

В. М. Земке , Н. В. Чопик , Ю. В. Клим
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОКСИМЕТАКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

© Земке В. М. , Чопик Н. В., Клим Ю. В., 2016

Досліджено адгезійні властивості композицій 2-гідроксиетилметакрилату та полівінілпіролідоном за різних ініціувальних систем. Проаналізовано вплив різної природи ініціатора полімеризації на адгезійну міцність клейового шару, утвореного з композицій з мінеральних наповнювачів. Використано наповнювачі з різними фізико-хімічними, структурними та іншими властивостями, а саме: гідроксиапатит, монтморилоніт та комплекс монтморилоніт – полівінілпіролідон (1:5). Встановлено вплив кількості та природи наповнювачів на адгезійні властивості композицій 2-гідроксиетилметакрилату з полівінілпіролідоном.

Ключеві слова: полівінілпіролідон, монтморилоніт, адгезійні властивості, гідроксиапатит, ініціувальні системи.

V. M. Zemke, N. V. Chopyk, Yu. V. Klym

THE INFLUENCE OF MINERAL FILLERS ON ADHESIVE PROPERTIES OF HYDROXYETHYLMETHACRYLATE COMPOSITIONS WHICH CONTAIN POLYVINYLPIRROLIDONE

© Zemke V. M., Chopyk N. V., Klym Yu. V., 2016

Properties of adhesive compositions of hydroxyethylmethacrylate with polyvinylpyrrolidone under different initiating systems were researched. Influence of polymerization initiator of the different nature on adhesive strength of the glue layer which is formed on compositions, filled with mineral fillers was analyzed. The fillers of different physical – chemical, structural and other properties, namely hydroxyapatite, montmorillonite and montmorillonite – polyvinyl (1:5) complex were applied. Influence of the quantity and nature of the fillers on the adhesive properties of 2-hydroxyethylmethacrylate with polyvinylpyrrolidone was determined.

Key words: polyvinylpyrrolidone, montmorillonite, adhesive properties, hydroxyapatite, initiating systems.

Постановка проблеми. Вивчення шарувато-силікатних полімерних наноконкомпозитів привертає увагу науковців насамперед через можливість створення композиційних матеріалів з достатньо високими експлуатаційними властивостями. Підбором ефективних органомодифікаторів шаруватого силікату, зокрема монтморилоніту (ММТ), можна забезпечити високу адгезію наповнювача з полімерною матрицею. Дослідження впливу органоглини різного складу на структуру та властивості одержаних композитів представляє інтерес для дослідників. Дослідження цих закономірностей дасть змогу керувати структурою одержаних композицій на основі модифікованого ММТ та прогнозувати їхні властивості.

Аналіз останніх досліджень. Композиційні матеріали на силікатній основі з використанням органоглин найпоширеніші, оскільки виготовляються за простим і рентабельним методом, який дає змогу удосконалювати властивості полімерів завдяки додаванню невеликої кількості відповідних спеціально підібраних наповнювачів.

Найчастіше для створення полімерних нанокомпозитів на основі органоглин використовують шаруваті природні неорганічні структури, такі як монтморилоніт (ММТ) [1, 2].

Шаруваті силікати мають доволі специфічні властивості, а саме: різке падіння міцності під час зволоження, розрідження в умовах динамічних впливів, набухання у випадку зволоження і усадка під час висушування. Основною проблемою несумісності алюмосилікатів з органічною полімерною матрицею є їх гідрофільність. Цю проблему можна вирішити методом модифікації глини органічною речовиною. Модифікована органоглина покращує диспергування в полімерній матриці та взаємодію з ланцюгом полімеру.

Часто алюмосилікати модифікують заміщенням неорганічних катіонів всередині прошарків катіонами з органічних низькомолекулярних речовин. Заміщення катіонними поверхнево-активними речовинами (амоній – і фосфоній-йони) збільшує гідрофобність поверхні глини. Модифікована глина краще поєднується з полімерами та утворює шаруваті полімерні нанокомпозити. Водночас з йонними органічними модифікаторами глини можна використати нейонні модифікатори, які зв'язуються з поверхнею глини внаслідок водневих зв'язків. У деяких випадках органоглини, отримані з використанням неіонних модифікаторів, виявляються хімічно стабільнішими, ніж органоглини, отримані з використанням катіонних модифікаторів [3].

У створених полімерних нанокомпозитах можуть бути присутні всі зазначені структури, що залежить від ступеня розподілу органоглини в полімерній матриці. Розгалужена структура є результатом дуже високого ступеня розподілу органоглини. В умовах надлишку органоглини і низького ступеня диспергування можлива присутність агломератів органоглини в полімерній матриці, що підтверджується методом рентгено-структурного аналізу. Під час вивчення полімерних нанокомпозитів використовують специфічні методи, які дають змогу аналізувати структуру матеріалу [4].

З аналізу літературних джерел відомі методи отримання нанокомпозитів на основі органоглини: 1) в процесі синтезу полімеру [5]; 2) в розтопі [6]; 3) в розчині [7]; 5) золь-гель методом [8].

Для отримання полімерних нанокомпозитів на основі органоглини найбільш широко використовуються методи отримання в розтопі та в процесі синтезу полімеру.

У попередніх роботах [9, 10] автори подали спосіб суміщення монтморилоніту (ММТ) із водорозчинним полімером – полівінілпіролідон (ПВП) – та дослідили структуру одержаної монтморилоніт-полівінілпіролідонної суміші (МПС).

Мета роботи. Метою роботи було дослідити вплив природи та кількості наповнювача (гідроксиапатиту та монтморилоніту) і різних ініціюючих системи на адгезійну здатність композиційних матеріалів на основі полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом.

Матеріали і методи досліджень. Полівінілпіролідон (ПВП) – порошок білого або білого зі злегка жовтуватим відтінком кольору із слабким специфічним запахом з молекулярною масою \overline{M} $28 \cdot 10^3$ г/моль. Гігроскопічний. Легко розчинний у воді, спирті, хлороформі, практично нерозчинний в ефірі. рН від 3,0 до 7,0. Перед використанням сушили у вакуумі при 338 К протягом 2–3 год.

2-Гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) для досліджень використовували ($\rho_{20}=1079$ кг/м³, $n=1,4520$) очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м², $T_{\text{кін}}=351$ К).

Гідроксиапатит (ГА) синтезований на кафедрі хімічної технології силікатів Національного університету “Львівська політехніка” [11]. Склад гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ з розмірами частинок 0,05...1,25 мм.

Монтморилоніт (Na, K, Ca)(Al, Fe, Mg, Cr)₂(Si₄O₁₀)(OH)₂×H₂O торгової марки Fluka.

Як ініціатор полімеризації використовували сульфат заліза (II) (FeSO₄), пероксид бензоїлу (ПБ) та комплекси сульфат заліза (II) з пероксидом водню {FeSO₄ + H₂O₂}, сульфат заліза (II) з пероксидом бензоїлу {FeSO₄ + ПБ} та аміак з пероксидом водню {NH₃+H₂O₂}.

Для визначення адгезійної міцності клейового шва зразки досліджували на зсув та на відрив згідно з методиками [12, 13].

Суть методу визначення адгезійної міцності клейового шва на відрив полягає у визначенні показника руйнівної сили при розтягуванні стандартного зразка, склеєного в стик зусиллям, напрямленим перпендикулярно до площини склеювання.

Суть методу визначення адгезійної міцності клейового шва на зсув полягає у визначенні показника руйнівної сили при розтягуванні стандартного зразка, склеєного внахлест зусиллям, що намагається зсунути одну половину зразка відносно другого. Попередньо склеєні зразки для обох випадків витримували у шафі за температури 60 ± 5 °С протягом 5 год. Значення адгезійної міцності (P) на відрив та на зсув розраховували за формулою:

$$s = \frac{P}{S}, \quad (1)$$

де P – навантаження, що руйнує зразок, кгс; S – площа склеювання, см^2 .

Результати досліджень та їх обговорення. Здійснювали дослідження впливу природи та кількості наповнювача і різних ініціувальних систем на адгезійні властивості композицій. В роботі використовували наповнювачі з різними фізико-хімічними, структурними та іншими властивостями, а саме: гідроксиапатит, монтморилоніт та модифікований монтморилоніт.

На основі оптимального співвідношення композиції ГЕМА:ПВП=80:20 готували зразки в присутності різних ініціувальних систем, а саме: FeSO_4 , $\{\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2\}$, $\{\text{FeSO}_4 + \text{ПБ}\}$, $\{\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2\}$, ПБ в кількості $0,05 \div 5$ мас. %.

Попередніми дослідженнями [16] вивчено вплив концентрації та природи низькомолекулярних додатків (ортофосфатна кислота, ізопропіловий спирт, лецитин) та мінерального наповнювача (гідроксиапатит) на адгезійні властивості композицій на основі 2-гідроксиетил-метакрилату з полівінілпіролідом в присутності пероксид бензоїлу. Встановлено, що максимальною міцністю клейового шва на зсув володіють такі композиції (табл. 1).

Таблиця 1

Максимальні значення залежності склад – адгезійна міцність

| Склад композиції | σ , кгс/см ² |
|---|--------------------------------|
| 1 % ГА – 1 % H_3PO_4 – 2 % ПВП | 19,72 |
| 1 % ГА – 0,3 % лецитин – 2 % ПВП | 13,45 |
| 5 % ГА – 0,3 % $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ – 1 % ПВП | 24,95 |

Наступним етапом досліджень було порівняння впливу концентрації та природи ініціувальної системи на адгезійну здатність та міцність клейового шва композицій методом на відрив. Для проведення досліджень готували композиції ГЕМА:ПВП (80:20) в присутності різних ініціаторів як окремих речовин, так і в комплексі з йонами металів змінного ступеня окиснення, зокрема з солями феруму (II). Результати досліджень впливу природи і кількості ініціатора подано в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив концентрації ініціувальної системи на адгезійну міцність шва (кгс/см²)

| ГЕМА:ПВП (80:20) | C, % | | |
|--|------|------|------|
| | 0,05 | 1 | 5 |
| FeSO_4 | 0,41 | 1,34 | 0,58 |
| $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ | 0,54 | 2,9 | 2,39 |
| $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ | 1,27 | 4,83 | 4,91 |

Отже, введення комплексу $\{\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2\}$ суттєво вирізняє його з-поміж інших ініціаторів. Вже за невеликих концентрацій видно, що його взаємодія з вихідною композицією зумовлює вищі показники адгезійної міцності клейового шва.

Під час руйнування адгезійних сполучень можливі такі типи відриву: 1) адгезійний, за якого відбувається повне відшарування адгезиву від субстрату; 2) когезійний, за якого руйнування сполучення йде або по адгезиву, або по субстрату; 3) змішаний, що відповідає частковому руйнуванню адгезійного сполучення одночасно і по адгезиву, і по субстрату [15].

Паралельно досліджували вплив гідроксиапатиту, монтморилоніту та комплексу ММТ – ПВП (1:5) на адгезійну здатність композицій. Ці наповнювачі як за природою, так і за структурою відрізняються від інших неорганічних наповнювачів та дають змогу отримати нанокomпозити з покращеними адгезійними властивостями. В композиціях використовували: гідроксиапатит (ГА) в кількості 0 ÷ 50 % мас., чистий монтморилоніт (ММТ) та комплекс ММТ:ПВП=1:5 в кількості 1,5 та 20 % мас.

На рис. 3 наведено залежність впливу кількості ГА на адгезійну міцність композиції ГЕМА:ПВП = 80:20 за різних ініціювальних систем.

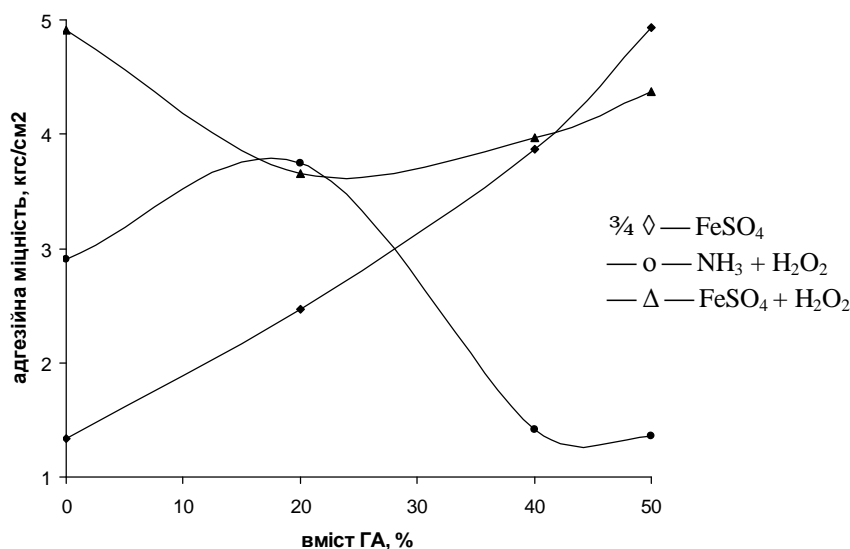


Рис. 3. Залежність адгезійної міцності композиції ГЕМА:ПВП=80:20 від кількості ГА за різних ініціювальних систем.

Як бачимо, стабільними і достатньо високими міцнісними характеристиками клейового шва вирізняються композиції з сіллю Fe⁺². Згідно з теоретичними аспектами руйнування адгезійних сполучень спостерігалось руйнування клейового шва по підкладці (когезійний тип).

Композиції ГЕМА:ПВП наповнювали різною кількістю ММТ – 1,5 % та 20 % за концентрації ініціювальної системи 5 %, результати випробувань наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Вплив кількості ММТ на адгезійну міцність композиції ГЕМА:ПВП в умовах різних ініціювальних систем (кгс/см²)

| ГЕМА:ПВП (80:20) | ММТ, % | |
|---|--------|------|
| | 1,5 | 20 |
| FeSO ₄ | 4,01 | 4,24 |
| ПБ | 4,75 | 5,16 |
| NH ₃ +H ₂ O ₂ | 1,36 | 3,79 |
| FeSO ₄ + H ₂ O ₂ | 4,6 | 7,52 |
| FeSO ₄ + ПБ | 3,76 | 6,13 |

Аналогічні дослідження здійснювали з комплексом ММТ:ПВП=1:5. Разом з тим змінили процентне співвідношення в ініціювальних системах компонентів, а саме взяли ініціатор {FeSO₄ 0,3 % + ПБ 3 %} та комплексний наповнювач, що складався з чистого ММТ 3 % мас. та комплексу ММТ:ПВП=1:5 30 % мас. Отримані значення адгезійної міцності цієї композиції знаходились в межах 3,75 кгс/см². Заміною в ініціювальній системі ПБ на Н₂О₂ (5 %) та поєднанням декількох наповнювачів, а саме: ММТ (1,5 %) та ГА (5 %), отримано композицію з кращими адгезійними властивостями – 6,19 кгс/см². Такий комплекс дозволяє отримати однорідний клейовий шар з достатньо високим показником міцності.

Отже, введення мінеральних наповнювачів в полімерну матрицю дає змогу контролювати та регулювати поверхневі властивості, підвищувати їхню сумісність із полімерною матрицею і у результаті покращувати міцнісні характеристики композитів

Висновки. Вивчено вплив природи та кількості мінеральних наповнювачів на адгезійну здатність композицій ГЕМА з ПВП у присутності різних ініціювальних систем.

Встановлено, що найвищі значення міцності клейового шва спостерігаються для композицій ГЕМА з ПВП де як ініціатор використовували сіль заліза (II) з пероксидом водню. Максимальне наповнення полімерної композиції монтморилонітом до 20 мас. % збільшило показник міцності клейового шва у два рази. Поєднання декількох наповнювачів, а саме: ММТ (1,5 %) та ГА (5 %) отримано композицію з достатньо високою адгезивною міцність клейового шва (6,19 кгс/см²).

1. Sinha R.S., Masami O. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing* // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 28. – P. 1539–1641. 2. Xiong J., Zheng Z., Jiang H. et al. *Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite* // *Composites: Part A* – 2007. – Vol. 38, N 1. – P. 132–137. 3. D. M. Delozier, R. A. Orwoll, J. F. Cahoon, J.S. Ladislaw, J. G. Smith, J. W. Connell. *Polymer.* – 2003. – 44: 2231–2241. 4. Романовський Б. В., Макушина Є. В. *Нанокompозити як функціональні матеріали / Соросівський освітній журнал.* – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 50–55. 5. Chang JH, Park DK, Ihn KJ. *J Appl Polym Sci* 2002; 84: 2294. 6. Gilman JW. *Appl Clay Sci* 1999,15: 21. 7. Chang JH, Seo BS, Hwang DH. *Polymer.* – 2002. – 43: 2969. 8. Vaia RA, Jandt KD, Kramer EJ; Giannelis EP. *Macromolecules* 48. 1995; 28: 8080. 9. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Yurii Klym, Ivan Gajdos. *Innovative production of nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone* // XVII International Scientific Conference “Trends and Innovative Approaches in Business Processes” (19 December 2014). – Sjf TU Košice, Slovak Republic. – 2014. – P. 1–6. 10. Krasinskyi V., Suberlyak O., Klym Y., Gajdos I., Jachowicz T. *Nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone / Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Volume III: Lublin, 2015.* – P. 103–112. 11. І В. Солоха, О. М. Сірий, М. Г. Пона, А. І. Чверенчук, З. . Боровець. *Технологічні аспекти отримання керамічних імплантатів на основі кальцій-фосфатних матеріалів // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”.* – Львів, 2011. – № 700. – С. 338–342. 12. ГОСТ 14759–69 *Клеи. Метод определения прочности при сдвиге.* – М., 1969. – С.14. 13. ГОСТ 14760 *Клеи. Метод определения прочности на отрыв.* – М., 1969. – С. 14. 14. Земке В. М., Чотик Н. В. *Наповнення композицій полівінілпіролідону гідроксипатитом // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2015. – № 812. – С. 383–387. 15. Суберляк О. В., Баштанник П. І. *Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів : підручник.* – Львів: Растр-7, 2015. – 456 с.