

концентрації мономера та йонів металу змінного ступеня окиснення, зміна яких може бути причиною утворення як міжмолекулярної, так і внутрішньомолекулярної взаємодії. За зміною конформаційних параметрів макромолекул ПВП підтверджено утворення комплексоутворення ПВП з ГЕМА та ПВП з  $Fe^{2+}$ , причому з'ясовано, що ступінь асоціації залежить передовсім від співвідношення ГЕМА:ПВП, ГЕМА: $Fe^{2+}$  та природи розчинника.

1. Бектуров Е.А., Хамзамулина Р.Э., Бакауова З.Х. Молекулярные комплексы полимеров. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 176 с. 2. Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. – Алма-Ата: Наука, 1983. – 288 с. 3. Дослідження полімеризації ПВП-(мет)акрилатних композицій, ініційованої  $Fe^{n+}$  / Гриценко О.М., Гавло І.І., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів, 2001. – № 426. – С. 68–70. 4. 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. 5. Гриценко О.М. Дослідження комплексоутворення в системі полівінілпіролідон-метакрилат-йон металу // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2006. – № 553. – С.295–298. 6. Дослідження прищепленої полімеризації на ПВП, ініційованої солями металів змінної валентності / Гриценко О.М., Скорохода В.Й., Шаповал П.Й., Бухвак І.В. // Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів, 2000. – № 414. – С.82–85. 7. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул (вискозиметрический метод оценки). – М.: Химия, 1981. – 284 с. 8. Суберляк О.В., Скорохода О.В., Тхир И.Г. Влияние комплексообразования на полимеризацию 2-ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона // Высокомолек. соед. – 1989. – Т.31, № 5. – С. 336 – 340.

УДК 678.743

В.С. Левицький, У.В. Хром`як

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## РОЗРОБЛЕННЯ ШВИДКОТВЕРДНУЧИХ ВИСОКОАДГЕЗІЙНИХ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ – КОПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

© Левицький В.С., Хром`як У.В., 2012

**Встановлено фізико-хімічні та технологічні засади одержання швидкотверднучих високоадгезійних мономер-кополімерних композицій та матеріалів на їхній основі, а також їхні технологічні та експлуатаційні властивості.**

**Ключові слова:** метилметакрилат, полімеризація, полівінілпіролідон, композиція, адгезія, технологія.

**It is set physical-chemical and technological principles of receipt of high-adhesive monomer - copolymers compositions and materials on their basis, and also technological and operating properties.**

**Key words:**, methylenemethacrylate, polymerization, polyvinylpyrrolidone, composition, adhesion, technology.

### **Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями**

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 треба

зарвахувати клейові швидкотверднучі малотоксичні полімер-мономерні композиції медичного та загальнотехнічного призначення.

Серед методів одержання таких матеріалів з необхідними властивостями привертають увагу методи, основані на модифікації відомих промислових полімерів у процесах полімеризації. Ці методи дають змогу отримати полімерні матеріали з бажаним комплексом технологічних і експлуатаційних властивостей за порівняно невеликих матеріальних і енергетичних затрат.

У багатьох технологіях, які базуються на створенні модифікованих полімерних матеріалів, вирішальну роль відіграють модифікатори, зокрема полімери з високою поверхневою активністю, доброю розчинністю у воді й багатьох органічних середовищах, високою здатністю до комплексоутворення, добрими 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 їхнього використання.

### **Аналіз останніх досліджень і публікацій**

Мономер-полімерні композиції все ширше використовують у різноманітних галузях, зокрема як основу для створення матеріалів з підвищеними адгезійними властивостями. Серед таких матеріалів особливе місце займають клеї на основі акрилатів. Насамперед підвищений інтерес до клеїв, які містять акрилати, зумовлений високими експлуатаційними показниками: швидкістю тверднення, адгезією до різноманітних матеріалів, міцністю і довговічністю клейових з'єднань, їх малотоксичністю. Тому ці матеріали широко використовують у різноманітних галузях, а саме у медицині, стоматології, будівництві, машинобудуванні, автомобілебудуванні, електротехнічній і текстильній промисловості тощо [1, 2]. Зазначимо, що галузі використання (мет)акрилових клеїв розширюються у сучасних умовах для вирішення багатьох технологічних завдань.

Основними компонентами (мет)акрилових клеїв є (мет)акрилові мономерні або полімери, ініціувальні системи, отверджувачі, стабілізатори, модифікатори [3].

Як основний мономер у (мет)акрилових клеях частіше використовують метилметакрилат (ММА) [3, 4], який забезпечує високу адгезійну міцність, добре розчиняє ряд полімерів, суміщається з оливами, що дає змогу склеювати неочищені поверхні. Оскільки ММА має певні недоліки, зокрема високу леткість, різкий запах, пожежонебезпечність, його запропоновано [1, 4] використовувати в суміші з іншими (мет)акрилатами.

**Мета:** розробити функціоналізовані матеріали на основі прищеплених кополімерів полівінілпіролідону для швидкотверднучих високоадгезійних метилметакрилат-кополімерних композицій.

### **Результати досліджень та їх обговорення**

Встановлено [5], що підвищену ініціувальну здатність відносно мономерів (мет)акрилового ряду мають прищеплені кополімери ПВП. Кополімери синтезували на основі ПВП і вінілових мономерів (ММА, вінілацетату (ВА), стиролу) емульсійною полімеризацією. Вивчені кінетичні закономірності емульсійної полімеризації ВА, ММА і стиролу в присутності полівінілпіролідону, що дало можливість обґрунтувати вплив фізико-хімічних чинників, найважливішими з яких є характер і природа міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи, на структуру і властивості одержаних прищеплених кополімерів і технологічні параметри процесу їх синтезу. Визначено, що найвища швидкість емульсійної полімеризації спостерігається для ВА і ММА ( $\approx 21 \cdot 10^{-3}$  моль $\cdot$ л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$ ) і при цьому досягається конверсія 99,2 – 99,5 %.

Зазначимо, що внаслідок полімеризації у досліджуваних системах утворюються прищеплені кополімери ПВП, про що свідчать проведені фізико-хімічні та ІЧ спектроскопічні дослідження. Ступінь і ефективність прищеплення істотно залежать від умов ведення процесу, зокрема від концентрації ПВП у водному середовищі та температури процесу.

Встановлено, що властивості одержаних емульсійною полімеризацією латексів: поверхневий натяг, рН, радіус частинок ( $r$ ) залежать від умов проведення процесу: співвідношення мономерної і водної фаз, температури, концентрації мономера та ініціатора, а також кількості ПВП. Зі збільшенням концентрації ініціатора і зниженням температури процесу розмір латексних частинок зменшується та знижується значення рН (рис. 1).

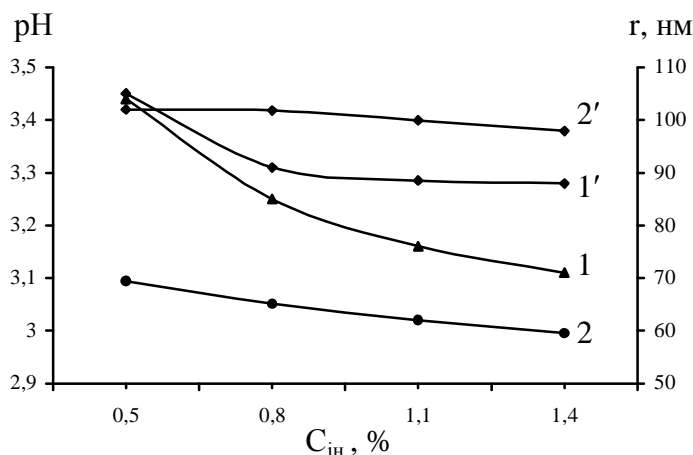


Рис. 1. Вплив умов синтезу на властивості латексів кополімерів:  
1, 1' – рН; 2, 2' –  $r$ . 1, 2 – 323 К; 1', 2' – 333 К

Суттєво впливає на розмір латексних частинок і співвідношення між компонентами полімеризаційної системи та швидкістю перемішування. Розмір латексних частинок також залежить від природи мономера і залежно від швидкості перемішування описується такими рівняннями:

$$\text{для стиролу} - r_{\text{ПВП-нр-ПС}} = -2 \cdot 10^{-4} \cdot V_{\text{нр.}}^3 + 0,0927 \cdot V_{\text{нр.}}^2 - 15,758 \cdot V_{\text{нр.}} + 988,58, \quad (1)$$

$$\text{для ММА} - r_{\text{ПВП-нр-ПММА}} = -9 \cdot 10^{-5} \cdot V_{\text{нр.}}^3 + 0,0517 \cdot V_{\text{нр.}}^2 - 9,6168 \cdot V_{\text{нр.}} + 666,24. \quad (2)$$

Синтезовані емульсійною полімеризацією прищеплені кополімери ПВП використані як полімерна матриця для отримання ММА – кополімерних композицій, що затверджуються блоковою полімеризацією.

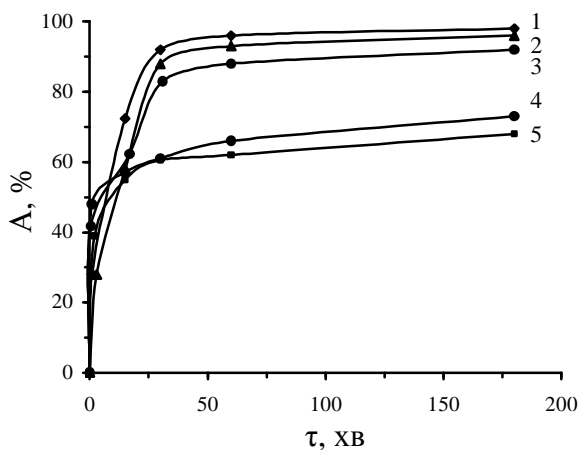


Рис. 2. Кінетичні криві полімеризації ММА композицій залежно від природи та умов синтезу ПМ: 1,2,4 – ПВП-нр-ПММА; 3 – ПВП-нр-ПС; 5 – ПММА. Співвідношення ММА : ПВП під час синтезу ПМ, моль/осн.-моль: 1-3 – 3:1; 4 – 1:1.  $T_{\text{сум. ПМ, К}}$ : 1,3,5 – 313; 2, 4 – 343

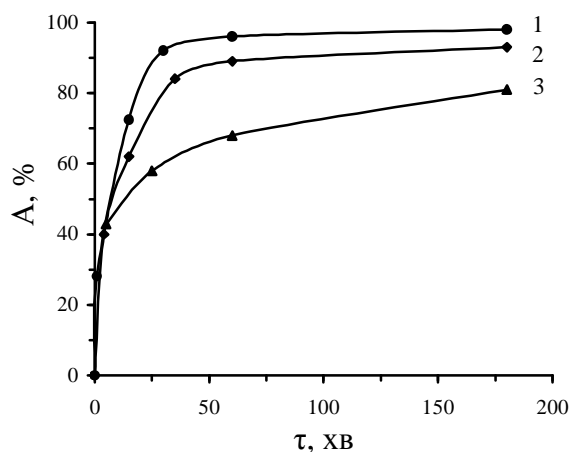


Рис. 3. Кінетичні криві полімеризації ММА в присутності ПВП-нр-ПММА за різного співвідношення між ПВП-нр-ПММА і ММА:  
1 – 2 : 1; 2 – 1,8 : 1; 3 – 1,5 : 1

Результати кінетичних досліджень полімеризації ММА у присутності дрібнодисперсних прищеплених кополімерів полівінілпіролідону і полістиролу (ПВП-пр-ПС) або поліметилметакрилату (ПВП-пр-ПММА) залежно від природи полімерної матриці (ПМ) та умов її синтезу наведено на рис. 2.

Як бачимо (рис. 2), швидкість полімеризації та ступінь конверсії мономера великою мірою залежать від природи полімерної матриці. Полімеризація ММА відбувається з високою швидкістю і залежно від природи полімерної матриці за 10 – 15 хв досягається ступінь конверсії мономера 70 – 90 %. Найвища швидкість полімеризації та найбільший граничний ступінь конверсії спостерігаються, коли використовують кополімер ПВП-пр-ПММА.

Встановлено, що активність полімерної матриці також залежить від умов її синтезу. Так, полімерна матриця, синтезована за меншої кількості ПВП, проявляє значно більшу активність під час блокової полімеризації ММА. Це, очевидно, поряд з іншими чинниками, є наслідком більшої спорідненості мономерної і полімерної фаз. Зауважимо, що температура сушіння полімерної матриці також впливає на її активність. Кополімери, висушені в м'якших умовах (313 К), проявляють більшу активність.

Оскільки співвідношення між мономерною і полімерною фазами також впливатиме на кінетичні закономірності полімеризації ММА у досліджуваних умовах. Проведено дослідження полімеризації ММА за різного співвідношення між фазами. Результати кінетичних досліджень полімеризації ММА в присутності ПВП-пр-ПММА за різного співвідношення між фазами наведено на рис. 3.

Зазначимо, що найвища швидкість полімеризації та найбільший граничний ступінь конверсії спостерігається за співвідношення полімерна матриця – ММА 2 : 1 (рис. 3). За такого співвідношення досягаються оптимальні кінетичні умови росту ланцюга, що, швидше за все, пов'язано з рівномірним розподілом мономера в полімерній матриці та сильними міжмолекулярними взаємодіями між кополімером ПВП і мономером з утворення комплексу з перенесенням заряду за участю подвійного зв'язку ММА і карбаматної групи ПВП.

Встановлено, що на кінетичні закономірності процесу полімеризації впливає наявність комономера і мінерального наповнювача ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ). Додавання до ММА таких комономерів, як 2-гідроксиетилметакрилат (ГЕМА), гліцедилметакрилат (ГМА) і вінілпіролідон (ВП), сповільнює полімеризацію незалежно від природи полімерної матриці (ПВП-пр-ПММА, ПВП-пр-ПС).

Під час полімероутворення в досліджуваних умовах залежно від природи полімерної матриці і мономерної фази, співвідношення між фазами, наявності наповнювача можна розрізнити за фізико-хімічними властивостями декілька стадій: піщана, липка, тістоподібна, в'язка, повного тверднення. У табл. 1 для різних систем на основі кополімеру ПВП-пр-ПММА наведено тривалість кожної із цих стадій, а також залишковий вміст мономера.

Таблиця 1

#### Стадії полімеризації метилметакрилат-кополімерних композицій

№ з/п	Склад мономерної фази (МФ), % мас.				$\tau_{\text{піс.}}$ , хв	$\tau_{\text{лип.}}$ , хв	$\tau_{\text{тіст.}}$ , хв	$\tau_{\text{в'язка}}$ , хв	$A_{\text{зал.}}$ , %
	ММА	ГМА	ГЕМА	ВП					
1	100	—	—	—	—	2,3	3,8	7,1	2,1
2	80	20	—	—	—	2,5	4,2	7,7	2,8
3	80	—	20	—	2,5	4,4	5,8	9,8	3,0
4	80	—	—	20	0,5	3,1	5,3	8,7	3,2

де  $\tau_{\text{піс.}}$ ,  $\tau_{\text{лип.}}$ ,  $\tau_{\text{тіст.}}$ ,  $\tau_{\text{в'язка}}$  – відповідно час піщаної, липкої, тістоподібної, в'язкої стадії, хв;  
 $A_{\text{зал.}}$  – вміст залишкового мономера, %.

Піщана стадія розпочинається відразу після змішування компонентів, і залежно від температури може тривати від 30 с до 5 хв. При цьому починається лише набрякання дрібнодисперсного полімеру в мономері, яке відбувається з поверхні частинок порошку і залежить від їх

розмірів [6]. Тому полімеризаційна система не має пластичності і матеріал містить велику кількість незв'язаного мономера. Для деяких систем піщана стадія відсутня. Липка стадія характеризується появою «тягнутих» ниток, липкими властивостями маси і великою пластичністю та текучістю, при цьому матеріал має високу адгезію. Тістоподібна стадія характеризується високою пластичністю, малою текучістю і відсутністю липкості. На цій стадії реакційну масу можна формувати у різні вироби. Швидкість переходу системи зі пластичної стадії у тістоподібну для всіх полімерних матриць практично однакова і зростає із збільшенням їх дисперсності. В'язка стадія характеризується збереженням заданої форми матеріалу навіть за короткочасної механічної дії і передує повному твердненню матеріалу. Тривалість вказаних стадій визначає і область використання розроблених композицій: чи для клейових матеріалів, чи для компаундів, чи для шпаклівок. Наявність тієї чи іншої стадії можна регулювати часом змішування, співвідношенням мономерної і полімерної фаз. Усі ці стадії є наслідком таких хімічних і фізико-хімічних процесів, що відбуваються між полімерною і мономерною фазами, як змочування, набрякання, розчинення, полімеризація тощо [1]. Ці стадії відрізняються різним ступенем набрякання полімерної матриці, різною пластичністю, текучістю, липкістю, вмістом залишкового мономера.

Розроблені технологічні рекомендації залежно від подальшого використання композицій. Для клеїв час перемішування не повинен перевищувати 2–2,5 хв, для шпаклівок – 3–4 хв, для компаундів – 5–6 хв. Щоб запобігти утворенню повітряних порожнин у композиції, необхідно мономерну фазу додавати до дрібнодисперсного порошку полімеру малими порціями.

Зазначимо, що процес полімеризації ММА в присутності кополімерів ПВП є екзотермічною реакцією зі значним тепловим ефектом. У зв'язку з цим проведено термометричні дослідження, спрямовані на встановлення зміни температури полімер-мономерних композицій під час полімеризації (рис. 4).

Під час змішування дрібнодисперсного полімеру з мономерною фазою утворюється однорідна композиція, полімеризація якої характеризується наявністю індукційного періоду, впродовж якого композиція зберігає пластичність і не підвищується температура. Тривалість індукційного періоду та максимальне значення температури розігріву композиції суттєво залежить від природи мономерної та полімерної фаз. Тривалість індукційного періоду дещо зростає у разі додавання комономера. Це, швидше за все, пов'язано з впливом комономерів ГЕМА і ГМА на активність ММА до утворення комплексу з перенесенням заряду між подвійним зв'язком мономера і карбаматною групою кополімеру. Внаслідок такого підвищення температури під час полімеризації можливе випаровування мономера, на яке впливає вміст комономера і води у мономерній фазі.

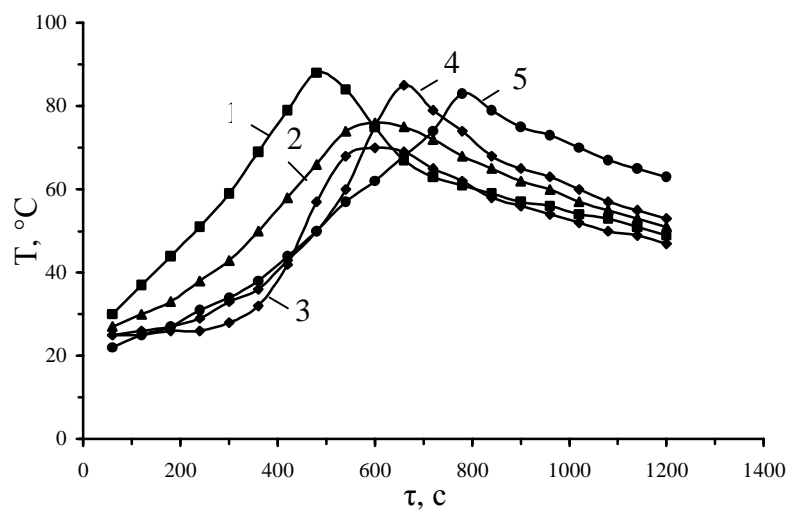


Рис. 4. Термометричні криві полімеризації полімер-мономерних композицій.  
 Полімерна матриця (ПМ): 1, 4, 5 – ПВП-пр-ПММА; 2 – ПВП-пр-ПС; 3 – ПММА.  
 Мономерна фаза (МФ): 1–3 – ММА; 4 – ММА:ГЕМА=8:2; 5 – ММА:ГМА=8:2. ПМ : МФ=2:1

Одержані модифіковані матеріали на основі розроблених ММА – кополімерних композицій відзначаються достатньо високими експлуатаційними властивостями, такими як поверхнева твердість (F), теплостійкість за Віка (T<sub>В</sub>), міцність клейового з'єднання до підкладок різної природи (табл. 2).

Таблиця 2

**Властивості матеріалів на основі ММА і ПВП-пр-ПММА  
залежно від природи та вмісту комономера**

№ з/п	Комономер	Вміст комономера, %	F, МПа	T <sub>В</sub> , °С	σ <sub>А</sub> , МПа		
					сталь / сталь	сталь / ПММА	кераміка / кераміка
1	–	0	163,5	122	17	22	15
2	ВП	5	165,9	135	20	22	20
		10	150,7	138	25	24	25
3	ГМА	5	198,9	146	31	37	34
4	ГЕМА	5	140,1	120	27	35	30

σ<sub>А</sub> – міцність клейового з'єднання, МПа.

Встановлено, що поверхнева твердість та теплостійкість за Віка залежать від природи і умов синтезу полімерної матриці, а також від природи комономера.

Додавання в композицію біфункційного ГМА значного збільшує поверхневу твердість та теплостійкість за Віка, що може бути зумовлено утворенням структурованіших матеріалів. Вінілпіролідон дещо збільшує ці показники, очевидно, внаслідок утворення одноріднішої структури завдяки кращому набряканню кополімеру, що містить ланки ПВП, в мономерній фазі. Введення у композицію комономерів з полярними групами призводить до підвищення міцності клейового з'єднання поліметилметакрилатних матеріалів.

На поверхневу твердість та теплостійкість за Віка суттєво впливає вміст наповнювача (рис. 5).

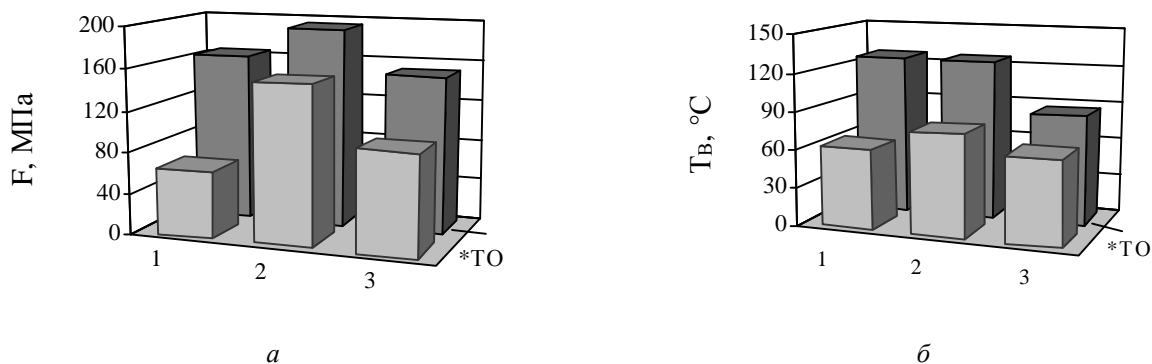


Рис. 5. Поверхнева твердість (а) і теплостійкість за Віка (б) матеріалів на основі ММА і ПВП-пр-ПММА залежно від природи наповнювача: 1 – без наповнювача; 2 – SiO<sub>2</sub>; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Вміст наповнювача – 10 мас. % \*ТО – термооброблені зразки

Як бачимо, введення SiO<sub>2</sub> та проведення термообробки при 333 К призводить до зростання поверхневої твердості та теплостійкості за Віка.

Поряд з цим, технологічна усадка (0,1–1,0 %), водопоглинання (0,8–1,2 %), термомеханічні властивості, хімічна стійкість в кислому та лужному середовищах також залежать від умов синтезу полімерної матриці, природи комономера та наповнювача.

Для матеріалів, які містять такі комомери, як ГЕМА і ВП, а також кополімери з більшою кількістю ланок ПВП, характерне підвищене водопоглинання. Водночас термічна обробка внаслідок змін у надмолекулярній структурі призводить до зменшення водопоглинання.

Розраховані коефіцієнти дифузії ( $7,0 \dots 7,6 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с), сорбції ( $1,9 \dots 2,3 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>), проникності ( $17,1 \dots 17,5 \cdot 10^{-9}$  г·см/(см<sup>2</sup>·с) хімічного реагенту (NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) у зразок свідчать про достатньо високу хімічну стійкість розроблених матеріалів у кислому і лужному середовищах.

Отже, композиції на основі ММА і прищеплених кополімерів ПВП-пр-ПММА або ПВП-пр-ПС відзначаються за кімнатної температури високою реакційною здатністю, яку можна регулювати природою полімерної матриці, введенням комономерів та наповнювачів завдяки впливу фізико-хімічних чинників на процес полімероутворення. Матеріали на основі розроблених композицій характеризуються малим вмістом залишкового мономера і достатньо високими такими експлуатаційними властивостями, як поверхнева твердість, теплостійкість, адгезія до підкладок різної природи. Тому розроблені матеріали можна використовувати в різноманітних галузях як компаунди, клеї, а також у стоматології як компоненти пломбувальних матеріалів, тонувальних лаків, захисних покриттів.

1. *Полимеры медицинского назначения / под ред. Сэнао Манабу.; пер. с япон. М.К. Овечкина, Н.Ф. Митрофановой. – М.: Медицина, 1981. – 248 с.* 2. *Гусев Д.В. Застосування азот- та азотсірковмісних сполук в анаеробних композиціях // Вопросы химии и хим. технологии. – 2008. – № 4. – С.62–70.* 3. *Кардашов Д.А. Полимерные клеи. Создание и применение / Д.А. Кардашов, А.П. Петрова. – М.: Химия, 1983. – 256 с.* 4. *Синеоков А.П. Структурные акриловые клеи / А.П. Синеоков, З.С. Хамидулова, Д.А. Аронович // Пласт. массы. – 2006. – №2 – С. 52–56.* 5. *Хром`як У.В. Гетерофазна полімеризація метилметакрилату в присутності полімерної матриці / У.В. Хром`як, Ю.Я. Козут, В.Є. Левицький // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2009. – № 644. – С. 305 – 309.* 6. *Хром`як У.В. Синтез і властивості клеєвих полімер-метилметакрилатних композицій / У.В. Хром`як, В.Є. Левицький, О.В. Суберляк // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2010. – № 4. – С. 109–115.*

УДК 678.746.222:746.523

А.В. Ганчо, А.С. Масюк, В.Є. Левицький  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## МАТЕМАТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕР-СИЛКАТНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

© Ганчо А.В., Масюк А.С., Левицький В.Є., 2012

З використанням чотирифакторного ротатбельного планування процесу сумісного золь-гель переходу полівінілпіролідону та натрієвого рідкого скла оптимізовано технологічні параметри одержання полівінілпіролідон-силікатного нанокompозиту із заданим розміром частинок та вмістом ПВП.

**Ключові слова:** полімер-силікатний композит, технологія, полівінілпіролідон, золь-гель процес, організація, планування.

Using four factors rotatable planning of process compatible sol-gel transition of polyvinylpyrrolidone and sodium liquid glass is optimized technological parameters obtaining polyvinylpyrrolidone-silicate nanocomposite with a given particle size and content of PVP.

**Key words:** polymer-silicate composite, technology, polyvinylpyrrolidone, sol-gel process, organization, planning.

### Вступ

Розроблення сучасних полімер-неорганічних нанокompозиційних матеріалів останніми роками набуває особливого значення, оскільки їм притаманний комплекс цінних експлуатаційних