

4. Lee S. D., Daly W. H. Fortsch. Hochpolymer Forsch., 1974, v. 15, p. 61.
5. Дургариан А. А., Есаян Г. Е., Григорян А. С. А. с. 943233 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1982, № 26.
6. Дургариан А. А., Титанян С. А. Изв. АН АрмССР. Хим. науки, 1960, т. 13, № 4, с. 26.
7. Райхард Х. Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973, с. 110.
8. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969, т. 2, с. 176.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
20.IV.1983

УДК 541.64:542.952:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Мусаев У. Н., Киличев С., Хамидов С. С.,
Юльчибаев Б. А., Батовский В. Н., Воскресенская И. Б.,
Довгопол Ю. И.*

Сополимеры на основе метилметакрилата (ММА) широко используют в ортопедической стоматологии в качестве базисных материалов для зубных протезов. Базисный материал для зубных протезов под названием АКР-15 получают сuspензионной сополимеризацией MMA, этилметакрилата (ЭМА) и метилакрилата. Технология процесса сополимеризации была разработана Гернером с сотр. [1]. Однако до настоящего времени состав, константы сополимеризации и композиционная неоднородность сополимера не были изучены, хотя известно, что последняя оказывает существенное влияние на физико-механические и другие свойства сополимеров [2–4]. В данной работе исследована супензионная сополимеризация MMA с ЭМА, определены состав и константы сополимеризации, рассчитаны композиционная неоднородность и микроструктура синтезированных сополимеров. С целью изучения влияния композиционной неоднородности сополимеров на свойства проведено сравнение физико-механических свойств однородных и неоднородных по составу образцов сополимеров.

Супензионную сополимеризацию проводили в стеклянном реакторе с обратным холодильником и мешалкой. В экспериментах использовались мономеры MMA и ЭМА, выпускаемые по ГОСТ-5713 и ТУНИХП 12-65. Инициатором служила перекись бензоила (ГОСТ-14889-69), супензию стабилизировали раствором крахмала (ГОСТ-7699-68) в воде, водный модуль 1:4. Процесс проводили при 358 K, выпавший сополимер отделяли от маточника, переосаждали и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Состав синтезированных сополимеров определяли по данным ПМР-спектроскопии. Регистрацию ПМР-спектров растворов сополимеров в хлороформе при концентрации 6 вес.% проводили при комнатной температуре на спектрометре «Varian-100-15» на частоте 100 МГц.

Для определения состава сополимеров и констант сополимеризации реакцию проводили до 5–8% конверсии в супензии и для сравнения также в растворе хлороформа.

Синтез однородных по составу сополимеров проводили компенсационным методом при непрерывном введении более активного мономера MMA при различных условиях. Расчет загружаемых и дозируемых количеств мономера проводили по методике работы [5] с учетом констант сополимеризации.

Композиционную неоднородность сополимеров, полученных различными способами, характеризовали проведением перекрестного фракционирования [6]. Фракционированию подвергали 1%-ные растворы сополимеров при 298 K в системах осадитель – растворитель, выбор которых осуществляли в соответствии с рекомендациями работы [7].

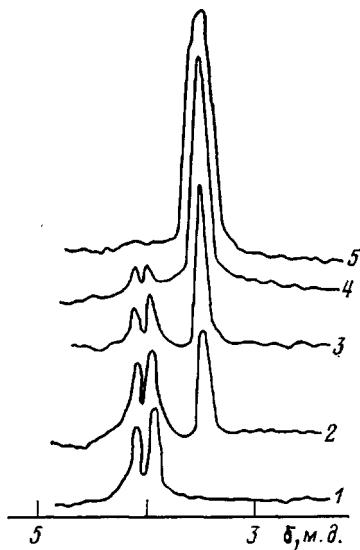


Рис. 1

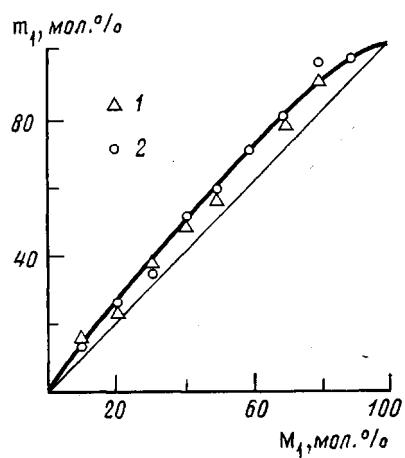


Рис. 2

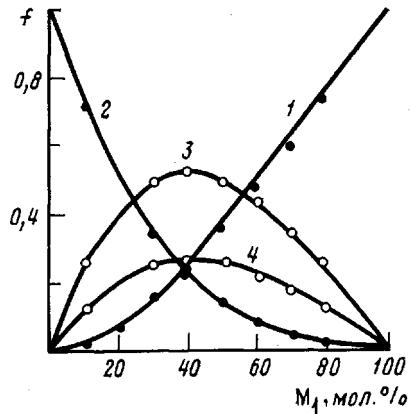


Рис. 3

Характеристическую вязкость растворов сополимеров определяли в хлороформе при 298 К в вискозиметре Уббелоде.

Физико-механические свойства синтезированных сополимеров исследовали на Харьковском заводе медицинских пластмасс и стоматологических материалов. Образцы сополимеров испытывали на предел прочности при статическом изгибе (ГОСТ-17036-71), предел прочности при статическом сжатии (ГОСТ-11262-76) и удельную ударную вязкость (ГОСТ-14235-69).

На рис. 1 представлены ПМР-спектры сополимеров MMA с ЭМА, выделенных на начальных стадиях реакции. Из представленных на рис. 1 спектров видно, что сигналы $-\text{OCN}_2$ -групп MMA и $-\text{OCN}_2$ -групп ЭМА проявляются при различных величинах $\delta=2,54$ и $4,0$ м.д., что дает возможность оценки относительного содержания этих групп в сополимере по интенсивности сигналов. На основании ПМР-спектров с использованием калибровочной кривой оценивали состав синтезированных сополимеров.

Для характеристики относительной реакционной способности мономеров были синтезированы сополимеры с различным содержанием MMA в исходной смеси с глубиной превращения, не превышающей 8%. Результаты исследования зависимости состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации MMA с ЭМА в суспензии и в растворе хло-

**Зависимость физико-механических свойств сополимеров ММА с ЭМА
от состава и способа получения**

ММА в сополи- мере, мол. %	Условия проведения синтеза	Физико-механические свойства			
		предел прочности при статическом изгибе, МН/м ²	предел прочности при статическом сжатии, МН/м ²	ударная вязкость, МН/м ²	угол изгиба, град
45	В статической системе	106,0	96,0	0,47	24,0
45	Компенсационный метод при 333– 348 К в течение 60 мин	106,0	109,0	0,46	25,5
45	Компенсационный метод при 333 К в течение 60 мин	106,0	102,0	0,47	28,7
65	В статической системе	106,5	100,0	0,55	22,0
85	В статической системе	104,0	112,5	0,57	20,3
85	Компенсационный метод при 333 К в течение 60 мин	118,5	–	0,51	–
90	В статической системе	103,0	115,0	0,42	20,5
90	Компенсационный метод при 328–333 К в течение 30 мин	118,5	–	0,55	–
90	Компенсационный метод при 333–348 К в течение 60 мин	105,0	120,0	0,56	21,6
90	Компенсационный метод при 343–348 К в течение 20 мин	120,0	–	0,48	–

форма приведены на рис. 2. Из представленных данных видно, что на начальных стадиях сополимеризации составы сополимеров, полученных в суспензии и в растворе, в пределах ошибки опыта совпадают. Это позволило использовать для расчета значений констант сополимеризацию метод Езиелева – Брохиной – Роскина [8]. Константы сополимеризации, рассчитанные на ЭЦВМ, для ММА и ЭМА имеют следующие значения: $r_1=1,4\pm 0,02$ и $r_2=0,6\pm 0,09$. Полученные значения констант сополимеризации показывают, что ММА более активный мономер, реакционноспособность которого существенно отличается от активности ЭМА. Это различие в константах сополимеризации приводит к изменению соотношения мономеров в реакционной смеси в процессе сополимеризации, являющейся причиной возникновения композиционной неоднородности и образования сополимеров с различной микроструктурой цепи.

На основании значений констант сополимеризации по формуле Уолла и Медведева [9] были рассчитаны вероятности образования различных последовательностей звеньев в макромолекуле сополимера (рис. 3). Из приведенных на рис. 3 данных видно, что наиболее регулярное чередование звеньев в макромолекуле сополимера наблюдается при содержании ММА 40 мол. %.

В заводских условиях при получении базисных материалов на основе ММА процесс синтеза сополимеров проводили до глубины превращения, превышающей 90 %. Если учесть, что значения констант сополимеризации ММА с ЭМА заметно отличаются друг от друга, то становится очевидным изменение состава и неоднородности по составу сополимеров с глубиной превращения. С этой целью была построена зависимость степени неоднородности сополимеров ММА с ЭМА от глубины конверсии (рис. 4), рассчитанная по методу [10].

Ход кривых показывает, что уже при 40 % конверсии при обычных условиях синтеза сополимеры ММА с ЭМА получаются достаточно неоднородными по составу. Поэтому для получения однородных по составу образцов сополимеризацию проводили компенсационным методом, путем дозирования более активного мономера при различных условиях. Неоднородные по составу образцы сополимеров получали обычной сополимери-

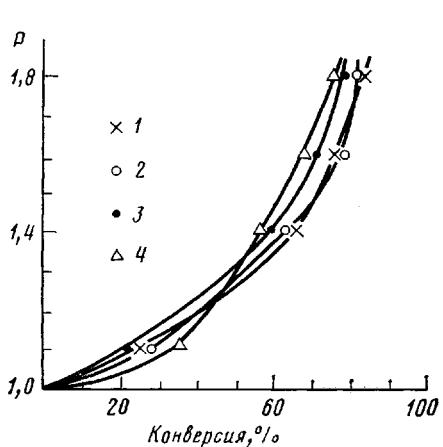


Рис. 4

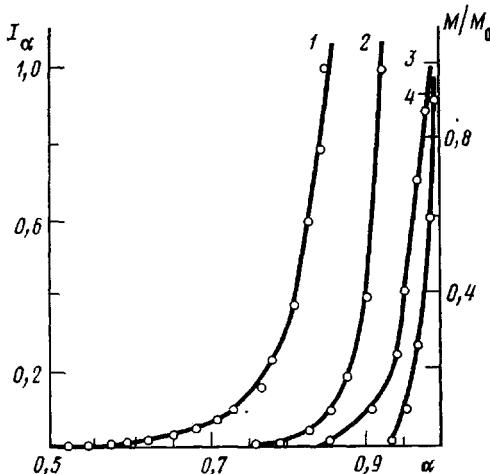


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость степени неоднородности сополимеров по составу от степени превращения при $X_0=6,2$ (1); 2,7 (2); 1,6 (3) и 1,0 (4)

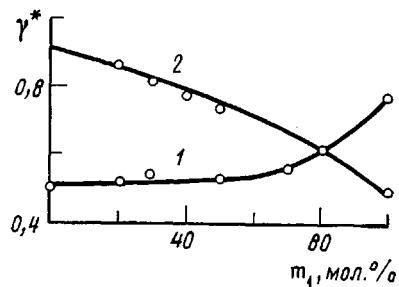


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость порога осаждения от состава сополимера: 1 — ацетон+вода — ацетон; 2 — бутанол+петролейный эфир — метилэтилкетон

Рис. 6. Интегральные кривые распределения по составу для сополимеров MMA с ЭМА, рассчитанные по методу [11] (M/M_0 — отношение текущей концентрации мономера к исходной (1, 2) и полученные соответственно одновременной загрузкой компонентов (3) и компенсационным методом (4))

зацией в статической системе в заводских условиях при одновременной загрузке мономеров в реакционную смесь.

Выбор наиболее эффективных систем осадитель — растворитель для перекрестного фракционирования был сделан на основе изучения порога осаждения γ^* от состава сополимера. В результате проведенного исследования для фракционирования были выбраны системы (осадитель — растворитель) ацетон : вода (3,5 : 1) — ацетон и бутанол : петролейный эфир (1,5 : 1) — метилэтилкетон (рис. 5).

Как видно из рис. 5, в интересующей нас области состава (содержание MMA 90 мол. %) γ^* достаточно резко возрастает в первой системе и убывает во второй. Таким образом, подобранные системы осадитель — растворитель отвечают требованиям метода перекрестного фракционирования и дают возможность фракционирования сополимеров по составу.

Фракционированию подвергали сополимеры MMA с ЭМА состава 90 : 10 мол. %, полученные путем одновременной загрузки мономеров и компенсационным методом при 333 К в течение 60 мин. Для этого 1 %-ные растворы сополимеров делили сначала на три промежуточные фракции в первой системе и затем каждую делили на четыре конечные фракции во второй системе. Интегральные кривые распределения по составу сополимеров MMA с ЭМА, рассчитанные по методу Лаури — Мейера [11] и полученные по результатам перекрестного фракционирования сополимеров, представлены на рис. 6. Из представленных данных видно, что сополимеры, полученные в обычных условиях при статической сополимеризации, неоднородны по составу, а сополимер, полученный компенса-

ционным методом сополимеризации при 333 К дозированием ММА в течение 60 мин, более однородный по составу.

Как отмечалось выше, неоднородность сополимеров по составу оказывает заметное влияние на свойства сополимеров. Влияние композиционной неоднородности на физико-механические свойства сополимеров ММА с ЭМА изучали на образцах сополимеров, полученных одновременной загрузкой мономеров (в статической системе) и методом компенсационной сополимеризации. Сравнение физико-механических свойств однородных и неоднородных сополимеров ММА с ЭМА проводили на образцах, полученных при достаточно глубокой и почти одинаковой конверсии и имеющих близкие средние значения состава и ММ. Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

Полученные данные показывают, что увеличение содержания ММА в сополимере приводит к улучшению физико-механических свойств и наилучшими характеристиками обладает образец с содержанием ММА 90 мол. %. Влияние композиционной неоднородности на физико-механические свойства сополимеров наиболее отчетливо прослеживается при сравнении образцов сополимеров ММА : ЭМА состава 90 : 10 мол. %, полученных при различных условиях процесса. Из данных таблицы видно, что наиболее высокими прочностными характеристиками обладает однородный сополимер, синтезированный при 333 К в течение 60 мин компенсационным методом.

Таким образом, из приведенных данных видно, что сополимер ММА с ЭМА, синтезируемый в заводских условиях, неоднороден по составу и обладает худшими физико-механическими свойствами по сравнению с сополимером, полученным компенсационным методом. Полученные данные представляют практический интерес для улучшения физико-механических свойств, применяемого в стоматологической практике сополимера метилметакрилата с этилметакрилатом путем регулирования процесса сополимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

- Гернер М. М., Баговский В. Н., Шаргилов В. И., Нападов М. А. Основы материяловедения по стоматологии. М.: Медицина, 1969, с. 33.
- Мусаев У. Н., Каримов А., Иргашева Н. Х., Хамидов С. С., Азимов А. А., Тиллаев Р. С. Некоторые аспекты синтеза полимеров медицинского назначения. Ташкент: Фан, 1978, с. 149.
- Хван Р. М., Мусаев У. Н., Бабаев Т. М., Асланов Х. А. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров / Под ред. Заботина К. П. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1979, вып. 4, с. 13.
- Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панченникова Р. Б., Бердинская Л. С., Монаков Ю. Б., Григорьева В. П., Заводчикова Н. Н., Яновский Д. М. Пласт. массы, 1982, № 8, с. 8.
- Златина С. А., Левин А. Н. Пласт. массы, 1963, № 10, с. 3.
- Литманович А. Д. В кн.: Фракционирование полимеров / Под ред. Кантова М. М.: Мир, 1971, с. 321.
- Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 151.
- Езрилев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 8, с. 1670.
- Ушаков С. Н., Миценгендлер С. П., Штрайхман Г. А. Успехи химии, 1950, т. 19, вып. 3, с. 265.
- Мазо Л. Д., Агеев А. И., Езрилев А. И., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 8, с. 565.
- Meyer V. E., Lowry G. G. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 34, № 8, p. 2843.

Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
17.V.1983

Харьковский завод медицинских пластмасс
и стоматологических материалов