

УДК 678. 746: 744

Н.М. Гнатчук, О.В. Суберляк, О.М. Гриценко, В.В. Фіняк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ЯК МАТРИЦІ ДЛЯ ХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛІВ

О Гнатчук Н.М., Суберляк О.В., Гриценко О.М., Фіняк В.В., 2013

Встановлена можливість використання гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) як матриць для осадження металів методом хімічного відновлення. Імобілізацією в структуру гідрогелів таких металів як Ni, Cu та Ag одержані експериментальні зразки композиційних полімерних металогідрогелів.

Ключові слова: композиційні гідрогелі, полівінілпіролідон, хімічне відновлення металів.

The possibility of hydrogels on the basis of polyvinyl pyrrolidone (PVP) with 2-hydroxyethylene methacrylate (HEMA) co-polymers as using matrix for metals precipitation by chemical reduction is determined. The experimental samples of polymer metal-hydrogels composition are obtained by immobilization into the structure of hydrogels such metals as Ni, Cu and Ag.

Key words: composition hydrogels, polyvinyl pyrrolidone, chemical reduction of metals.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімерні гідрогелі – матеріали, зацікавленість якими з погляду як науки, так і практики, з кожним роком зростає. Вони являють собою гідрофільні зшиті макромолекулярні системи, здатні утримувати значну кількість води і володіти при цьому властивостями, характерними твердим тілам,

здебільшого перебуваючи у високоеластичному стані. Поява нових сфер застосування полімерних гідрогелів висуває нові вимоги до їх властивостей. На сьогодні виникла необхідність у гідрогелях, які поряд з гідрофільністю повинні володіти й іншими характеристиками, наприклад, такими як висока механічна міцність матеріалу в гідратованому стані, сумісність з біологічними тканинами та антибактеріальні властивості, електропровідність, магнітні властивості і т.п. [1]. Це завдання вирішують отриманням нових матеріалів – композиційних металогідрогелів, що містять принаймні два компоненти – полімер та метал, кожен з яких виконує певні функції. Особливої уваги заслуговують металонаповнені гідрогельні матеріали на основі ПВП, які відзначаються низкою цінних експлуатаційних властивостей [2]. Змінюючи природу, вміст та характер введення наповнювача до полімеру, склад та структуру полімеру, можливо в широких межах регулювати властивості гідрогелю і створювати принципово нові матеріали з унікальними характеристиками. Тому, сьогодні, актуальним є пошук композиційних гідрогелів з комплексом нових властивостей, а особливо – простих технологій їх одержання.

Аналіз останніх досліджень. Попередніми роботами, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, одержані композиційні гідрогелі на основі металовмісних кополімерів ПВП з ГЕМА, які володіють спеціальними характеристиками [2]. Таким матеріалам притаманне поєднання властивостей полімерної матриці та дисперсної фази – металу, наприклад різка зміна електропровідності із зміною вологості, температури, рН середовища, навантаження, магнітні властивості, що, своєю чергою, відкриває нові галузі їх використання. Результатом попередніх досліджень є композиційні металогідрогелі, одержані полімеризаційним наповненням дрібнодисперсними порошками металів різної природи – Fe, Co, Ni, Zn, Pb, зтоп Fe-Co з розміром частинок у межах 10–50 мкм. Однак наповнення порошками металів не завжди дає бажаного результату з технологічного погляду. Насамперед – це необхідність введення значної кількості наповнювача для одержання матеріалів з потрібними характеристиками, наприклад електропровідними. По-друге, дослідженнями встановлено, що такі метали, як мідь і срібло є інгібіторами кополімеризації ГЕМА з ПВП, хоча гідрогельні матеріали, наповнені цими металами, цінні за своїми бактерицидними та електропровідними властивостями. Вирішення цієї проблеми можливе наповненням ГЕМА-ПВП гідрогелів методом, який широко використовується нині – хімічним відновленням металів з їх солей в сітці полімеру. Оскільки роботи в цьому напрямку з даними системами ще не проводились і в літературі відсутня інформація, яка стосується наповнення саме гідрогелів на основі ГЕМА-ПВП кополімерів, то поставлена проблема є актуальною. В зв'язку з цим у роботі проведені дослідження з метою встановлення можливості використання гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону як матриць для хімічного відновлення металів.

Матеріали та методики досліджень. Пористу гідрогельну матрицю одержували кополімеризацією ПВП з ГЕМА за наявності сульфату феруму (II) [3]. Кількість незв'язаного у полімерну сітку ПВП, ефективність прищеплення (f , %), ступінь прищеплення (p , %), середню молекулярну масу сегмента (M_c , кг/моль), водовміст (W , %) та коефіцієнт набрякання (k) визначали за методиками, описаними у [4]. Дослідження йонопроникності проводили у двокамерній комірці за методикою, запропонованою в роботі [5]. Питомий об'ємний опір одержаних матеріалів досліджували згідно з методикою [6].

Результати досліджень та їх обговорення. Одержання частинок металів нанорозмірної величини в полімерних матрицях є одним з напрямків одержання наноструктурованих металовмісних систем, який інтенсивно розвивається на сьогодні. В таких композитах полімерна матриця має значення реактора для синтезу металічних частинок. Розмір пор при цьому є основним чинником, який визначає стабілізуючу здатність полімерної матриці під час формування металічної фази. Використання гідрогелів ПВП як матриць для синтезу металічних частинок зумовлює особливу зацікавленість, оскільки вони є високопористими системами. Гідрогелі на основі ГЕМА-

ПВП кополімерів завдяки своїм специфічним властивостям, а саме високій сорбційній здатності, можуть бути зручною матрицею для хімічного відновлення в ній металів. Ці матеріали здатні набрякати у воді та у полярних розчинниках і при цьому, завдяки своїй зшитій структурі, не розчиняються. У разі контакту з розчинником макромолекули гідрогелю здатні “розсуватися”, утворюючи вільний простір, у якому можливе осадження металу з його солі. Інформацію про пористість ГЕМА-ПВП гідрогелів дають фотографії їх макроструктури, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) (рис. 1). Як бачимо, зразок гідрогелю з композиційним складом ГЕМА:ПВП=80:20 мас. ч. містить макропори з розмірами, які лежать у межах 10–30 мкм, що в поєднанні з високою комплексотвірною здатністю функційних груп як ГЕМА, так і ПВП є сприятливою умовою для сорбції і утримування низькомолекулярних речовин, зокрема води і розчинних у ній солей металів.

На характер пор у структурі гідрогелю впливає кількість вимитого непрореагованого ПВП, оскільки, полівінілпіролідон, який вводиться до вихідної композиції, як було показано попередніми дослідженнями [9], не весь вступає в реакцію прищепленої полімеризації. Непрореагований ПВП, який під час гідратації вимивається, впливає на такі фізико-механічні властивості гідрогелів як водопоглинання, сорбційну та проникну здатність. Тому практичний інтерес становлять дослідження кількості ПВП, що вступив у реакцію утворення кополімеру.

Як бачимо з одержаних результатів (табл. 1), склад кополімеру залежить від складу вихідної композиції – зі збільшенням вмісту ПВП у мономер-полімерній композиції зростає його кількість і у кополімері. У разі збільшення кількості ПВП у вихідній композиції ефективність прищеплення (f) в кополімері зменшується, а ступінь прищеплення (P) – зростає. Збільшення вмісту ПВП також впливає на структурні характеристики сітки кополімерів (M_c , v). Простежується тенденція до зменшення густоти сітки зі збільшенням вмісту ПВП, оскільки макромолекули ПВП в сітці мають значення своєрідних розпушувачів. Крім того, частина ПВП, яка не бере участі в реакції прищеплення, як було згадано вище, під час гідратації вимивається, утворюючи мікропустоти в сітці полімеру, що призводить до зростання W та k і, відповідно, до проникності гідрогелю.

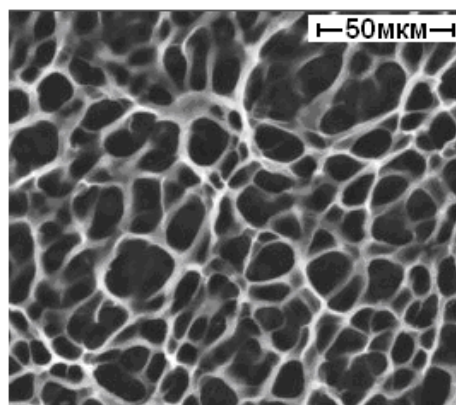


Рис. 1. Мікрофотографія структури набряклого гідрогелю на основі ГЕМА-ПВП кополімеру.
Склад композиції, мас. ч.: ГЕМА:ПВП=80:20;
[FeSO₄]=0,05 % мас.

Таблиця 1

Вплив композиційного складу на структурні характеристики кополімерів
($T=298\text{ K}$, $[\text{FeSO}_4]=0,05\%$)

№ з/п	Склад композиції, мас. ч.		f , %	P , %	M_c , кг/моль	Склад кополімеру, мас. ч.		$K_D \cdot 10^{11}$, м ² /с	$K_{\text{NaCl}} \cdot 10^3$, моль/м ² ·с	W , %	k
	ГЕМА	ПВП				поліГЕМА	ПВП				
1	90	10	88	9	9	91	9	1,16	2,31	43	1,22
2	80	20	79	16	14	83	17	1,56	5,01	51	1,30
3	70	30	56	19	21	81	19	2,60	6,43	57	1,33

f – ефективність прищеплення; P – ступінь прищеплення; M_c – молекулярна маса міжвузлового фрагмента сітки; K_D – коефіцієнт дифузії; K_{NaCl} – коефіцієнт йонопроникності; W – водовміст; k – коефіцієнт набрякання

У разі хімічного відновлення металів у сітці гідрогелю водонепроникність є чи не найголовнішим чинником, який буде впливати на його сорбційну здатність щодо низькомолекулярних сполук – окисників та відновників. Проникність щодо низькомолекулярних сполук досліджували на прикладі NaCl. Результати вивчення впливу складу композиції на йонопроникність кополімерів подані в табл. 1. Як бачимо, йонопроникність гідрогелів істотно залежить від складу вихідної композиції. Із збільшенням вмісту ПВП у кополімері коефіцієнт дифузії K_D та коефіцієнт йонопроникності K_{NaCl} помітно зростають, що пояснюється розрихлюючим ефектом, викликаним прищепленням 2-ГЕМА до ПВП, а також збільшенням вільного об'єму полімеру внаслідок ПВП вимивання під час гідратації полімеру. Зростанню дифузії сприяє збільшення водовмісту зразків і, відповідно, його набрякання.

Гідрогельні матеріали під час синтезу в їх сітці металічних частинок контактують з агресивними середовищами. У разі відновлення це, наприклад, C_2H_5OH , та продукти реакції – H_2SO_4 , HNO_3 . Хімічну стійкість вивчали за зміною маси зразків у відсотках (ΔM) після витримки їх в різних середовищах протягом 24 та 100 годин з подальшим промиванням і доведенням до $pH=7$ (табл. 2). Склад матеріалу: 80 % ГЕМА, 20 % ПВП. Як агресивні середовища вибрані 0.1N розчини HNO_3 , H_2SO_4 , $NaOH$, C_2H_5OH .

Таблиця 2

Зміна маси зразків матеріалу (ΔM ,%) у разі витримування у різних середовищах
(ГЕМА:ПВП=80:20; К:Р=1:1, $[FeSO_4]=0,01\%$, $T=298K$)

№	Середовище	ΔM , %	
		через 24 години	через 100 годин
1	0.1N розчин HNO_3	– 0,42	– 0,82
2	0.1N розчин H_2SO_4	– 0,51	– 0,81
3	0.1N розчин $NaOH$	+ 0,42	+ 0,42
4	C_2H_5OH	+ 2,92	+ 5,05

З отриманих даних бачимо, що маса досліджених зразків матеріалу в гідратованому стані незначно змінюється в розчинах кислот та лугу через 24 години, тобто матеріал є хімічностійкий щодо цих середовищ. У кислому середовищі спостерігається втрата маси зразків та зміна кольору з жовтого на прозорий безбарвний. Втрата забарвлення свідчить про руйнування комплексу з переносом заряду між ГЕМА та ПВП, а втрата маси – про вивільнення компонентів (мономер, ПВП), які перебували в полімері за рахунок електростатичної взаємодії. Витримування зразків у лужному середовищі веде до зростання його маси, що можливо пояснити деструкцією окремих ланцюгів сітки полімеру, яка призводить до покращення ступеня його набрякання. Різке зростання маси зразка в середовищі етилового спирту можливо пояснюється дифузією останнього в полімер та утримання в ньому завдяки водневим зв'язкам.

Як бачимо, гідрогелі на основі кополімерів ГЕМА з ПВП за своїми структурними характеристиками, здатністю поглинати воду та інші розчинники, проникністю для низькомолекулярних речовин та хімічною стійкістю, можуть бути використані як матриці для відновлення металів та одержання на їх основі композиційних металогідрогелів.

Для цього в роботі використовували хімічний метод відновлення, оскільки він є найекономічнішим та простим у апаратурному оформленні. Метод полягає у відновленні металів до нульвалентного стану з розчинів їх солей за наявності полімерної матриці. В гідрогель здійснювали іммобілізацію таких металів як нікель, мідь та срібло. Вибір саме цих наповнювачів пов'язаний з особливим до них інтересом, оскільки одержання Ni-, Cu- та Ag-вмісних металогідрогелів надасть останнім магнітних та електропровідних властивостей.

Відновлення Ni та Cu проводили з їх сульфатів, Ag – з нітрату, що пояснюється доступністю та, порівняно, невисокою вартістю цих речовин. З відновників, які описані в сучасній літературі, найпоширенішими є гідразинборан та натрійборгідрид. Однак ці відновники є надто токсичними, особливо їх водні розчини. Тому для роботи як відновник для Ni та Cu було вибрано хоча і менш

активний, але нетоксичний гіпофосфіт калію, як відновник для іонів Ag – водний розчин етилового спирту. Усі процеси відновлення здійснювали за температури 60–90 °С, упродовж 30–60 хв. Для підвищення активності KH_2PO_2 до розчину відновника додавали активатор відновлення, що дало можливість здійснювати процес за нижчих температур та з більшим виходом металу.

На мікрофотографіях отриманих зразків наповнених гідрогелів (рис. 2) добре помітна присутність утворених частинок металів.

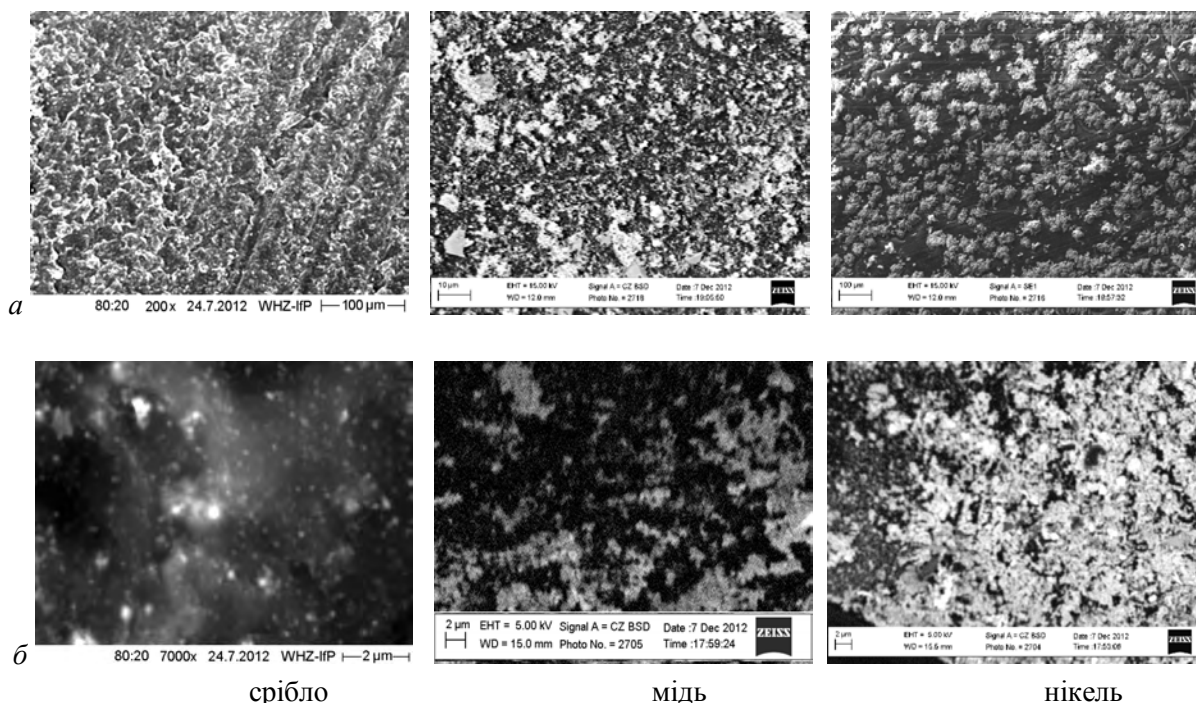


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхонь (а) та зламів (б) одержаних металополімерів (2-ГЕМА : ПВП = 70 : 30), наповнених сріблом ($[\text{AgNO}_3]=18\text{г/л}$), міддю ($[\text{CuSO}_4]=30\text{г/л}$) та нікелем ($[\text{NiSO}_4]=30\text{г/л}$)

Характерною особливістю є те, що формування частинок нікелю, міді і срібла відбувається як на поверхні зразків, так і в об'ємі. На поверхні зразка формуються мікроагломерати величиною порядку 1 – 30 мкм, а фотографії зрізу зразка свідчать про утворення наночастинок металів, розмір яких, наприклад, у випадку срібла сягає 10 – 50 нм. Оскільки незв'язаний ПВП був екстрагований із зразків, значення стабілізатора металічних частинок має сітка ПВП-ГЕМА кополімеру.

Електропровідність гідрогелів оцінювали на основі питомої об'ємної електропровідності, яку визначали за питомим об'ємним опором. Для дослідження використовували зразки, наповнені Cu. Питомий об'ємний опір визначали зразу після відновлення, після відмивання дистильованою водою, а також висушених до постійної маси зразків. Результати досліджень подані в табл. 4.

Таблиця 4

Вплив складу кополімеру на електропровідність металогідрогелів
($[\text{CuSO}_4]=30\text{г/л}$)

№ з/п	Склад вихідної композиції, мас. ч.		Зразки після відновлення		Зразки після промивання		Зразки після висушування	
	ГЕМА	ПВП	ρ_v , $\text{кОм}\cdot\text{м}$	$\gamma_v \times 10^3$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	ρ_v , $\text{кОм}\cdot\text{м}$	$\gamma_v \times 10^6$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	ρ_v , $\text{кОм}\cdot\text{м}$	$\gamma_v \times 10^6$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$
1	90	10	1,20	0,8	26,6	37,6	104,3	9,6
2	80	20	0,87	1,2	15,9	62,9	69,9	14,3
3	70	30	0,79	1,3	13,1	76,3	24,9	40,2
4	60	40	0,71	1,4	11,5	86,9	18,7	53,5

Як бачимо, із збільшенням вмісту ПВП у складі композиції та M_c (табл. 1) зменшується опір зразків та зростає їх електропровідність (табл. 4). Тому, можна припустити, що на електропровідність зразків з меншим вмістом ПВП (табл. 4, поз. 1) впливає не так вміст металу, як ступінь зшивання макромолекул кополімеру і величина пор гідрогелю. Гідрогелі із більшим вмістом ПВП характеризуються полімерною сіткою з меншою густотою зшивання, більшим водопоглинанням, а отже більшими порами і, відповідно, меншою їх кількістю. Тобто між металічними частинками буде менше шарів полімеру, які і зменшують електропровідність.

Після промивання зразків дистильованою водою, опір зразків різко збільшується, що можна пояснити вимиванням надлишку відновника та продуктів відновлення. Після висушування зразків спостерігається додаткове пониження електропровідності, можливо через часткове окиснення металічних частинок. Однак тенденція зменшення опору зразків зі збільшенням у композиції ПВП зберігається.

Одержані у попередніх роботах результати досліджень наповнених гідрогелів порошками металів з розміром частинок у межах 10–50 мкм показали, що для отримання металогідрогелів з питомою об'ємною електропровідністю порядку $10^{-4} - 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ необхідно до складу композиції ввести не менше 50 % мас. порошку металу [5]. Наповнення ж гідрогелів методом хімічного відновлення металів у полімерній сітці дає можливість отримати такі самі результати під час введення менш як 10 % мас. металу.

Висновки. Отже, внаслідок проведених досліджень, встановлені закономірності хімічного відновлення металів в об'ємі гідрогелів на основі кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом. Наповнення гідрогелів хімічним осадженням металів у сітці гідрогелю дає можливість отримати полімерні композиційні металогідрогелі, які за своїми електропровідними характеристиками переважають металогідрогелі, одержані полімеризаційним наповненням мікропорошками металів за значно меншої кількості металу.

1. Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели // *Высокомолек. соед.* – 2009. – Т.51. – № 7. – С. 1075 – 1095. 2. Suberlyak O. Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels / O. Suberlyak, O. Hrytsenko, K. Hishchak // *Chemistry and chemical technology.* – Vol. 2. – № 2. – 2008. – P. 99–104. 3. Suberlyak O., Skorokhoda V., Grytsenko O. Complex $PVP-Me^{n+}$ – active catalyst of vinyl monomers polymerization // В кн.: *Materialy polimerowe i ich przetworstwo.* – Wyd.politechniki Czestohowskiej. – 2004. – P. 140–145. 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. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. – М.: Химия. – 1981. – 232с. 6. Луцкейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. – М.: Химия. – 1988. – 158 с.