов'язано із йонізацією піролідонівих циклів, які сприяють проходженню в об'ємі струму. В кислому середовищі електропровідність дещо вища внаслідок наявності в об'ємі додаткового електроліту. Встановлено, що синтезовані кополімери чутливі до зміни pH в діапазоні $pH=2-7$ (рис. 4, а), причому зміна ρ_v від pH відчутно залежить від вмісту наповнювача.

На прикладі етанолу та розчину аміаку досліджували характер зміни питомого об'ємного опору металонаповнених ГЕМА-ПВП кополімерів залежно від часу перебування у згаданих середовищах (рис. 4, б).

Як показують результати досліджень (рис. 4, б, крива 7), витримування зразків Zn-наповнених гідрогелів в етиловому спирті, тобто збільшення вмісту спирту в об'ємі гідрогелю як наслідок сорбції в часі, веде до зростання об'ємного опору. Поглинання гідрогелями етанолу супроводжується збільшенням об'єму зразків і, відповідно, зростання відстані між частинками наповнювача, що і є причиною погіршення електропровідності. Внаслідок сорбції гідроксиду амонію металовмісними гідрогелями відбуваються хімічні процеси з металом в об'ємі зразка і

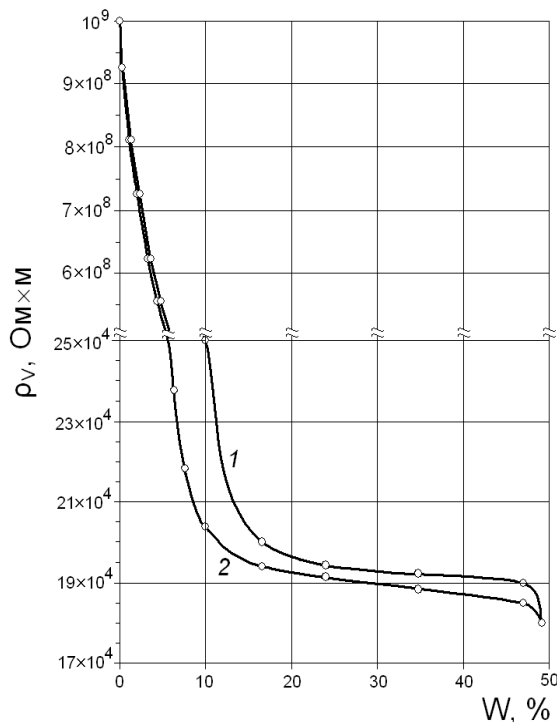


Рис. 3. Залежність питомого опору наповнених гідрогелів від вмісту вологи
(ГЕМА : ПВП = 80:20 мас. ч.; $MM_{\text{ПВП}}=12 \cdot 10^3$,
 $T=298\text{ K}$; $[Zn]=10\%$ мас.)
1 – $pH=7$; 2 – $pH=2$

утворення комплексних сполук, йони яких сприяють зростанню електропровідності (рис. 4, б, криві 2–4), причому чутливими до NH_4OH гідрогелі є за його концентрації $\geq 0,0003$ моль/л.

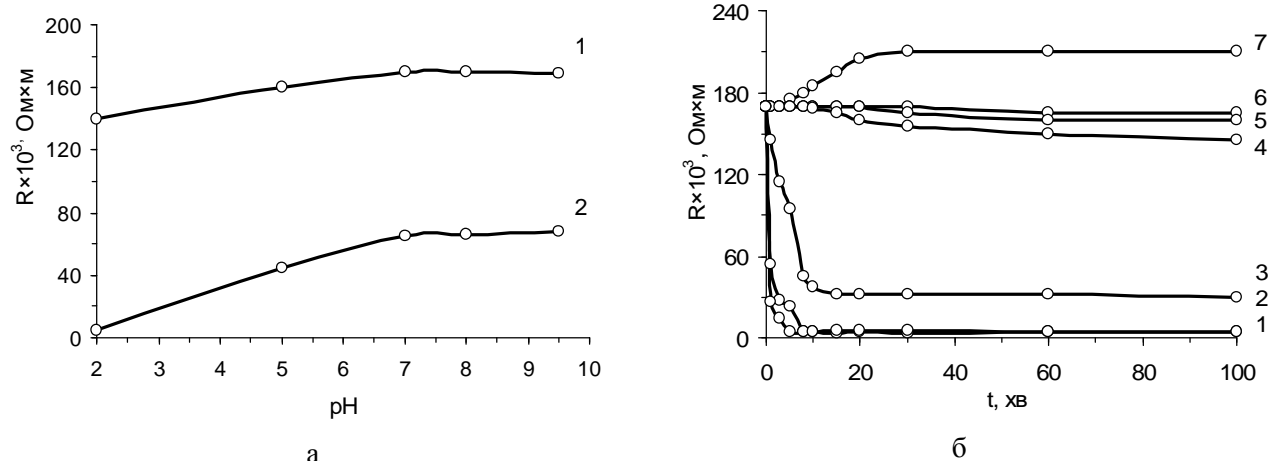


Рис. 4. Об'ємний опір металогідрогелів

(ГЕМА : ПВП = 80:20 мас.ч.; $T = 298 \text{ K}$; $\text{MM}_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$)

Залежність від рН середовища та вмісту металу

1 – 10 % Zn, 2 – 350 % Zn

У різних середовищах ($[\text{Zn}] = 10\% \text{ мас}$)

$[\text{NH}_4\text{OH}]$, моль/л: 1 – 0,07; 2 – 0,03; 3 – 0,015;

4 – 0,0003; 5 – 0,00004; 6 – 0,00001;

7 – $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,02$ моль/л

Зазначимо, що одержані матеріали в набряклому стані характеризуються високими пружними властивостями [6], що може бути використано для визначення зміни їх електропровідних характеристик від прикладеного механічного зусилля. Залежність зміни об'ємного опору гідрогелю, наповненого цинком від навантаження, подано на рис. 5.

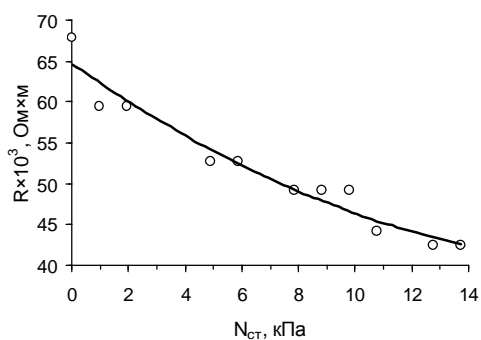


Рис. 5. Вплив прикладеного навантаження на зміну об'ємного опору наповнених гідрогелів

(ГЕМА:ПВП = 80:20 мас. ч.; $T = 298 \text{ K}$; $[\text{Zn}] = 350\% \text{ мас.}$)

Як бачимо, із збільшенням навантаження – стиску опір зменшується, що є наслідком ущільнення матеріалу.

Отже, внаслідок проведених досліджень встановлено вплив умов набрякання на сорбційні та електричні властивості композиційних металогідрогелів. Досліджено, що електричні властивості гідрогелів значною мірою визначають їх гідрофільність та композиційний склад. Залежність електропровідності від природи та вмісту розчинника, рН та прикладеного навантаження відкриває перспективи практичного використання одержаних матеріалів у давачах вимірювальних приладів, наприклад у разі визначення вологи, рН середовища та мікрокількостей аміаку і етилового спирту.

1. Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели // *Высокомолек. соед.* – 2009. – Т. 51. – № 7. – С. 1075 – 1095. 2. Suberlyak O. Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels / O. Suberlyak, O. Hrytsenko, K. Hishchak // *Chemistry and chemical technology.* – Vol. 2. – № 2. – 2008. – P. 99–104. 3. Гнатчук Н.М., Гриценко О.М., Гицак Х.Я., Фецуур Х.І., Суберляк О.В. Вплив металічної поверхні на здатність до водопоглинання просторовозитих металогідрогелів полівінілпіролідону // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2011. – № 609. – С. 395–399. 4. Луццейкин Г.А. Методы

исследования электрических свойств полимеров. – М.: Химия, 1988. – 158 с. 5. Гідрофільність гелів на основі акриламиду та акрилонітрилу / Савченко Ю.М., Баранова А.І., Ульберг З.Р. // Доповіді Академії наук України. – 1992. – № 2. – С. 108–111. 6. Гриценко О.М., Орлова А.М., Скорохода В.Й. Дослідження експлуатаційних властивостей наповнених гідрогелевих матеріалів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів, 2003. – № 488. – С. 300–303.

УДК 54-114+54-126+541.6+544.6.018.47-036.5

О.С. М'ягkota, Н.Є. Мітіна, О.С. Заїченко
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНІ КОМПЛЕКСИ АЛЬГІНАТУ НА І ПОЛІ(ДИМЕТИЛАМІНОЕТИЛ)МЕТАКРИЛАТУ

© М'ягkota О.С., Мітіна Н.Є., Заїченко О.С., 2013

Під час взаємодії водних розчинів протилежно заряджених поліелектролітів одержано малорозчинні поліелектролітні комплекси. Утворення комплексів підтверджують дані турбідиметричних та віскозиметричних вимірювань. Цими ж методами встановлено стехіометричний склад досліджуваних комплексів. Показано, що залежно від мольного співвідношення компонентів і концентрації вихідних розчинів, можна отримати частинки різного розміру.

Ключові слова: поліелектроліти, поліелектролітні комплекси, стехіометрія поліелектролітних комплексів, альгінат Na, полідиметиламіноетилметакрилат.

Low water soluble polyelectrolyte complexes were obtained through the interaction of water solutions of oppositely charged polyelectrolytes. The formation of complexes was confirmed with the turbidity and viscosity measurements data. The same methods were used to examine the stoichiometry of the studied complexes. It is shown that depending on the molar ratio of the components and the concentration of initial solutions, we can obtain particles of different sizes.

Key words: polyelectrolytes, polyelectrolyte complexes, stoichiometry of polyelectrolyte complexes, alginate Na, polydimethylaminoethyl methacrylate.

Постановка проблеми. Розробка техніки отримання поліелектролітних комплексів синтетичного катіонного полімеру і природного аніонного блок-кополімеру для потреб біохімії та медицини, що полягають у цілеспрямованому створенні колоїдів та наночастинок з регульованим розміром і структурою, специфічною зв'язувальною здатністю, біосумісністю та дослідження взаємозв'язку між колоїдно-хімічними властивостями та стехіометрією отриманих комплексів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У галузі біомедицини значний інтерес становлять полімерні та полімер-мінеральні наночастинок як системи доставки різних лікарських та біологічно активних речовин. На сьогодні відомо кілька методів одержання полімерних наночастинок, однак більшість з них передбачають використання органічних розчинників, токсичних поверхнево-активних речовин, а також обробку полімерів ультразвуком або їх нагрівання, що може мати руйнівний вплив на чутливі молекули біосполук [1, 2]. Утворення поліелектролітних комплексів є самочинним процесом, що відбувається за рахунок взаємодії протилежно заряджених поліелектролітів за кімнатних температур [3]. Як такі поліелектроліти