УДК 541.64:[547.1'118+547.391.3'05+678.744.534]
DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-60-65

*П. С. Гончарова, Г. В. Коробейников, Е. В. Павленко,
С. В. Борисов, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков*

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ДИМЕТАКРИЛАТА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Исследовано влияние молекулярной массы поливинилбутираля, растворенного в фосфорсодержащем диметакрилате, на реологические характеристики растворов и свойства полимеров на их основе. Установлено, что динамическая вязкость растворов, содержащих 3 % ПВБ с молекулярной массой 43000, 57000 и 95000 г/моль, по сравнению с вязкостью самого фосфорсодержащего диметакрилата значительно увеличивается. В зависимости от ММ поливинилбутираля материалы, получаемые в условиях фотохимически иницированной полимеризации, характеризуются ростом модуля упругости при статическом изгибе до 53 %, при постоянном уровне значений кислородного индекса.

Ключевые слова: поливинилбутираль, молекулярная масса, фосфорсодержащий диметакрилат, динамическая вязкость раствора, фотополимеризация, термомеханический анализ, модуль упругости при изгибе.

© Гончарова П. С., Коробейников Г. В., Павленко Е. В., Борисов С. В., Ваниев М. А, Кочнов А. Б., Новаков И. А., 2020.

Как известно [1], поливинилбутираль (ПВБ) характеризуется высокой оптической прозрачностью, прочностью при статических и ударных воздействиях, адгезией к различным поверхностям, а также хорошей совместимостью с различными органическими веществами. Это предопределяет целесообразность его применения, в том числе в качестве высокомолекулярного модификаторов композиционных полимерных материалов [2–4]. В частности, известны примеры полимер-мономерных композиций для получения материалов на основе ПВБ и олигоэфир(мет)-акрилатов [5, 6]. Данной проблематике посвящена также работа [7], направленная на создание и исследование свойств оптически прозрачных трудногорючих сополимеров на основе растворных композиций, включающих поливинилбутираль, ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфонат (ФОМ-II) и 2-гидроксипропилметакрилат. Вместе с тем остается открытым вопрос о влиянии молекулярной массы ПВБ (полиацетала) на вязкость и технологичность растворов ПВБ в ФОМ-II, а также свойства трехмерношитых материалов, полученных в результате радикальной фотополимеризации таких композиций. Решение некоторых аспектов этого вопроса является целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Для исследований были использованы три концентрации ПВБ (1, 2 и 3 % масс.) трех марок – В20Н, В30Н и В60Н (Kuraray Specialities Europe GmbH), содержащие одинаковое количество винилспиртовых (18–21 %), винилбутиральных (74–80 %) и винилацетатных (не более 4 %) звеньев и различающихся значением молекулярной массы – 43000, 57000 и 95000 г/моль, соответственно [8].

Ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфонат синтезирован по способу [9], позволяющему получать бесцветный прозрачный продукт.

Динамическую вязкость растворов оценивали с помощью программируемого ротационного вискозиметра Brookfield LVDV-II + Pro с использованием шпинделя SC4-21 при температуре 25 °С и скорости сдвига $0,74 \text{ с}^{-1}$. Каждый образец перед проведением испытаний термостатировали в течение 20 минут.

В качестве фотоинициатора применяли 2-гид-

роксид-2-метил-1-фенилпропанон (ФИ) фирмы «Lamberti» с содержанием основного вещества 98 %. Образцы трехмерно-шитых полимеров получали радикальной полимеризацией в массе под действием ультрафиолетового излучения лампы ДРТ-400 в присутствии 1 % масс. ФИ и температуре в УФ-камере 50 °С в течение 15 минут. Детализация условий получения полимеров приведена в работе [7].

Изгибающее напряжение, относительную деформацию и модуль при статическом изгибе определяли по ГОСТ 4648-2014 на разрывной машине производства Zwick Roell при скорости движения верхней опоры 5 мм/мин.

Термомеханический анализ образцов материалов проводили на приборе GT-HV2000-3 в среде силиконовой жидкости ПМС-200 в режиме пенетрации толкателем с плоским концом Ø 1 мм. Приложенная сила – 25 Н. Скорость нагрева – 2 °С/мин. Размер образца: $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}$.

Адгезию (сдвиг) изучаемых сополимеров к силикатным стеклам (в образцах типа стекло-полимер-стекло) определяли в соответствии с ГОСТ 9438-85.

Обсуждение результатов

Растворимость ПВБ (с молекулярной массой 95 000) в ФОМ-II была изучена в работе [10]. Авторами установлено, что при нормальных условиях возможно получение растворов с концентрацией 10 и более масс. %. Высказано предположение, что это обусловлено специфическим взаимодействием фосфорильной и карбонильных групп ФОМ-II и винилспиртовых звеньев поливинилбутирала ввиду образования водородных связей. Указанное взаимодействие достаточно велико, так как при таком процентном содержании раствор ПВБ, оставаясь однородным, практически теряет текучесть при комнатной температуре. Это обстоятельство ограничивает применение таких растворов в качестве заливочных фотополимеризующихся композиций, что предопределило необходимость развития исследований путем поиска новых вариантов композиций, главным образом – за счет использования ПВБ с меньшей ММ.

На гистограмме рис. 1 приведены сравнительные данные по влиянию молекулярной массы поливинилбутирала на динамическую вязкость композиций при варьировании содержания ПВБ от 0 до 3 % масс.

Рис. 1. Значения динамической вязкости (25 °С) диметакрилата ФОМ-II и композиций, содержащих различное количество растворенного поливинилбутирала марок В20Н, В30Н и В60Н

Из рис. 1 следует, что при увеличении содержания растворенного поливинилбутирала с молекулярной массой 43000 г/моль (В30Н) от 1 до 3 % масс. динамическая вязкость раствора по отношению к значению данного параметра для ФОМ-II (0,30 Па·с) увеличивалась в 3,0 (0,91 Па·с) и в 7,4 (2,21 Па·с) раза, соответственно. Для композиций с ПВБ марки В30Н (ММ=54000 г/моль) повышение вязкости зафиксировано в пределах от 1,25 до 2,51 Па·с (в 4,2– 8,4 раз). Тем не менее, даже при 3 % содержании полиацетала с обозначенными молекулярными массами композиции технологичны и пригодны для получения изделий методом свободной заливки. Напротив, при растворении в ФОМ-II 3 % поливинилбутирала с ММ = 95000 г/моль имеет место резкое повышение вязкости (примерно в 32 раза), что исключает возможность использования таких композиций по свободнотельевой технологии. По этой причине при дальнейших исследованиях в рамках данной работы объекты, содержащие высоко-

молекулярный ПВБ, не рассматривались.

Полученные в результате фотохимически инициированной полимеризации исследуемых растворов образцы полимеров характеризовались практически такими же значениями кислородного индекса, что и материал на основе гомополимера ФОМ-II (33,0 % об.). Очевидно, объясняется малым содержанием вводимого поливинилбутирала.

Визуально полученные полимерные материалы являются однородными и прозрачными, что свидетельствует о термодинамической совместимости макромолекулярных составляющих данных полимер-полимерных композиций. По структуре они вероятнее всего относятся к полувзаимопроникающим полимерным сеткам [7, 11]. Пространственно-сетчатую структуру материалов также подтверждают термомеханические исследования, результаты которых представлены на рис. 2. При их интерпретации использовали методологический подход автора [12].

Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров, полученных фотохимически инициированной полимеризацией ([ФИ] = 1 % масс.) диметакрилата ФОМ-II, содержащего различное количество растворенного поливинилбутирала с молекулярной массой 43000 (а) и 57000 г/моль (б)

Из анализа термомеханических кривых следует, что температуры стеклования (середины перехода) и термомеханической деструкции гомополимера ФОМ-II составляют 62 и 184 °С, соответственно. При испытаниях образцов, содержащих поливинилбутираль марки В20Н (см. рис. 2, а), указанные температуры находятся в интервалах от 46 до 54 и от 158 до 182 °С, соответственно. Кроме того, существенные отличия наблюдаются в значениях относительной деформации при достижении области вынужденной высокоэластичности. Следует отметить, что симбатность между содержанием ПВБ и изменением указанных температурных величин отсутствует.

При тестировании образцов, содержащих

ПВБ марки В30Н (см. рис. 2, б), установлено, что температуры стеклования и термомеханической деструкции изменяются не столь существенно и составляют около 55 и 175 °С, соответственно. В данном случае относительно небольшое содержание полиацетата не оказывает существенного влияния на степень сшивки получаемых полимеров. Верификация влияния содержания и молекулярной массы ПВБ на особенности релаксационных переходов стеклования и термомеханического поведения требует дополнительных исследований.

На рис. 3 представлена гистограмма, отражающая влияние ПВБ на значения модуля упругости при статическом изгибе.

Рис. 3. Значения модуля упругости при статическом изгибе ($E_{изг}$) полимеров, полученных фотохимически инициированной полимеризацией ($[ФИ] = 1$ % масс.) диметакрилата ФОМ-II, содержащего различное количество растворенного поливинилбутираля марок В20Н и В30Н

Данные рис. 3 в целом свидетельствуют о том, что исследуемые объекты являются достаточно жесткими материалами. При этом можно видеть, что по сравнению с образцами на основе гомополимера ФОМ-II, материалы, содержащие ПВБ обеих марок, в большинстве случаев отличаются более высокими значениями модуля изгиба. При прочих равных услови-

ях, эффективность модификации выше при использовании поливинилбутираля с меньшей ММ (см показатели $E_{изг}$ для марки В20Н). При 3 % содержании такого ПВБ фиксируется увеличение значения $E_{изг}$ до 53 %.

На рис. 4 приведены результаты по определению адгезии в клеевом соединении стекло-полимер-стекло при испытаниях на сдвиг.

Рис. 4. Результаты определения адгезии (A) в образцах типа стекло-полимер-стекло, полученных УФ-облучением клеевой композиции на основе ФОМ-II, содержащей растворенный поливинилбутираль марок В20Н и В30Н

Из рис. 4 следует, что фотоотверждаемые клеевые композиции, содержащие растворенный ПВБ, обеспечивают приемлемый, но несколько худший уровень адгезии к силикатному стеклу по сравнению с чистым ФОМ-II. Одновременно отметим, что в этом плане также более предпочтительны растворы на основе фосфорсодержащего диметакрилата, содержащие в качестве модификатора ПВБ с меньшей молекулярной массой. На основании полученных результатов можно предположить, что снижение уровня адгезии обусловлено ростом вязкости композиции при увеличении содержания и молекулярной массы растворенного ПВБ, что приводит к снижению эффективности смачивания поверхности субстрата и определенному ухудшению условий формирования адгезионного контакта в целом.

Выводы

Таким образом, влияние поливинилбутирала с молекулярной массой 43000, 57000 и 95000 г/моль, при растворении в фосфорсодержащем диметакрилате ФОМ-II от 1 до 3 % масс. проявляется в увеличении динамической вязкости в 7,4; 8,4 и 32,3 раза, соответственно, по сравнению с вязкостью ФОМ-II. В зависимости от ММ поливинилбутирала материалы, получаемые в условиях фотохимически инициированной полимеризации, характеризуются повышением модуля упругости при статическом изгибе до 53 %. При этом значения кислородного индекса сохраняются на уровне 33,0 % об. и практически не зависят от ММ растворенного ПВБ. Установлено, что по совокупности свойств, в том числе технологических, преимущество имеют композиции и материалы, содержащие ПВБ с меньшей молекулярной массой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бадалян, В. Е. Производство и применение поливинилбутирала / В. Е. Бадалян, Ю. П. Кулешова. – М.: НИИТЭхим, 1984. – 18 с.
2. Laurence, W. McKeen Permeability Properties of Plastics and Elastomers / Laurence W. McKeen. – Elsevier Inc., 2017. – 374 p.
3. Andrew, W. Adhesives Technology Handbook / W. Andrew. – Elsevier Inc., 2015. – 432 p.
4. Petrović, E. K. Adhesives Technology Handbook / E. K. Petrović, B. V. Zari, M. P. Zari. – Elsevier Inc., 2017. – 416 p.
5. А. с. 1134591 СССР, МПК С 09 J 3/14, С 08 L 27/06. Адгезионная композиция / Л. Г. Рудь [и др.]. – № 3617287/23-05; заявл. 18.5.83; опубл. в Б. И., N 2, 1985.
6. Пат. 1592281 Великобритании, МКИ C08F 2/50, G03C 1/68. Photopolymerizable composition including ethylenically unsaturated compound; заявитель и патентооб-

ладатель Fuji Photo Film Co., Ltd., заявл. 2.12.1976; опубл. 1.07.1981.

7. Борисов, С. В. Разработка оптически прозрачных сополимеров с пониженной горючестью на основе растворов поливинилбутирала в фосфорсодержащем диметакрилате: автореф. дис. ... канд. техн. наук / С. В. Борисов. – Волгоград, 2018. – 23 с.

8. PVB RESIN [Электронный ресурс] / Kuraray Europe GmbH, 2017. – Режим доступа: <https://www.mowital.com/index.php>.

9. Пат. 2284330 РФ, МПК С 07 F 9/09, 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / Новаков И. А., Бахтина Г. Д., Кочнов А. Б. – Заявл. 11.07.2005; опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27.

10. Изучение фосфорсодержащих полимер-мономерных композиций на основе поливинилбутирала / С. В. Борисов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 (134) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 12). – С. 161–165.

11. Иржак, В. И. Сетчатые полимеры - синтез, структура и свойства / В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопан. – М.: Наука, 1979. – 248 с.

12. Тейтельбаум, Б. Я. Термомеханический анализ полимеров / Б. Я. Тейтельбаум. – М.: Наука, 1979. – 236 с.

REFERENCES

1. Badalyan, V. E. Proizvodstvo i primeneniye polivinilbutiralya / V. E. Badalyan, YU. P. Kuleshova. – M.: NIITE-khim, 1984. – 18 s.
2. Laurence, W. McKeen Permeability Properties of Plastics and Elastomers / Laurence W. McKeen. – Elsevier Inc., 2017. – 374 p.
3. Andrew, W. Adhesives Technology Handbook / W. Andrew. – Elsevier Inc., 2015. – 432 p.
4. Petrović, E. K. Adhesives Technology Handbook / E. K. Petrović, B. V. Zari, M. P. Zari. – Elsevier Inc., 2017. – 416 p.
5. A. s. 1134591 SSSR, MPK C 09 J 3/14, C 08 L 27/06. Adgeziionnaya kompoziciya / L. G. Rud' [i dr.]. – № 3617287/23-05; zayavl. 18.5.83; opubl. v B. I., N 2, 1985.
6. Pat. 1592281 Velikobritanii, MKI C08F 2/50, G03C 1/68. Photopolymerizable composition including ethylenically unsaturated compound; zayavitel' i patentoobladatel' Fuji Photo Film Co., Ltd., zayavl. 2.12.1976; opubl. 1.07.1981.
7. Borisov, S.V. Razrabotka opticheski prozrachnyh sopolimerov s ponizhennoj goryuchest'yu na osnove rastvorov polivinilbutiralya v fosforsoderzhashchem dimetakrilate: avtor-ref. dis. ... kand. tekhn. nauk / S. V. Borisov. – Volgograd, 2018. – 23 S.
8. PVB RESIN [Elektronnyj resurs] / Kuraray Europe GmbH, 2017. – Rezhim dostupa: <https://www.mowital.com/index.php>.
9. Pat. 2284330 RF, MPK C 07 F 9/09, 9/40. Spособ polucheniya fosforhloroderzhashchih metakrilatov / I. A. Novakov, G. D. Bahtina, A. B. Kochnov. – Zayavl. 11.07.2005; opubl. 27.09.2006, Byul. № 27.
10. Izuchenie fosforsoderzhashchih polimer-monomernyh kompozicij na osnove polivinilbutiralya / S. V. Borisov [i dr.] // Izvestiya VolgGTU. Seriya «Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov». Vyp. 12 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2014. – № 7 (134). – С. 161 – 165.
11. Irzhak, V. I. Setchatye polimery - sintez, struktura i svoystva / V. I. Irzhak, B. A. Rozenberg, N. S. Enikolopyan. – M.: Nauka, 1979. – 248 s.
12. Tejtel'baum, B.YA. Termomekhanicheskij analiz polimerov / B. YA. Tejtel'baum. – M.: Nauka, 1979. – 236 s.

*P. S. Goncharova, G. V. Korobejnikov, E. V. Pavlenko, S. V. Borisov,
M. A. Vaniev, A. B. Kochnov, I. A. Novakov*

**EFFECT OF THE MOLECULAR MASS OF POLYVINYL BUTIRAL ON THE PROPERTIES
OF POLYMERS BASED ON PHOSPHORUS-CONTAINING DIMETHACRYLATE**

Volgograd State Technical University

Abstract. The effect of the molecular weight of polyvinylbutyral dissolved in phosphorus-containing dimethacrylate on the rheological characteristics of solutions and the properties of polymers based on them has been studied. It was found that the dynamic viscosity of solutions containing 3% PVB with a molecular weight of 43,000, 57,000, and 95,000 g/mol compared with the viscosity of the phosphorus-containing dimethacrylate itself significantly increases. Depending on the molecular mass of polyvinylbutyral, materials obtained under the conditions of photochemically initiated polymerization are characterized by an increase of the elastic modulus during static bending up to 53% at a constant level of oxygen index values.

Keywords: polyvinylbutyral, molecular weight, phosphorus-containing dimethacrylate, dynamic solution viscosity, photopolymerization, thermomechanical analysis, flexural modulus.