

УДК 678. 746: 744. 339 – 13

О.М. Гриценко, І.І. Гавло, В.Й. Скорохода, О.В. Суберляк  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПВП-(МЕТ)АКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ, ІНІЦІЙОВАНОЇ Fe<sup>n+</sup>

© Гриценко О.М., Гавло І.І., Скорохода В.Й., Суберляк О.В., 2001

Досліджена кінетика полімеризації полівінілпіролідон – 2-оксиетиленметакрилатних композицій, що містять сульфати заліза (II, III). Запропонована можлива схема реакції. Досліджено структурні характеристики отриманих кополімерів.

The kinetic of polymerization of polyvinylpyrrolidone – 2-oxyethylenemetacrylate compositions, containing iron sulphates is investigated. It is proposed the possible scheme of process reaction. The structural characteristics of obtained copolymers are studied.

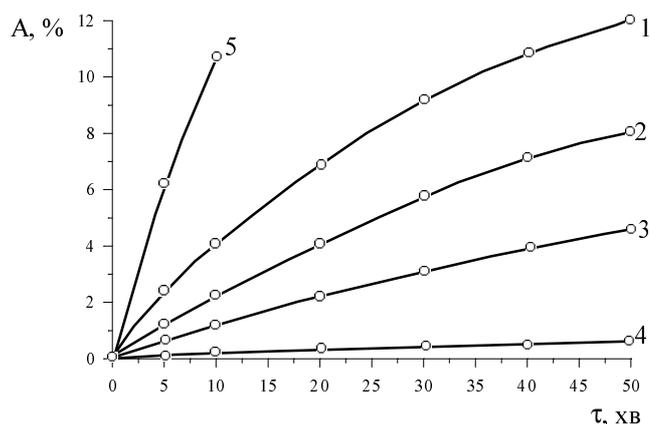
Одним з важливих напрямків застосування еластогелевих кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з (мет)акриловими ефірами гліколів у медицині є відбиткові маси для формування протезів в стоматології. Матеріали такого призначення повинні мати певний час життєздатності, швидко тверднути після приготування композиції, мати високі пружно-деформаційні властивості в затверділому стані і з високою точністю відтворювати геометрію дубльованого об'єкта. Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі ХТПП [1, 2], розроблені композиції на основі ПВП, моно- та диметакрилових ефірів гліколів, які тверднуть під дією йонів металів змінної валентності. Встановлено, що найбільш придатними катализаторами для полімеризації таких систем є солі Fe<sup>n+</sup>. Однак закономірності полімеризації та структуроутворення таких кополімерів, взаємозв'язок їх з властивостями вивчені недостатньо. А такі знання необхідні для проведення контрольованого синтезу еластогелів із заданими властивостями.

В роботі досліджували кінетику полімеризації ПВП – 2-оксиетиленметакрилатних (2-ОЕМА) композицій, що містять сульфати заліза (II, III) у воді, диметилсульфоксиді та їх суміші (димексиді). Кінетику полімеризації в блоці не досліджували через високу реакційну здатність композицій (реакція з практично повним вичерпуванням мономера при кімнатній температурі залежно від співвідношення компонентів закінчується через 2–20 хв). Для всіх випадків швидкість полімеризації зростає із збільшенням вмісту ПВП у вихідній композиції (див. рисунок). При полімеризації в розчині виявлено, що швидкість процесу різко зменшується порівняно з блоковим методом. У результаті обробки одержаних кінетичних даних розраховані основні кінетичні параметри полімеризації композицій ОЕМА:ПВП = 7:3 (мас. ч.). Швидкість реакції у воді описується рівнянням:

$$V = K \cdot [Fe^{2+}]^{0.9} \cdot [ОЕМА]^{2.0}$$

Сумарна енергія активації становить 37 кДж/моль. Вона виявилась значно меншою за енергію активації полімеризації таких композицій, ініційованої пероксидами ( $E_a \approx 60$  кДж/моль), що свідчить про вищу реакційну здатність композицій з йонами заліза.

Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі, виявлено [3], що значний вплив на полімеризацію композицій ОЕМА:ПВП (як ініційовану пероксидами, так і фотоініційовану чи “безініціаторну”) має природа розчинника. Швидкість реакції зменшується в ряду розчинників: вода, спирт, диметилсульфоксид (ДМСО). Одержані залежності автори досліджень пояснюють різним впливом розчинників на комплексоутворення мономера з полімерною матрицею, зокрема тим, що ДМСО конкурує з мономером в утворенні комплексу з переносом заряду з ПВП і зменшує ефективну швидкість полімеризації.

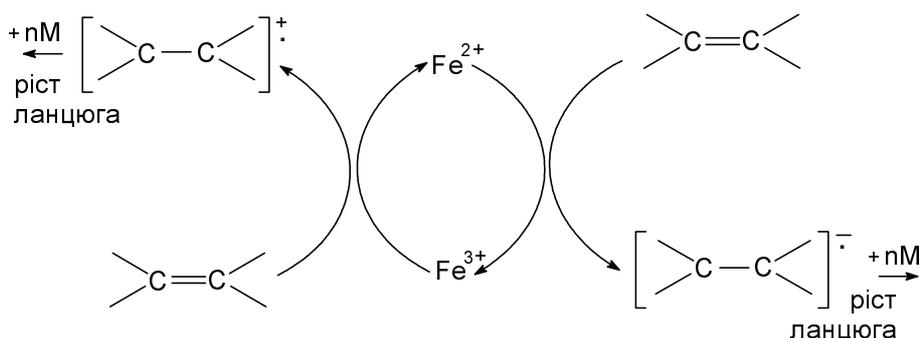


Кінетичні криві полімеризації ( $T = 298\text{ K}$ ,  $[Fe^{2+}] = 0,05\%$ ).

Склад композиції, мас. %.: ОЕМА:ПВП: $H_2O$ :

1 – 7:3:10; 2 – 8:2:10; 3 – 9:1:10; 4 – 10:0:10; 5 – 7:3:10 (димексид)

Проведені нами дослідження показали, що полімеризація ОЕМА-ПВП композицій, ініційована  $FeSO_4$  в димексиді, перебігає з більшою швидкістю, порівняно з водними композиціями (див. рисунок), хоча і є менш реакційно здатною, ніж блокова. Аналіз кінетичних досліджень дав змогу запропонувати можливу схему реакції полімеризації ОЕМА на полімерній матриці з ПВП, ініційованої солями металів змінної валентності:



Утворені йон-радикали можуть ініціювати подальший ріст ланцюга як за йонним, так і за радикальним механізмом. На підтвердження такої схеми реакції вказує також те, що в присутності інгібіторів радикальних процесів (гідрокінон) реакція лише частково сповільнюється, тоді як для випадку ініціювання пероксидами припиняється.

Результати дослідження кінетики полімеризації ОЕМА в присутності ПВП, ініційованої солями металів, дозволяють передбачити перебіг реакції з передачею кінетичного ланцюга на макромолекулу ПВП і утворення прищепленого сітчастого полімеру.

Прищеплена кополімеризація ОЕМА до ПВП підтверджується результатами ІЧ-спектроскопічного, термогравіметричного та диференціального термічного аналізу. В ІЧ-спектрах кополімеру, екстрагованого водою до повного видалення непрореагованого ПВП, спостерігаються характерні для нього смуги поглинання в областях 650; 1275; 1415; 1480  $\text{cm}^{-1}$  та інші, що вказують на наявність в кополімері ланок ПВП.

Склад та структурні характеристики синтезованих кополімерів значною мірою визначаються умовами їх синтезу (див. таблицю). Як видно з одержаних результатів, склад кополімеру залежить від складу вихідної композиції – із збільшенням вмісту ПВП у мономер-полімерній композиції зростає його кількість і у кополімері. Дана залежність характерна як для блокових кополімерів, так і для кополімерів, синтезованих у воді.

### Структурні характеристики кополімерів ( $[\text{Fe}^{n+}] = 0,05\%$ , $T = 298\text{ K}$ )

№ з/п	Склад композиції, мас. ч.		$M_c$ , кг/моль	$\nu$ , моль/кг	$f$ , %	$P$ , %	Склад кополімеру, мас. ч.	
	ОЕМА	ПВП					пОЕМА	ПВП
1	90	10	9/21	0,11/0,05	88/95	9/10	91/90	9/10
2	85	15	12	0,09	87	13	87	13
3	80	20	14/26	0,07/0,04	79/91	16/19	83/82	17/18
4	75	25	16	0,06	69	17	81	19
5	70	30	21/28	0,05/0,04	56/81	16/26	81/74	19/26
6	65	35	27	0,04	37	13	83	17

*Примітки.* В чисельнику – значення параметрів блокових кополімерів, в знаменнику – кополімерів, синтезованих у воді (100 мас.ч.  $\text{H}_2\text{O}$  на 100 мас.ч. композиції).  $M_c$  – молекулярна маса міжвузлового фрагмента сітки;  $\nu$  – густина сітки;  $f$  – ефективність прищеплення;  $P$  – ступінь прищеплення.

При збільшенні кількості ПВП у вихідній композиції ефективність прищеплення ( $f$ ) в кополімері зменшується, а ступінь прищеплення ( $P$ ) – зростає, причому для кополімерів, отриманих з розчину, ці параметри є дещо вищими, ніж для блокових. Різниця в параметрах кополімерів, синтезованих різними способами, виявлена також і в структурних характеристиках їх сітки ( $M_c$ ,  $\nu$ ), хоча загальна тенденція до зменшення густоти сітки із збільшенням вмісту ПВП залишається такою ж. А склад еластогелевих кополімерів ПВП та структурні параметри їх сітки визначають експлуатаційні властивості.

Отже, змінюючи склад вихідних композицій та умови синтезу, можна в потрібному напрямку змінювати склад, структуру, а отже, і властивості кополімерів.

1. Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Гриценко О.М. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2000. – № 1. – С. 236–238. 2. Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Гриценко О.М. Синтез структурованих кополімерів полівінілпіролідону у присутності йонів металів змінної валентності // *Тез. доп. ІХ Укр. конф. з ВМС.* – Київ, 26–28 вересня 2000. – С. 23. 3. Суберляк О.В., Скорохода В.И., Тхир И.Г. Влияние комплексобразования на полимеризацию 2-оксиэтиленметакрилата в присутствии поливинилпирролидона // *Высокомол. соед.* – 1989. – № 5Б. – С. 336–340.