УДК 678.746.744

Г.Д. Дудок, Н.Б. Семенюк, І.З. Дзяман
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛІВ, ОТРИМАНИХ У ПРИСУТНОСТІ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ (БІ)МЕТАЛЕВИХ ЧАСТИНОК

Ó Дудок Г.Д., Семенюк Н.Б., Дзяман І.З., 2013

Синтезовано гідрогелеві композити на основі 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідоном, наповнених дрібнодисперсними (бі)металевими частинками і досліджено їхні фізико-механічні властивості. Досліджено вплив природи наповнювача, складу вихідної композиції на властивості композиційних матеріалів. Встановлено, що (бі)металеві частинки виконують функцію (феро)магніточутливого наповнювача та ініцітора полімеризації.

Ключові слова: полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, кополімеризація, гідрогель, біметалеві частинки, феромагнітний наповнювач.

Hydrogel composits, based on 2-hydroxyethyl methacrylate with polyvinyl pyrrolidone and filled with atomized (bi)metallic particles are synthesized and their physical and mechanical properties are studied. The influence of the filler nature, the structure of the original composition on the properties of composite materials are researched. It has been determined that the bimetallic particles function as a (ferro)magneto filler and as an initiator of polymerization.

Key words: polyvinyl pyrrolidone, 2-hydroxyethyl methacrylate, copolymerization, hydrogel, bimetallic particles, ferromagnetic filler.

Вступ. Численні експериментальні дослідження наповнених полімерних систем підтвердили перспективність використання як наповнювачів полімерів високодисперсних металевих порошків,

зокрема, порошків нікелю, алюмінію, заліза, золота, молібдену, цинку, сплавів олова, германію і галію тощо. Серед великої кількості наповнювачів для полімерних композицій практично нічого не відомо про (бі)метали, які завдяки своїм унікальним властивостям можуть значно розширювати діапазон застосування наповнених полімерних систем. Введення таких наповнювачів сприяє не тільки зміні електропровідності, теплопровідності і магнітних властивостей полімерних матеріалів, але й зміні інших фізико-механічних характеристик. Пошук нових методів одержання та модифікації полімерів з використанням наповнювачів з активною поверхнею, які могли б бути одночасно ініціюючим і модифікуючим агентом, є актуальним завданням хімії та технології полімерів.

Відомо, що кополімеризація композицій 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівініл-піролідоном (ПВП) під дією традиційних ініціаторів радикальної полімеризації є порівняно тривалою (6–10 год) [1]. Попередніми дослідженнями, виконаними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Нац. ун-ту "Львівська політехніка", встановлена можливість ефективного ініціювання матричної полімеризації ПВП-метакрилатних композицій солями металів змінного ступеня окиснення [2]. Однак одержані таким способом кополімери забруднені залишками солей металів і не мають феромагнітних властивостей, оскільки не містять у своїй структурі металів з магнітною проникністю, що істотно обмежує їхнє практичне застосування.

Попередніми дослідженнями авторів [3] виявлена ініціювальна здатність (бі)металевих дрібнодисперсних частинок в матричній полімеризації композицій ГЕМА з ПВП та встановлено вплив природи та кількості феромагнітного наповнювача на кінетику полімеризації.

Введення наповнювача у полімерні матеріали зумовлює появу різних видів хімічних і фізичних взаємодій, які виникають на межі фаз полімер-наповнювач. Природа цих явищ залежить від хімічної активності наповнювача, питомої площі його поверхні, співвідношення інгредієнтів і істотно впливає на структуру та властивості одержаних композитів під час експлуатації. Тому дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів є важливим з наукового і прикладного погляду.

Мета роботи. Отримати гідрогелеві композити на основі (ко)полімерів ГЕМА з ПВП, використовуючи для ініціювання полімеризації дрібнодисперсні металеві частинки з активною поверхнею, та дослідити їхні фізико-механічні та теплофізичні властивості.

Експериментальна частина. Для досліджень використовували ПВП (M $28{\cdot}10^3$) медичний високої очистки та очищений перегонкою у вакуумі ГЕМА (залишковий тиск 130 $Н{\cdot}м^{-2}$, Т 351 К). (Ко)полімеризацію здійснювали за методикою [4] за температури 338 – 348 К. Як активні наповнювачі використовували дрібнодисперсні металеві частинки, зокрема (бі)металеві частинки та магнітні (нано)частинки нікелю, плазмохімічного феруму, ПГ-12Н-01 (Cu – 8…14; B – 1,7…2,8; Si – 1,2…3,2; Fe – 2…5; C – 9…13; Ni – решта), ПГ-19М-01 (Al – 8…10; Fe < 4%; Cu – решта), ПГ-10К-01 (Cr – 21…25; B –1,2…1,8; Si – 0,8…1,3; Ni – 28…32; W – 3,4…4,5; Fe < 2; C = 1,3; Co – решта), та слабомагнітного купруму.

(Бі)металеві частинки одержували осадженням металів з водних розчинів їх солей з концентрацією 0,05–1 мас. % на частинках іншого металу діаметром 0,1–0,8 мм; тривалість осадження $\tau_{осад}$ = 5–10 хв. Для підтвердження осадження металів виконували мікроскопічні дослідження з використанням скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO-40XVP із системою кількісного мікроаналізу INCA Energy 350. Концентрацію наповнювача у композиції змінювали в межах 0,1–1 %.

Одержані композити аналізували на питому електропровідність (γ_v), яку визначали за вимірюванням питомого поверхневого опору композитів (ρ_v) з використанням прямокутних електродів. Питомий поверхневий електричний опір (Ом·м) розраховували за формулою:

$$r_u = \frac{S}{h} \cdot R_u \cdot \qquad (1)$$

Граничне водопоглинання (W) визначали ваговим методом за зміною маси зразка полімеру після витримування у дистильованій воді до рівноважного набрякання:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де m_1 – маса набряклого зразка ; m_2 – маса сухого зразка.

Поверхневу твердість (F) оцінювали за конічною точкою текучості на консистометрі Хеплера вдавлюванням у зразок стального конуса з кутом вістря $58^0\ 08'$ під навантаженням 50 Н протягом 60 с. Конічну точку текучості в МПа розраховували за формулою:

$$F = \frac{4G}{S^2 \cdot \pi} \cdot 10^{-6}, \quad (3)$$

де G – навантаження, Н; S – глибина проникнення, м.

Застосовуючи методику фазового магнітного аналізу, за допомогою вібраційного магнітометра, визначали питому намагніченість насичення s_s [5].

Результати досліджень та їх обговорення. Одержані (бі)металеві частинки піддавали рентгеноспектроскопічному мікроаналізу. На спектрі біметалу на прикладі Fe – Cu, отриманого за концентрації купруму сульфату в розчині 0,1 мас. % ($\tau_{осад.}$=10 хв), виявлено на поверхні біметалу, окрім Fe (58,4 мас. %) та Cu (17,9 мас. %), такі елементи як C (3,3 мас. %) та O (20,4 мас. %) [3], що вказує на те, що частинки містять також оксиди та карбонати цих металів. Після тривалішого витримування частинок феруму в 1 %-му водному розчині $CuSO_4$ ($\tau_{осад}$= 24 год) мідь практично повністю покриває їхню поверхню (99,2 %).

Для вивчення впливу природи наповнювача на формування структури та фізико-механічні властивості полімерних композицій використовували різні за хімічною та магнітною природою дисперсні частинки. Досліджено магнітні властивості (на прикладі питомої намагнічуваності) кожного з вибраних наповнювачів (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристики дисперсних наповнювачів

№ з/п	Наповнювач	Властивості	
		Магнітна природа*	Питома намагніченість насичення σ_s, $А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$
1	Ni	Ф	8
2	Плазмохімічний Fe	Ф	215
3	ПГ-12Н-01	П	-
4	ПГ-19М-01	Ф	5
5	ПГ-10К-01	Ф	3
6	Cu	Д	-
7	Fe - Cu	Ф	186
8	Fe - Mg	Ф	211
9	Fe - Zn	Ф	210
10	Fe - Co	Ф	210
11	Fe - Ni	Ф	213

* Феромагнетики, парамагнетики, діамагнетики.

Для створення нових полімерних матеріалів із заданими властивостями дуже важливими є технологічні режими. Регулюючи склад композиції, температуру і тривалість полімеризації, забезпечують необхідні властивості матеріалу. Експериментально встановлений такий температурно-часовий режим полімеризації композицій на основі ГЕМА-ПВП: Т = 348 К, тривалість 5 год. Гомополімеризація ГЕМА (без ПВП) за наявності біметалевих частин в досліджуваних умовах не спостерігається.

Можливість використання цих матеріалів значною мірою визначається їхніми експлуатаційними властивостями: твердістю, електричною проникністю, пружністю, значення яких подано в табл. 2.

Як бачимо з поданих результатів, із збільшенням вмісту ПВП у вихідній композиції з 0,1 до 30 мас. % за однакового вмісту наповнювача Fe - Cu твердість композитів зменшується з 360 МПа до 154 МПа. Це, очевидно, викликано змінами як у складі, так і у структурі кополімерів. У разі збільшення кількості ПВП у композиції зростає водопоглинання кополімерів (з 40 % до 80 %). Це спричинено як гідрофілізацією сітки введенням до її складу хімічно звязаних гідрофільних ланцюгів з пептидними групами, так і збільшенням міжмакромолекулярного вільного об'єму в кополімері внаслідок вимивання частини ПВП, який не вступив у реакцію прищеплення [6].

Дослідження впливу кількості наповнювача дало можливість стверджувати, що зміна механічних властивостей пропорційна зміні його вмісту.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості композитів

№ з/п	Склад композиції ГЕМА:ПВП, мас.%	(Бі)металеві частинки	Вміст (бі)металевих частинок, мас. ч. / 100 мас. ч. композиції ГЕМА:ПВП	$\rho_v \cdot 3 \cdot 10^{10}$, Ом·м	$\gamma_v \cdot 3 \cdot 10^{10}$, $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$	F, МПа	W, %
1	80:20	Fe - Cu	0,1	0,68	1,47	303	74
2			0,3	0,73	1,36	304	71
3			0,7	0,44	2,27	315	71
4			1,0	0,46	2,17	349	73
5		Fe - Cu	0,5	1,06	0,94	285	74
6		Fe - Mg		0,57	1,75	317	72
7		Fe - Zn		0,71	1,41	235	70
8		Fe - Co		0,88	1,14	274	71
9		Fe - Ni		1,53	0,65	323	72
10		Fe		1,18	0,85	323	65
11		Ni		0,46	2,17	332	84
13		ПГ-12Н-01		2,68	0,39	318	80
14		ПГ-19М-01		0,82	1,22	157	85
15		ПГ-10К-01		8	0,13	311	82
16		Плазмо-хімічний Fe		0,35	2,86	281	77
17	70:30	Fe - Cu		3,46	0,29	154	80
18	99,9:0,1			3,69	0,27	360	40

Висновок. Досліджено вплив природи наповнювача, складу вихідної композиції на властивості композиційних матеріалів і встановлено, що (бі)металеві частинки виконують функцію (феро)магнітного наповнювача та ініціатора полімеризації.

1. Скорохода В.Й., Семенюк Н.Б., Суберляк О.В. Технологічні аспекти одержання сферичних гранул кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідоном // Вопр. хим. и хим. технол. -

Дніпропетровськ. - 2004. - № 3. – С. 88–91. 2. Скорохода В., Суберляк О., Гриценко О. Еластогелеві матеріали з високою дублювальною здатністю // Хімічна промисловість України. – Київ. – 2008. – № 4. – С. 39–44. 3. Дудок Г.Д., Семенюк Н.Б., Жура А.В., Скорохода В.Й. Дослідження полімеризації композицій 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідоном у присутності феромагнітного наповнювача // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування". - Львів. - 2012. - № 726 – С. 409–412. 4. Skorokhoda V., Suberlyak O. Effect of magnetic field on the structure formation and properties of HEMA/PVP copolymers / Engineering of Biomaterials. – 2009. – Vol.12. – № 86. – P. 2–4. 5. Кондир А.І., Борисюк А.К., Швачко С.Г. Застосування вібраційного магнітометра для фазового аналізу спеціальних сталей та сплавів // Вибрации в технике и технологиях. – 2004. – № 2, (34). – С. 41–43. 6. Suberlyak O., Semenyuk N., Skorokhoda V. The structure and immobilization activity of PVP cross-linked copolymers// Engineering of Biomaterials. – 2007. – Vol.10. – № 63–64. – P. 14–15.