

С.М. Варваренко, В.Я. Самарик, І.Т. Тарнавчик, Н.Г. Носова, С.А. Воронов  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії

## ОСОБЛИВОСТІ АКТИВАЦІЇ ПОЛІПРОПІЛЕНОВОЇ ПОВЕРХНІ З ВИКОРИСТАННЯМ N-[(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ)МЕТИЛ]АКРИЛ- АМІД-КО-ОКТИЛМЕТАКРИЛАТУ

© Варваренко С.М., Самарик В.Я., Тарнавчик І.Т., Носова Н.Г., Воронов С.А., 2009

Проведено активацію поверхні поліпропілену із застосуванням гетерофункціонального поліпероксиду з первинно-третинними пероксидними фрагментами. Вивчено вплив висоти нанесеного шару, а також умов обробки (температура, час) на процес формування прищепленого реакційноздатного покриття. Встановлено оптимальні умови пероксидації поверхні поліпропілену, які забезпечують високий ступінь модифікації.

The polypropylene surface activation, using heterofunctional polyperoxide with primary-tertiary peroxide fragments, has been carried out. The influence of coated layer thickness and also treatment conditions (temperature, time) on the process of grafted reactive coatings formation has been studied. Optimal conditions of polypropylene surface activation, which provides high modification degree have been developed.

**Постановка проблеми.** Під час вирішення питань, пов'язаних з модифікацією поверхні полімерів, зокрема поліолефінів, виникає проблема активації їх поверхні та створення умов для надання їм бажаних властивостей. Одним із методів активації є формування пероксидовмісних реакційноздатних полімерних наночарів на поверхнях полімерів з метою їх подальшого використання для ковалентного прищеплення ланцюгів гідрофільних полімерів та полімерних каркасів гідрогелів.

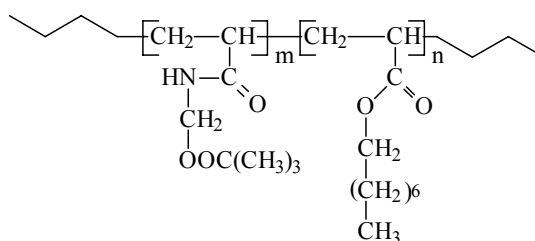
**Аналіз досліджень і публікацій.** Згідно з літературними даними наявність пероксидовмісних фрагментів у складі кополімерів забезпечує умови для цілеспрямованого створення прищеплених наночарів на поверхнях карболанцюгових полімерів. Завдяки використанню для активації полімерів радикальних реакцій передачі ланцюга та рекомбінації макрорадикалів цей метод є придатним для модифікації поверхонь більшості карболанцюгових полімерів. Утворені реакційноздатні наночари дають змогу надавати цільові властивості (гідрофільні, гемосумісні або бактерицидні властивості) полімерним поверхням через прищеплення за механізмами “прищеплення від” та “прищеплення до”. У [1, 2] показано, що під час використання для пероксидації полімерної поверхні кополімерів октилметакрилату з 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іном (БЕП-ОМА), до складу яких входять дитретинні пероксидні групи, та кополімерів трет-бутилового перестеру метакрилової кислоти з октилметакрилатом (ПЕ), до складу яких входить перестерна пероксидна група, можна успішно здійснити пероксидацію полімерних поверхонь та їх подальшу модифікацію. Слід відзначити, що використання цих модифікаторів поверхні є доцільним, якщо надалі процеси прищеплення будуть проводитись в інтервалі температур 80–130 °С та у неводних середовищах.

Формування прищеплених гідрогелів до полімерної поверхні висуває багато вимог до параметрів поверхні, що використовується. Основні вимоги – це прищеплення у водному середовищі за температур, не більших від 80–100 °С [3, 4]. Тому у цьому випадку у складі пероксидовмісного кополімеру, що використовується для активації поверхні, доцільно використовувати пероксидну групу з первинно-третинною природою, яка забезпечує необхідну реакційну здатність. Крім того, вона є ще достатньо термостабільною і забезпечує активні властивості поверхні в часі.

**Мета роботи** – дослідити та оптимізувати умови проведення активації полімерної поверхні кополімером N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід з октилметакрилатом (ПА-ОМА), що містить у своєму складі первинно-третинну пероксидну групу.

**Експериментальна частина.** Пероксидовмісний кополімер N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід з октилметакрилатом (схема 1) був використаний для активації поверхні поліпропілену.

Схема 1



де  $m=5-15$ ,  $n=95-85$ ,  $M.M.=10000-20000$  г/моль.

Прищеплення кополімеру до полімерної поверхні включає такі стадії: нанесення поліпероксиду на поліпропіленову поверхню методом „спін-коатінг”, з 0,5–9 % розчину в толуолі; прогрівання за температури 80–110 °С протягом визначеного часу; екстракція в апараті Сокслета пропаном або толуолом поліпероксиду, що не прищепився.

Прищеплення поліпероксидів до поверхні поліпропілену підтверджено методами FTIR-спектроскопії та еліпсометрії. Контроль процесу формування поліпероксидного шару на поверхні поліпропілену проводили за зміною водневої складової вільної поверхневої енергії, зокрема крайового кута змочування поверхні водою [5].

**Результати досліджень та їх обговорення.** Активація (пероксидація) поліпропіленової поверхні з використанням N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід-ко-октилметакрилату (ПА-ОМА) має багато особливостей. Ефективність процесу переважно залежить від товщини нанесеного шару поліпероксиду, вмісту у його складі пероксидних фрагментів, часу та температури прогрівання.

Жоден з наведених вище параметрів не має лінійного впливу на ступінь модифікації поверхні кополімером ПА-ОМА. Їх сумарний вплив не може бути описаний адитивними схемами. Ступінь модифікації поверхні був розрахований за рівнянням Кас'є на основі замірів контактного кута змочування водою модифікованих поверхонь та контактного кута змочування водою суцільного шару пероксидного модифікатора [6].

На рис. 1 показано залежність ступеня модифікації поверхні кополімером ПА-ОМА від висоти нанесеного шару поліпероксиду. Залежність має доволі виражений максимум в області висоти нанесеного шару 300–450 нм. Це відповідає формуванню поверхневого шару поліпероксиду через нанесення на поверхню розчину з концентрацією 2.5–4 %. У подальших дослідженнях концентрацію 4 % вважали оптимальною та використовували для формування поліпероксидного шару.

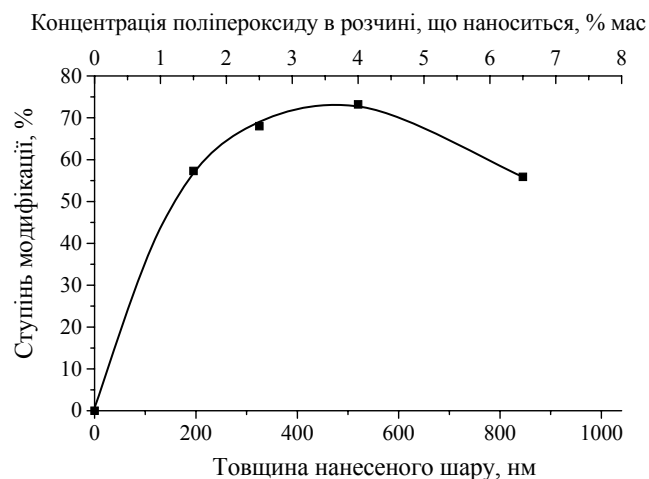


Рис. 1. Залежність ступеня модифікації поверхні кополімером ПА-ОМА від товщини нанесеного шару поліпероксиду. Час пероксидації – 9 год за температури 110 °С

Аналіз даних, показаних на рис. 2, а, підтверджує, що залежність ефективності прищеплення кополімеру ПА-ОМА від основних параметрів є складною. Крива 1 відповідає модифікації використанням кополімеру ПА-ОМА з вмістом 6 % мольн. ПА за температури 100 °С (крива 2) відповідає модифікації з використанням кополімеру ПА-ОМА з вмістом 12 % мольн. ПА за температури 110 °С. У вигляді прямокутників наведені значення ступеня модифікації поверхні тим же кополімером, що і для кривої 1, але за температури 110 °С. В цих умовах спостерігається лише 60–65 %-й ступінь модифікації, на противагу 90–95 %-го ступеня модифікації, який був отриманий за температури 100 °С (крива 1).

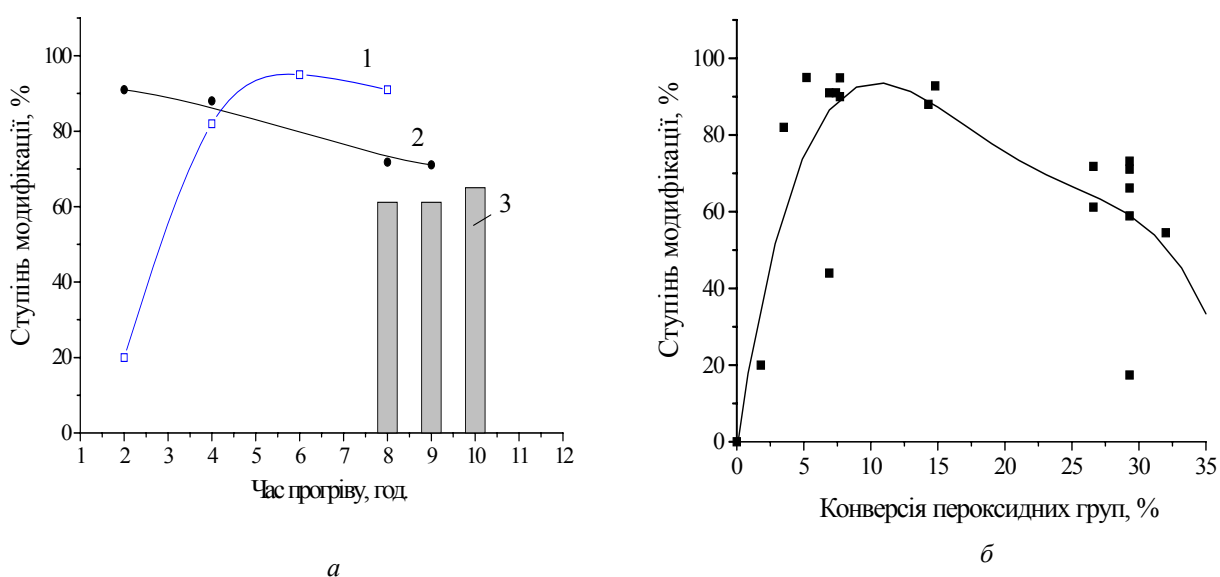


Рис. 2: а – залежність ступеня модифікації поверхні кополімерами ПА-ОМА від часу прогрівання (крива 1 відповідає пероксидації за температури 100 °С з використанням ПА-ОМА з вмістом ПА 6 % мольн.; 2 і 3 відповідають пероксидації за температури 110 °С з використанням кополімерів з вмістом ПА 12 та 6 % мольних відповідно) %; б – залежність ступеня модифікації поверхні ПП від конверсії пероксидних груп кополімеру ПА-ОМА

На рис. 2, б показано залежність ступеня модифікації поверхні поліпропілену від конверсії пероксидних груп. Ця залежність є результатом оброблення значної кількості експериментальних

даних. Вона показує, що загалом зі збільшенням конверсії спочатку ступінь модифікації поверхні зростає, а після досягнення максимуму спостерігається його зменшення. Разом з тим лише конверсією пероксидних груп описати ступінь модифікації поверхні поліпропілену кополімером ПА-ОМА неможливо.

Очевидно, зменшення ступеня модифікації поверхні поліпропілену зі збільшенням конверсії може бути пояснене надмірним структуруванням вже прищепленого структурованого шару поліпероксиду. Це пов'язано з тим, що надмірне структурування вже прищепленого шару призводить до його значної контракції та руйнування зв'язків, які забезпечують прищеплення до поверхні.

З наведеного матеріалу можна зробити висновок, що ступінь модифікації поверхні кополімером ПА-ОМА залежить від багатьох чинників, а саме: 1) температури; 2) вмісту пероксидних груп у складі кополімеру; 3) часу прогрівання.

При цьому фактично від усіх параметрів залежність не є лінійною і їх сумісний вплив простими залежностями описати неможливо. Слід відзначити, що час та температура прогрівання визначають конверсію пероксидних фрагментів. Разом з тим вміст пероксидних груп і температура сукупно визначають швидкість термолізу пероксидних груп, і, як наслідок, швидкість генерації радикалів. Отже, як перший параметр для формалізації впливу чинників на ступінь модифікації доцільно вибрати швидкість термолізу пероксидних груп. Такий вибір дає змогу вважати час пероксидації та конверсію пероксидних груп повністю скорельованими між собою і для описання залишити лише один з них, зокрема конверсію. На рис. 3 показано залежність ступеня модифікації поверхні поліпропілену від конверсії пероксидних груп та швидкості термолізу пероксидних груп.

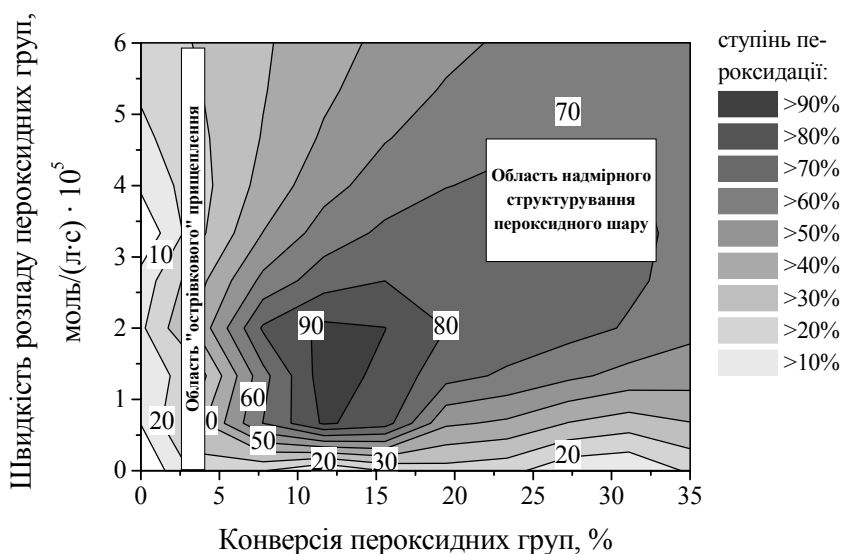


Рис. 3. Діаграма залежності ступеня модифікації поверхні ПП від конверсії пероксидних груп та їх швидкості термолізу в поліпероксидному шарі

З аналізу даних рис. 3 спостерігаємо, що фактично у всьому досліджуваному діапазоні швидкості термолізу по ходу виконання експериментів відповідно до діаграми до конверсії 10 % спостерігається острівкова форма пероксидації поверхні. За швидкості термолізу більше  $(3,5-4) \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с) «острівковий» характер пероксидації так і не переростає у суцільний прищеплений шар зі збільшенням конверсії. Не реалізується і значний ступінь модифікації за швидкості термолізу менше  $0,5 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с) у всьому діапазоні конверсії. За перевищення конверсії пероксидних груп більше як на 15–20 % за даними рис. 3 ступінь модифікації поверхні зменшується, що відповідає області, де надмірне структурування прищепленого шару призводить до його руйнування. Можна зробити висновок, що високий ступінь модифікації поверхні

кополімером ПА-ОМА досягається за конверсії пероксидних груп 10–15 % за умови забезпечення швидкості термолізу  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с). За цієї умови ступінь модифікації буде перевищувати 90 %. Необхідну швидкість, як було показано вище, можна забезпечувати комбінацією вмісту пероксидних груп та температури.

Отже, можна стверджувати, що поліпероксид ПА-ОМА є ефективним для пероксидації поліпропіленової поверхні. Під час його застосування досягається високий ступінь пероксидації поверхні за технологічно зручних значень часу (2–10 год) і температури (80–110 °С).

1. Nosova N., Roiter Yu., Samaryk V. et al. Polypropylene surface peroxidation with hetero-functional poliperoxides // *Macromolecular Symposia*. – 2004. – N 210. – P.339–348. 2. Носова Н.Г., Варваренко С.М., Стецишин Ю.Б., Самарик В.Я., Тарнавчик І.Т. Пероксидація полімерних поверхонь поліперестерами // *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2005. – № 529. – С.236. 3. Voit B., Baier A., Gramm S. et al. Hydrophilic, amphiphilic and thermo-responsive gels synthesized for biomedical applications // *e-Polymers*. – 2006. no. T\_001. 4. *Polymeric Biomaterials*. Edited by Severian Dumitriu. N.-Y. – 1994. – 230 p. 5. Gu Y. Contact angle measurement techniques for determination of wettability // *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. – 2002. – P.1213–1227. 6. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. – 416 с.

УДК 678. 746: 744. 339 – 13

О.В. Суберляк, Х.Я. Гіщак, О.М. Гриценко, А.І. Остапчук  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН- (МЕТ)АКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ У ПРИСУТНОСТІ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ МЕТАЛІВ

© Суберляк О.В., Гіщак Х.Я., Гриценко О.М., Остапчук А.І., 2009

Одержано металовмісні полімерні гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з гідроксиметилметакрилатом (ГЕМА). Досліджено вплив композиційного складу, природи та вмісту металу, молекулярної маси ПВП, температури на кінетику полімеризації ГЕМА-ПВП композицій та структуру одержаних кополімерів.

The metal-containing polymer hydrogels on the basis of co-polymers of polyvinylpyrrolidone with hydroxymethylenemethacrylate (HEMA) are obtained. It was investigated the effect of composition formula, metal nature and contain, molecular weight of PVP, and temperature on the HEMA-PVP polymerization and structure of obtained co-polymers.

**Постановка проблеми.** Розроблення нових композиційних матеріалів – полімерних гідрогелів – сьогодні є доволі актуальною, оскільки такі матеріали широко застосовуються і спектр нових можливостей їхнього використання з кожним роком зростає. Сьогодні ведеться інтенсивний пошук матеріалів, придатних для використання у медицині, – для встановлення надійного контакту між організмом людини та електромедичною апаратурою, діагностики в хірургії, створення магнітокерованих носіїв лікарських засобів, імітації тканин організму людини тощо [1–3], а також в