

Використання модифікованого оксиду титану як наповнювача до полістирольних матеріалів неістотно впливає на їх експлуатаційні властивості. Поряд з цим литтєві вироби на основі одержаних полістирольних композиційних матеріалів на основі модифікованого наповнювача мають рівномірне біле забарвлення, бажана інтенсивність якого досягається за меншого вмісту оксиду металу.

1. Липатов Ю.С. *Физическая химия наполненных полимеров* / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с. 2. Суберляк О.В. *Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів* / О.В. Суберляк, П.І. Баитаник. – Львів: Растр-7, 2007. – 376 с. 3. *Многокомпонентные полимерные системы* / Под ред. Р.Ф. Голда. – М.: Химия, 1974. – 328 с. 4. Пахаренко В.А. *Переработка полимерных композиционных материалов* / В.А. Пахаренко, Р.А. Яковлева, А.В. Пахаренко. – К.: Воля, 2006. – 552 с. 5. Брик М.Т. *Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ*. – К.: Наук. думка, 1981. – 288 с. 6. *Полимеризация на поверхности твердых тел* / М.А. Брук, С.А. Павлов. – М.: Химия, 1990. – 184 с. 7. Чанг Д.Х. *Реология в процессах переработки полимеров*. – М.: Химия, 1979. – 365 с.

УДК 678.743

У.В. Хром'як, Ю.Я. Когут, В.Є. Левицький, О.В. Суберляк
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ГЕТЕРОФАЗНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ

© Хром'як У.В., Когут Ю.Я., Левицький, В.Є., Суберляк О.В., 2009

Встановлено основні кінетичні закономірності емульсійної та блочної полімеризації гідрофобних вінілових мономерів у присутності полівінілпіролідону або його кополімерів. Емульсійною полімеризацією метилметакрилату та стиролу синтезовано активні полімерні матриці, які були використані для проведення з високою швидкістю блочної полімеризації метилметакрилату без використання додаткових ініціюючих систем з досягненням високого граничного ступеня конверсії мономера.

Basic kinetic conformities to the law of emulsive and sectional polymerization of vinyl monomers are set in the presence of polyvinilpyrrolidone or him copolymers. By emulsive polymerization of methylmethacrylate and styrene are synthesing active polymeric mtriix which were using for a leadthrough with high-rate of sectional polymerization of metylmethacrylate without using of the additional initiator systems with achievement of high maximum degree of conversion to the monomer.

Постановка проблеми. Останнім часом полімери широко використовуються у стоматології як компоненти пломбувальних матеріалів, тонуючих лаків, захисних покриттів, а також для виготовлення зубних протезів. Найпоширеніші композиції, які містять мономер метил(мет)акрилового ряду, поліметилметакрилат, наповнювачі, ініціатори, промотори. Недоліком цих полімерів є деяка токсичність, що пов'язано з наявністю у полімеризаційній системі промоторів

на основі аміних сполук, їх нестабільність у фізіологічних умовах і недостатня біологічна спорідненість [1–3].

Виявлено, що ініціюючу здатність стосовно ряду вінілових мономерів внаслідок матричного ефекту має нетоксичний полівінілпіролідон (ПВП) і деякі його кополімери [4]. Їх використання для ініціювання полімеризації полімер-мономерних композицій, зокрема композицій медичного призначення, становить значний інтерес.

У цей самий час структура і властивості полімерних матеріалів значною мірою залежать від умов полімеризації. При цьому важливо знати кінетичні закономірності полімероутворення, вплив чинників на цей процес, оскільки вони обумовлюють режим синтезу, фізико-хімічні і механічні властивості синтезованих полімерів, а також дають змогу обґрунтовано, цілеспрямовано регулювати процеси синтезу.

Аналіз досліджень і публікацій. Отримані результати досліджень гомогенної полімеризації метакрилових естерів, зокрема 2-гідроксиетиленметакрилату [4, 5] та гетерогенної полімеризації вінілових мономерів без використання традиційних ініціаторів радикальної полімеризації [6] у присутності ПВП, дали змогу встановити основні технологічні особливості одержання таких полімерів у блоці та розчині і передбачити механізм полімероутворення у цих системах через виникнення комплексу з перенесенням заряду між подвійним зв'язком мономера і азотом піролідонного циклу ПВП. Відзначено високу реакційну здатність цих систем у протондонорних розчинниках, зокрема у воді.

Сьогодні фактично відсутні роботи, що розглядають закономірності полімеризації вінілових мономерів у присутності ПВП в гетерофазних системах.

Основні закономірності емульсійної полімеризації вінілових мономерів, нерозчинних у воді, за участю ПВП, що уможливило б обґрунтовано керувати структуроутворенням і впливати на характеристики широкого асортименту синтезованих кополімерів з бажаними експлуатаційними властивостями, фактично не вивчені.

Мета роботи – розробити полімер-мономерні композиції на основі кополімерів ПВП та мономерів (мет)акрилового ряду, які здатні полімеризуватись без ініціатора за кімнатної температури у вологому середовищі.

Результати досліджень та їх обговорення. Кополімери ПВП для їх подальшого використання як полімерної матриці для полімеризації метилметакрилатних композицій синтезували емульсійною полімеризацією ряду вінілових мономерів у присутності ПВП.

Для виявлення кінетичних особливостей емульсійної полімеризації вінілових мономерів і їх впливу на властивості полімерів, які утворюються, були проведені дослідження кінетики їх полімеризації в присутності ПВП та персульфату калію як ініціатора. Оскільки ПВП є поверхнево-активною речовиною, яка в своїй структурі має поряд з гідрофобним вуглецевим ланцюгом і гідрофільні карбаматні групи, то у цій системі він виконуватиме і функції емульгатора. Дослідження проводились в дилатометрах з перемішуванням за змінних температур і концентрацій вихідних реагентів та співвідношень між фазами. Швидкість перемішування становила 140–160 об./хв і була достатня для рівномірного розподілення мономерної фази у дисперсійному середовищі. Результати кінетичних досліджень залежностей конверсії мономерів від часу за емульсійної полімеризації показано на рис. 1, 2.

Як бачимо, наведені кінетичні характеристики закономірно залежать від природи мономера. Найвища конверсія та швидкість спостерігаються для більш гідрофільних мономерів: вінілацетату (ВА) і метилметакрилату (ММА), а найнижчі показники швидкості і конверсії – для гідрофобних: стиролу і бутилу крилату (БА). Це підтверджується результатами, наведеними у табл. 1.

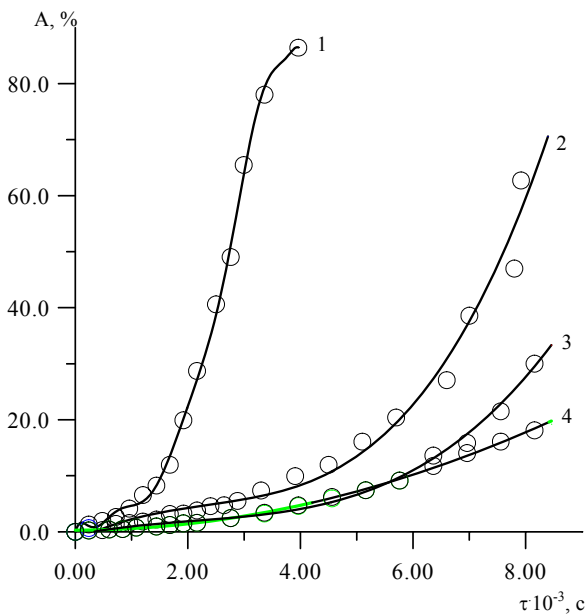


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення вінілових мономерів від часу:
 1 – ВА; 2 – ММА; 3 – БА; 4 – стирол. $C_{\text{мон.}} = 0,99$ моль·л⁻¹ $C_{\text{Ін}} = 2,81 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹я;
 $C_{\text{ПВП}} = 0,09$ осн.-моль·л⁻¹; $M_{\text{ПВП}} = 28000$. $T = 323$ К

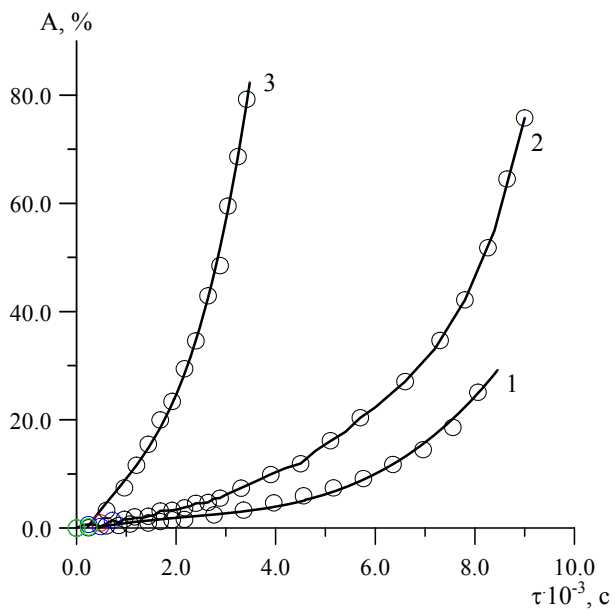


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення ММА в присутності ПВП від часу за різної температури.
 T , К: 1 – 313; 2 – 323; 3 – 333. $M_{\text{ПВП}} = 28000$;
 $C_{\text{ММА}} = 0,99$ моль·л⁻¹;
 $C_{\text{Ін}} = 2,81 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹; $C_{\text{ПВП}} = 9 \cdot 10^{-2}$ осн.-моль·л⁻¹

Як бачимо з табл. 1, швидкість полімеризації вінілових мономерів у присутності ПВП під дією персульфату калію є достатньо високою і спостерігається її чітка кореляція з розчинністю мономерів у водному розчині ПВП, що, на нашу думку, свідчить про те, що на початкових стадіях процес відбувається у розчині з утворенням макрорадикалів за гомогенною нуклеацією. При цьому досягаються і високі граничні значення конверсії.

Таблиця 1

Швидкість полімеризації залежно від розчинності вінілових мономерів у воді

№ з/п	Мономер	Розчинність мономера, моль/л		$v_{\text{поч.}}$	$v_{\text{макс.}}$	$A_{\text{гран.}}, \%$	$\tau_{\text{гран.}} \cdot 10^3$, сек.
		у воді	у 0,09 М ПВП				
1	ВА	0,34	0,24	2,5	21	95,6	8,1
2	ММА	0,16	0,21	1,3	21,5	99,2	12,4
3	БА	0,09	-	0,5	4,5	98,3	16,4
4	Стирол	0,01	0,03	0,3	1,2	98,1	22,0

$v_{\text{поч.}}$ – швидкість полімеризації за конверсії мономера 0 – 5 %; $A_{\text{гран.}}$ – гранична конверсія;

$v_{\text{макс.}}$ – максимальна швидкість полімеризації; $\tau_{\text{гран.}}$ – час досягнення граничної конверсії.

У цей самий час для усіх кривих спостерігається S-подібний характер залежності виходу полімеру від часу, що є характерним для емульсійної полімеризації. Встановлено, що швидкість процесу полімеризації з підвищенням температури, збільшенням кількості ініціатора та мономера в полімеризаційній системі закономірно зростає.

Також слід відзначити, що залежність швидкості полімеризації від часу має стаціонарні ділянки, що також характерно для емульсійної полімеризації. Тривалість стаціонарності процесу залежить як від температури, концентрації ініціатора, так і природи мономера.

Оскільки бруто-кінетика реакції передбачає виявлення залежності швидкості процесу від концентрації реагентів, то на основі проведених досліджень були визначені порядки швидкостей

емульсійної полімеризації за основними компонентами системи. Наближені рівняння швидкості емульсійної полімеризації MMA і стиролу в присутності ПВП та персульфату калію мають вигляд: $V=K[MMA]^{1,9} \cdot [ПК]^{0,75} \cdot [ПВП]^{0,8}$ та $V=K[СТ]^{1,6} \cdot [ПК]^{0,55} \cdot [ПВП]^{0,7}$.

Також були розраховані значення енергії активації процесу емульсійної полімеризації MMA та стиролу в присутності ПВП. Отримано такі значення: для MMA – 30,5 кДж/моль, стиролу – 54,0 кДж/моль. Розраховані значення енергії активації процесу полімеризації є значно меншими, ніж для полімеризації цих самих мономерів без ПВП в присутності персульфату калію.

Внаслідок емульсійної полімеризації метилметакрилату у присутності ПВП утворюються прищеплені кополімери, що було підтверджено фотоколориметричними та ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Встановлено, що концентрацією ПВП у водному середовищі можна регулювати його вміст в синтезованому кополімері. Одержані результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Вміст ПВП в кополі(ВП-пр-MMA) залежно від концентрації ПВП у дисперсійному середовищі

Концентрація ПВП, осн.-моль/л	0,045	0,09	0,225	0,45	1,8
Вміст ПВП в кополі(ВП-пр-MMA), %	10	40	45	65	90

Синтезовані емульсійною полімеризацією кополімери на основі метилметакрилату та ПВП були використані як полімерна матриця для блочної полімеризації метилметакрилату без застосування ініціаторів та розчинників.

З врахуванням технологічності полімер-мономерної композиції для полімеризації, а саме – достатнього набрякання кополімеру та швидкого рівномірного його розподілення в мономері, що призводить до наявності пастоподібного стану композиції і швидкого безіндукційного періоду полімеризації MMA був вибраний кополімер, який синтезований емульсійною полімеризацією MMA в присутності ПВП у дисперсійному середовищі з концентрацією 0,09 осн.-моль/л і містить $\approx 40\%$ вінілпіролідонових ланок.

Полімеризацію MMA проводили за кімнатної температури без використання традиційних ініціюючих систем за різного співвідношення мономер-кополі(ВП-пр-MMA). Одержані результати показано на рис. 3.

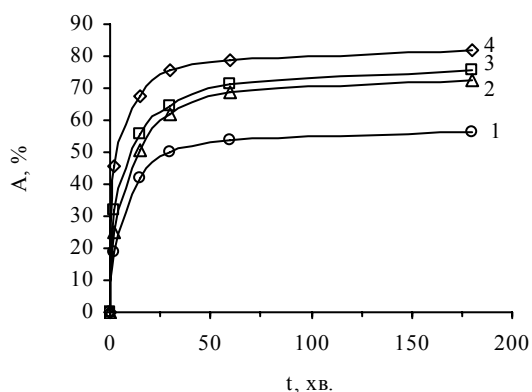


Рис. 3. Залежність ступеня перетворення MMA від часу за різного співвідношення MMA: кополі(ВП-пр-MMA): 1 – 1:1,5; 2 – 1:1,8; 3, 4 – 1:2. $T_{пол.} = 298\text{ K}$. Температура сушіння кополімеру, $^{\circ}\text{C}$: 1, 2, 4 – 45; 3 – 70

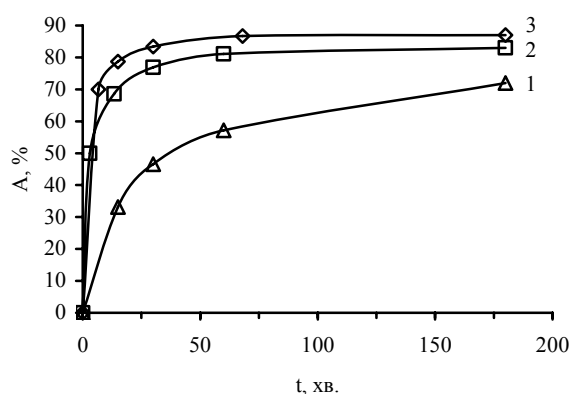


Рис. 4. Залежність ступеня перетворення вінілових мономерів від часу: 1 – MMA: ГМА = 8:2; 2 – MMA: ГЕМА = 8:2; 3 – MMA. Мономер: кополі(ВП-пр-MMA) = 1:2; $T_{пол.} = 298\text{ K}$

Як бачимо, полімеризація ММА відбувається з дуже високою швидкістю і залежно від співвідношення компонентів за 10 хв досягається ступінь конверсії мономера 45–65 %. Необхідно відзначити, що найвища швидкість полімеризації та найбільший граничний ступінь конверсії спостерігається за співвідношення мономер-полімерна матриця, яке становить 1:2. Очевидно, за такого співвідношення досягаються оптимальні кінетичні умови росту ланцюга, що найшвидше пов'язано з рівномірним розподілом мономера в полімерній матриці та утворенням комплексу з перенесенням заряду за участю подвійного зв'язку ММА і карбаматною групою ПВП. Поряд з цим умови підготовки кополімеру впливають на його ініціюючу здатність: підвищення температури сушіння призводить до зниження швидкості полімеризації. Введення до ММА гліцидилметакрилату (ГМА) та 2-гідроксиетиленметакрилату (ГЕМА) знижує швидкість полімеризації та граничний ступінь конверсії, що особливо проявляється у випадку ГМА (рис. 4).

Отже, за відповідних умов вдається досягнути високої реакційної здатності мономер-полімерних композицій на основі ММА і кополі(ВП-пр-ММА) та одержати за кімнатної температури полімери з малим вмістом залишкового мономера.

1. *Материаловедение в стоматологии / Под ред. А.И. Рыбакова. – М.: Медицина, 1984. – 424 с.*
2. Гришин Д.Ф. Синтез поли-N-винилпирролидона и сополимеров N-винилпирролидона с метилметакрилатом в присутствии C-фенил-N-трет-бутилнитрона / Д.Ф. Гришин, Е.В. Колякина, В.В. Полянскова // *Высокомолекул. соед.* – 2006. – N 5. – Б.м. – 764–770.
3. Synthesis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and copolymers with methacrylic acid initiated by the photo-Fenton reaction / Bianco Gilmene, Gehlen Marcelo H. // *J. Photochem. and Photobiol. A.* N 1–3. – Б.м., 2002. – 115–119.
4. Привитая полимеризация монометакрилата этиленгликоля к поливинилпирролидону / О.В. Суберляк, А.А. Воробьев, А.И. Сошко // *Укр. хім. ж.* – 1985. – № 7. – С.767–769.
5. Суберляк О.В. Влияние комплексобразования на полимеризацию 2-оксиэтиленметакрилата в присутствии ПВП / О.В. Суберляк, В.Й. Скорохода, И.Г. Тхир // *Высокомол. соед.* – 1989. – Т. 41. – №5. – С. 336–340.
6. Levytskyi V. The effect of phase boundary on polymerization of vinyl monomers in the presence of polyvinylpyrrolidone / V. Levytskyi, O. Suberlyak, V. Skorokhoda // *Ukr. Polym. J.* – 1995. – V.3, № 3–4. – P. 177–185.