

УДК 678. 744. 32. 536. 542. 8.

Литвиненко Е.И., Авраменко В.Л.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННОГО АКРИЛОКСИДА В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ранее сообщалось о способе получения и основных физико-механических свойствах полимерного композита, содержащего лекарственное вещество на дисперсном носителе [1]. Согласно разработанной методике введение модифицированного носителя (наполнителя) в матрицу пломбирочного материала обеспечивает эффект пролонгированного действия противомикробных лекарственных препаратов [2]. Известно, что процесс полимеризации связующих композиционных материалов на основе реакционноспособной полимер-мономерной системы и минерального наполнителя характеризуется изменением теплофизических и физико-механических свойств, причем, последние, в частности реологические показатели являются одними из главных параметров, определяющих возможность эксплуатации полимерной матрицы в том или ином конкретном изделии. Несмотря на это, определенный интерес представляет возможность комбинированного использования калориметрических (отражающих временной интервал полимеризации наполненной системы), вискозиметрии (для изучения реологии процесса полимеризации до достижения гелевой точки, когда реакционная система способна к необратимым деформациям) и динамического метода, позволяющего наблюдать процесс структурирования после потери изучаемой системы текучести.

В качестве объекта исследования в настоящей работе использовали акрилоксид ТУ 60-22-124-82, представляющий собой полимер-мономерную композицию. После совмещения полимерного компонента – продукта суспензионной полимеризации метилметакрилата с бутилметакрилатом с мономерной составляющей – метилметакрилатом с эпоксиакрилатом с аддуктом, в систему вводили дисперсный наполнитель – синтетический алюмосиликат (цеолит). Наполнитель применяли в виде исходного и модифицированного компонента. Физическую модификацию последнего осуществляли путем адсорбции на его поверхности поливинилового спирта (ПВС) из 1 % водного раствора и интегральной системы: ПВС – декаметоксин (лекарственный препарат). Полимеризацию наполненной системы осуществляли с использованием перекиси бензоила в полимерном компоненте и N, N' – диметилпаратолуидина в мономерной составляющей.

Теплофизические исследования процесса полимеризации композиций на основе акрилоксида проводили на дифференциальном изотермическом микрокалориметре фирмы «Перкин-Эльмер» модели ДСК-2. Пробы приготовленных композиций перед испытаниями выдерживали в ледяной бане, после чего помещали в ячейку ДСК при комнатной температуре.

Испытания проводили после выхода калориметра на изотермический режим при температуре 30 °С. В качестве эталона служила пустая чашечка из нержавеющей стали. Степень превращения (полимеризации) определяли по относительному количеству тепла, выделившегося к моменту времени по формуле

$$\beta_k = \frac{Q(t)}{Q_m},$$

где $Q(t)$ – количество тепла, выделившегося при изотермическом протекании реакции за время t ; Q_m – суммарный регистрируемый тепловой эффект; β_k – степень полимеризации.

Для определения вязко-упругих характеристик в процессе полимеризации использовался реометр, изготовленный на базе ротационного вискозиметра ВР-2 с рабочим узлом конус – плоскость [3]. Эксперимент состоял в регистрации изменений во времени при комнатной температуре модуля упругости (сдвига) G' и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ при рабочей частоте прибора 70 Гц. G'_0 определяли на композициях акрилоксида при отсутствии в мономерной фазе N, N' – диметилпаратолуидина. Время достижения гель-точки оценивали по моменту отрыва реакционной массы от рабочих поверхностей ротационного вискозиметра, что отвечает фактически допустимому в данных условиях эксперимента уровню предельной (эффективной) вязкости.

Динамический модуль сдвига блочных (отформованных) образцов определяли на обратном крутильном маятнике в режиме вынужденных резонансных колебаний по ГОСТ 19873-74. Соответственно по начальным значениям G' на временной шкале испытаний блочных образцов корректировали показатели G'_∞ , соответствующие предельным значениям при вискозиметрических испытаниях.

Как видно из данных, представленных на рис. 1а продолжительность полимеризации представленных композиций составляет 110-130 мин, а суммарный тепловой эффект в пересчете на чистый мономер (метилметакрилат) имеет значения близкие к 55 кДж/моль. При наличии дисперсного наполнителя в реакционной системе наблюдается некоторое замедление процесса полимеризации (рис. 1б). Причем в случае применения исходного (немодифицированного) цеолита достижение оптимальной степени превращения происходит за более длительный период времени. Представленные калориметрические данные свидетельствуют о достаточно сложном характере полимеризации полимер-мономерной системы в присутствии дисперсной фазы. Известно, что действие последней приводит, как правило, к усилению гель-эффекта или к более раннему его проявлению на стадии формирования наполненной системы, что качественно может быть охарактеризовано условиями образования в полимерной фазе сетки флукуационных зацеплений.

Наиболее информативным методом, отражающим период формирования структуры гетерогенной системы, является ротационная вискозиметрия. Экспериментальные данные в виде зависимости $G' - G'_0 / G'_\infty - G'_0$ и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ от времени представлены на рис. 2а, б. Как видно, введение дисперсного наполнителя приводит к замедлению реакции радикальной полимеризации и более длительному периоду достижения точки гелеобразования.

Важно отметить, что определенные «гель-точки» по моментам отрыва реакционной массы от рабочих поверхностей ячейки вискозиметра не совпадают с моментом достижения максимальных значений $\text{tg } \delta$. Такого рода отклонение обусловлено на наш взгляд крайне неравновесным (быстрым) прохождением процесса полимеризации акрилоксидных проб: время регистрации стационарных показателей на много больше времени полимеризации в блочной системе. Обращает на себя внимание тот факт, что реакционной системе акрилоксид – исходный цеолит соответствует минимальный временной интервал отрыва полимера от металлической поверхности рабочего узла реовискозиметра. В данном случае естественно предположить, что в присутствии немодифицированного цеолита в процессе структурирования в блоке резко растёт доля гетерогенных областей в фазе полимерного связующего, в которых сегментальная и трансляционная подвижность растущих цепей существенно снижается. Собственно, в случае диффузионных ограничений, каждый последующий акт реакции способствует резкой потере подвижности системы в целом, что и обуславливает характерную незавершенность реакции. Так, по расчётным данным ДСК степень превращения указанной композиции находится на уровне не более 30 %, что видно на рис. 1б.

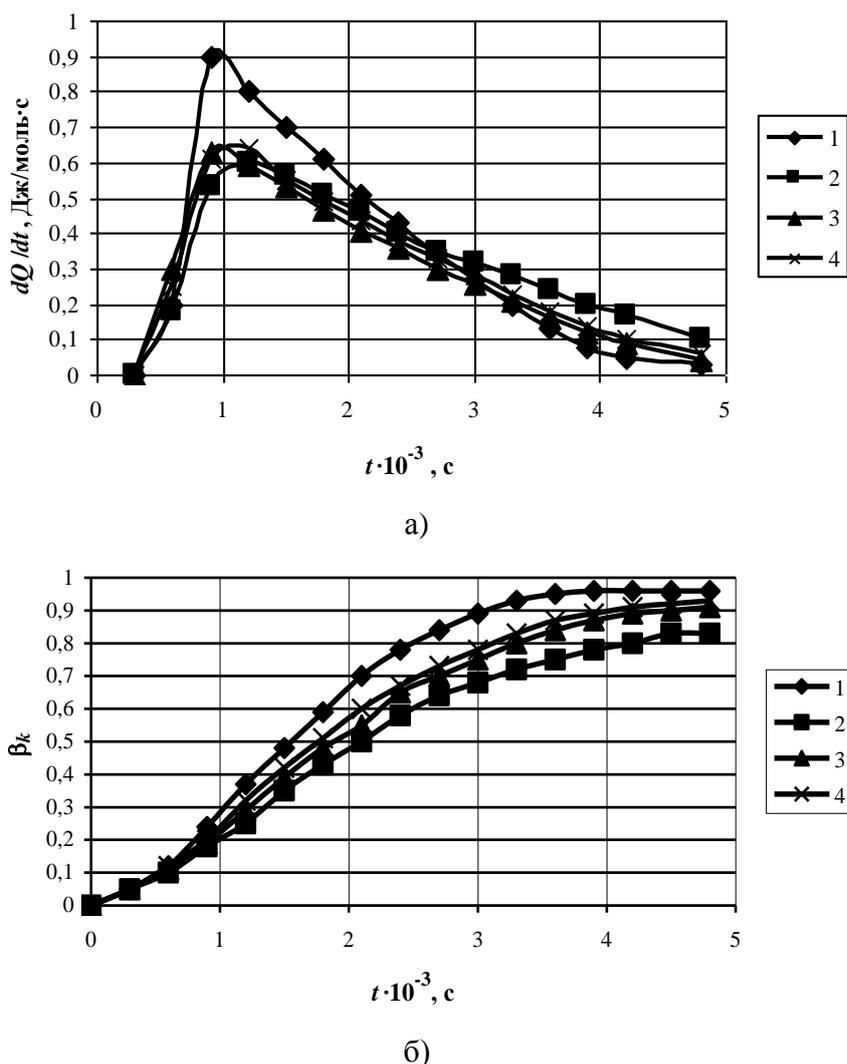


Рисунок 1 – Зависимость скорости тепловыделения (а) и расчётной степени превращения (б) от времени полимеризации акрилоксидной композиции при 303 К:
 1 – исходный акрилоксид; наполненный: 2 – цеолитом; 3 – цеолитом, обработанным ПВС; 4 – цеолитом, обработанным ПВС и декаметоксином

Таким образом, определенным показателям степени превращения реакционных систем, могут отвечать антибатные значения величин вязкости, которые корректируются временными интервалами образования макрогеля и моментом наступления гел-точки.

Вследствие специфических особенностей прохождения блочной полимеризации наполненной системы в данном случае возможности метода ротационной вискозиметрии ограничиваются. Однако можно полагать, что по изменению показателя модуля упругости, возможно, удовлетворительно охарактеризовать глубину протекания радикальной полимеризации на завершающей стадии. Как видно из экспериментальных данных, представленных на рис. 3 для блочных образцов в течение первых суток после проведения полимеризации наблюдается монотонный рост G' .

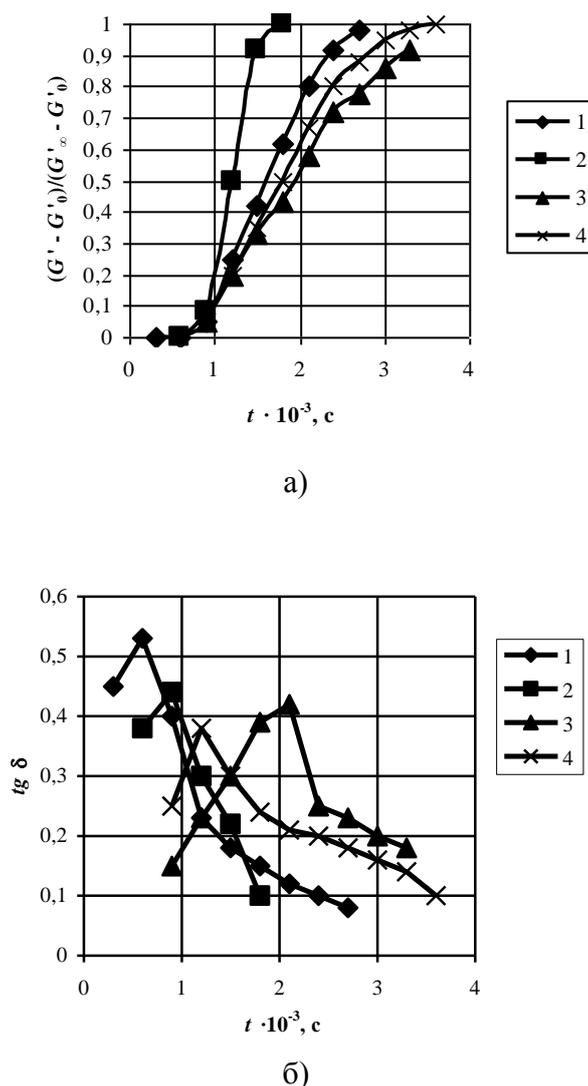


Рисунок 2 – Изменение значений составляющих комплексного модуля сдвига (а) и тангенса угла механических потерь (б) в процессе полимеризации

1 – исходный акрилоксид; наполненный: 2 – цеолитом; 3 – цеолитом, обработанным ПВС; 4 – цеолитом, обработанным ПВС и декаметоксином. Значения G'_0 и G'_∞ соответственно для кривой 1 – 0,04 МПа и 0,07 ГПа; 2 – 0,12 МПа и 0,04 ГПа; 3 – 0,115 МПа и 0,06 ГПа; 4 – 0,12 МПа и 0,06 ГПа

Причем, наиболее низкие «исходные» показатели G' и интенсивный его рост соответствует композиции акрилоксид – немодифицированный цеолит. По всей вероятности, этот факт обусловлен тем, что на завершающих этапах (в области гелевой точки) образуется полимер с относительно неэффективной сеткой флуктуационных зацеплений. Достижение значений G' соответствующих показателям модуля в стеклообразном состоянии для наполненных модифицированным цеолитом систем может быть обусловлено, как достижением «эффективной» длины растущей цепи, за счёт предельного исчерпания мономера, так и, что не исключает первой составляющей, перестройкой структуры полимерной матрицы с образованием межмолекулярных зацеплений и соответствующим изменением релаксационных свойств.

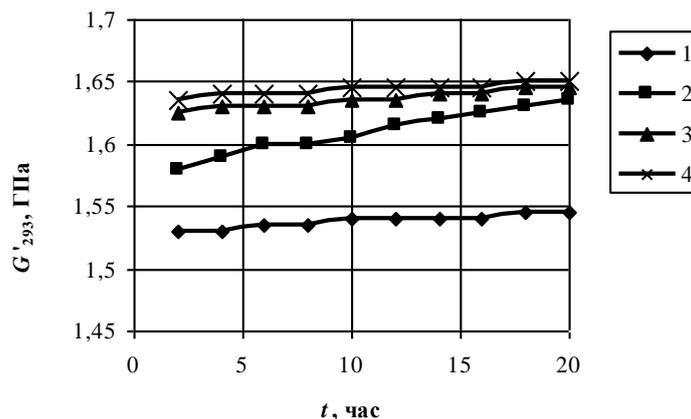


Рисунок 3 – Зависимость изменения динамического модуля упругости в стеклообразном состоянии от времени экспозиции при нормальных условиях
 1 – исходный акрилоксид; наполненный: 2 – цеолитом; 3 – цеолитом, обработанным ПВС; 4 – цеолитом, обработанным ПВС и декаметоксином

Таким образом, рассмотренные методы позволяют регистрировать изменения теплофизических и реологических свойств от начала реакции практически до её полного завершения. В присутствии дисперсного наполнителя на стадии достижения гелевой точки характерно возникновение микрогетерогенности в полимерном связующем композиционного материала, что увеличивает время стабилизации (релаксации) G' формованного образца. Модификация цеолита из раствора ПВС способствует гомогенизации наполненной системы, обеспечивая прохождение процесса получения композиционных материалов на уровне технологических параметров полимеризации исходного акрилоксида.

Литература

1. Авраменко В.Л., Литвиненко Е.И., Павленко Н.В. Оптимизация состава полимерной композиции стоматологического назначения // Тез. докл. Междунар. научно-техн. конфер. «Компьютер: наука, техника, технология, образование, здоровье». Харьков: ХГПУ. – 1994. – С.103.
2. Литвиненко Е.И., Авраменко В.Л. Особенности адсорбции лекарственного средства на цеолите // Вестник Национального технического университета «ХПИ». Сборник научных трудов. Тематический выпуск: Химия, химические технологии и экология. – Харьков: НТУ«ХПИ». – 2003. – №11, т. 1, – С.83-86.
3. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. – М.: Химия, – 1978. – 336 с.

УДК 678.744.32.536.542.8.

Литвиненко Є.І., Авраменко В.Л.

ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНЮВАННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПОВНЕНОГО АКРИЛОКСИДА У ПРОЦЕСІ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

За даними калориметричних, реовіскозиметричних, динамічних і механічних досліджень установлені основні зміни релаксаційних становищ полімеризовального акрилоксида від в'язкої рідини до склоподібного твердого тіла. Наведені характерні відзнаки нарощення системи залежно від виду застосованого модифікатора для поверхні дисперсної фази. Вказані особливості тісно пов'язані з виявленням мікрогетерогенності зв'язника у процесі полімеризації, що визначає час стабілізації пружних показників композита.