

СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛОВМІСНИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

© Гриценко О.М., Гишак Х.Я., Ікава Х.І., 2008

Розроблено нові металовмісні полімер-олігомерні композиції на основі полівінілпіролідону та гідроксиетиленметакрилату, які одержуються методом полімеризаційного наповнення. Встановлено вплив складу вихідної композиції, природи та вмісту металу, температури на структурні параметри одержаних кополімерів.

The new metal-containing polymer-oligomer compositions on the basis of polyvinylpyrrolidone and hydroxyethylenemethacrylate, that are obtaining by polymerization filling are developed. The effect of initial composition formula, metal nature and contain, and temperature on structural parameters of obtained co-polymers are determined.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Сьогодні ведеться інтенсивний пошук матеріалів із специфічними характеристиками, придатних для використання у медицині, – для встановлення надійного контакту між організмом людини та електромедичною апаратурою, повністю або частково імплантованих електростимуляційних багатофункціональних систем нейром'язевої структури, діагностики в хірургії, електрокардіостимуляторів, створення магнітокерованих носіїв лікарських засобів, імітації тканин організму людини [1–3] тощо; в електротехніці – для створення провідників з анізотропною або однонаправленою електропровідністю, еластичних магнітів. Такі матеріали повинні поєднувати комплекс електричних та механічних властивостей – мати достатню пружність, міцність, еластичність, електропровідність, в більшості випадків – біосумісність з живим організмом, не викликати алергічних реакцій на шкірі, сорбційну здатність. Для згаданих цілей сьогодні використовують наповнені еластомерні та термопластичні матеріали, як методи наповнення – порошкова технологія, холодна екструзія, змішування на вальцях, змішування в розплаві або в розчині полімеру, хімічні та електрохімічні способи наповнення. Однак використовувані полімерні матеріали та методи їх одержання не завжди забезпечують однорідність наповнення, швидкість одержання композиту, потрібні його властивості. Переліченим вимогам достатньою мірою відповідають гідрогелеві металонаповнені матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з (мет)акрилатами, які можуть бути перспективними у цій галузі, оскільки відзначаються широким спектром фізико-хімічних та механічних властивостей.

Аналіз останніх досліджень. Останнім часом поширення набирає спосіб полімеризаційного наповнення, який дає можливість отримувати композиційні матеріали з рівномірним розподілом дисперсного наповнювача в полімерній матриці без застосування складних технологічних операцій.

Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ “Львівська політехніка”, встановлені закономірності (ко)полімеризації ПВП-(мет)акрилатних наповнених композицій у присутності йонів металів змінного ступеня окиснення, які відображають вплив композиційного складу, природи каталізатора, природи наповнювача, умов реакції на швидкість процесу, вихід полімеру, структуру та властивості кополімерів [4, 5]. Використання як ініціюючої системи комплексу ПВП- Me^{n+} дало змогу проводити синтез кополімерів за кімнатної температури на повітрі з високою швидкістю (час тверднення композицій – від 10 с до 30 хв). Під час роботи відмічено активуючу дію металевого наповнювача та можливість полімеротворення в присутності металевої поверхні без ініціатора, одержані експериментальні зразки полімеризаційно наповнених кополімерів на основі ПВП та гідроксиетилметакрилату (ГЕМА).

Структура кополімерів є визначальним чинником, який впливає на їх властивості. Тому науково обґрунтоване, цілеспрямоване регулювання структури є одним з головних завдань, поставлених у цій роботі. Відповідно необхідно було дослідити взаємозв'язок між складом вихідної композиції та складом і структурою кінцевого кополімеру і на цій основі встановлювати та регулювати режими одержання металовмісних гідрогельних матеріалів.

Мета роботи – дослідити вплив металевої поверхні на структурні характеристики ПВП – ГЕМА кополімерів під час полімеризації в присутності металевих порошоків.

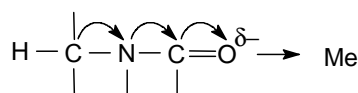
Матеріали та методики досліджень. Для полімеризації використовували: ГЕМА ($\rho_{20}=1079$ кг/м³, $n_D^{20}=1,4520$), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м², $T_{кип}=351$ К), вміст залишкового диметакрилату етиленгліколю не більше 0,15 %; ПВП з ММ 28000 високої очистки перед використанням сушили у вакуумі за температури 338 К протягом 2–3 год. Zn одержували електролітичним методом, середній діаметр частинок $D_p=50$ мкм. Полімеризацію проводили за температури 293 К, в присутності кисню повітря, на світлі. Кількість незв'язаного у полімерну сітку ПВП визначали методом фотоколориметрії [6].

Результати досліджень та їх обговорення. Описані в попередніх роботах дослідження закономірностей полімеризації в присутності ПВП виявили, що вона супроводжується матричним ефектом з утворенням комплексу з перенесенням заряду між компонентами полімер-мономерної композиції [6]. Можна передбачити, що, впливаючи на таку полімер-мономерну взаємодію введенням дисперсних металевих порошоків, можна змінювати реакційну здатність композицій і впливати на кінетику процесу та формування структури кополімерів, їх властивостей, а отже, і розширювати області їх практичного застосування. Структура та властивості металонаповнених полімерів як гетерогенних систем загалом визначаються двома чинниками. Перший закладений у сам принцип одержання наповнених матеріалів шляхом введення в полімери металевого наповнювача, який відрізняється за фізичною та хімічною структурою, розміром та формою частинок та вмістом його в системі. Другий є результатом тих змін у фізичних властивостях та структурі полімерної матриці, які обумовлені взаємодією на межі розділу полімер-метал. Загальна зміна властивостей наповненої системи порівняно з вихідним полімером відбувається внаслідок одночасної дії двох чинників. При цьому в системі існує явна взаємодія (здебільшого фізична) між частинками наповнювача та полімерної матриці.

Аналіз дослідження кінетики полімеризації металовмісних ПВП – ГЕМА кополімерів показав, що ця взаємодія має значний вплив на швидкість полімеризації, а отже, і на формування структури гідрогелів. Структуру одержаних кополімерів аналізували на основі даних ІЧ спектроскопічних досліджень, досліджень складу та термомеханічного аналізу.

Результати дослідження кінетики кополімеризації ГЕМА з ПВП в присутності металів, а також дані попередніх досліджень [6] дають змогу передбачити перебіг реакції з передачею кінетичного ланцюга на макромолекулу ПВП і утворення прищепленого сітчастого полімеру.

Були отримані ІЧ-спектри ПВП, кополімеру ГЕМА з ПВП та кополімеру ГЕМА з ПВП, екстрагованого водою до повного видалення непрореагованого ПВП. Аналіз отриманих спектрів показує, що характеристичні смуги ПВП в областях 650, 1415, 1480 см⁻¹ присутні в спектрі кополімеру. Цей факт вказує на наявність в кополімері ланцюгів ПВП. Крім того, можна зауважити зміну смуги поглинання в області 1320 см⁻¹, яка істотно зменшується під час переходу від ПВП до екстрагованого кополімеру і є характерною для деформаційних коливань С-Н групи вуглецевого ланцюга. Така зміна говорить про відщеплення третинного водню під час проходження прищепленої полімеризації внаслідок послаблення зв'язку С-Н через відтягування електронної густини на метал під час комплексоутворення:



Додатковим підтвердженням утворення прищепленого полімеру є результати досліджень кількості прищепленого ПВП в кінцевому кополімері.

Присутність у складі кополімерів алкілметакрилатів ПВП надає їм підвищеної гідрофільності, теплостійкості, підвищені механічні властивості порівняно з гомополімерами. Однак не увесь полівінілпіролідон бере участь у прищепленій полімеризації. Непрореагований ПВП може за гідратації вимиватися, що впливає на фізико-механічні властивості кополімерів. Тому як науковий, так і практичний інтерес являють собою дослідження кількості ПВП, що вступив в реакцію утворення кополімеру за ефективністю прищеплення (f) та ступенем прищеплення (p).

Насамперед вивчали вплив природи металу на вищезгадані параметри. Результати досліджень подано у табл. 1. Як зрозуміло з одержаних результатів, використані для досліджень порошки металів по-різному впливають на склад кополімерів. У разі використання порошку магнію та нікелю ефективність та ступінь прищеплення значно нижчі порівняно з іншими металами. Частка ПВП в кінцевому кополімері, одержаному в присутності Mg і Ni, становить відповідно 5 та 9 %.

Таблиця 1

Вплив природи металу на ефективність, ступінь прищеплення та склад кополімерів

ГЕМА:ПВП= 8:2 мас.ч, [Me]=10 % мас, T=293 K

№	Метал	f, %	P, %	Склад кополімеру,%	
				ГЕМА	ПВП
1	Mg	19	5	95	5
2	Ni	24	9	91	9
3	Fe	70	15	85	15
4	Zn	74	16	84	16
5	Co	87	18	82	18

Залізо, цинк і кобальт сприяють проходженню прищепленої полімеризації, ефективність прищеплення відповідно становить 70, 74 та 87 %. Очевидно, що це пов'язано із різною активністю поверхні металів. Ці метали мають високу комплексотвірну здатність. Завдяки своїй біфільності можуть утворювати як π -, так і σ - зв'язки [7], тому є, з одного боку, донорами електронів (дативний зв'язок), з іншого, – акцепторами електронів (донорно-акцепторна взаємодія). Подальші дослідження були спрямовані на вивчення впливу вмісту металу та розміру частинок на склад кополімерів. Як показують дані табл. 2, введення 5 % цинку супроводжується малою ефективністю (13 %) та ступенем прищеплення (0,3 %).

Таблиця 2

Вплив [Zn] та діаметра частинок (Dч, мкм) на ефективність, ступінь прищеплення та склад кополімерів

ГЕМА : ПВП = 80 : 20 мас.ч, T=293 K

№	Вміст [Zn],% мас.	f, %	P, %	Склад кополімеру,%	
				ГЕМА	ПВП
1	5	13	0,3	99,7	0,3
2*	10	35	8	92	8
3	10	74	16	84	16
4**	10	80	17	83	17
5	15	63	14	86	14

* Dч = 14 мкм; ** Dч = 140 мкм.

За вмісту Zn 10 та 15 % частка ПВП в кінцевому кополімері відповідно становить 16 та 14 %. Збільшення розміру частинок металу веде до зростання ефективності, ступеня прищеплення та вмісту ПВП у кополімері. Вивчали вплив композиційного складу, температури та ММ ПВП на вищезгадані параметри. Результати досліджень для блочних кополімерів наведені у табл. 3. Як бачимо з одержаних результатів, склад кополімеру залежить від складу вихідної композиції – із

збільшенням вмісту ПВП у мономер-полімерній суміші зростає його кількість і у кополімері. Із збільшенням ПВП в композиції з ГЕМА в блочних кополімерах від 10 до 40 мас.ч. ефективність прищеплення зменшується з 92 до 59 % та зростає ступінь прищеплення ПВП з 9 до 34 %. До збільшення f , p та вмісту ПВП у кополімері призводить також збільшення ММ ПВП (табл. 3).

Таблиця 3

**Вплив композиційного складу, температури та ММ ПВП
на ефективність прищеплення та структуру блочних полімерів**
[Zn]=10 % мас; ММ_{ПВП}=28000

№	Склад композиції, мас.ч		Т, К	f, %	P, %	Склад кополімеру,%	
	ГЕМА	ПВП				ГЕМА	ПВП
1	90	10	298	92	9	91	9
2*	80	20	298	57	13	87	13
3	80	20	298	74	16	84	16
4	80	20	308	41	9	91	9
5	80	20	323	36	8	92	8
6**	80	20	298	81	17	83	17
7	70	30	298	61	21	79	21
8	60	40	298	59	34	66	34

* ММ_{ПВП}=12000; **ММ_{ПВП}=44000.

Досліджували також вплив температури на склад блочних кополімерів (табл. 3). Як бачимо, підвищення температури різко зменшує внесок реакції прищеплення в процес полімероутворення. На початкових стадіях у вихідній суміші внаслідок фізичної взаємодії між компонентами утворюється впорядкована структура, яка сприяє проходженню прищепленої полімеризації. З підвищенням температури зростає ентропія системи, що призводить до часткового руйнування фізичного порядку інгредієнтів, що, очевидно, і викликає зменшення ефективності та ступеня прищеплення.

Попередніми роботами, проведеними на кафедрі ХТПП [6], доведено утворення просторовозшиитої структури кополімерів на основі ГЕМА-ПВП. Під час полімеризації можуть утворитись матеріали з різною густиною зшивки. Між лінійними, розгалуженими та просторово зшитими макромолекулами не існує різких меж, і під час синтезу інколи вони утворюються одночасно. Залежно від густоти зшивання, яка може бути охарактеризована кількістю вузлів в одиниці об'єму або середньою відстанню між сусідніми вузлами, розрізняють макро- і мікросітчасті (рідкоструктуровані) полімери. У нашому випадку додатковими фізичними вузлами зшивання можуть бути частинки металу. Для дослідження впливу частинок металів на структуру одержаних матеріалів використовували термомеханічний аналіз полімерів – термомеханічні криві (ТМК). На рис. 1 показано ТМК ГЕМА-ПВП кополімерів, одержаних в присутності металевих поверхонь різної природи. Криві одержували в температурному інтервалі від 20 до 230 °С. З представлених результатів можна зробити висновок про різну теплостійкість та стійкість до деформацій одержаних кополімерів. Характер кривих для кополімерів, які містять нікель та магній (криві 3 та 4), вказує на те, що ці матеріали характеризуються найбільш просторово зшиитою структурою, оскільки зростає температура силювання і зменшується величина високоеластичної деформації. Кополімери з Со та Zn є рідкоструктурованими. Одержані дані корелюють з результатами дослідження кількості прищепленого ПВП (табл. 1). Підвищення вмісту металу у вихідній композиції також позитивно впливає на теплостійкість гідрогелів (рис. 2). Кополімер, який не містить порошку металу (крива 1), має найменшу температуру переходу у високоеластичний стан. У міру збільшення вмісту металу температура склування його підвищується, що вказує на утворення поперечних хімічних зв'язків між макромолекулами. Деформованість зразків при цьому різко зменшується. Так, зразок без наповнювача значно деформується і близько 150 °С його деформація сягає 80 % (крива 1), тоді як кополімер, який містить 10 % порошку Zn деформується за цієї температури на 42 %, а зразок із вмістом цинку 15 % – лише на 30 %, що спричинено найшвидше кінетичними закономірностями полімеризації в присутності Zn.

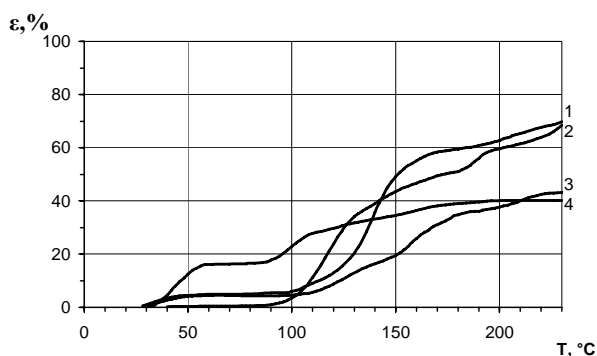


Рис. 1. Термомеханічні криві ГЕМА-ПВП кополімерів залежно від природи металу
 $T=293\text{K}$, $[Me]=10\%$ мас. Склад композиції:
 ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.:
 1 – Co; 2 – Zn; 3 – Ni; 4 – Mg

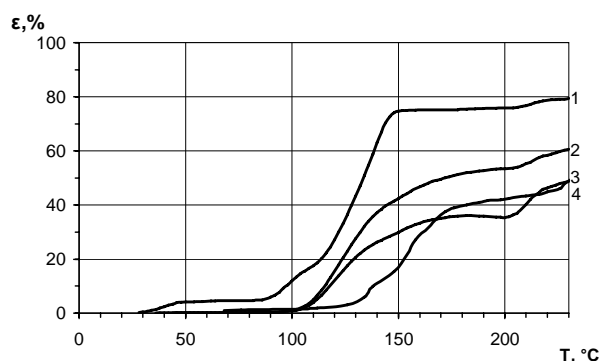


Рис. 2. Термомеханічні криві ГЕМА-ПВП кополімерів залежно від вмісту металу
 $T=293\text{K}$. Склад композиції:
 ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.:
 1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%

Отже, внаслідок проведеної роботи досліджено вплив природи та кількості наповнювача на структурні характеристики наповнених гідрогелевих матеріалів – ефективність, ступінь прищеплення, склад кінцевого кополімеру. Встановлено, що введені в полімер дисперсні порошки металів відіграють роль додаткових вузлів зшивки і сприяють утворенню більш просторово зшитої структури, що безумовно вплине на властивості одержаних матеріалів.

1. Адгезионные гидрогели: структура, свойства и применение / Фельдштейн // ВМС, 2004. – Серия А, Т. 46, №11. – С. 1926–1935. 2. Бредикис Ю.Ю. Состояние и перспективы электрической стимуляции органов и тканей // Медтехника. – 1986. – №6. – С. 3–7. 3. Блинов Н.Н., Горелик Ф.Г. Выбор физико-технических условий маммографического исследования // Медтехника. – 2003. – №5. – С. 14–19. 4. 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. 5. Дослідження експлуатаційних властивостей наповнених гідрогелевих матеріалів / О.М. Гриценко, А.М. Орлова, В.Й. Скорохода // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2003 – №488. – С. 300–303. 6. Суберляк О.В., Скорохода О.В., Тхир И.Г. Влияние комплексообразования на полимеризацию 2-ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона // Высокомолек. соед. – 1989. – Т.31, №5. – С. 336 – 340. 7. Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. – М.: Наука, 1978. – С. 304.