

УДК 678.743.21

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОАДГЕЗИВНИХ
НАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРМОНОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

*А. С. МАСЮК¹, В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ¹, Л. М. БІЛИЙ²,
Б. В. ЛЕВИЦЬКИЙ¹, Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ¹*

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено вплив природи модифікованих наповнювачів (Ni- та Cu-вмісних полімер-силікатних матеріалів) на кінетику емульсійної полімеризації метилметакрилату в присутності прищеплених співполімерів полівінілпіролідону. Оцінено особливості полімероутворення поліметилметакрилатних матеріалів залежно від природи наповнювача та умов процесу. Виявлено, що полімеризація відбувається у декілька стадій з індукційним періодом. Розробленим матеріалам, отриманим на основі наповнених композицій, притаманні високі поверхнева твердість та теплотривкість за Віка.

Ключові слова: метилметакрилат, полівінілпіролідон, співполімер, полімер-силікатний наповнювач.

The influence of the nature of modified fillers (Ni- and Cu-containing polymer-silicate materials) on the kinetics of emulsion polymerization of methyl methacrylate in the presence of polyvinylpyrrolidone graft copolymers was investigated. The features of polymer formation of polymethylmethacrylate materials depending on the nature of the filler and process conditions are considered. It was found that the polymerization process occurs through several stages and is characterized by an induction period. The developed materials obtained on the basis of filled compositions are characterized by high surface hardness and Vicat softening point.

Keywords: methylmethacrylate, polyvinylpyrrolidone, copolymer, polymer-silicate filler.

Вступ. Акрилатні матеріали різної природи відіграють ключову роль у сучасних високотехнологічних індустріях. Через унікальні властивості їх застосовують у багатьох галузях (будівництві, медицині, електроніці та дизайні) [1–3]. Поліакрилати, співполімери та полімерні суміші на їхній основі – прозорі, міцні та легкі під час оброблення [4, 5]. Водночас привертають увагу адгезійні матеріали на основі модифікованих акрилатів, які швидко тверднуть та тривкі до різних фізичних і хімічних впливів [6–8].

При цьому їх структура і властивості суттєво залежать від умов полімеризації. Тому важливо знати кінетичні закономірності полімероутворення, визначити вплив різних чинників на цей процес, які обумовлюють режим синтезу, а також фізико-хімічні та механічні характеристики отриманих полімерів [9]. Тут найважливіше сумістити полімерні матеріали, зокрема й на основі акрилатних мономерів, з іншими полімерами [10], та використати модифіковані орґано-неорґанічні функціональні наповнювачі [11]. Найпривабливіші металовмісні силікатні матеріали, модифіковані поверхнево- і функційно-активними високомолекулярними сполуками, зокрема полівінілпіролідон (ПВП), який селективно сорбційний, здатний до комплексоутворення з різними за природою сполуками, поверхнево-активний під час суміщення з іншими полімерами тощо [12, 13].

Контактна особа: Л. М. БІЛИЙ, e-mail: billevko@gmail.com

Матеріали і методи випробувань. Співполімери синтезували методом емульсійної полімеризації вінілових мономерів у присутності ПВП, персульфату калію або пероксиду гідрогену при 60...70°C і за співвідношення мономер : водна фаза 1 : 3 [14]. Кінетику блокової полімеризації метилметакрилатних композицій досліджували дилатометрично, вимірюючи зміну об'єму реакційної суміші під час полімеризації. Ступінь перетворення мономеру визначали бромідно-броматним способом.

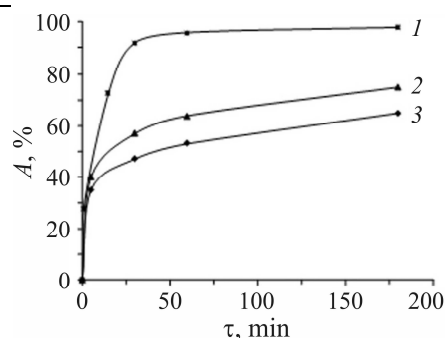
Дрібнодисперсні модифіковані Cu-, Ni-вмісні полімер-силікатні наповнювачі (Cu-, Ni-ПВП-СН) одержували на основі водорозчинних силікатів і ПВП під дією хлоридів відповідних металів. Отримані матеріали мають велику площу активної поверхні (73...76 м²/г) та чимало активних центрів сорбції (94...99)·10⁻⁶ mol/g для кислотно-основного індикатора – метиленового синього [15]. Їх поверхневу твердість визначали консистометром Хеплера при 20°C, використовуючи індентор у вигляді сталевого конуса з кутом загострення 58°08' під навантаженням 50 N впродовж 60 s, а теплотривкість за Віка – згідно з ISO 306:2013 під навантаженням 50 N.

Результати та їх обговорення. Заздалегідь синтезовані емульсійною полімеризацією співполімери на основі вінілових мономерів та ПВП використали як полімерну матрицю для блокової полімеризації метилметакрилату (ММА) без застосування ініціаторів та розчинників [14].

Полімеризація ММА відбувається з дуже високою швидкістю і залежно від полімерної матриці за 15 min ступінь конверсії мономеру досягає 70...90%. Найвищу швидкість процесу та найбільший ступінь конверсії зафіксували за використання співполімеру ПВП-пр-ПММА (прищеплений кополімер полівініл-піролідону з поліметилметакрилатом). Водночас, щоб надати матеріалам необхідних властивостей, використали металовмісні, модифіковані ПВП, силікатні матеріали, які отримали під час спільного осадження натрієвого рідкого скла та ПВП під дією хлориду нікелю або хлориду міді. Такі матеріали, зокрема Cu- і Ni-вмісні, вжили як нуклеатори термопластичних полімерів – поліпропілену і поліаміду-6 [11, 16]. Встановили, що на полімеризацію і властивості таких поліметилметакрилатних матеріалів впливає природа та вміст наповнювача (рис. 1).

Рис. 1. Кінетичні криві полімеризації ММА композицій за співвідношення ММА : ПВП-пр-ПММА 1 : 2 (1 – без наповнювача; 2, 3 – 10 mass% Ni- та Cu-ПВП-силікатних наповнювачів, відповідно).

Fig. 1. Kinetic curves of polymerization of compositions at the composition ratio of 1 : 2 depending on the nature of the filler MMA : PVP-gr-PMMA (1 – without filler; 2, 3 – 10 mass% Ni- and Cu-PVP-silicate fillers, respectively).



З додаванням наповнювачів, зокрема, модифікованих силікатів, також знижуються швидкість та граничний ступінь полімеризації, що, очевидно, пов'язано із блокуванням центрів полімеризації активними поверхневими групами наповнювачів – силандіольними, силанольними та силосановими.

Слід звернути увагу, що за досліджуваних умов можна виокремити декілька стадій полімероутворення – пісочну, липку, тістоподібну, в'язку та стадію повного тверднення (див. таблицю).

Стадії полімеризації метилметакрилатних композицій

Склад композиції, mass%				τ_{send}	τ_{sticky}	τ_{doughy}	τ_{knitting}	$A_{\text{res.}}$
MMA	ПВП-пр-ПММА 1:2	Ni-ПВП-СН	Cu-ПВП-СН	min				%
100	—	—	—	—	2,3	3,8	7,1	2,1
80	20	—	—	—	2,5	4,2	7,7	2,2
80	20	10	—	4,5	7,4	8,9	19,3	25,3
80	20	—	10	6,5	8,9	10,3	22,7	35,6

Примітка: τ_{send} , τ_{sticky} , τ_{doughy} , τ_{knitting} – час стадій; $A_{\text{res.}}$ – вміст залишкового мономеру.

Пісочна стадія з'являється відразу після змішування компонентів і, залежно від температури, може тривати від 30 с до 10 min і більше. При цьому з поверхні частинок порошку в мономері тільки починає набрякати дрібнодисперсний полімер. Тому полімеризаційна система непластична і містить велику кількість незв'язаного мономеру. Для деяких систем ця стадія відсутня. На липкій стадії з'являються тягучі нитки. Маса суттєво пластичніша, при цьому матеріал високоадгезивний. На тістоподібній він пластичний, малотекучий, без липкості. На в'язкій можна формувати з цієї маси різні вироби. Швидкість переходу системи із пластичної стадії у тістоподібну для композицій з наповнювачами, суттєво більша, ніж для ненаповнених. На в'язкій стадії, яка передуює повному твердненню матеріалу, зберігається задана його форма навіть за короткочасної механічної дії. Усі стадії є наслідком хімічних і фізико-хімічних процесів між полімерною і мономерною фазами та наповнювачами: змочування, набрякання, розчинення, полімеризація тощо.

Слід зауважити, що полімеризація ММТ є екзотермічною реакцією зі значним тепловим ефектом (теплота процесу 13 kcal/mol), який впливатиме на місцеві перегрівання, а ті, своєю чергою – на структуру полімеру. Тому виконували термометричні дослідження, щоб встановити зміну температури полімермономерних композицій під час полімеризації (рис. 2).

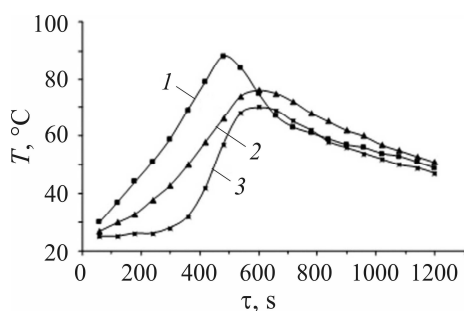


Рис. 2. Термометричні криві полімеризації ПВП-пр-ПММА-ММА композицій: 1 – без наповнювача; 2, 3 – 10 mass% Ni- та Cu-ПВП-силікатних наповнювачів.

Fig. 2. Thermometric curves of polymerization of PVP-gr-PMMA-MMA compositions: 1 – without filler; 2, 3 – 10 mass% Ni- and Cu-PVP-silicate fillers.

Під час змішування дрібнодисперсного полімеру та наповнювачів з мономерною фазою утворюється композиція, якій властивий індукційний період, де вона зберігає пластичність і без підвищення температури. Тривалість періоду та максимальна температура її розігрівання суттєво залежать від природи наповнювача [17] (рис. 3).

Найвищі показники має співполімер ПВП-пр-ПММА, але все ж недостатньо високі. Тому, щоб їх поліпшити, використовували композиції з наповнювачами модифікованих силікатів.

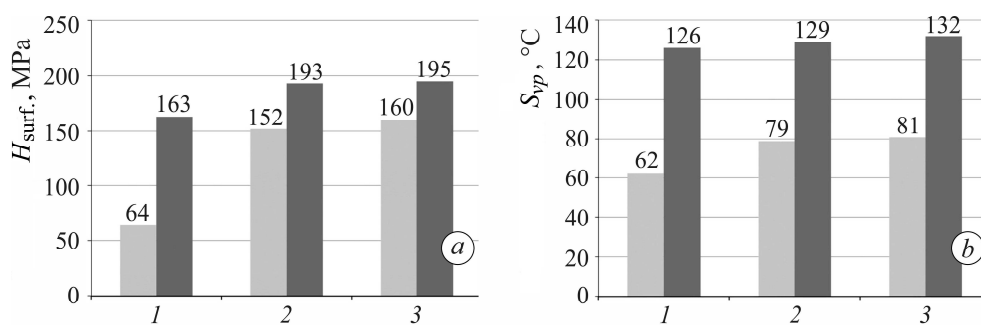


Рис. 3. Поверхнева твердість H_{surf} . (a) та теплотривкість за Віка S_{vp} (b) матеріалів на основі композицій MMA і ПВП-пр-ПММА залежно від природи наповнювача: 1 – без наповнювача; 2, 3 – з Ni- та Cu-ПВП-силікатних наповнювачів; ■, □ – без та після термічної обробки.

Fig. 3. Surface hardness H_{surf} . (a) and Vicat softening point S_{vp} (b) of materials based on MMA and PVP-gr-PMMA depending on the nature of the filler: 1 – without filler; 2, 3 – with Ni- and Cu-PVP-silicate fillers; ■, □ – without and after heat treatment.

Отже, поверхнева твердість і теплотривкість за Віка матеріалів на основі розроблених композицій залежать від природи наповнювача та термічної обробки. Найвищі значення мають композиції з Cu-ПВП-силікатним наповнювачем. Водночас термооброблені при 60°C зразки незалежно від природи наповнювача володіють підвищеними показниками, що, очевидно, пов'язано із змінами в надмолекулярній структурі матеріалу під впливом хімічних та фізичних чинників [18]. Отримані результати підтверджують можливість потенційного використання поліметилметакрилатних композицій з модифікованими наповнювачами як адгезивних матеріалів.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що метилметакрилат-полімерні композиції на основі співполімеру ПВП характеризуються високою швидкістю тверднення в анаеробних умовах, незначним вмістом залишкового мономера та поліпшеними адгезійними властивостями. Виявлено, що полімеризація відбувається в декілька стадій і залежить від умов та природи наповнювача. З введенням модифікованих ПВП силікатів знижуються швидкість та граничний ступінь полімеризації, що, імовірно, пов'язано із блокуванням центрів полімеризації активними поверхневими групами наповнювачів, зокрема, силандіольними, силанольними та силоксановими. Визначено вплив модифікованих металовмісних силікатних наповнювачів на поверхневу твердість та теплотривкість за Віка розроблених матеріалів. Найвищі їх значення мають композиції з Cu-силікатним наповнювачем, при цьому додаткова термообробка суттєво їх підвищує незалежно від природи наповнювача.

1. Goseki R. and Ishizone T. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) // Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. – Berlin: Springer, 2015. – P. 1702–1710. https://doi.org/10.1007/978-3-642-29648-2_244
2. Manish Kumar Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Nanocomposites. – London: Lambert Academic Publ., 2023. – 260 p.
3. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) / Umar Ali, Khairil Juhanni Bt. Abd Karim and Nor Aziah Buang // Polymer Rev. – 2015. – 55, № 4. – P. 678–705. DOI: 10.1080/15583724.2015.1031377
4. Biocompatibility of modified polyethersulfone membranes by blending an amphiphilic tri-block co-polymer of poly(vinyl pyrrolidone)–b-poly(methyl methacrylate)–b-poly(vinyl

- pyrrolidone) / Fen Ran, Shengqiang Nie, Weifeng Zhao, Jie Li, Baihai Su, Shudong Sun, and Changsheng Zhao // *Acta Biomaterialia*. – 2011. – 7, № 9. – P. 3370–3381. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.026>.
5. Hussain W. S., Olewi J. K., and Hamad Q. A. Mechanical properties of PMMA-based bio-composites with polyamide and polyvinylpyrrolidone blends for denture applications // *J. of Composite and Adv. Mater.* – 2023. – 33, № 5. – P. 293–302. <https://doi.org/10.18280/rcma.330503>
 6. *Compositional effects on mechanical properties and viscosity in UDMA-MMA blends* / Zinah Alabdali, Mary Reiter, Jennifer Lynch-Branzoi, and Adrian Mann // *J. of Adhesion Sci. and Technol.* – 2021. – 35, № 6. – P. 610–625. DOI: 10.1080/01694243.2020.1816779
 7. Al Nakash S. G. Effect of incorporation of poly vinyl pyrrolidone on transverse strength, impact strength and surface roughness of autopolymerizing acrylic resin // *Tikrit J. for Dental Sci.* – 2012. – 2. – P. 137–144.
 8. *The effect of poly(vinyl chloride) modifier and filler nature on properties of polyester composites* / V. Levytskyi, D. Katruk, A. Masyuk, M. Bratychak, and N. Chopyk // *Chemistry and Chemical Technol.* – 2018. – 12, № 1. – P. 53–57. DOI: 10.23939/chcht12.01.053
 9. Adnan Hamad Q. Study of flexural and impact properties of nanohybrid composites materials by using poly methyl methacrylate (PMMA) matrix // *J. of Eng. and Sustainable Development*. – 2019. – 23, № 3. – P. 114–127. <https://doi.org/10.31272/jeasd.23.3.9>
 10. *Influence of polyvinylchloride on the chemical and thermal resistance of highly filled polyester composites* / V. E. Levyts'kyi, D. S. Katruk, V. V. Kochubei, L. M. Bilyi, and A. S. Masyuk // *Materials Science*. – 2017. – 53, № 3. – P. 385–391. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0086-7>
 11. *Morphology and properties of thermoplastic composites with modified silicate fillers* / V. E. Levyts'kyi, A. S. Masyuk, T. Bialopiotrowicz, L. M. Bilyi, and T. V. Humenets'kyi // *Materials Science*. – 2018. – 54, № 1. – P. 48–54. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0157-4>
 12. Franco P. and De Marco I. The Use of Poly(N-vinyl pyrrolidone) in the Delivery of Drugs: A Review // *Polymers (Basel)*. – 2020. – 12, № 5. – P. 1114–1143. DOI: 10.3390/polym12051114
 13. *Physical-chemical phenomena on phase boundary vinyl monomer-water solution of polyvinylpyrrolidone* / O. V. Suberlyak, V. E. Levitski, V. Y. Skorokhoda, and A. B. Godij // *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*. – 1998. – 64, № 5–6. – P. 122–126.
 14. *Synthesis and properties of adhesive polymer-methylmethacrylate materials* / U. Khromiak, V. Levytskyi, K. Stepova, and A. Tarnawsky // *Int. J. of Polymer Sci.* – 2018. – P. 1–9. <https://doi.org/10.1155/2018/4905304>
 15. *Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis* / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Katruk, and M. Bratychak // *Chemistry and Chemical Technol.* – 2016. – 10, № 1. – P. 35–40. DOI: 10.23939/chcht10.01.035
 16. *Influence of silicate nucleation agent modified with polyvinylpyrrolidone on the morphology and properties of polypropylene* / V. E. Levytskyi, A. S. Masyuk, L. M. Bilyi, T. V. Humenetskyi, and A. M. Shybanova // *Materials Science*. – 2020. – 55, № 4. – P. 555–562. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00338-9>
 17. *Structural morphological and electrochemical studies on PMMA/PVP blends* / S. Devikala, D. Ajith, P. Kamaraj, and M. Arthanareeswari // *Materials Today: Proc.* – 2019. – 14, P. 2. – P. 630–639. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.186>
 18. Mehdi M. E. and Khaleel A. S. Mechanical and thermal (polymethylmethacrylate/polyvinylpyrrolidone) blend use in denture material // *Int. J. of Health Sci.* – 2022. – 6, № S7. – P. 3621–3628. <https://doi.org/10.53730/ijhs.v6nS7.12647>

Одержано 31.05.2023