

УДК 678.743

У.В. Хром'як

СИНТЕЗ ШВИДКОТВЕРДНУЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-КОПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

В даній роботі синтезовано емульсійною полімеризацією кополімери полівінілпіролідону з метилметакрилатом. На підставі ІЧ-спектроскопічних досліджень підтверджено утворення прищеплених кополімерів полівінілпіролідону. На ефективність і ступінь прищеплення суттєвий вплив мають природа мономеру, концентраційні і температурні чинники. Синтезовані кополімери полівінілпіролідону були використані як полімерна матриця для одержання метилметакрилат – кополімерних композицій, що затверджуються при блочній полімеризації. Встановлено, що полімеризація метилметакрилату відбувається з високою швидкістю і залежно від співвідношення компонентів за 10–15 хв досягається ступінь конверсії мономеру 65–95%. Найвища швидкість полімеризації та найбільший граничний ступінь конверсії спостерігаються при співвідношенні полімерна матриця:метилметакрилат=2:1. Одержані матеріали відзначаються високими експлуатаційними властивостями, а саме твердістю, теплостійкістю, адгезією до різних підкладок, водопоглинанням, хімічною стійкістю в кислому та лужному середовищах.

Ключові слова: метилметакрилат, полівінілпіролідон, емульсійна полімеризація, кополімери, блочна полімеризація, експлуатаційні властивості.

Вступ

Сучасний розвиток науки і технологій потребує створення нових полімерних матеріалів, які б мали відповідний комплекс спеціальних властивостей: високу адгезію до підкладок різної природи, достатньо високі фізико-механічні, теплофізичні та селективно-сорбційні властивості. До них слід віднести і клейові швидкотверднучі малотоксичні полімер-мономерні композиції медичного та загальнотехнічного призначення. Серед методів одержання таких мате-

ріалів з необхідними властивостями привертають увагу методи, які базуються на модифікації відомих промислових полімерів в процесах полімеризації. Ці методи дозволяють одержати полімерні матеріали з бажаним комплексом технологічних і експлуатаційних властивостей при порівняно невеликих матеріальних і енергетичних витратах.

У багатьох технологіях, які базуються на створенні модифікованих полімерних матеріалів, вирішальне значення мають модифікатори, зок-

рема, полімери з високою поверхневою активністю, доброю розчинністю у воді і багатьох органічних середовищах, високою здатністю до комплексоутворення, високими сорбційними характеристиками. До таких полімерів належить полівінілпіролідон (ПВП) і його кополімери. Завдяки особливостям їх властивостей відкриваються додаткові можливості для вдосконалення сучасних технологій, одержання нових функціоналізованих матеріалів, розширення галузей їх використання.

Експериментальна частина

Матеріали, які використані в роботі, та їх властивості наведені в табл. 1.

Кополімери одержували емульсійною полімеризацією метилметакрилату (ММА) в присутності ПВП, персульфату калію при 60–70°C і співвідношенні мономер:водна фаза=1:3.

Клеєву композицію одержували полімеризацією ММА або його суміші з іншими мономерами в присутності синтезованих кополімерів при кімнатній температурі.

Для встановлення властивостей клейових композицій здійснювали низку досліджень: термомеханічні криві знімали на консистометрі Хепплера за зміною значення деформації зразка товщиною 4 мм від температури при дії на шток площею 23,7 мм² навантаження 5,0 кг; водопоглинання полімерних зразків у воді виконували за ГОСТ 4650-80; хімічну стійкість матеріалів на основі полімер-мономерних композицій визначали згідно з ГОСТ 12020-72.

ІЧ дослідження здійснювали на спектрографі „Spercord-75IR” при кімнатній температурі. Спектри реєстрували при однаковій інтенсивності і однаковій швидкості сканування в області 400–4000 см⁻¹.

Результати та їх обговорення

Емульсійною полімеризацією при 60–70°C синтезовано кополімери ПВП і ММА. Встановлено, що полімеризація ММА відбувається з високою швидкістю (0,4–1,1·10⁻² моль/(л·с)),

залишковий вміст мономеру становить 0,3–0,5% [1]. Оскільки, ПВП є поверхнево активною речовиною, яка в своїй структурі має гідрофобний вуглецевий ланцюг і гідрофільні карбаматні групи, він в даній полімеризаційній системі виступає як активна матриця і виконує функції емульгатора.

Для встановлення ролі ПВП при емульсійній полімеризації та виявлення структури синтезованих кополімерів були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків емульсійного поліметилметакрилату (ПММА), чистого ПВП та полімеру, одержаного в результаті емульсійної полімеризації ММА в присутності ПВП (ПВП-пр-ПММА).

При емульсійній полімеризації вінілових мономерів в присутності ПВП є можливим відтягування електронної густини водню у третинного атому вуглецю ПВП на піролідонове кільце, що призводить до послаблення зв'язку С–Н. При цьому найбільш ймовірною є передача ланцюга по водню у третинного атому вуглецю, що і обумовлює прищеплену кополімеризацію. Це підтверджують наведені результати спектроскопічних досліджень (рис. 1).

Характеристичні смуги поглинання ПВП (крива 2) спостерігаються і для синтезованого в емульсійних умовах полімеру (крива 3), що вказує на те, що синтезований полімер містить ланки ПВП. При цьому, суттєво зменшується, порівняно зі спектром ПВП, інтенсивність смуги в області ≈1300 см⁻¹, що відповідає водню у третинного атому вуглецю. Це свідчить про проходження прищепленої полімеризації ММА на ПВП по водню у третинного атому вуглецю. Слід відзначити, що дана смуга на спектрі синтезованого полімеру повністю не зникає, що, швидше за все, обумовлено тим, що не по всіх групах С–Н відбувається прищеплення макрорадикалів.

На структурні особливості синтезованих кополімерів мають вплив співвідношення компонентів під час синтезу та температура сушін-

Таблиця 1

Вихідні реагенти та їх властивості

Реагент	Молекулярна маса	Густина, кг/м ³	Показник заломлення	Розчинність у воді при 293 К, мас. %
Полівінілпіролідон	(1,23–2,8)·10 ⁴	1120	1,52	60
Метилметакрилат	100,12	906	1,4150	1,5
Вінілацетат	86,09	932	1,3953	2,5
Калію персульфат	270,33	2477	1,566	53
2-гідроксиетилметакрилат	130	1076	1,4517	р
Гліцидилметакрилат	142	1070	1,4462	р
N-вінілпіролідон	111,15	1045	1,5117	р
Алюмінію оксид	101,96	3500	1,765	–
Силіцію (IV) оксид	60,08	2650	1,5442	–

ня, що підтверджено результатами ІЧ-спектро-скопічних досліджень, які наведені на рис. 2.

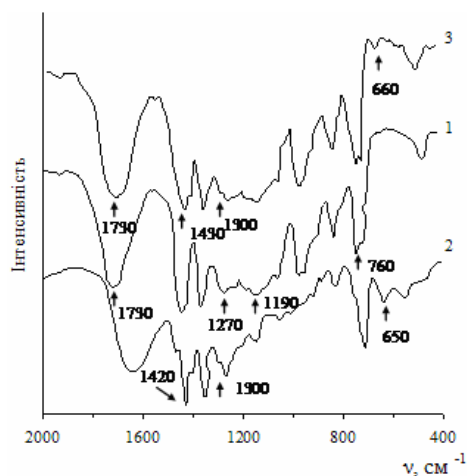


Рис. 1. ІЧ-спектри ПММА (1), ПВП (2) та кополімеру ПВП-пр-ПММА (3)

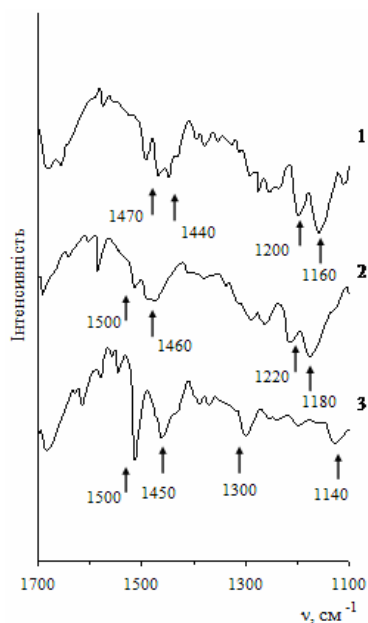


Рис. 2. ІЧ-спектри кополімерів ПВП-пр-ПММА залежно від співвідношення компонентів під час синтезу і температури сушіння кополімеру: ММА:ПВП при синтезі кополімеру, моль/осн.-моль: 1, 2 – 3:1; 3 – 1:1. $T_{\text{суш.}}$, К: 1 – 313; 2, 3 – 343

Так, на ІЧ-спектрах кополімерів ПВП-пр-ПММА, які одержані при різному співвідношенні компонентів під час синтезу і висушені при різній температурі, спостерігаються відчутні зміщення характеристичних смуг поглинання [2].

Синтезовані емульсійною полімеризацією кополімери на основі метилметакрилату та ПВП були використані як полімерна матриця в

блочній полімеризації метилметакрилату без застосування ініціаторів і розчинників для створення мономер-полімерних композицій з підвищеною адгезією [3,4].

Для встановлення впливу природи полімерної матриці (ПМ) на закономірності полімеризації ММА були здійснені кінетичні дослідження при різному співвідношенні мономерної і полімерної фаз (рис. 3).

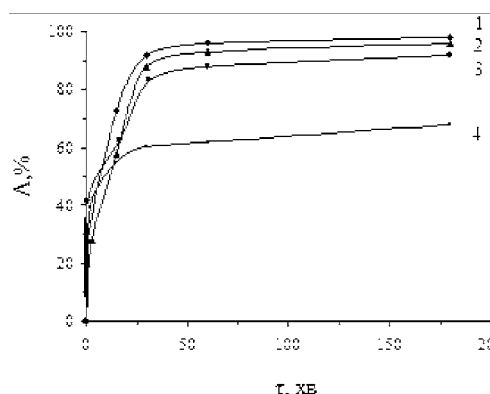


Рис. 3. Ступінь конверсії (А) ММА в присутності ПВП-пр-ПММА при різному співвідношенні між ПВП-пр-ПММА:ММА: 1 – 2:1; 2 – 3:1; 3 – 1,8:1,0; 4 – 1,5:1,0

Слід відзначити, що найвища швидкість полімеризації та найбільший граничний ступінь конверсії спостерігається при співвідношенні полімерна матриця:ММА=2:1. При такому співвідношенні досягаються оптимальні кінетичні умови зростання ланцюга, що, швидше за все, пов'язано з рівномірним розподілом мономеру в полімерній матриці та сильними міжмолекулярними взаємодіями між кополімером ПВП і мономером з утворенням комплексу з перенесенням заряду за участю подвійного зв'язку ММА і карбаматної групи ПВП.

Підтвердженням цього деякою мірою, є результати здійснених ІЧ-спектроскопічних досліджень, які наведені на рис. 4.

Здійснені ІЧ-спектроскопічні дослідження мономер-полімерних композицій підтвердили активну участь полімерної матриці в процесі полімероутворення, про що свідчать зсуви характеристичних смуг поглинання, що особливо стосується карбаматних груп ПВП. Як бачимо, найбільші зміни в значеннях характерних смуг поглинання (табл. 2) спостерігаються для матеріалів, одержаних при співвідношенні кополімер:ММА, яке становить 2:1.

Експлуатаційні властивості полімерних матеріалів значною мірою визначають галузі їх використання, зокрема, це стосується і клейових матеріалів [5]. У зв'язку з тим, що досліджувані матеріали використовуватимуться як клеї,

Характеристичні смуги поглинання матеріалів на основі MMA та ПВП-пр-ПММА

Композиція*	Характерні смуги поглинання, см ⁻¹							
	для ПВП				для ПММА			
	650 NH, C=O	1415 CN ₂ -кільця	1480 CN-кільця	1735 C=O	760 CH ₂ , C-C	1150 C-C змішано з CH груп	1190 C-C змішано з CH груп	1270 C-C-O; C-O
1	–	–	–	–	760	1150	1200	1270
2	640	1415	1480	1750	760	1130	1160	1270
3	640	1410	1480	1750	720	1120	1160	1250

Примітка: * – ПМ: 1 – ПММА; 2, 3 – ПВП-пр-ПММА. Співвідношення ПМ:ММА: 1, 2 – 2:1; 3 – 3:1.

герметики, шпатлівки, були досліджені такі їх експлуатаційні властивості, як поверхнева твердість, теплостійкість за Віка, міцність клейового з'єднання до підкладок різної природи, водопоглинання, хімічна стійкість в кислому і лужному середовищах.

ММА:ПВП=3:1. Слід відзначити, що при використанні цієї полімерної матриці спостерігається і найвища швидкість полімеризації MMA, і найбільший граничний ступінь перетворення.

Таблиця 3

Поверхнева твердість і теплостійкість за Віка MMA-полімерних композицій залежно від природи полімерної матриці

№ з/п	Полімерна матриця	F, МПа	T _B , К
1	ПВП-пр-ПММА*	64,0	335
2	ПВП-пр-ПММА**	63,8	334
3	ПВП-пр-ПММА***	50,9	330
4	ПММА	45,6	331

Примітка: співвідношення MMA:ПВП під час синтезу ПМ: * – 3:1; ** – 2:1, *** – 1:1.

Зміни в надмолекулярній структурі розроблених матеріалів під впливом термічного оброблення деякою мірою, підтверджують результати термомеханічного аналізу, які наведені на рис. 5.

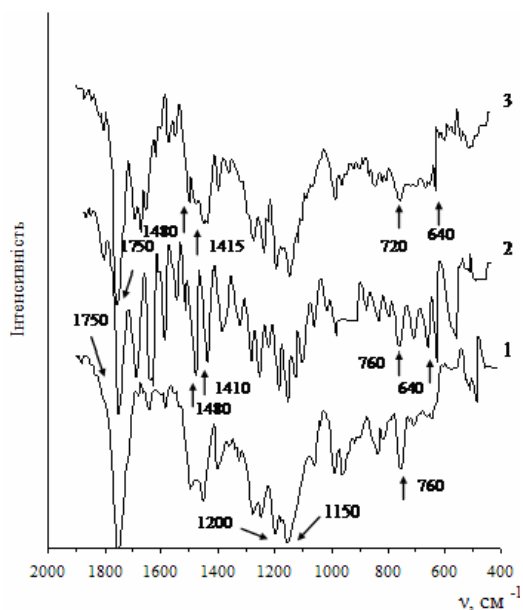


Рис. 4. ІЧ-спектроскопічні дослідження мономер-полімерних композицій: ПМ: 1 – ПММА; 2, 3 – ПВП-пр-ПММА. Співвідношення ПМ:ММА: 1, 2 – 2:1; 3 – 3:1

Поверхнева твердість (F) та теплостійкість за Віка (T_B) матеріалів на основі MMA та розроблених у даній роботі кополімерів, залежно від природи полімерної матриці, а також умов її синтезу наведені в табл. 3.

Встановлено, що поверхнева твердість і теплостійкість за Віка залежать від природи і умов синтезу полімерної матриці. Найвищі показники спостерігаються для матеріалів на основі кополімеру ПВП-пр-ПММА, який синтезований емульсійною полімеризацією при співвідношенні

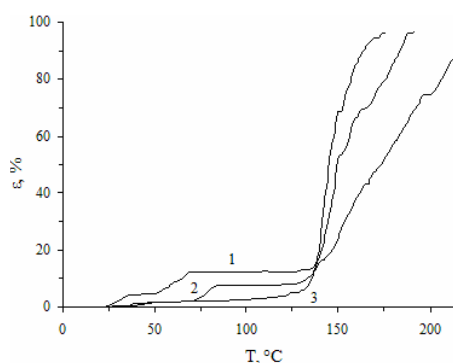


Рис. 5. Термомеханічні криві матеріалів на основі MMA-ПВП-пр-ПММА композицій: 1, 3 – не термооброблені; 2 – термооброблений при 333 К; 3 – з SiO₂. Співвідношення MMA:ПВП під час синтезу ПМ, що становить 2:1. Вміст наповнювача – 10 мас.%

Зменшення величини деформації в широкому інтервалі температур для термооброблених зразків і зразків, які містять наповнювач, воче-

видь, є наслідком підвищення щільності флуктуаційної сітки полімерної складової.

Одною з найважливіших характеристик матеріалів для клеїв, шпатлівок, герметиків є їх технологічна усадка. Як бачимо з рис. 6, додавання до композиції наповнювача, як силіцію (IV) оксиду, так і алюмінію оксиду призводить до зменшення значення технологічної усадки в 2,5–3,0 рази.

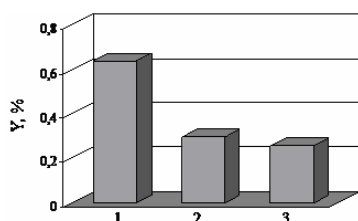


Рис. 6. Технологічна усадка MMA-ПВП-пр-ПММА композицій залежно від природи наповнювача: 1 – без наповнювача; 2 – SiO₂; 3 – Al₂O₃. Вміст наповнювача – 10 мас.%

Також на величину технологічної усадки суттєво впливає природа комономеру (рис. 7).

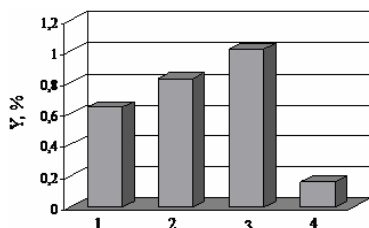


Рис. 7. Технологічна усадка MMA-ПВП-пр-ПММА композицій залежно від природи комономеру: 1 – без комономеру; 2 – вінілпіролідон; 3 – гліцидилметакрилат (ГМА); 4 – 2-гідроксиетилметакрилат (ГЕМА). Вміст комономеру – 5 мас.%

Загалом, досліджувані матеріали відзначаються незначною усадкою, на величину якої має вплив природа наповнювача і комономеру.

Оскільки, досліджувані композиції можуть бути використані як клеї для склеювання різноманітних матеріалів, було доцільним дослідити міцність клейового з'єднання розроблених MMA-кополімерних композицій залежно від природи матеріалу підкладки [6]. Одержані результати наведені на рис. 8.

Слід відзначити, що розроблені матеріали незалежно від природи підкладки забезпечують достатньо високі значення міцності клейових з'єднань. Найбільше значення міцності клейового з'єднання спостерігається при склеюванні ПММА матеріалів, що, очевидно, пов'язано з частковим їх набряканням внаслідок дифузії MMA з мономер – полімерної композиції.

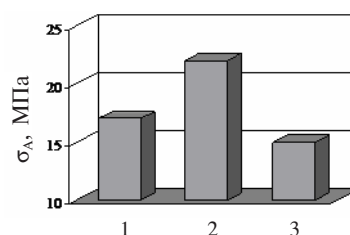


Рис. 8. Міцність клейових з'єднань (σ_A) MMA-кополімерними композиціями: 1 – стпль/сталь; 2 – стпль/ПММА; 3 – керамика/керамика

Через те, що експлуатація розроблених клеїв на основі MMA-кополімерних композицій можлива у вологому середовищі, важливо знати здатність їх поглинати вологу. Результати досліджень водопоглинання розроблених матеріалів залежно від природи полімерної матриці наведені на рис. 9.

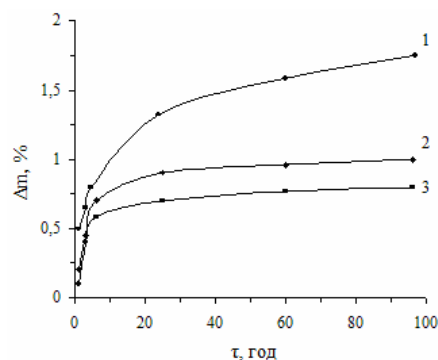


Рис. 9. Водопоглинання матеріалів на основі MMA-полімерних композицій залежно від природи ПМ: 1, 2 – ПВП-пр-ПММА; 3 – ПММА. MMA:ПВП під час синтезу ПМ, моль/осн.-моль: 1 – 1:1; 2 – 3:1

Встановлено, що максимальне насичення водою настає за одну добу і далі воно в більшості зразків не змінюється. Більший водовміст мають матеріали, до складу яких входить полімерна матриця на основі ПВП-пр-ПММА з підвищеним вмістом ланок ПВП. Це, вочевидь, пов'язано з тим, що ПВП через наявність карбаматних груп має підвищену здатність до сорбції води [7].

Поряд з цим, були здійснені дослідження з встановлення хімічної стійкості розроблених матеріалів в кислому і лужному середовищах: 3%-ному розчині сульфатної кислоти і 1%-ному розчині натрію гідроксиду. Одержані результати наведені на рис. 10, 11.

Як видно з рис. 10, 11 хімічна стійкість розроблених матеріалів залежить від природи комономеру та полімерної матриці. Матеріали, які містять ланки комономерів відзначаються дещо меншою хімічною стійкістю, що яскраві-

Коефіцієнти дифузії, сорбції і проникності хімічного реагенту в зразок залежно від природи середовища та матеріалу

Матеріал*		H ₂ SO ₄ , 3%			NaOH, 1%		
МФ**	ПМ	D·10 ⁷ , см ² /с	S·10 ² , г/см ³	P·10 ⁹ , г·см/(см ² ·с)	D·10 ⁷ , см ² /с	S·10 ² , г/см ³	P·10 ⁹ , г·см/(см ² ·с)
ММА-ГМА	ПВП-пр-ПММА	31,6	1,9	61,0	7,8	2,2	17,2
ММА-ДМЕГ		35,5	2,1	75,0	11,9	1,7	20,4
ММА		7,0	1,4	9,9	1,5	2,3	3,5
ММА	ПММА	14,8	1,0	15,4	27,4	1,6	42,7

Примітка: * – ПМ:МФ=2:1; ** – ММА:комонер=1:0,1.

ше проявляється в кислому середовищі. У цей же час, найстійкіші до дії водних розчинів сульфатної кислоти та натрію гідроксиду матеріали, які не містять ланок ПВП.

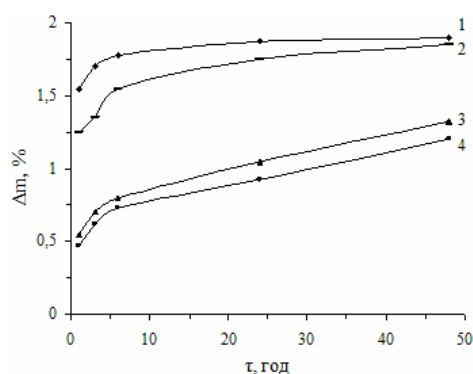


Рис. 10. Хімічна стійкість за ступенем набрякання матеріалів в середовищі 3%-ного розчину сульфатної кислоти: ПМ: 1 – 3 – ПВП-пр-ПММА; 4 – ПММА. Мономерна фаза (МФ): 1 – ММА:ДМЕГ (диметакрилате-тиленгліколь)=1:0,1; 2 – ММА:ГМА=1:0,1; 3, 4 – ММА

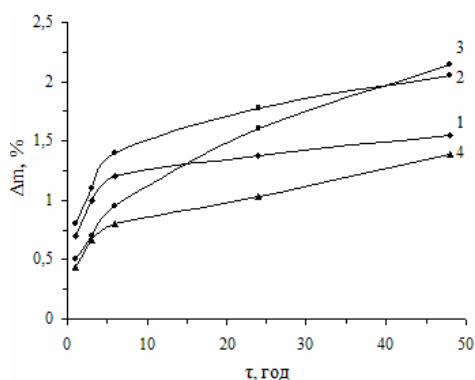


Рис. 11. Хімічна стійкість за ступенем набрякання матеріалів в середовищі 1%-ного розчину натрію гідроксиду: ПМ: 1 – 3 – ПВП-пр-ПММА; 4 – ПММА. МФ: 1 – ММА:ДМЕГ=1:0,1; 2 – ММА:ГМА=1:0,1; 3, 4 – ММА

На підставі здійснених досліджень розраховані коефіцієнти дифузії (D), сорбції (S) і проникності (P) хімічного реагенту в зразок. Одер-

жані результати наведені в табл. 4.

Як бачимо, хімічна стійкість розроблених матеріалів залежить від природи полімерної матриці та комомеру. Розраховані показники свідчать про достатньо високу хімічну стійкість розроблених матеріалів в кислому і лужному середовищах.

Висновки

Мономер-полімерні композиції на основі ММА і прищеплених кополімерів ПВП відзначаються при кімнатній температурі високою реакційною здатністю, яку можна регулювати природою полімерної матриці та співвідношенням компонентів. Матеріали на основі розроблених композицій відзначаються малим вмістом залишкового мономеру і достатньо високими такими експлуатаційними властивостями, як поверхнева твердість, теплостійкість, адгезія до підкладок різної природи. У зв'язку з цим розроблені матеріали можуть використовуватися в різноманітних галузях як компаунди, клеї, а також в стоматології як компоненти пломбувальних матеріалів, тонуючих лаків, захисних покриттів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 54103 Україна, МПК С 08 F 271/00 Спосіб одержання прищеплених кополімерів полівінілпіролідону // В. Левицький, У. Хром'як, О. Суберляк; НУ «Львівська політехніка». – № у 2010 05413; Заявл. 05.05.2010; Опубл. 25.10.2010. – Бюл. № 20. – 3 с.
2. Деханта И. Инфракрасная спектроскопия полимеров: Пер. с нем. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
3. Хром'як У.В., Левицький В.Є., Суберляк О.В. Синтез і властивості клеєвих полімер – метилметакрилатних композицій // Вісник Київського нац. ун-ту технологій та дизайну. – 2010. – № 4. – С.109-115.
4. Пат. 56180 Україна, МПК С 09 J 4/00 Клейова композиція / В. Левицький, У. Хром'як, О. Суберляк; НУ «Львівська політехніка». – № у 2010 05658; Заявл. 11.05.2010; Опубл. 10.01.2011. – Бюл. № 1. – 3 с.
5. Хамидулова З.С., Синекоков А.П. Прочные акриловые клеи // Пласт. массы. – 1989. – № 12. – С.40-42.
6. Левицький В.Є., Хром'як У.В. Розроблення швид-

котверднучих високоадгезійних метилметакрилат – кополімерних композицій // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С.427-433.

7. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. – 150 с.

Надійшла до редакції 25.02.2015

SYNTHESIS OF QUICK-HARDENING MATERIALS BASED ON METHYL METHACRYLATE–COPOLYMER COMPOSITIONS

U.V. Khromyak

Lviv State University of Life Safety, Lviv, Ukraine

In this work, we synthesized copolymers of polyvinylpyrrolidone with methyl methacrylate by means of emulsion polymerization. The formation of graft copolymers of polyvinylpyrrolidone is confirmed on the basis of IR-spectroscopic studies. The nature of monomer, concentration and temperature significantly affect the effectiveness and the degree of grafting. The synthesized copolymers have been used as polyvinylpyrrolidone polymer matrixes to produce methyl methacrylate–copolymer compositions which are cured by the block polymerization. The polymerization of methyl methacrylate occurs with at a high speed, and the degree of monomer conversion reaches 65 to 95% for 10 to 15 minutes depending on the ratio of the components. The highest rate of polymerization and the maximum degree of conversion are observed if the ratio between the polymer matrix and methyl methacrylate is equal to 2:1. The obtained materials are distinguished by enhanced performance properties such as hardness, heat resistance, adhesion to various substrates, water absorption, and chemical resistance in acidic and alkaline media.

Keywords: methyl methacrylate; polyvinylpyrrolidone; emulsion polymerization; copolymers; block polymerization.

REFERENCES

1. Levitsky V., Khromyak U., Suberlyak O., *Sposib oderzhannia pryshcheplynykh kopolimeriv polivinilpirolidonu* [A method for producing graft copolymers of polyvinylpyrrolidone]. Patent UA, no. 201005413, 2010. (in Ukrainian).
2. Dekhanta I., *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov* [Infrared spectroscopy of polymers]. Khimiya, Moscow, 1976. 472 p. (in Russian).
3. Khromyak U., Levitsky V., Suberlyak O. Synthesis and properties of polymer anchor-methyl methacrylate tracks. *Bulletin of Kyiv National University of Technologies and Design*, 2010, no. 4, pp. 109-115. (in Ukrainian).
4. Levitsky V., Khromyak U., Suberlyak O., *Kleyova kompozitsiya* [The adhesive composition]. Patent UA, no. 201005658, 2011. (in Ukrainian).
5. Hamydulova Z., Syneokov A. Prochnyye akrilovye klei [Strong acrylic glues]. *Plasticheskie Massy*, 1989, no. 12, pp. 40-42. (in Russian).
6. Levitsky V., Khromyak U. Rozroblennya shvydkotverdnykh vysokoadgeziynykh metylmetakrylat–kopolimernykh kompozitsii [The development of high quick-methyl methacrylate–copolymer compositions]. *Bulletin «Lviv Polytechnic», «Chemistry, Technology Matters and Applications»*, 2012, no. 726, pp. 427-433. (in Ukrainian).
7. Sydelkovskaya F.P., *Khimiya N-vinilpirolidonu i ego polimerov* [Chemistry of N-vinylpyrrolidone and its polymers]. Khimiya, Moscow, 1970. 150 p. (in Russian).