

2000. – 671 с. 3. Pomogailo A., Kestelman V. *Metallopolymer Nanocomposites*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2005. 4. Voronov A., Kohut A., Vasylyev S. and Peukert W. *Mechanism of Silver Ion Reduction in Concentrated Solutions of Amphiphilic Invertible Polyesters in Nonpolar Solvent at Room Temperature // Langmuir*. – 2008. – Vol. 24 (21). – P. 12587–12594. 5. Förster S., Antonietti M. *Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids // Advanced Materials*. – 1998. – Vol. 10. – № 3. – P. 195–217. 6. Voronov A., Kohut A., Peukert W., Voronov S., Gevus O., Tokarev V. *Invertible Architectures from Amphiphilic Polyesters // Langmuir*. – 2006. – Vol. 22, No. 5. – P. 1946–1948. 7. Танчук Ю., Яблонько Б. *Сополимеризация высших α -олефинов и малеинового ангидрида // Укр. хим. журн.* – 1989. – Т. 55, № 3. – С. 312–315. 8. Штраус У. П. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии*. – М.: Мир, 1980. – 600 с. 9. Voronov A., Vasylyev S., Kohut A., Peukert W. *Surface activity of new invertible amphiphilic polyesters based on poly(ethylene glycol) and aliphatic dicarboxylic acids // Journal of Colloid and Interface science*. – 2008 – Vol. 323. – P. 379–385. 10. Кисленко В.Н., Берлин А.А. *Кинетика и механизм окисления органических веществ пероксидом водорода // Успехи химии*. – 1991. – Т. 60, № 5. – С. 949–981.

УДК 678

О.М. Шевчук

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ВОГНЕСТІЙКІСТЬ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПЕРОКСИДОВАНОГО ГІДРОКСИДУ МАГНІЮ

© Шевчук О.М., 2010

Одержано полімерні композити на основі дисперсного гідроксиду магнію, модифікованого функціональними поліпероксидами. Досліджено вплив природи пероксидного модифікатора та полімерної матриці, вмісту іммобілізованих на поверхні наповнювача пероксидних груп на фізико-механічні властивості та вогнестійкість наповнених композитів.

Polymeric composites on the basis of fine magnesium hydroxide modified with functional polyperoxides have been obtained. The influence of peroxide modifier and polymer matrix nature, content of peroxide groups immobilized on the filler surface onto physico-mechanical properties and flame-retardancy of filled composites has been studied.

Вступ. Постановка проблеми. Поліпропілен та кополімери пропілену та етилену широко застосовують в різних галузях промисловості та повсякденному житті – в автомобіле- і літакобудуванні, як електроізоляційні матеріали, для виробництва труб, фурнітури трошо. Однак, він має деякі недоліки, передусім, низьку вогнестійкість і виділення отруйних газів і диму під час горіння. Ці недоліки обмежують сферу застосування таких полімерів. Якщо раніше для зниження горючості поліпропілену і його кополімерів використовували галогенвмісні сполуки, то останнім часом для цієї мети все ширше застосовуються гідроксиди металів, насамперед, магнію (МГ) та алюмінію (АГ) [1, 2]. Причому, МГ є більш прийнятним антипіреном для цих полімерів, оскільки його температура розкладу ($T_p > 340$ °С) вища за температуру розкладу АГ ($T_p = 180$ °С). До того ж під час використання гідроксидів металів для досягнення бажаної вогнестійкості необхідні високі ступені наповнення, що негативно впливає на фізико-механічні властивості композиту. Тому надзвичайно важливим є завдання підвищення сумісності таких наповнювачів з полімером матриці та вивчення впливу природи наповнювача на фізико-механічні властивості та горючість наповнених композиційних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо [3], що одержання композитів з високими фізико-механічними характеристиками можливе лише за умов вирішення проблем компатибілізації його компонентів, яку можна досягти застосуванням цілої низки різноманітних методів і прийомів, що дозволяють регулювати взаємодію на межі розділу фаз. З метою підвищення сумісності мінеральних наповнювачів з полімерною матрицею ефективним є застосування апретів, наприклад, силанів, титанатів, стеаратів, а також малеїнізованих поліолефінів [4]. Інший підхід полягає у формуванні на поверхні наповнювача полімерного шару з регульованими товщиною, хімічними та фізичними властивостями [5, 6]. У результаті знижується поверхнева енергія частинок мінерального наповнювача, яка стає близькою до поверхневої енергії, характерної для полімерів, і, як наслідок, зростає його сумісність з полімером матриці. На кафедрі органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка" розроблено метод, який дозволяє локалізувати на поверхні дисперсних наповнювачів різні функціональні групи, зокрема пероксидні, що забезпечує формування на міжфазній поверхні компатибілізуючих полімерних шарів різної товщини і функціональності [7].

Метою роботи було створення вогнестійких наповнених полімерних композитів та дослідження впливу поверхневої модифікації дисперсного мінерального наповнювача пероксидвмісними кополімерами на їх горючість та фізико-механічні властивості.

Експериментальна частина. Як наповнювач полімерних композитів було використано дисперсний гідроксид магнію (МГ) марки MAGNIFIN-H5 ($S_{\text{пит}} = 5.6 \text{ м}^2/\text{г}$). Як полімерна матриця – гомополімер поліпропілену Basell MOPLER HP 501 M (ГПП), блоккополімер етилену і пропілену Basell MOPLER EP 240 P (БПП) і статистичний кополімер етилену і пропілену Basell MOPLER RP 220 M (СПП).

Як модифікатор поверхні дисперсного МГ використовувались поліфункціональні кополімери (ФК) на основі бутилакрилату (БА), малеїнового ангідриду (МА), пероксидного мономера 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕП), моноалілмалеїнату (МАЛ) з різним співвідношенням мономерних ланок (табл. 1), синтезовані як радикальною кополімеризацією відповідних мономерів за відомою методикою, так і шляхом полімераналогічних перетворень [8].

Таблиця 1

Характеристики функціональних кополімерів, використаних для модифікації дисперсного МГ

	Склад кополімеру, % мол.				Хар. в'язкість в ацетоні, дл/г
	ВЭП	БА	МА	МАЛ	
ФК-1	9,5	41,0	49,5		0,13
ФК-2	19,9	30,8	49,4		0,10
ФК-3	19,9	30,8	24,7	24,7	0,12

Модифікацію дисперсного МГ проводили в бісерному млині з водного розчину ФК (рН=8,0-8,5, концентрація – 0,5÷2 %) при $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$. Співвідношення [МГ]:[розчин]=1:1. Кількість адсорбованого ФК визначали термогравіметричним аналізом. Вміст пероксидних фрагментів в ФК та оболонці МК визначався за допомогою термічного розкладу пероксидвмісних ФК при 483К в атмосфері аргону, після чого кінцеві газоподібні продукти розкладу аналізували за газохроматографічним методом [9] (табл. 2).

Таблиця 2

Адсорбція пероксидвмісних ФК на поверхні дисперсного МГ

	Природа ФК	$A_{\text{ФК}}$, мг/г	Вміст пероксидних груп $[O] \cdot 10^5$, моль/г _{МГ}
М1	ФК-1	11,2	0,897
М2	ФК-2	14,2	2,275
М3	ФК-3	16,8	2,973

Зразки наповнених композитів масою 60г і вмістом МГ 60% були одержані змішуванням в змішувачі (*Brabender WHT 50*) з об'ємом камери 55 см³, оснащеним двома валками. Зразки композитів для визначення ударної міцності і міцності на розрив готувались литтям під тиском на литевій машині *BOY 22 A HV* з діаметром шнека 18мм і зусиллям змикання 220кН.

Межа міцності при розтягу і відносне видовження визначались відповідно до стандарту ISO 527 за допомогою універсальної тест-машини *ZWICK 1456*. Ударну в'язкість по Ізоду з надрізом визначали відповідно до стандарту ASTM D256 на маятниковому приладі *PSW*. Морфологія композиту вивчалась за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа *OLYMPUS BH2*. Для визначення вогнестійкості композиту використовувався метод визначення нижнього порога концентрації кисню, яка б забезпечувала горіння зразка (LOI). Вимірювання проводились за допомогою тестера *FTA II LOI (Stanton Redcraft)*.

Результати і обговорення. Були досліджені механічні властивості одержаних композитів при розтягу – межа міцності при розтягу, відносне видовження при розриві – залежно від природи полімерної матриці і модифікатора поверхні МГ (рис. 1). Видно, що для композитів на основі ГПП характерні вищі значення міцності на розрив і, у той самий час, нижче значення видовження у разі розриву. Статистичний кополімер забезпечує вище значення видовження при розриві при співмірній міцності на розрив. З іншого боку, отримані дані свідчать про значний вплив пероксидної модифікації поверхні МГ на властивості композитів.

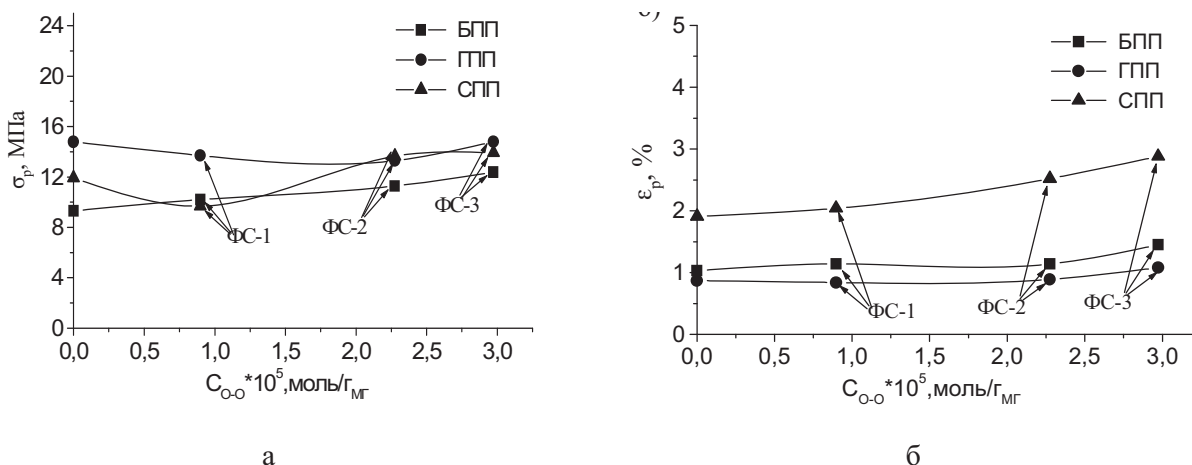


Рис. 1. Залежність фізико-механічних властивостей композитів МГ-ПП від вмісту пероксидних фрагментів на поверхні МГ: міцність на розрив (а), відносне видовження при розриві (б)

Так, із збільшенням вмісту пероксидних груп на поверхні МГ міцність на розрив і видовження у разі розриву зростають до 30 %. Варто також відзначити, що кращі механічні властивості демонструють композити, одержані на основі МГ, модифікованого ФК, який містить алільні подвійні зв'язки.

На рис. 2 наведені залежності ударної в'язкості наповнених композитів від вмісту пероксидних груп на поверхні МГ і природи полімерної матриці. Видно, що композити на основі кополімерів етилену і пропілену характеризуються вищими значеннями ударної в'язкості в присутності ФК, причому значення в'язкості зростають зі зростанням вмісту пероксидних фрагментів, особливо у разі ФК з подвійними зв'язками, тоді як ударна в'язкість композитів на основі ГПП дещо знижується в цьому ряді.

Причини нижчого значення ударної в'язкості кополімеру на основі СПП і немодифікованого МГ не зовсім зрозумілі, однак необхідно мати на увазі, що навіть незначні відхилення в рівномірності диспергування наповнювача в полімерній матриці може спричинити різке погіршення механічних властивостей, особливо ударної в'язкості зразків з надрізом. До того ж модифікація поверхні наповнювача функціональними кополімерами, які виконують функцію

компатибілізатора, забезпечує рівномірний розподіл частинок наповнювача в полімерній матриці (рис. 3). З іншого боку, зростання ударної в'язкості композитів на основі кополімерів етилену і пропілену може пояснюватись реакціями передавання радикалів, генерованих ФК, на ланки етилену полімерної матриці, що приводить до розгалуження полімеру або утворенню частково зшитого "ядра" навколо частинок дисперсного наповнювача, оскільки ФК іммобілізовані на поверхні частинок МГ, і дія радикалів обмежена міжфазною поверхнею.

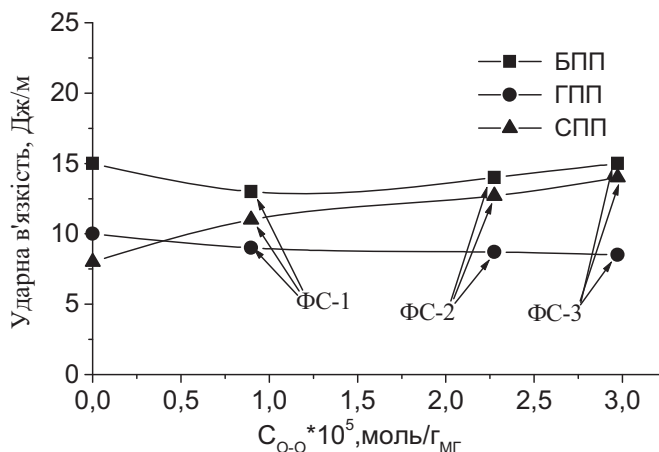


Рис. 2. Залежність ударної в'язкості композитів МГ-ПП від вмісту пероксидних фрагментів на поверхні МГ і природи полімерної матриці

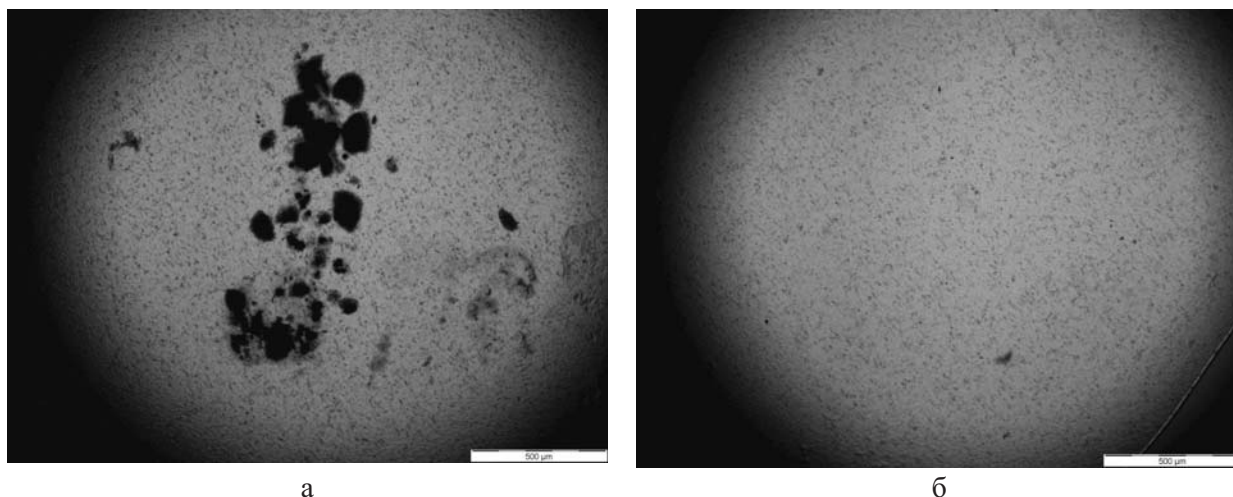


Рис. 3. ТЕМ мікрофотографії композиту МГ-ГПП. Немодифікований МГ (а); МГ, модифікований ФК-2 (б). Бар – 500 мкм

Це приводить до зміни часу релаксації, що особливо помітно при високих швидкостях деформації, які спостерігаються під час вимірювання ударної в'язкості. Крім того, фрагменти розгалуженого поліетилену можуть слугувати центрами нуклеації, що впливає на ступінь кристалічності полімеру, швидкість кристалізації і розмір сферолітів. Зміна цих характеристик може впливати на значення ударної в'язкості.

Оскільки головною метою цієї роботи було створення вогнестійких полімерних композитів, було необхідно дослідити вплив пероксидної модифікації наповнювача на горючість наповнених матеріалів. Видно (рис. 4), що використання пероксидованого МГ приводить до зростання вогнестійкості композитів на основі полімерних матриць всіх трьох досліджуваних типів. Для пероксидвмісних композитів на основі ГПП характерна найнижча вогнестійкість, вплив модифікації МГ на горючість виражена слабо.

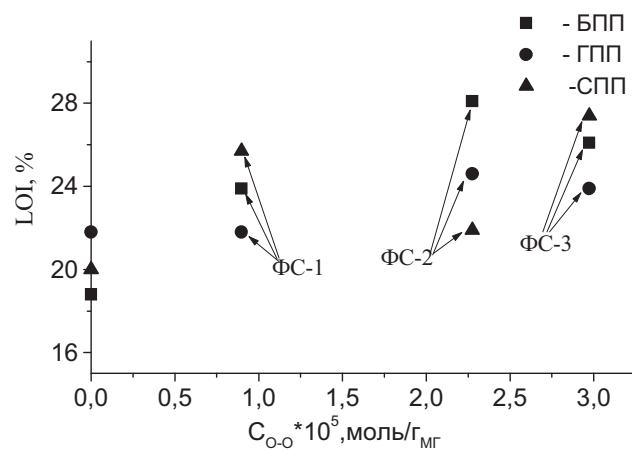


Рис. 4. Залежність кисневого індекса LOI від вмісту пероксидних фрагментів на поверхні МГ і природи полімерної матриці

Композити на основі БПП, які мали найнижчу вогнестійкість під час використання немодифікованого МГ, демонструють дуже високі значення LOI для пероксидованого МГ і тенденцію до збільшення цього показника з збільшенням концентрації О-О груп з максимумом у випадку ФК-2. Для СПП ця тенденція не прослідковується так чітко, хоча ці композити також мають доволі високу вогнестійкість. Однак, варто мати на увазі, що горіння є дуже складним і зміни в поведінці полімерної матриці (в'язкість, легкість обвуглювання, здатність до спучування під час горіння), які можуть бути зумовлені введенням ФК, можуть мати вплив на горючість композиту, загалом, і також їх потрібно брати до уваги.

Висновки. Отримані дані свідчать про значний вплив модифікації поверхні дисперсного МГ пероксидвмісними поліфункціональними кополімерами на фізико-механічні властивості і вогнестійкість наповнених композитів. Модифікація МГ функціональними ФК сприяє рівномірнішому його диспергуванню в полімерній матриці, що забезпечує покращання фізико-механічних властивостей композитів при розтягу та зростання ударної в'язкості. Крім того, наявність пероксидних фрагментів, іммобілізованих на поверхні дисперсного МГ, спричиняє зростання ударної в'язкості композитів на основі кополімерів етилену і пропілену в результаті реакцій передавання генерованих радикалів на ланки етилену полімерної матриці, що веде до розгалуження полімеру або утворення частково зшитого "ядра" навколо частинок дисперсного наповнювача. Пероксидна модифікація наповнювача має позитивний ефект і на вогнестійкість композитів, величина якого залежить від природи полімерної матриці. Отже, використання як наповнювача модифікованого пероксидними кополімерами гідроксиду магнію є дуже перспективним для одержання вогнестійких полімерних композитів з високими фізико-механічними характеристиками.

1. S Chiu.-H., Wang W.-K. The dynamic flammability and toxicity of magnesium hydroxide filled intumescent fire retardant polypropylene // *J. Appl. Pol. Sci. Sci.* – 1998. – Vol. 67. – P. 989–995.
2. Mai K., Li Z., Qiu Y., Zeng H.. Thermal Properties and Flame Retardance of Al(OH)₃/Polypropylene Composites Modified by Polypropylene Grafting with Acrylic Acid // *J. Appl. Pol. Sci.* – 2001. – Vol. 81. – P. 2679–2686.
3. Лунатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 160 с.
4. *Chemical and Physical Aspects of Polymer Science and Engineering* / K. Lederer, N. Aust (Editors). Weinheim: Wiley-VCH. – 2002. – 511 p.
5. Zhu S., Zhang Y., Zhang Yi. Deformation and fracture of Mg(OH)₂-filled polyolefin composites under tensile stress // *J. Appl. Pol. Sci.* – 2003. – Vol. 89. – P. 3248–3255.
6. Pinto U.A., Visconte L.L.Y., Gallo J., Nunes R.C. Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) with mica and aluminum trihydrate // *Polym. Degrad. and Stab.* – 2000. – Vol. 69. – P. 257–260.
7. Шевчук О.М., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., Токарев В.С., Воронов С.А. Формування компатибілізуючих шарів на поверхні дисперсного оксиду цинку шляхом прищепленої полімеризації

вінілових мономерів // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2004. – № 1. – С. 154–158. 8. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А., Токарев В.С. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами // *Высокомолекулярное соед.* – 1983. – Т. (А) 25, № 5. – С. 997–1004. 9. Васильев В.П., Глусь Л.С., Губарь С.П. Разработка газохроматографического метода анализа пероксидного мономера ВЭП // *Вестн. Львов. политехн. ин-та*. – 1985. – № 191: Химия, технология веществ и их применение. – С. 24–26.

УДК 541.64; 541.182

В.С. Токарев, О.М. Шевчук, Н.М. Букартик, М.Р. Чобіт, З.Я. Надашкевич
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОЛІМЕРНІ МІКРОКАПСУЛИ З МІНЕРАЛЬНИМ ЯДРОМ

© Токарев В.С., Шевчук О.М., Букартик Н.М., Чобіт М.Р., Надашкевич З.Я., 2010

Одержано полімерні мікрокапсули з мінеральним SiO₂ ядром і функціоналізованою оболонкою в результаті поєднання процесів формування оболонки та золь-гель методу синтезу ядра. Досліджено вплив параметрів процесу на колоїдно-хімічні властивості мікрокапсул. Проведено модифікацію мікрокапсул шляхом прищепленої полімеризації, ініційованої за рахунок іммобілізованих на їх поверхні пероксидних груп.

Polymeric microcapsules with mineral SiO₂ core and functionalized shell have been obtained as a result of the combination of shell formation process with sol-gel method of core synthesis. The influence of process parameters on the colloidal-chemical properties of microcapsules has been studied. The modification of microcapsules has been performed via graft-polymerization initiated due to the peroxide groups immobilized on their surface.

Вступ. Постановка проблеми. В останні десятиліття створення мікро- та нанокapsул є однією з галузей полімерної хімії, що дуже швидко розвиваються. Ці структури знаходять широке застосування в різних галузях промисловості: створення композитних та гібридних матеріалів, лакофарбових матеріалів, у фармацевтичній промисловості (як контейнери для доставки ліків), електронних приладах та косметичних препаратах [1–2]. До того ж мікрокапсули з функціоналізованою оболонкою становлять особливий інтерес, завдяки можливості регулювання їх поверхневих властивостей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Гібридні органо-неорганічні нано- і мікро-частинки є дуже цікавими об'єктами, оскільки дозволяють поєднати в одній частинці властивості як органічної, так і неорганічної речовини. Одним з методів одержання такого типу частинок є мікрокапсулювання [1]. Стратегічно мікрокапсулювання певної речовини можна реалізувати двома шляхами – або сформувати оболонку на твердих або рідких частинках речовини, яку необхідно капсулювати, або спочатку одержати порожнисту мікрокапсулу і потім заповнити її порожнину потрібною для капсулювання речовиною [3, 4]. Аналіз наукової і технічної літератури свідчить, що обидва ці підходи реалізуються на практиці. Методи мікрокапсулювання та природа полімеру, який застосовується для цього, в першу чергу залежать від природи капсульованої речовини та завдань, які потрібно виконати [4]. Зокрема, мікрокапсулювання колоїдних частинок діоксиду кремнію проводилось за допомогою кремнійорганічних олігомерів [5], шляхом затравочної емульсійної полімеризації вінілацетату [6], в результаті спонтанної "самополімеризації" низки адсорбованих катіонних поверхнево-активних мономерів [7]. Тобто спектр методів мікрокапсулювання та капсулюючих полімерів у випадку діоксиду кремнію є дуже широким. У той же час розроблені на кафедрі методи модифікації поверхні мінеральних дисперсних наповнювачів пероксидними