

А. С. Масюк, В. Є. Левицький, Д. С. Катрук, Д. Б. Кисіль  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас  
andrii.s.masiuk@lpnu.ua

## ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ З МОДИФІКОВАНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2024.01.231>

Досліджено вплив природи модифікованих наповнювачів (Ni- та Cu-вмісні полімер-силікатні матеріали) на кінетику емульсійної полімеризації метилметакрилату у присутності прищеплених кополімерів полівінілпіролідону. Визначено вплив модифікованих металовмісних силікатних наповнювачів на технологічні властивості розроблених матеріалів. Зокрема, введення наповнювачів сприяє істотному зменшенню технологічної усадки та вологопоглинання поліметилметакрилатних матеріалів. Також відзначається підвищення хімічної стійкості та граничної температури експлуатації розроблених матеріалів.

**Ключові слова:** метилметакрилат; полівінілпіролідон; кополімер; полімер-силікатний наповнювач.

### Вступ

Акрилатні матеріали різної природи відіграють ключову роль у сучасних високотехнологічних індустріях та сприяють технологічному розвитку. Завдяки своїм унікальним властивостям та широкому спектру застосувань ці матеріали здатні забезпечити високу якість та функціональність у багатьох галузях, серед яких будівництво, медицина, електроніка та дизайн [1–3]. Поліакрилати, кополімери та полімерні суміші на їх основі відомі високою прозорістю, міцністю та легкістю оброблення, що робить їх раціональним вибором для виробництва різноманітних виробів [4–5].

Водночас підвищену зацікавленість викликають адгезійні матеріали на основі модифікованих акрилатів, які широко застосовують у різних галузях виробництва та промисловості [6]. Акрилатні адгезійні матеріали відзначаються швидким часом тверднення, високою міцністю з'єднань та відмінною стійкістю до різних фізичних і хімічних впливів [7, 8].

Однак структура і властивості полімерних матеріалів істотно залежать від умов полімеризації. Важливо знати кінетичні закономірності полімероутворення, вплив чинників на цей процес, оскільки вони зумовлюють режим синтезу,

фізико-хімічні й механічні властивості синтезованих полімерів, а також дають змогу обґрунтовано, цілеспрямовано регулювати процеси синтезу [9].

Серед методів направлено впливу на властивості полімерних матеріалів, зокрема на основі акрилатних мономерів, найбільше зацікавлення викликає суміщення з іншими полімерами [10] та полімеризаційне наповнення, зокрема модифікованими функціональними наповнювачами органо-неорганічної природи [11]. Серед таких наповнювачів підвищену увагу привертають металовмісні силікатні матеріали, модифіковані поверхнево- і функційно активними високомолекулярними сполуками, зокрема полівінілпіролідонем.

Полівінілпіролідон є представником функціонально-активних полімерів і має низку унікальних властивостей: селективна сорбційна здатність, здатність до комплексоутворення із різними за природою сполуками, поверхнева активність під час суміщення з іншими полімерами, здатність до кополімеризації тощо [12, 13].

**Мета роботи** – дослідити вплив модифікованих наповнювачів різної природи на технологічні властивості метилметакрилатних композицій.

### Матеріали і методи досліджень

Кополімери синтезували методом емульсійної полімеризації вінілових мономерів у присутності полівінілпіролідону (ПВП) персульфату калію або пероксиду водню за 60–70 °С і співвідношення мономер:водна фаза = 1:3 [14].

Дрібнодисперсні модифіковані Cu-, Ni-вмісні полімер-силікатні наповнювачі (Cu- Ni-ПВП-СН) отримували на основі водорозчинних силікатів і полівінілпіролідону під дією хлоридів відповідних металів. Одержані наповнювачі характеризуються великою площею активної поверхні (73–76 м<sup>2</sup>/г) та великою кількістю активних центрів сорбції [(94–99)·10<sup>-6</sup> моль/г] до кислотно-основного індикатора – метиленового синього [15].

Термомеханічні криві знімали на консистометрі Хеплера, визначаючи деформацію зразка у вигляді таблетки завтовшки 4 мм зі зміною температури за дії на шток площею 23,7 мм<sup>2</sup> навантаження 5,0 кг. Початкова температура досліджень 293 К. Наступні вимірювання деформації виконували через кожні 0,1–0,5 °С. Швидкість нагрівання ≈ 2 °С /хв.

Технологічну усадку зразків визначали, порівнюючи за 293 К розмір відформованого зразка з розмірами форми згідно із ISO 2577. Зразки випробовувалися не раніше, ніж через 72 год з моменту їх виготовлення. Випробування виконували не менш ніж на п'яти зразках. Розміри зразків вимірювали штангенциркулем з точністю до 0,01 мм.

Хімічну стійкість визначали згідно із ISO 175:2010. Як кисле середовище використовували 3 % розчин сірчаної кислоти, а як лужне – 1 % розчин гідроксид натрію.

### Результати досліджень та їх обговорення

У роботі попередньо синтезовані емульсійною полімеризацією кополімери на основі вінілових мономерів та полівінілпіролідону були використані як полімерна матриця для блочної полімеризації метилметакрилату без застосування ініціаторів та розчинників.

Попередньо встановлено [14], що швидкість полімеризації та ступінь конверсії мономера великою мірою залежать від природи полімерної матриці. Полімеризація метилметакрилату (ММА) відбувається з дуже високою швидкістю і залеж-

но від полімерної матриці за 15 хв досягається ступінь конверсії мономера 70–90 %. Найвища швидкість полімеризації та найбільший граничний ступінь конверсії спостерігаються у разі використання кополімеру полівінілпіролідону з поліметилметакрилатом (ПВП-пр-ПММА). Водночас для надання одержаним матеріалам необхідних властивостей для направлено впливу на закономірності проходження полімеризації використано розроблені металовмісні модифіковані полівінілпіролідонем силікатні матеріали. Ці матеріали отримано в результаті спільного осадження натрієвого рідкого скла та функціонально активного модифікатора – полівінілпіролідону під дією хлориду нікелю або хлориду купруму. Ці матеріали, зокрема Cu- і Ni-вмісні, були використані як нуклеатори термопластичних полімерів – поліпропілену і поліаміду-6, як регулятори тверднення ненасичених поліестерних смол та модифікатори фізико-механічних і теплофізичних властивостей полімерних композитів.

Одними із найважливіших характеристик полімерних і композиційних матеріалів є технологічні, що великою мірою визначають способи їх перероблення та можливості використання. Для розроблених матеріалів цікаво встановити технологічну усадку, оскільки це важливий показник, що визначає точність виробів із розроблених матеріалів і може використовуватися для проектування формотвірних елементів оснащення під час формування виробів із полімерних матеріалів. Поряд з цим, технологічна усадка залежатиме від структурного стану мономер-полімерної композиції та від характеру формування її надмолекулярної структури під час тверднення. Для розроблених композицій досліджено технологічну усадку, яка істотно залежить від природи полімерної матриці, комомера і наповнювача (рис. 1).

Найбільше значення технологічної усадки характерне для композиції із використанням кополімеру ПВП-пр-ПММА, що можна пояснити частковим випаровуванням ММА під час полімеризації.

Наявність модифікованого силікатного наповнювача, як Ni-вмісного, так і Cu-вмісного, сприяє істотному зменшенню технологічної усадки. Виявлені закономірності пов'язані зі специ-

фікою міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами кополімерів та частинками наповнювача і полімерного модифікатора, зокрема утворенням перехідних адсорбційних шарів на межі розділу наповнювач-матриця.

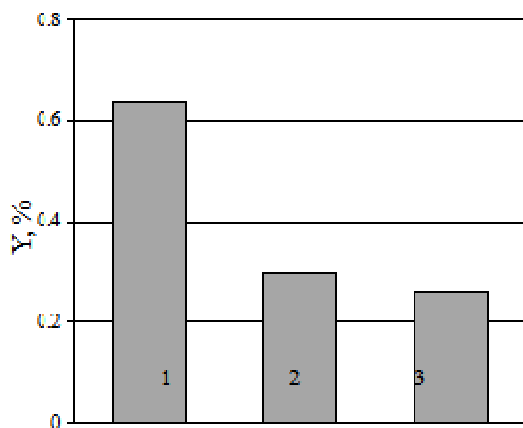


Рис. 1. Технологічна усадка мономер-полімерних композицій залежно від природи наповнювача: 1 – без наповнювача; 2 – Ni-ПВП-силікатний наповнювач; 3 – Si-ПВП-силікатний наповнювач. Вміст наповнювача – 10 мас. %

Встановлення термомеханічних властивостей полімер-мономерних композицій, з одного боку, дає можливість обґрунтовано встановити

граничну температуру використання та вибрати технологічний інтервал переробки, оцінити експлуатаційні характеристики в широкому інтервалі температур, а з другого – дає уявлення про їхню надмолекулярну структуру за виглядом кривої.

Результати термомеханічного аналізу ММА-полімерних композицій наведено на рис. 2.

Як бачимо (рис. 2), термомеханічні властивості розроблених матеріалів залежать від складу композиції та додаткового термооброблення. На вигляд термомеханічних кривих впливає Ni-ПВП-силікатний наповнювач, зокрема істотно зменшується деформація. Термомеханічна крива для термічно обробленого зразка істотно відрізняється від інших тим, що знижується деформація. Це можна пояснити тим, що зменшуються розміри надмолекулярних утворень, їх упорядкування краще та підвищується ступінь їх кристалічності.

Оскільки можлива експлуатація розроблених матеріалів у вологому середовищі, важливо знати їх здатність поглинати воду, бо це визначає їх механічні властивості, та можливість сумісності з тканинами організму. Тому ми визначили значення водопоглинання розроблених матеріалів. Результати наведено на рис. 3.

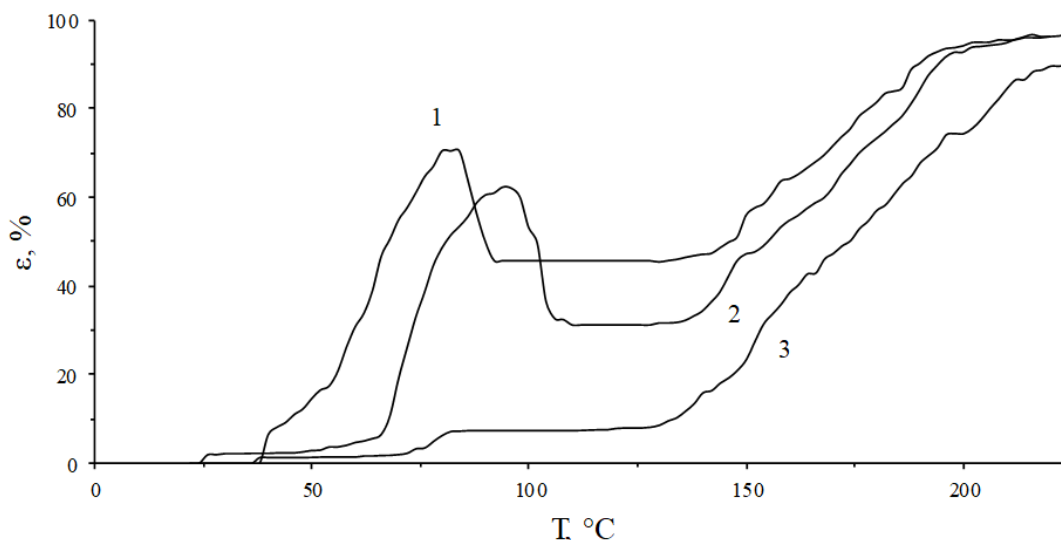


Рис. 2. Термомеханічні криві полімер-мономерних композицій: 1 – без наповнювача; 2 – Ni-ПВП-силікатний наповнювач; 3 – Ni-ПВП-силікатний наповнювач – термооброблена композиція. Вміст наповнювача – 10 мас. %

Встановлено, що граничне насичення водою настає за одну добу і подальшого зростання водовмісту в більшості зразків не спостерігається. Найбільший водовміст у матеріалів, до складу композицій яких входить полімерна матриця на основі ПВП-пр-ПММА. Це можна пояснити природою ПВП, у структурі якого, поряд з гідрофобним вуглецевим ланцюгом, є і гідрофільні

карбаматні групи, тому він добре розчиняється у воді, а у зразків на його основі підвищений вміст води.

Поряд з цим, визначали хімічну стійкість в кислому та лужному середовищах, яка залежить також від кількісного та якісного складу розроблених композицій, а саме умов синтезу полімерної матриці, природи комономера (рис. 4).

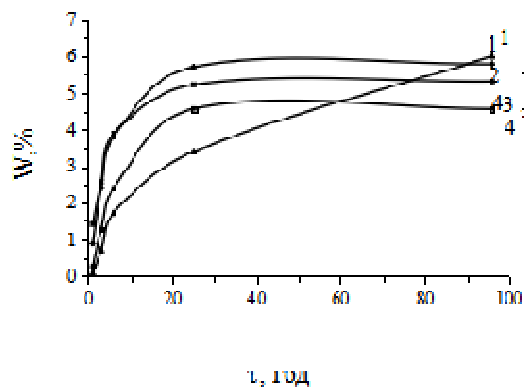


Рис. 3. Водопоглинання полімер-мономерних композицій залежно від природи наповнювача і комономера:

1- ММА:Сu-ПВП-СН = 1:0,1. ПВП-пр-ПММА;  
2- ММА:ГЕМА = 1:0,05; 3 – ММА;  
4 – ММА:Ni-ПВП-СН = 1:0,1

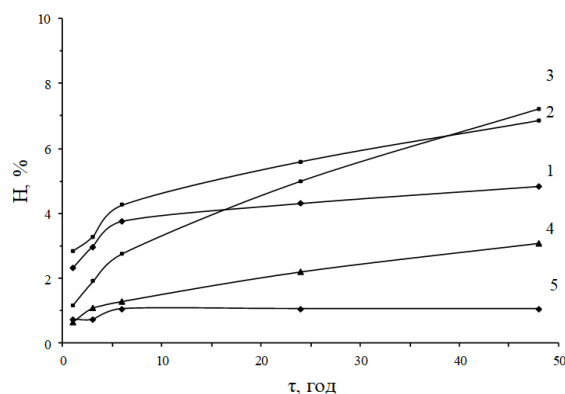
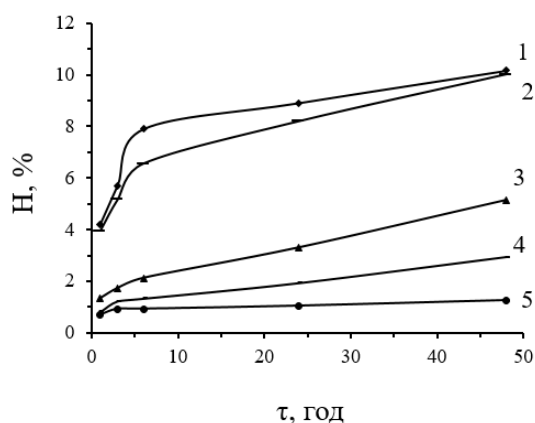


Рис. 4. Хімічна стійкість композицій (H – ступінь набрякання) в кислому (а) і лужному (б) середовищах:

1 – ММА : ДМЕГ = 1 : 0,1; 2 – ММА : ГМА = 1:0,1; 3 – ММА:ПММА-пр-ПВП 1:0,1;  
4 – ММА: ПММА-пр-ПВП 1:0,1: Ni-ПВП-СН; 5 – ММА:ПММА-пр-ПВП 1:0,1:Сu-ПВП-СН

Як видно з рис. 4, більше розчинів кислоти і лугу поглинають матеріали, до складу композицій яких входять комономери, а хімічна стійкість істотно залежить від природи полімерної матриці. Для матеріалів, до складу полімерних матриць яких входять ланки ПВП, характерний підвищений вміст розчинів кислоти і лугу.

Для досліджуваних зразків визначено коефіцієнт дифузії  $D$ , коефіцієнт сорбції  $S$ , а також коефіцієнт проникності хімічного реагенту в

зразок  $P$  за розчинами сірчаної кислоти (3 %) і гідроксиду натрію (1 %) (див. таблицю), які свідчать про хімічну стійкість в кислому і лужному середовищах розроблених композицій.

Матеріали на основі розроблених композицій відзначаються малим вмістом залишкового мономера, достатньо високими експлуатаційними властивостями та необхідними технологічними характеристиками. Їх можна рекомендувати для використання як клеїв різного призначення.

**Вплив природи полімеризаційної системи на коефіцієнти дифузії, сорбції та проникності хімічного реагенту в зразок**

Полімеризаційна система	Показники					
	Сірчана кислота, 3 %			Гідроксид натрію, 1 %		
	$D \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$S \cdot 10^2$ , г/см <sup>3</sup>	$P \cdot 10^9$ , г·см/(см <sup>2</sup> ·с)	$D \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$S \cdot 10^2$ , г/см <sup>3</sup>	$P \cdot 10^9$ , г·см/(см <sup>2</sup> ·с)
ММА: ПММА-пр-ПВП	1,1	5,8	6,5	9,1	8,1	73,7
ММА:ПММА-пр-ПВП:Ni-ПВП-СН	2,6	2,9	7,5	7,3	3,5	25,7
ММА:ПММА-пр-ПВП:Cu-ПВП-СН	12,7	45,3	575	25,4	1,1	28

ПМ:ММА = 2:1; ММА:комономер = 1:0,1.

де  $D$  – коефіцієнт дифузії хімічного реагенту в зразок, см<sup>2</sup>/с;

$S$  – коефіцієнт сорбції хімічного реагенту в зразок, г/см<sup>3</sup>;

$P$  – коефіцієнт проникності хімічного реагенту в зразок, г·см/(см<sup>2</sup>·с).

Вміст наповнювача – 10 мас. %.

**Висновки**

Визначено вплив модифікованих металовмісних силікатних наповнювачів на технологічні властивості розроблених високоадгезивних метилметакрилатних матеріалів. Зокрема, введення модифікованих наповнювачів сприяє істотному зменшенню технологічної усадки та вологопоглинання поліметилметакрилатних матеріалів. Також відзначається підвищення хімічної стійкості та граничної температури експлуатації розроблених матеріалів. За допомогою термомеханічних кривих визначено граничні температурні умови перероблення та експлуатації отриманих матеріалів.

**Reference**

- Goseki R., Ishizone T. (2015). *Poly(methyl methacrylate)* (PMMA). In: Kobayashi, S., Müllen, K. (eds) *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Berlin: Springer. 1702–1710 p. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-29648-2\\_244](https://doi.org/10.1007/978-3-642-29648-2_244)
- Manish Kumar (2023). *Poly(methyl methacrylate)* (PMMA) Nanocomposites. London: LAP Lambert Academic Publishing, 260 p.
- Umar Ali, Khairil Juhanni Bt. Abd Karim and Nor Aziah Buang (2015). A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*, 55.(4). 678–705. DOI: 10.1080/15583724.2015.1031377
- Fen Ran, Shengqiang Nie, Weifeng Zhao, Jie Li, Baihai Su, Shudong Sun, Changsheng Zhao (2011). Biocompatibility of modified polyethersulfone membranes by blending an amphiphilic triblock co-polymer of

poly(vinyl pyrrolidone)-b-poly(methyl methacrylate)-b-poly(vinyl pyrrolidone). *Acta Biomaterialia*, 7, No. 9, 3370–3381. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.026>.

5. Hussain W. S., Olewi J. K., Hamad Q. A. (2023). Mechanical properties of PMMA-based biocomposites with polyamide and polyvinylpyrrolidone blends for denture applications. *Journal of Composite and Advanced Materials*, 33 (5), 293–302. <https://doi.org/10.18280/rcma.330503>

6. Zinah Alabdali, Mary Reiter, Jennifer Lynch-Branzoi and Adrian Mann (2021). Compositional effects on mechanical properties and viscosity in UDMA-MMA blends. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35(6), 610–625. DOI: 10.1080/01694243.2020.1816779

7. Al Nakash S. G. (2012). Effect of incorporation of poly vinyl pyrrolidone on transverse strength, impact strength and surface roughness of autopolymerizing acrylic resin. *Tikrit Journal for Dental Sciences*, 2, 137–144.

8. Khromyak U. V., Levytskyi V. Ye., Stepova K. V., Skorokhoda V. Y. (2018). Synthesis and properties of composites based on copolymers of polyvinylpyrrolidone and methyl methacrylate. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 135–141.

9. Q. Adnan Hamad (2019). Study of flexural and impact properties of nanohybrid composites materials by using poly methyl methacrylate (PMMA) matrix. *Journal of Engineering and Sustainable Development*, 23 (3), 114–127. <https://doi.org/10.31272/jeasd.23.3.9>

10. Masiuk A. S., Levytskyi V. E., Katruk D. S., Humenetskyi T. V., Bilyi L. M. (2022). Physicomechanical Properties of Polyvinyl-Chloride-Polystyrene Plastics. *Materials Science*, 57(4), 595–601. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00583-0>

11. Levyts'kyi V. E., Masyuk A. S., Bialopiotrowicz T., Bilyi L. M., Humenets'kyi T. V. (2018). Morphology and Properties of Thermoplastic Composites with Modified Silicate Fillers. *Materials Science*, 54 (1), 48–54. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0157-4>
12. Franco P., De Marco I. (2020). The Use of Poly(N-vinyl pyrrolidone) in the Delivery of Drugs: A Review. *Polymers (Basel)*, 12 (5), 1114–1143. DOI: 10.3390/polym12051114.
13. Teodorescu Mirela, Bercea, Maria (2015). Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54, 923–943. 10.1080/03602559.2014.979506.
14. Khromiak U., Levytskyi V., Stepova K., Tarnawsky A. (2018). Synthesis and properties of adhesive polymer-methylmethacrylate materials. *International Journal of Polymer Science*, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2018/4905304>
15. Levytskyi V. Ye., Masyuk A. S., Suberlyak O. V. (2017). Preparation and properties of polymer-silicate composites based on hydrophilic polymers. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 6, 68–74.
16. Levytskyi V. E., Masyuk A. S., Bilyi L. M., Humenetskyi T. V., Shybanov A. M. (2020). Influence of Silicate Nucleation Agent Modified with Polyvinylpyrrolidone on the Morphology and Properties of Polypropylene. *Materials Science*, 55 (4), 555–562. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00338-9>
17. Devikala S., Ajith D., Kamaraj P., and Arthanareeswari M. (2019) Structural morphological and electrochemical studies on PMMA/PVP blends. *Materials Today: Proceedings*, 14, 630–639. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.186>

A. S. Masyuk, V. Ye. Levytskyi, D. S. Katruk, D. B. Kysil

Lviv Polytechnic National University

Department of chemical technology of plastics processing

#### TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF METHYL METHACRYLATE COMPOSITIONS WITH MODIFIED FILLERS

**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 effect of modified metal-containing silicate fillers on the technological properties of the developed materials was determined. In particular, the introduction of fillers contributes to a significant reduction of technological shrinkage and moisture absorption of polymethyl methacrylate materials. An increase in the chemical resistance and maximum operating temperature of the developed materials is also noted.**

**Key words:** methyl methacrylate; polyvinylpyrrolidone; copolymer; polymer-silicate filler.