

ФОТОЧУТЛИВІСТЬ КОМПОЗИЦІЙ 2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-СІЛЬ ЗАЛІЗА (III) ТА ЇЇ ВПЛИВ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

© Шекета М.Л., Невидомська Н.Ю., 2013

Досліджено фоточутливість композицій 2-гідроксіетилметакрилат-полівінілпіролідон-сіль заліза (III) з різним вмістом полівінілпіролідону та її вплив на структуру і властивості продуктів полімеризації. Результати досліджень дають можливість за зміною вмісту полівінілпіролідону коректувати фоточутливість вказаних композицій і властивості полімерів на їх основі.

Ключові слова: фоточутливість, 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, солі заліза, фотоколориметрія, фотополімеризація.

The photosensitivity of 2-hydroxyethyl methacrylate- polyvinyl pyrrolidone- iron salt (III) compositions with different content of polyvinyl pyrrolidone and its influence on the structure and properties of polymerization products is investigated. The results of research make it possible to correct photosensitivity of mentioned compositions and properties of the polymers on their basis depending on changes in the polyvinyl pyrrolidone content.

Key words: photosensitivity, 2-hydroxyethyl methacrylate, polyvinyl pyrrolidone, iron salts, photocolormetry, photopolymerization.

Вступ. У хімії високомолекулярних сполук особливо перспективним напрямом є одержання полімерів з рідких фотополімеризаційноздатних композицій (РФПК). Визначальною властивістю РФПК є її світлочутливість, від якої залежать кінетичні і технологічні характеристики композиції і, як наслідок, експлуатаційні властивості фотополімерних продуктів [1]. Особливої уваги заслуговують РФПК на основі водорозчинного полімеру полівінілпіролідону (ПВП) і (мет)акрилатів), (ко)полімери яких застосовують у біомедицині і різних галузях техніки [2, 3].

Аналіз останніх досліджень. Дослідження фотополімеризації (мет)акрилових мономерів за наявності технологічного вмісту ПВП (20 % мас.) показало, що йони заліза (II) і (III) підвищують їх реакційну здатність. Вивчивши фотополімеризацію (мет)акрилатних композицій з низьким (до 1 % мас.) вмістом ПВП, встановлено активуючу дію ПВП за рахунок його фотохромних властивостей і здатності до комплексоутворення, насамперед, із солями заліза (II) і (III). Утворені комплекси можуть ініціювати полімеризацію за рахунок перенесення електронів [4].

Мета роботи. Метою роботи було дослідження фоточутливості композицій 2-гідроксіетилметакрилат-полівінілпіролідон-сіль заліза (III) з різним вмістом полівінілпіролідону та її вплив на структуру і властивості продуктів полімеризації.

Методики досліджень. Фоточутливість композицій ГЕМА-ПВП-сіль заліза (III) визначали фотоколориметром КФК-2МЛ в інтервалі довжин хвиль 315–390 нм. Для вивчення фізико-механічних властивостей полімерів синтезували зразки завтовшки 1–2 мм у фторопластових формах. Композиції полімеризувались через кварц за кімнатної температури під дією повного спектру ртутно-кварцевої лампи ДРТ-230 протягом 5-ти годин за інтенсивності 2,7 Вт/м², яку

вимірювали за допомогою дозиметра автоматичного ДАУ-81 (діапазон вимірювань 320–400 нм). Підготовка до полімеризації передбачала триразове вакуумування і продування аргонном попередньо охолодженої (в суміші льоду із сіллю) протягом 0,5 год композиції. Водопоглинання визначали ваговим методом згідно з ГОСТ 4650-80. Вимірювання поверхневої твердості здійснювали на консистометрі Хеплера. Деформаційно-міцнісні властивості гідратованих полімерів вивчали на розривній машині “Kimura” типу RT-602 у разі швидкості розтягування 15 мм/хв згідно з інструкцією до приладу. Гідратацію полімерів проводили витримкою у дистильованій воді протягом 24 годин.

Результати досліджень та їх обговорення. Катион Fe^{3+} є типовим катионом, який зазнає фотовідновлення через перенесення електрону (230 нм) [5]. Він сильно поглинає ($\epsilon_{\text{макс}} \sim 10^4$ за $\lambda_{\text{макс}}$). Якщо цей катион знаходиться у комплексі з іншими сполуками, то його спектр поглинання зміщується у довгохвильову ультрафіолетову ділянку спектру, і навіть у ділянку видимого світла. Концентрація Fe^{3+} 0,02 % мас. була вибрана як така, що забезпечує високу реакційну здатність досліджуваних РФПК та хороше поєднання властивостей полімерів на їх основі [4].

Сpektри поглинання композицій ГЕМА-ПВП- Fe^{3+} залежно від вмісту ПВП подано на рис. 1. Як бачимо, зростання вмісту ПВП від 0,5 до 20 % мас. приводить загалом до чіткого підсилення фотопоглинання композицій в діапазоні довжин хвиль 315–340 нм, в якому, як показали попередні дослідження, полівінілпіролідон проявляє фотоактивність за рахунок наявності фотохромної групи $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ і паралельного комплексоутворення між ПВП і йоном металу [4]. У разі переходу в ділянку дальнього ультрафіолету і видиму ділянку спектра такої закономірності не спостерігається.

Найінтенсивніше поглинання (70–95 %) зафіксоване для довжини хвилі $\lambda=315$ нм композиціями з вихідним вмістом ПВП від 5 до 20 % мас. Оптимальну fotocутливість як за інтенсивністю поглинання ультрафіолетового світла (84–88 %), так і за шириною поглинутого спектра (315–440 нм) показала композиція з вихідним вмістом ПВП 10 % мас.

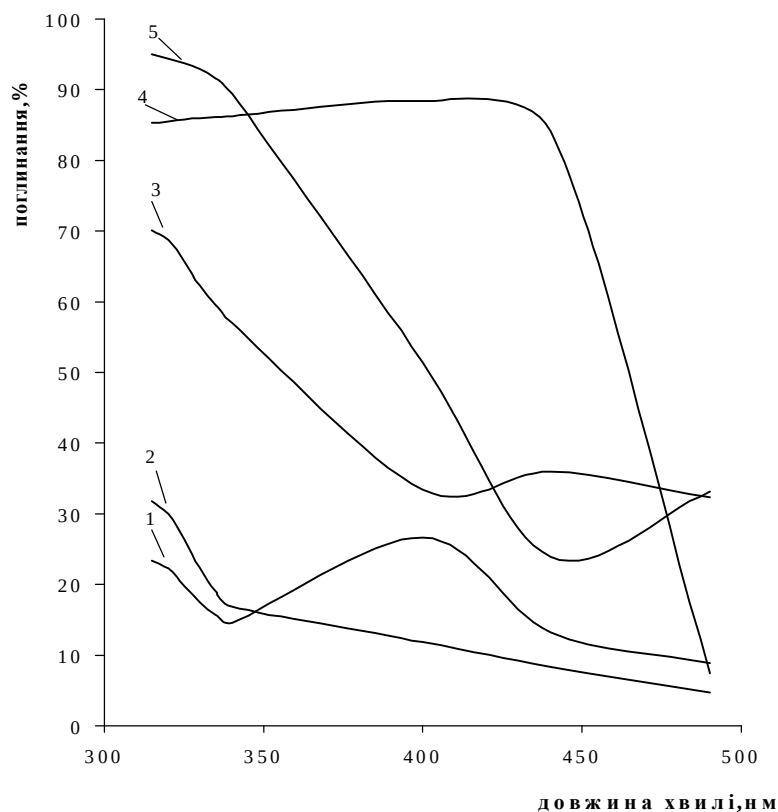


Рис. 1. Сpektри поглинання композицій ГЕМА-ПВП- Fe^{3+} з вмістом ПВП 0,5 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5) % мас. Вміст солі заліза (III) – 0,02 % мас.

Результати дослідження впливу фоточутливості композицій ГЕМА- ПВП- Fe^{3+} з різним вмістом ПВП на структуру і фізико-механічні властивості кополімерів подано в табл. 1. Як бачимо, у разі збільшення концентрації ПВП від 0,5 до 2 % мас. поглинання світла з $\lambda=365$ нм зменшується від 20 до 14 %. Зменшення фоточутливості вказаних композицій призводить до зменшення поверхневої твердості, тобто до зменшення структурування полімерного мікрошару зі сторони опромінення. Це дає змогу проникати ультрафіолетовим променям у глибші шари композиції, кожен з яких є менш структурованим за попередній. У результаті цього зменшуються поверхнева твердість, міцність під час розтягу в гідратованому стані, а відносно видовження гідратованих зразків і водопоглинання фотополімерів зростають.

Попередніми дослідженнями встановлено, що концентрація ПВП= 0,5 % мас. є оптимальною для комплексоутворення у системах ПВП-йон металу і фотоактивуючої дії у фотополімеризації (мет)акрилатних систем [4]. Отже, можна передбачити, що саме вказані вище фактори сприяють утворенню тонкого щільноструктурованого полімерного шару зі сторони опромінення, який визначає високу міцність і твердість полімерного зразка з малим (до 1 % мас.) вмістом ПВП.

Таблиця 1

Вплив фоточутливості композицій ГЕМА- ПВП- Fe^{3+} з різним вмістом ПВП на структуру і фізико-механічні властивості кополімерів на їх основі

$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,02$ % мас.

№ з/п	Вміст ПВП, % мас.	Поглинання в області λ_{max} , %	Поглинання в області $\lambda=365\text{нм}^*$, %	Водопоглинання, %	Поверхнева твердість, МПа	Міцність під час розтягу, МПа	Відносне видовження, %
1	0,5	27 (400 нм)	20	49	122	0,300	120
2	2	32 (315 нм)	14	56	114	0,165	260
3	5	70 (315 нм)	44	61	111	0,121	100
4	10	88 (400 нм)	75	72	130	0,153	80
5	20	95 (315 нм)	88	93	142	0,172	40

* Найінтенсивніша довжина хвилі в спектрі УФ-лампи ДРТ-230.

Зі збільшенням вмісту ПВП від 5 до 20 % мас. у вихідних композиціях їх світлопоглинання в області довжини хвилі 365 нм різко зростає. Зростання фоточутливості полівінілпіролідон-2-гідроксіетилметакрилатних композицій, які містять сіль заліза (III), збільшує поверхневу твердість у сухому стані, міцність під час розтягу і знижує еластичність готового полімерного продукту на їх основі у гідратованому стані. Одержані закономірності можна пояснити основним значенням фотохромних груп ПВП в ініціюванні. Не можна не брати до уваги і фактор в'язкості середовища, яке спричиняє концентрацію реакційно-активних центрів біля поверхні опромінення і, як наслідок, пришвидшує поверхневе поширене полімероутворення. Разом з тим збільшення ПВП до 20 % мас. у вихідній композиції сприяє збільшенню введених в сітку полімеру (а саме в поверхневий до опромінення шар) макромолекулярних ланцюгів ПВП, які за рахунок об'ємних груп циклічної будови обумовлюють жорсткість полімеру, тобто зменшену здатність до зміни конформації цих ланцюгів.

Постійне зростання водовмісту можна пояснити як гідрофілізацією сітки за рахунок ПВП, так і збільшенням вільного об'єму в кополімері в результаті зниження ефективності прищеплення ПВП за товщиною шару [6].

Одержані закономірності зміни фізико-механічних властивостей синтезованих фотополімерів можуть бути свідченням того, що із посиленням фоточутливості композицій за рахунок збільшення

вмісту ПВП від 5 до 20 % мас. зростає густина хімічної сітки, насамперед тонкого полімерного шару зі сторони опромінення. Отже, тонкий полімерний шар зі сторони опромінення тим структурованіший, чим вища фоточутливість вихідної РФПК.

Висновок. Введення полімерної матриці полівінілпіролідону в різній кількості в мономерні 2-гідроксіетилметакрилатні композиції, які містять сіль заліза (III), дає змогу змінювати їх фоточутливість і, відповідно, структуру і властивості продуктів фотополімеризації. Так, композиції з малим (до 1 % мас.) вмістом ПВП можна рекомендувати для отвердження композицій в тонкому шарі ультрафіолетовою лампою середнього тиску ДРТ-230 для того, щоб одержати гідрофільні покриття, плівки для діалізних мембран та інших виробів малої товщини. Полімер-мономерні композиції з вмістом полівінілпіролідону 2–10 % мас. можуть бути рекомендовані для одержання виробів більшої товщини, здатних перероблюватись механічним способом у біомедичні вироби. Композиції з вмістом ПВП 10–20 % мас. можуть використовуватись як клейові матеріали для склеювання скла, зокрема оптичних виробів, а також скла з іншими матеріалами, які швидко отверджуються під дією повного спектра УФ-лампи ДРТ-230.

1. Шибанов В.В. Фотополімеризаційноздатні матеріали. – Львів, 2008 – 215 с. 2. Суберляк О.В., Шекета М.Л. Реакционная способность фоточувствительных поливинилпирролидон. – 2-оксиэтилметакрилатных композиций // Укр. хим. ж-л. – 1993. – № 12. – С. 1325–1329. 3. Шекета М.Л., Суберляк О.В. Закономірності фотополімеризації 2-оксіетилметакрилат-полівінілпіролідонових композицій в розчині // Укр. хім. ж-л. – 2002. – Т. 68. – № 2. – С. 117–120. 4. Суберляк О.В., Шекета М.Л., Левицький В.Є. Полівінілпіролідон-2-гідроксіетилметакрилатні кополімери. Особливості одержання фотополімеризацією з використанням солей металів // Хімічна промисловість України. – 2007. – № 4. – С. 38–41. 5. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. – М.: Мир, 1968. – 671 с. 6. Шекета М.Л., Гриб Т.І. Дослідження впливу умов фотополімеризації на структуру полівінілпіролідон-2-гідроксіетилметакрилатних полімерів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2009. – № 644. – С. 310–314.