

Одержані гідрогельні матеріали на основі кополімерів 2-гідроксиетилметакрилату з полівінілпіролідом в присутності двох-компонентних ініціувальних систем $FeSO_4$ – радикальний ініціатор. Досліджено вплив природи ініціувальної системи на кінетику кополімеризації, структурні параметри сітки та властивості гідрогелів. Доведена можливість використання синтезованих матеріалів як матриць для хімічного відновлення металів та одержання композиційних металогідрогелів

Ключові слова: ініціатор, полімеризація, полівінілпіролідон, гідрогелі, відновлення, метали

Получены гидрогелевые материалы на основе сополимеров 2-гидроксиетилметакрилата с поливинилпирролидоном в присутствии двухкомпонентных иницирующих систем $FeSO_4$ – радикальный инициатор. Исследовано влияние природы иницирующей системы на кинетику сополимеризации, структурные параметры сетки и свойства гидрогелей. Доказана возможность использования синтезированных материалов в качестве матриц для химического восстановления металлов и получения композиционных металлогидрогелей

Ключевые слова: инициатор, полимеризация, поливинилпирролидон, гидрогели, восстановление, металлы

ВПЛИВ ІНІЦІУВАЛЬНОЇ СИСТЕМИ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

О. М. Гриценко

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: ogyrty@gmail.com

Н. М. Гнатчук

Аспірант*

E-mail: hnatnm@gmail.com

О. В. Суберляк

Доктор хімічних наук, завідувач кафедри, професор*

E-mail: suberlak@polynet.lviv.ua

*Кафедра хімічної технології переробки пластмас

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Одним з актуальних напрямків модифікації полімерних матеріалів на даний час є введення в їх структуру дрібнодисперсних частинок металів для надання нових специфічних функціональних властивостей – магнітних, електропровідних, антибактеріальних та ін. Особливо це стосується полімерних гідрогелів – просторовозшитих полімерних систем, які здатні набрякати у воді та інших розчинниках. Уваги заслуговують гідрогельні матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксиетилметакрилатом (ГЕМА), які відзначаються рядом цінних експлуатаційних властивостей [1 – 3].

2. Аналіз досліджень і публікацій

Попередніми дослідженнями, проведеними співробітниками кафедри ХТПП НУ «Львівська політехніка» [4 – 6], розроблені гідрогелі на основі кополімерів ПВП з моно- та диметакриловими естерами гліколів, полімеризація яких відбувається під дією йонів металів змінного ступеня окиснення. Синтез

відбувається з високою швидкістю за кімнатної температури, на повітрі, що дає можливість значно спростити та здешевити процес, скоротити його тривалість і розширити можливості його використання. Унікальна пориста структура, яка забезпечує набрякання кополімерів у воді та висока проникність для низькомолекулярних сполук є основними чинниками, які забезпечують можливість їх використання як матриць для відновлення металів. Характер відновлення металів та властивості композиційних металокополімерів залежать в основному від структури та властивостей матриці – полімеру. Зміна таких параметрів як склад вихідної композиції, природа і вміст солі металу та розчинника, умови проведення полімеризації, дає можливість одержувати гідрогелі з різним ступенем зшивання та ступенем набрякання [7].

3. Постановка мети

Вдосконалення методів синтезу та структури гідрогельних матеріалів багато в чому залежить від способів одержання (в масі, в розчині) та природи ініціувальної системи. Вибір ініціувальної системи є необхідною умовою одержання полімерів, оскільки

ініціатор відіграє важливу роль у процесі формування полімерної матриці, тим самим впливаючи на її структуру, а отже і властивості, оскільки саме структурні характеристики полімерної сітки значною мірою впливають на проникність та сорбційну здатність щодо низькомолекулярних сполук – учасників окисно-відновних процесів, а також швидкість відновлення та величину металічних частинок. Метою роботи було дослідити вплив природи двохкомпонентної ініціувальної системи на формування та властивості кополімерів ГЕМА-ПВП як матриць для одержання металогідрогелів хімічним відновленням металів з розчинів.

4. Експериментальні результати та їх обговорення

Об'єктом досліджень в роботі є гідрогельні матеріали на основі кополімерів ГЕМА з ПВП. Для синтезу використовували: 2-гідроксietилметакрилат ($\rho_{20}=1079 \text{ кг/м}^3$, $n_D^{20}=1,4520$), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м^2 , $T_{\text{кип}}=351 \text{ К}$); ПВП з ММ 28 тис. перед використанням сушили у вакуумі при 338 К протягом 2-3 год. З метою суміщення стадій синтезу гідрофільного полімеру і подальшого його набрякання, полімеризацію ГЕМА в присутності ПВП проводили в розчиннику при 293 К , на повітрі, в умовах денного світла. Кінетику полімеризації композиції досліджували за зміною об'єму реакційної суміші при полімеризації мономеру дилатометричним методом. Кількість незв'язаного у полімерну сітку ПВП визначали методом фотоколориметрії водного екстракту [8]. Ефективність прищеплення (f , %) розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП (m_1) до загальної кількості ПВП у вихідній композиції (m): $f = (m_1/m) \times 100\%$. Ступінь прищеплення (P , %) – як співвідношення кількості прищепленого ПВП до загальної маси кополімеру (m_n): $P = (m_1/m_n) \times 100\%$. Водовміст (W) визначали ваговим методом за різницею маси зразка полімеру, коефіцієнт набрякання (k) – за зміною розмірів сухого та набряклого зразків, міжвузлову молекулярну масу сітки полімерів (M_c) визначали методом Флорі-Ренера [9]. Деформаційно-пружні характеристики – число твердості (H), число пластичності (P), число пружності (E) визначали на твердомірі ТШР-320 вимірюванням різниці між глибиною занурення індентора в зразок під дією попереднього та загального навантаження, міцність при розриві (σ_p) – як відношення розтягую чога навантаження в момент розриву до попереднього січення зразка.

Від ефективності ініціувальної системи, безумовно, крім формування структури та експлуатаційних властивостей кополімерів, в першу чергу, буде залежати швидкість процесу полімеризації, яка, в свою чергу, буде визначати технологічні характеристики ГЕМА-ПВП композицій, а саме – час життєздатності, тобто час перебування у в'язко-текучому стані, та тривалість формування гідрогельних матеріалів. Встановлено, що кополімеризація ГЕМА з ПВП в присутності йонів металів змінного ступеня окиснення відбувається за комплексно-радикальним або йонним механізмом [6] (рис. 1.)

Найефективнішими відносно швидкості полімеризації з досліджуваних солей металів є солі феруму (II, III). Залежно від композиційного скла-

ду, вмісту, природи розчинника та концентрації солі металу час життєздатності таких композицій можна змінювати в широких межах – від 5 до 90 хв, тривалість формування (з граничним виходом полімеру 98-99%) – від 15 до 150 хв. Найвищою швидкістю полімеризації характеризуються композиції з більшим вмістом ПВП та з мінімальним вмістом розчинника або ж отримані полімеризацією в масі. Встановлено, що при збільшенні вмісту ПВП більше 20 мас. ч. композиції стають нетехнологічними – характеризуються підвищеною в'язкістю, з'являються труднощі з видаленням бульбашок повітря, що вимагає додаткового їх вакуумування. Полімеризація ж в розчині у більшості випадків є необхідною умовою з декількох причин: присутність розчинника підвищує текучість композицій з більшим вмістом ПВП, гідрогельні матеріали для відновлення металів повинні експлуатуватись у набряклому стані, крім того присутність розчинника значно підвищує пористість гідрогелів.

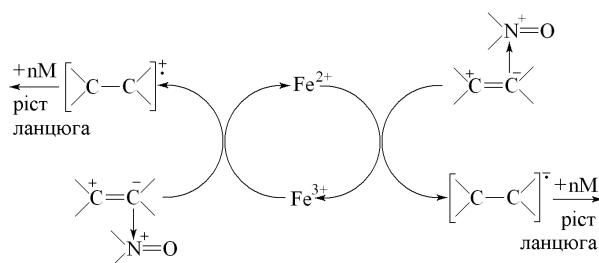


Рис. 1. Можливі варіанти ініціювання полімеризації йонами заліза

З метою інтенсифікації процесу полімеризації, враховуючи йон-радикальний механізм кополімеризації ГЕМА з ПВП, для ініціювання полімеризації в роботі було використано двохкомпонентну ініціуючу систему – сіль металу змінного ступеня окиснення (феруму сульфат (II)) з традиційними радикальними ініціаторами полімеризації акрилових мономерів – пероксид бензоїлу (ПБ), персульфат калію (ПСК) та динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК). Вміст компонентів ініціувальної системи вибирали на основі попередніх кінетичних досліджень [4, 6]. Встановлено, що із збільшенням вмісту FeSO_4 швидкість полімеризації ГЕМА-ПВП композицій в масі зростає, а у випадку полімеризації у розчині – має екстремальний характер з максимальним значенням для $[\text{FeSO}_4]=0,01\% \text{ мас}$ (рис. 2). Таку ж залежність має і зміна часу життєздатності від вмісту солі. Тому, для досліджень вибрано концентрацію $\text{FeSO}_4 = 0,01\% \text{ мас}$. Від складу вихідної композиції, співвідношення FeSO_4 : ініціатор – 1:1.

Дослідженням кінетики полімеризації на початкових стадіях в присутності двохкомпонентної ініціувальної системи встановлено, що при використанні радикальних ініціаторів ПБ, ПСК та ДАК, в кожному випадку швидкість полімероутворення зростає порівняно із FeSO_4 (рис. 3), причому, швидкість процесу зростає у ряду $\text{FeSO}_4 - \text{FeSO}_4 + \text{ДАК} - \text{FeSO}_4 + \text{ПБ} - \text{FeSO}_4 + \text{ПСК}$. Закономірно, що аналогічно змінюється і час життєздатності композицій. Результати кінетичних досліджень показали, що додавання ініціаторів радикального типу

підвищує швидкість процесу полімероутворення, що є додатковим підтвердженням запропонованого попередніми роботами йон-радикального механізму процесу кополімеризації ГЕМА з ПВП [4, 6]. При збільшенні концентрації FeSO_4 у 10 разів (рис. 3, а, крива 3) не спостерігається різке зменшення швидкості полімеризації, порівняно з чистим FeSO_4 (крива 1), що свідчить про перевагу в даному випадку радикальної складової механізму полімеризації.

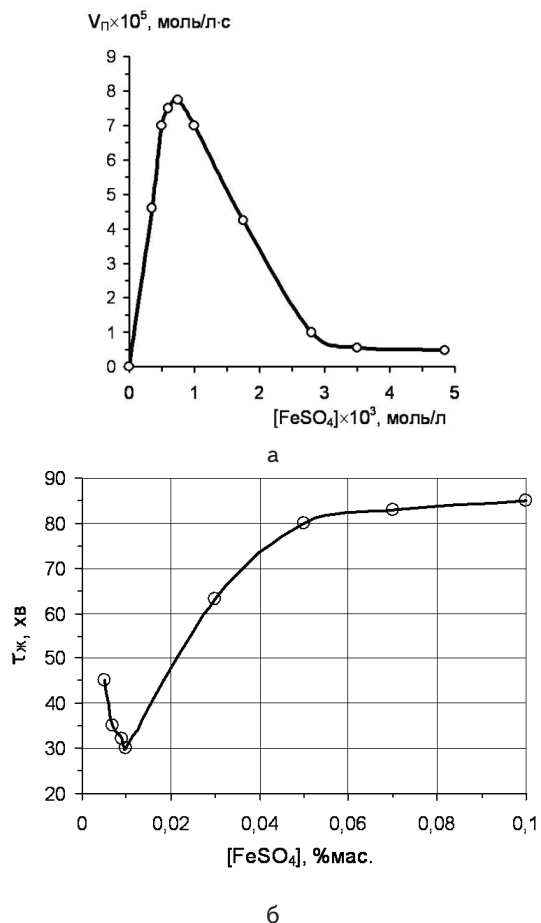


Рис. 2. Вплив концентрації FeSO_4 на кінетичні характеристики полімеризації: а - швидкість полімеризації V_p , моль/л·с (ГЕМА:ПВП: H_2O = 7:3:10 мас.ч.); б - час життєздатності композиції $\tau_{ж}$, хв (ГЕМА:ПВП: H_2O = 8:2:10 мас.ч.)

Склад композиції, мас.ч.: ГЕМА:ПВП: H_2O = 8:2:10; 1 – FeSO_4 (0,1%); 2 – FeSO_4 ; 3 – FeSO_4 (0,1%)+ПБ; 4 – FeSO_4 +ДАК; 5 – FeSO_4 +ПБ; 6 – FeSO_4 +ПСК

Висока гідрофільність та сорбційна здатність ПВП-вмісних гідрогелів щодо низькомолекулярних сполук визначається як здатністю ПВП утворювати різного роду комплекси з багатьма сполуками, так і утвореною структурою просторовозширеного кополімеру, який містить ланки ПВП. Утворення потрібного комплексу між ГЕМА, ПВП та йонами Fe^{n+} , перебігу прищепленої полімеризації та формування просторовозширеного ГЕМА-ПВП кополімеру підтверджено ІЧ спектроскопічними, кондуктометричними, ДТА та ТГ аналізами [6, 7, 10]. Однак не весь полівінілпіролідон приймає участь у прищепленій полімеризації. Непро-

реагований ПВП може під час гідратації вимиватися, що впливає на такі фізико-механічні властивості гідрогелів як водовміст, сорбційна та проникна здатність. Тому, практичний інтерес представляють дослідження впливу природи ініціальної системи на кількість ПВП, що вступив в реакцію утворення кополімеру.

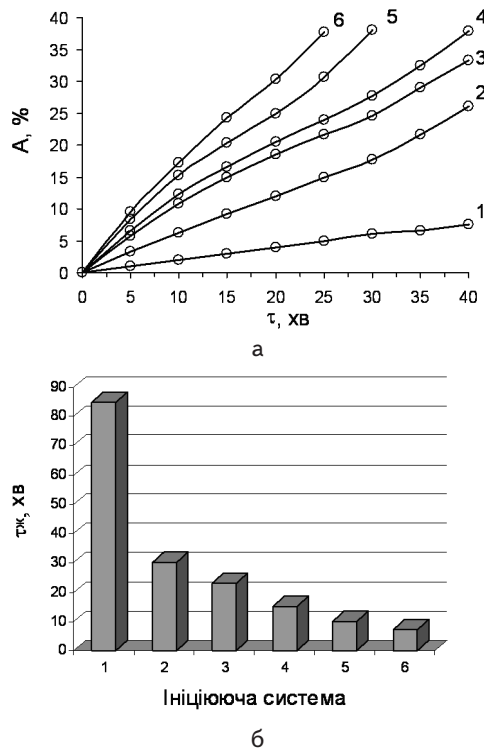


Рис. 3. Вплив складу ініціальної системи на кінетичні характеристики полімеризації: а - конверсія мономеру A , %; б - час життєздатності композиції $\tau_{ж}$, хв. $[\text{FeSO}_4] = 0,01\%$ мас; $\text{FeSO}_4:\text{In} = 1:1$; $T = 298$ К

Як видно з одержаних результатів (табл. 1.), присутність ініціаторів радикального типу призводить до зменшення ефективності (f) та ступеня прищеплення (P) ПВП та його вмісту у складі кополімеру.

Різниця в параметрах кополімерів, синтезованих у присутності двохкомпонентних ініціувальних систем, виявлена також і в структурних характеристиках їх сітки, ступінь зшивання якої характеризує молекулярна маса міжвузлового фрагмента (M_c) (табл. 1).

Можливість практичного використання гідрогельних композиційних матеріалів, наповнених методом хімічного відновлення металів в сітці гідрогелю, значною мірою визначається експлуатаційними властивостями полімерної матриці.

Для порівняння впливу складу ініціальної системи на властивості гідрогелів досліджували такі їх фізико-механічні характеристики, як міцність при розтягу, число твердості, число пружності, число пластичності, водовміст та коефіцієнт набрякання (табл. 2).

Як засвідчили результати досліджень, додавання до композиції додаткових ініціаторів у кожному випадку призводить до зміни властивостей гідрогельних матеріалів. При цьому, спостерігається покращення сорбційної здатності гідрогелів щодо води та зниження фізико-механічних властивостей – змен-

шення міцності на розрив (σ), числа твердості (Н), пружності (Е) зразків та підвищення їх пластичності (Р). Це, очевидно, викликано змінами як у складі, так і в структурі кополімерів. Дослідження структурних параметрів кополімерів (табл. 1) показали, що при використанні подвійних ініціувальних систем зменшується ефективність прищеплення ПВП, який при гідратації вимивається з кополімеру, зменшується ступінь зшивання кополімеру, що і є причиною зростання водовмісту та коефіцієнту набрякання. Разом з тим, більш розрихлений полімер характеризується меншою кількістю вузлів зшивання, які сприймають навантаження, через що відбувається пониження міцнісних та пружних властивостей.

Таблиця 1

Вплив природи ініціатора на ефективність, ступінь прищеплення та склад кополімерів (ГЕМА:ПВП: $H_2O = 8:2:10$; $[FeSO_4]=0,01\%$ мас; $FeSO_4:In=1:1$)

№ пп	Ініціююча система	f, %	p, %	M _c , кг/моль	Склад кополімеру, %	
					поліГЕМА	ПВП
1	FeSO ₄	90,6	18,5	25,9	81,5	18,5
2*	FeSO ₄ +ПБ	86,6	17,8	28,8	82,2	17,8
3	FeSO ₄ +ДАК	86,3	17,7	29,8	82,3	17,7
4	FeSO ₄ +ПБ	85,9	17,7	30,1	82,3	17,7
5	FeSO ₄ +ПСК	83,6	17,3	31,3	82,7	17,3

Примітка: * - $[FeSO_4]=0,01\%$ мас.

Таблиця 2

Вплив природи ініціувальної системи на властивості кополімерів (ГЕМА:ПВП: $H_2O=8:2:10$, $[FeSO_4]=0,01\%$ мас, $FeSO_4:In=1:1$; T=298 K)

№ п.п	Ініціююча система	σ^* , МПа	Н, МПа	Р, %	Е, %	W, %	k
1	FeSO ₄	0,19	0,099	13	87	51,8	1,27
2	FeSO ₄ +ДАК	0,15	0,085	17	83	52,6	1,28
3	FeSO ₄ +ПБ	0,14	0,082	18	82	52,1	1,28
4	FeSO ₄ +ПСК	0,14	0,080	19	81	53,8	1,33

Примітка: * - для плівкових зразків

На основі композиції ГЕМА-ПВП в присутності FeSO₄ сформовані плівкові пористі матеріали (рис. 4), які в гідратованому стані були наповнені сріблом методом хімічного відновлення з його нітрату етанолом при T=343 K.

В процесі відновлення прозорі зразки гідрогелю, насичені AgNO₃, набували коричневого забарвлення, що, очевидно пов'язано з появою у його структурі металічного срібла. Підтвердженням того, що в гідрогелевому матеріалі відбувається хімічна реакція з утворенням срібла з мікро- і нанорозмірним характером частинок є результати, одержані за допомогою методів скануючої електронної мікроскопії (рис. 4.) та енергодисперсійного аналізу (рис. 5.) зразків, гідратованих у воді.

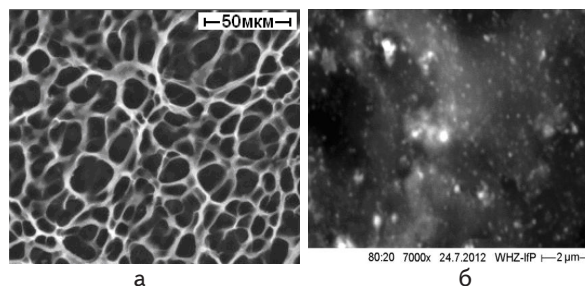


Рис. 4. Мікрофотографії структури гідрогелів: а - набряклий ненаповнений гідрогель; б - композиційний гідрогель, наповнений сріблом

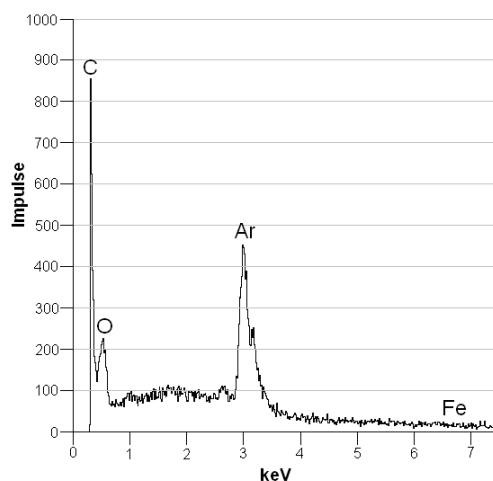


Рис. 5. Енергодисперсійний аналіз гідрогелю на основі ГЕМА-ПВП кополімеру, наповненого сріблом

5. Висновки

Таким чином, проведені дослідження показали різносторонній вплив двохкомпонентних ініціувальних систем на формування ГЕМА-ПВП кополімерів та їх властивості. Підвищення швидкості полімеризації та покращення таких технологічних характеристик як час життєздатності та тривалість формування, супроводжується покращенням сорбційних властивостей та одночасною втратою міцності і пружності. Тому, використання конкретної ініціувальної системи повинно здійснюватись залежно від потреб та умов використання гідрогелевого матеріалу. На прикладі срібла було доведено можливість використання гідрогелевих матеріалів на основі ГЕМА-ПВП кополімерів, одержаних в присутності FeSO₄ як матриці для хімічного відновлення металів. Проведені дослідження будуть використані при розробленні технології одержання ГЕМА-ПВП кополімерів та композиційних металогідрогелів на їх основі методом хімічного відновлення металів у сітці гідрогелю.

Література

1. Suberlyak, O. Copolymers of polyvinylpyrrolidone and products for medicine [Текст] / O. Suberlyak, V. Skorokhoda, V. Levitskyi, I. Gavlo // Plastics in machine design. – 1997. – № 1. – С. 419-422.

2. Suberlyak, O. Sorption-desorption properties of hydrogel graft-copolymers and medicines prolongators on their basis [Текст] / O. Suberlyak, V. Skorokhoda, J. Melnyk. // *Materialy polimerowe i ich przetworstwo*. – 2000. – № 1. – С. 260-265.
3. Fernando Yanez. Macromolecule release and smoothness of semiinterpenetrating PVP–pHEMA networks for comfortable soft contact lenses [Текст] / Fernando Yanez, Angel Concheiro, Carmen Alvarez-Lorenzo // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2008. – V.69(3). – С. 1094-1103.
4. Суберляк, О. В. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП [Текст] / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, О. М. Гриценко // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2000. – № 1. – С. 236-238.
5. Суберляк, О. В. Еластогелеві матеріали з високою дублювальною здатністю [Текст] / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, О. М. Гриценко // *Хімічна промисловість України*. – 2008. – №4. – С. 39-44.
6. Suberlyak, O. Complex PVP-Meⁿ⁺ – active catalyst of vinyl monomers polymerization [Текст] / O. Suberlyak, V. Skorokhoda, O. Grytsenko // *Materialy polimerowe i ich przetworstwo*. – 2004. – № 1. – С. 140-145.
7. Гриценко, О. М. Структурні параметри та властивості кополімерів 2-ОЕМА-ПВП, одержаних в присутності Fe²⁺ [Текст] / О. М. Гриценко, В. Й. Скорохода, Р. Я. Ядушинський // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2004. – № 488. – С. 300-303.
8. Суберляк, О. В. Влияние комплексообразования на полимеризацию 2-ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона [Текст] / О. В. Суберляк, В. И. Скорохода, И. Г. Тхир // *Высокомолекулярные соединения*. – 1989. – Т.31(5). – С. 336-340.
9. Шварц, А. Г. К вопросу об оценке концентрации поперечных связей вулканизатов карбоксилсодержащих каучуков [Текст] / А. Г. Шварц, В. А. Григоровская // *Коллоидный журнал*. – 1965. – №1. – С. 30-34.
10. Гриценко, О. М. Дослідження прищепленої полімеризації на ПВП, ініційованої солями металів змінної валентності [Текст] / О. М. Гриценко, В. Й. Скорохода, П. Й. Шаповал, І. В. Бухвак // *Вісник Державного університету «Львівська політехніка»*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2000. – №414. – С. 82-85.