

Гриценко О.М.

Національний університет «Львівська політехніка»

Баран Н.М.

Національний університет «Львівська політехніка»

Волошкевич П.П.

Національний університет «Львівська політехніка»

Строган О.І.

Національний університет «Львівська політехніка»

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ МЕТАЛІЧНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ЗАКОНОМІРНОСТІ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ 2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

В роботі представлені результати дослідження впливу присутності металічного наповнювача (МН) на закономірності кополімеризації 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП) та особливості формування структури композитів, одержаних на основі кополімерів ГЕМА з ПВП. Як наповнювачі використано дрібнодисперсні порошки металів Zn, Co, Ni, Fe, Cu, Ag та сполу FeCo з розміром частинок в межах 10-50 мкм. Композиційні гідрогелі одержували введенням МН у реакційну композицію під час її полімеризації в присутності феруму сульфату (II). Використання $FeSO_4$ забезпечило одержання композитів з високою швидкістю та максимальним виходом полімеру на повітрі, за кімнатної температури, без додаткової стадії вакуумування. Встановлено, що полімеризація ГЕМА/ПВП композицій в присутності МН, хоча і з меншою швидкістю, відбувається без додаткових ініціаторів, що свідчить про активну участь поверхні МН в ініціюванні процесу полімеризації. Встановлена підвищення активуючої дії металу із зростанням його від'ємного електрохімічного потенціалу. За допомогою ІЧ спектроскопії з Фур'є-перетворенням та динамічного механічного термічного аналізу підтверджено утворення прищепленого просторовозширеного кополімеру на основі ГЕМА та ПВП (пГЕМА-пр-ПВП), показано вплив МН на формування структури кополімерів та досліджено структурні параметри – ефективність прищеплення ПВП та молекулярну масу міжвузлового фрагмента полімерної сітки. Виявлено, що введені в полімер мікрочастинки металів відіграють роль додаткових вузлів зшивання і сприяють утворенню більш просторовозширеної структури. Експериментально доведено, що в присутності металічної поверхні утворюється полімерна сітка, яка характеризується різною структурою у міжфазному шарі на поверхні металічної частинки і в об'ємі полімеру.

Ключові слова: полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, кополімери, композиційні гідрогелі, металонаповнені гідрогелі.

Постановка проблеми. На даний час в хімії полімерів відносно новим напрямком є полімеризація в присутності неорганічних сполук, які з одного боку є каталізаторами реакцій полімероутворення, а з іншого – наповнювачами утворених композиційних матеріалів. Особливо це стосується полімерних гідрогелів. При введенні до складу гідрогельного матеріалу наповнювачів різної природи можна одержати нові матеріали – композиційні гідрогелі, які, залежно від природи наповнювача, будуть володіти новим комплексом властивостей [1, с. 2; 2, с. 3468]. Синтез із одночасним наповненням дає можливість рівномірно

розподілити наповнювач в об'ємі полімеру і, таким чином, одержати композиційні матеріали з ізотропними характеристиками, які, головним чином, залежать від кінетичних закономірностей полімеризації. Знаючи особливості впливу наповнення на процеси полімероутворення, можна в широких межах змінювати структуру, а отже і властивості полімерів та одержувати матеріали з прогнозованими характеристиками.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Авторами попередньо встановлена можливість одержання композиційних полімерних матеріалів на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП)

з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) в присутності солей металів змінного ступеня окиснення полімеризацією з одночасним наповненням дрібнодисперсними наповнювачами різної природи – деякими порошками металів (магнітних та струмопровідних), графітом [3, с. 5183; 4, с. 99], деревною мукою, аеросилом [5, с. 211]. Використання ініціуювальної системи комплексу ПВП- Me^{n+} дозволяє проводити синтез кополімерів за кімнатної температури на повітрі з високою швидкістю (час тверднення композицій – від 0,5 до 30 хв) [6, с. 236]. Одержані нові гідрогельні композиційні матеріали, що поєднують в собі механічні, струмопровідні та сорбційні характеристики, які можуть змінюватись в широких межах залежно від композиційного складу вихідної композиції, вмісту та природи металу, температури та вологості під час експлуатації [3, с. 5183; 5, с. 211].

Формулювання цілей статті. Метою роботи було дослідити вплив природи дрібнодисперсних порошків металів на закономірності полімеризації ГЕМА/ПВП композицій в присутності і без домішок сульфату заліза (II). Поставлене завдання вирішували дослідженням впливу частинок металів на кінетику полімеризації композицій ГЕМА/ПВП та структуру одержаних композиційних матеріалів.

Матеріали і методи досліджень. Використовуючи результати попередніх досліджень [7, с. 4580], для синтезу наповнених гідрогелів вибрано полімеризацію в блоці композиції складу ГЕМА : ПВП = 80:20 (мас. ч.) у присутності 0,05% FeSO_4 . Склад композиції вибраний експериментально на основі залежності швидкості полімеризації від вмісту ПВП і FeSO_4 , а також з аналізу в'язкості, виходячи з умов седиментації частинок наповнювача та необхідності забезпечення високої продуктивності процесу. Для синтезу використовували: 2-гідроксіетилметакрилат ($\rho_{20}=1079\text{кг/м}^3$, $n_D^{20}=1,4520$), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 130 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.; дрібнодисперсні порошки металів Zn, Co, Ni, Fe, Cu, Ag та стопу FeCo з розміром частинок в межах 10–50 мкм. Полімеризацію здійснювали за 293 К , на повітрі, в умовах денного світла. Кінетику полімеризації композиції досліджували за зміною об'єму реакційної суміші під час полімеризації мономеру дилатометричним методом [8, с. 1667]. Швидкість реакції полімеризації розраховували за конверсії мономеру 5% за методикою, описаною у [9, с. 391]. Спектро-

скопичні дослідження проводили на спектрометрі Perkin Elmer PARAGON 1000 PC, використовуючи пресовані таблетки з порошку кополімеру та порошку KBr. Кількість незв'язаного у полімерну сітку ПВП визначали методом фотоколориметрії водного екстракту [10, с. 107]. Ефективність прищеплення (f, %) розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП до загальної кількості ПВП у вихідній композиції. Структурні параметри полімерної сітки оцінювали на основі середньої молекулярної маси фрагменту полімерного ланцюга між вузлами зшивки (M_c , кг/моль) на основі результатів досліджень кінетики набрякання, використовуючи метод Флорі [11, с. 1956; 12, с. 521].

Виклад основного матеріалу. Досліджували вплив природи металу на швидкість полімеризації, оскільки знання кінетики здебільшого забезпечує можливість цілеспрямовано регулювати технологічні режими процесу синтезу полімеру і впливати на його структуру та фізико-механічні властивості. Використовували як наповнювач дрібнодисперсні порошки металів різної природи та з різними властивостями (електрохімічними та магнітними) під час полімеризації в присутності невеликих кількостей FeSO_4 (рис. 1, а), а також самі порошки металів без додаткового введення в систему солі Fe (II) (рис. 1, б). Встановлено, що в присутності порошків Fe, Co, Ni, Zn, FeCo полімеризація відбувається з вищою швидкістю, ніж полімеризація лише під впливом FeSO_4 .

Притому, найактивнішою виявилась поверхня Zn. Сповільнюючий ефект викликають порошки Cu і Ag. З аналізу результатів кінетичних залежностей помічено, що метали, які характеризуються від'ємним електрохімічним потенціалом є каталізаторами полімеризації, швидкість якої тим вища, чим вищий електрохімічний потенціал металу, причому наявність йону Fe^{2+} в реакційному об'ємі не змінює цю залежність, що свідчить про активну участь в ініціюванні полімеризації поверхні металічного наповнювача (МН).

Величини кінетичних параметрів полімеризації металонаповнених ГЕМА/ПВП композицій виявили високу реакційну здатність системи ПВП/мономер/метал. Про існування комплексу ПВП/метал свідчать результати ІЧ спектрального аналізу. Одержані ІЧ спектри металонаповнених полімерів за характером є ідентичними, хоча прослідковується зсув та розщеплення деяких піків, що спричинено впливом металевої поверхні. Для порівняння були вибрані смуги поглинання, характерні для ПВП та ГЕМА і які присутні як

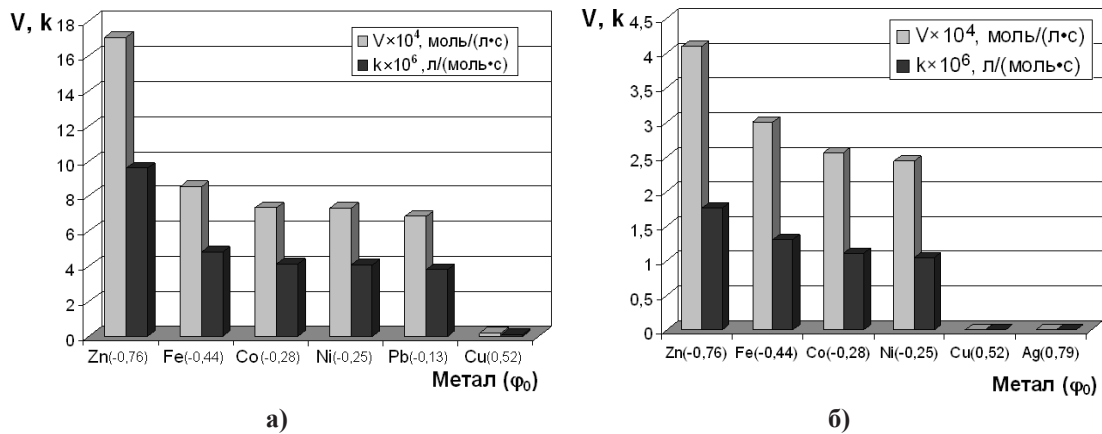
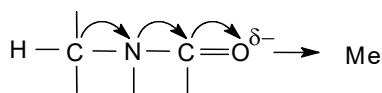


Рис. 1. Залежність початкової швидкості полімеризації (V ,) та ефективної константи полімеризації (k ,) від природи металу (стандартного електрохімічного потенціалу, ϕ_0) ($MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$, $[Me] = 10$ мас.%, $T = 298$ К): а – в присутності 0,05 мас.% $FeSO_4$; б – без $FeSO_4$

в спектрах композитів, так і у сумішах кополімер/метал. Смуга, яка характеризує -ОН групи ГЕМА, стає більш асиметричною і ширшою ніж в кополімері пГЕМА-пр-ПВП, що свідчить про утворення водневого зв'язку за участі ОН-групи. Відмінність одержаних спектрів також полягає у зміщенні частот коливання характеристичних смуг групи С=О гідроксіетилметакрилату з 1727cm^{-1} до $1714\div 1721\text{cm}^{-1}$ (залежно від природи металу) та їх розщеплення. Для групи -C-N= піролідонового циклу характерним є значне відхилення в сторону зменшення частот коливання її характеристичних смуг (з 1286cm^{-1} до 1260cm^{-1}), що підтверджує її безпосередню участь у фізичній взаємодії з металом. Така зміна свідчить про послаблення зв'язку С-Н внаслідок підсилення мезомерного ефекту металом:



Послаблення зв'язку водню з третинним атомом вуглецю основного ланцюга ПВП сприяє перебігу прищепленої полімеризації внаслідок передачі ланцюга на ПВП. Про це також свідчить зменшення величини піку в області 1320cm^{-1} , характерного для зв'язку С-Н в присутності металів, порівняно з чистим ПВП, взятого в кількості, співмірній з його вмістом у кополімері (рис. 2). Різке зменшення інтенсивності піку відбувається в ряду $Ni > Zn > Co$. Аналіз отриманих ІЧ-спектрів ПВП та кополімеру ГЕМА з ПВП, екстрагованого водою до повного видалення непрореагованого ПВП показує, що характеристичні смуги ПВП в областях 650cm^{-1} , 844cm^{-1} , 1170cm^{-1} , 1320cm^{-1} , 1460cm^{-1} , 1650cm^{-1} [13, с. 193] присутні в спектрі кополімеру.

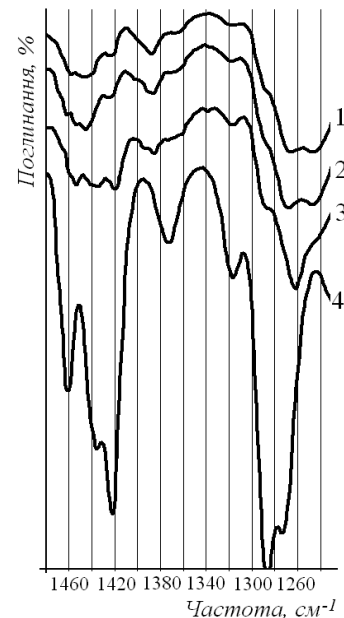


Рис. 2. ІЧ спектроскопічні дослідження металонаповнених кополімерів (вміст металу – $[Me] = 10$ мас.%): 1 – Co; 2 – Zn; 3 – Ni; 4 – ПВП

Додатковим підтвердженням утворення прищепленого полімеру є результати досліджень кількості прищепленого ПВП в кінцевому кополімері. Ефективність прищеплення ПВП (рис. 3) збільшується із зростанням активності металу в ініціюванні полімеризації.

Разом з тим, можна відзначити обернено пропорційну залежність ступеня зшивання від активності металу – за найвищої активності металу утворюється полімер із мінімальним ступенем зшивання (M_c – найбільша). Очевидно, одержані результати можуть бути пояснені різницею у швидкості та у характері формування структури кополімеру в поверхневому шарі і в об'ємі компо-

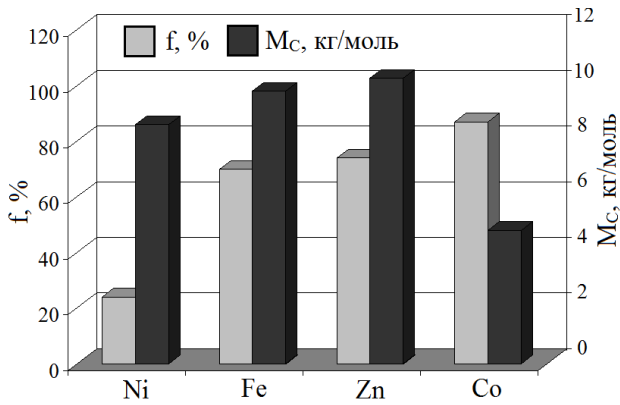


Рис. 3. Вплив природи металу на ефективність прищеплення ПВП (f) та молекулярну масу фрагмента ланцюга між вузлами зшивання (M_c) ($[Me]=10$ мас.%, $T=298K$)

зиці. Підтвердженням цього явища можуть бути дані динамічного термічно-механічного аналізу (ДМТА). ДМТА особливо актуальний для наповнених матеріалів, оскільки проявляє вплив наповнювача на зміну рухливості макромолекул в граничних поверхневих шарах. Відомо, що на межі поділу фаз із твердим тілом змінюється характер перебігу релаксаційних процесів [14, с. 384], оскільки при використанні твердого тіла як наповнювача в граничних шарах наповнених полімерних систем змінюється молекулярна рухливість обох компонентів системи на межі поділу. Одержані залежності (рис. 4.) дають змогу порівняти зміну модуля накопичення (рис. 4, а.) і тангенса кута механічних втрат (рис. 4, б.) полімерів між собою та зробити висновок про вплив природи МН на формування полімерної матриці.

Температура склування (T_c), яка вказує на значну зміну структури фази, може зазнавати змін під час виникнення внутрішніх напружень вна-

слідок не тільки зміни надмолекулярної структури, а й від зміни міжмолекулярних відстаней і, відповідно, зміни міжмолекулярної взаємодії. Значенню T_c полімеру відповідає пік на кривих залежностей $tg\delta=f(T)$. Структурні зміни, які є причиною підвищення гнучкості макромолекул (зростання модуля накопичення G'), як правило, сприяють зниженню температури склування. Хімічна будова ланцюгів спричинює суттєвий вплив на їх гнучкість та енергію міжмолекулярної взаємодії, тобто на кількість і тип зв'язків флуктуаційної сітки і, відповідно, на T_c . Таким чином, підвищення T_c вказує на зростання густоти зшивання в полімерній сітці. Наявність двох максимумів на температурній залежності тангенса кута механічних втрат від температури є доказом існування в структурі одержаних кополімерів областей з різним ступенем зшивання – у міжфазному шарі на поверхні МН і в об'ємі композиту (рис. 4, кр. 2, 3, 4). Висока активність Zn та комплексотвірна здатність ПВП є причиною утворення між ними фізичної взаємодії, що сприяє перебігу реакції прищеплення та утворення на поверхні частинок МН більш зшитого полімеру. Через локальне концентрування ПВП на металічній поверхні, а також віддаленість мономера від активних центрів в об'ємі композиту утворюється кополімер з меншою густиною полімерної сітки. У випадку Co та Ni, активність яких є нижчою від Zn, концентрація ПВП як на поверхні металу, так і в об'ємі композиту є більш рівномірною, що сприяє формуванню менш дефектної структури.

Граничний шар на поверхні МН може формуватись за допомоги міжмолекулярних фізичних та хімічних зв'язків. Величину поверхневої взаємодії оцінювали за товщиною поверхневого шару

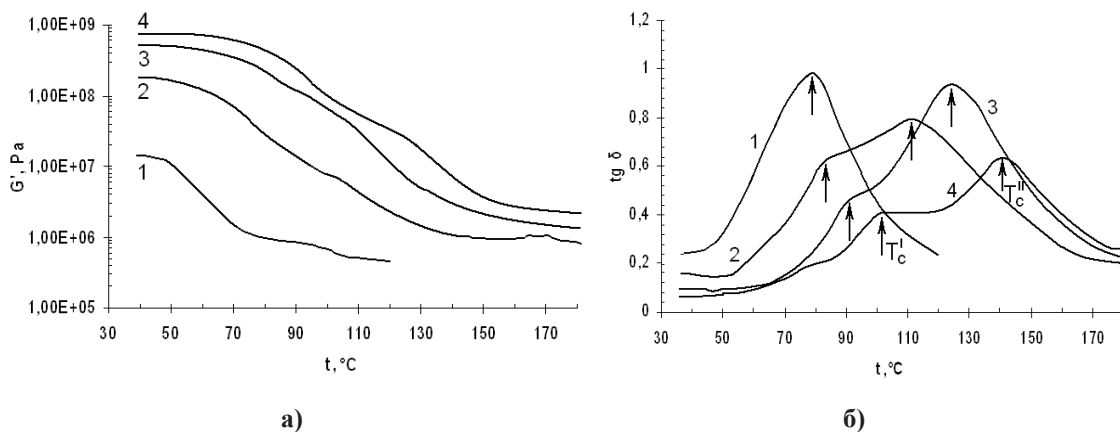


Рис. 4. Залежність модуля накопичення G' (а) і тангенса кута механічних втрат $tg\delta$ (б) пГЕМА-пр-ПВП кополімерів від природи металу (T_c' – температура склування в об'ємі, T_c'' – температура склування на межі фаз; $[Me]=10$ мас.%): 1 – без металу; 2- Zn; 3 – Co; 4 – Ni.

композиції (визначали за різницею мас чистої металічної пластини та пластини після занурення у композицію, враховуючи фізичні розміри пластини), за зміною кута змочування та поверхневого електричного опору на металевій поверхні (табл. 1). Поверхня Fe є найбільш адсорбційно активною, оскільки на ній відбувається утворення шару найбільшої товщини як з розчинів компонентів композиції, так і самої композиції. Адсорбційний шар полімеру на металічній поверхні формується завдяки фізичним взаємодіям, що підтверджено зміною поверхневого опору металів після адсорбції.

Внаслідок адсорбції ПВП і ГЕМА та їх фізичної взаємодії з поверхнею металу гідрофільність поверхні змінюється по-різному залежно від характеру взаємодії, про що свідчить саме зміна крайового кута змочування (табл. 1).

Відсутність хімічного зв'язку між утвореним полімером і поверхнею МН підтверджується дослідженнями морфології композиційних гідрогелів на основі металонаповнених кополіме-

рів пГЕМА-пр-ПВП (рис. 5.). Одержані результати дають можливість спостерігати відділення полімеру від поверхні металічної частинки після набрякання у воді.

Таким чином, специфіка механізму кополімеризації ГЕМА з ПВП на поверхні МН полягає в тому, що з усіх елементарних реакцій полімеризаційного процесу – ініціювання, ріст та обрив ланцюга – метал може відігравати роль лише в ініціюванні. Виходячи з цього, можливо запропонувати наступну схему утворення пГЕМА-пр-ПВП кополімерів за участю поверхні металів (рис. 6.). Спочатку відбувається дифузія компонентів реакційної маси ГЕМА та ПВП до поверхні металу та фізична адсорбція внаслідок утворення комплексів між металом, ГЕМА та ПВП.

Однчасне комплексоутворення ГЕМА з ПВП та металом сприяє послабленню та розриву подвійного зв'язку мономеру, що є чинником ініціювання полімеризації на металічній поверхні. Наступним етапом є поширення полімеризації в об'ємі реакційного середовища від поверхні МН.

Таблиця 1

Характеристика поверхневих шарів залежно від природи металу

Метал	ГЕМА			ПВП			ГЕМА/ПВП			ГЕМА/ПВП/Н ₂ О		
	h, мкм	θ, °	ρ×10 ⁻⁵ , Ом	h, мкм	θ, °	ρ×10 ⁻⁵ , Ом	h, мкм	θ, °	ρ×10 ⁻⁵ , Ом	h, мкм	θ, °	ρ×10 ⁻⁵ , Ом
Zn	0,5	38	3,6	1,9	62	5,5	8,6	5	9,4	6,0	70	7,5
Fe	1,4	68	0,4	4,0	18	98	10,0	10	160	8,0	16	10,2
Cu	0,1	56	3,0	0,7	66	3,5	2,5	7	2,0	2,1	75	4,2

h – товщина поверхневого шару; θ – крайовий кут змочування;
ρ – поверхневий електричний опір.

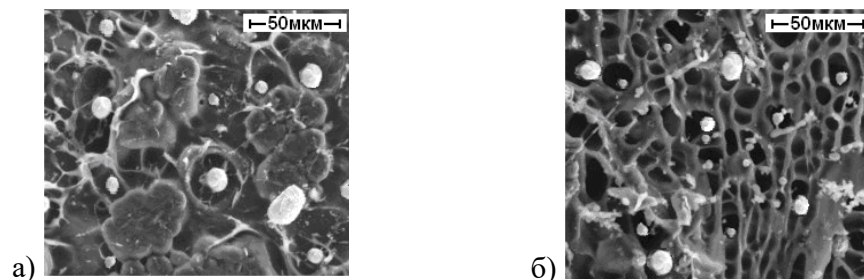


Рис. 5. Фотографії поверхні гідрогельних матеріалів на основі Me/пГЕМА-пр-ПВП кополімерів ([Zn]=5 мас.%) ГЕМА:ПВП:Н₂О (мас.ч.): а – 80:20:0; б – 80:20:50

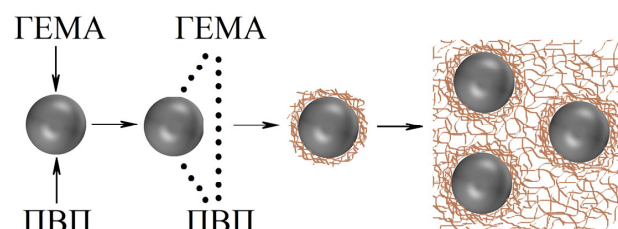


Рис. 6. Можлива схема утворення пГЕМА-пр-ПВП кополімерів за участі МН

Висновки. Полімеризацією в присутності металічних дисперсних наповнювачів і йонів металів змінного ступеня окиснення та без них синтезовані металонаповнені кополімери на основі швидко-твердних ГЕМА/ПВП композицій і встановлено, що метали з від'ємним електрохімічним потенціалом та їх сплави є каталізаторами кополімеризації ГЕМА з ПВП, причому активуюча дія металу тим вища, чим вищий його електрохімічний потенціал.

Встановлені закономірності полімеризації ГЕМА/ПВП композицій на металічній поверхні за кімнатної температури, в присутності кисню. Підтверджено каталіз процесу через комплексоутворення з перенесенням заряду між компонентами вихідної композиції і металу-наповнювача та встановлено вплив поверхні наповнювача на термомеханічні (модуль накопичення і тангенс кута механічних втрат) властивості кополімерів.

Список літератури:

1. Fu S.-Y., Sun Z., Huang P., Li Y.-Q., Hu N. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*. 2019. Vol. 1(1). P. 2–30.
2. Hanemann T., Szabó D. Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications. *Materials*. 2010. Vol. 3. P. 3468–3517.
3. Grytsenko O., Dulebova L., Spišák E., Berezhnyy B. New materials based on polyvinylpyrrolidone-containing copolymers with ferromagnetic fillers. *Materials*. 2022. 15(15). P. 5183–5204.
4. Suberlyak O., Grytsenko O., Hishchak Kh. Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels. *Chemistry & Chemical Technology*. 2008. Vol. 2(2). P. 99–104.
5. Grytsenko O., Baran N., Dulebova L., Berezhnyy B. The effect of the filler nature on the properties of hydrogels based on polyvinylpyrrolidone copolymers. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. Т. 33(72). №. 4. С. 211–216.
6. Суберляк О. В., Скорохода В. Й., Гриценко О. М. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону. *Вопросы химии и химической технологии*. 2000. № 1. С. 236–238.
7. Grytsenko O., Dulebova L., Suberlyak O., Skorokhoda V., Spišák E., Gajdos, I. Features of structure and properties of pHEMA-gr-PVP block copolymers, obtained in the presence of Fe²⁺. *Materials*. 2020. Vol. 13(20). 4580–4594.
8. Ciardelli G., Cristallini C., Barbani N., Benedetti G., Crociani A., Travison L., Giusti P. Bioartificial polymeric materials: -amylase, poly(2-hydroxyethyl methacrylate), poly(N-vinylpyrrolidone) system. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2002. Vol. 203. 1666–1673.
9. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М.: Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград, Химия, 1972. 416 с.
10. Muller K. Identification and determination of polyvinylpyrrolidone (PVP) as well as determination of active substances in PVP-containing drug preparations. *Pharmaceutica acta Helveticae*. 1968. № 43. P. 107–122.
11. Grytsenko O., Gajdos I., Spišák E., Krasinskyi V., Suberlyak O. Novel Ni/pHEMA-gr-PVP composites obtained by polymerization with simultaneous metal deposition: Structure and properties. *Materials*. 2019. Vol. 12. 1956–1973.
12. Flory P., Rehner J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. *Journal of Chemical Physics*. 1943. Vol. 11. P. 521–526.
13. Bühler V. Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals: Povidone, Crospovidone and Copovidone; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005; 254 p.
14. Липатов Ю.С. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Полимерные смеси и сплавы. Наукова думка, Киев, 1986. 384 с.

Grytsenko O.M., Baran N.M., Voloshkevych P.P., Strogan O.I. INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE METALLIC FILLER NATURE ON THE REGULARITIES OF COPOLYMERIZATION OF 2-HYDROXYETHYLMETHACRYLATE WITH POLYVINYLPIRROLIDONE

The paper presents the study results of the effect of a metal filler (MF) presence on the regularities of copolymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) with polyvinylpyrrolidone (PVP) and structure features formation of the composites obtained on the basis of HEMA with PVP copolymers. Following fine metal powders were used as fillers: Zn, Co, Ni, Fe, Cu, Ag and FeCo alloy with a particle size range of 10-50 μm. Composite hydrogels were obtained by introducing MF into the reaction composition during its polymerization in the presence of iron(II) sulfate. The use of FeSO₄ ensured the production of composites with high rate and maximum yield of polymer in air, at room temperature, without an additional vacuuming stage.

It was established that the polymerization of HEMA/PVP compositions in the presence of MF, although occurs at a slower rate, but without additional initiators, which indicates the active participation of the MF surface in the initiation of the polymerization process. The increasing activating action of the metal with the growth of its negative electrochemical potential was established as well. With the help of Fourier-transform infrared spectroscopy and dynamic mechanical thermal analysis, the formation of a grafted spatially-crosslinked copolymer based on HEMA and PVP (pHEMA-gr-PVP) was confirmed, the effect of MF on the formation of the structure of copolymers was shown, and the following structural parameters were investigated – the efficiency of PVP grafting and the molecular weight between crosslinks in polymer network.

It was found that metal microparticles introduced into the polymer play the role of additional crosslinking nodes and contribute to the formation of a more spatially crosslinked structure. It was experimentally proven that in the presence of a metal surface, a polymer network is formed, which is characterized by a different composition in the interfacial layer on the surface of the metal particle and in the polymer volume.

Key words: polyvinylpyrrolidone, 2-hydroxyethylmethacrylate, copolymers, composite hydrogels, metal-filled hydrogels.