

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

**САМАРИК ВОЛОДИМИР ЯРОСЛАВОВИЧ**

УДК 541.64; 544.773.432; 66.095.26-922.3

**МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ ПОВЕРХОНЬ З ВИКОРИСТАННЯМ  
ПОЛІПЕРОКСИДІВ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Львів – 2009

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті "Львівська політехніка"  
Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант - доктор хімічних наук, професор  
**Воронов** Станіслав Андрійович,  
Національний університет "Львівська політехніка",  
завідувач кафедри органічної хімії

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор  
**Сиром'ятніков** Володимир Георгійович,  
Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка,  
професор кафедри хімії високомолекулярних сполук

доктор хімічних наук, професор  
**Волошановський** Ігор Станіславович,  
Одеський національний університет ім. Мечнікова,  
завідувач кафедри органічної хімії

доктор хімічних наук, професор  
**Кисленко** Володимир Миколайович,  
Національний університет "Львівська політехніка",  
професор кафедри загальної та неорганічної хімії

Захист відбудеться *3 липня 2009* р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.01 у Національному університеті "Львівська політехніка"  
(79013, м. Львів, пл. Св. Юра 3/4, корпус 8, аудиторія 240).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету  
"Львівська політехніка" (79013, Львів-13, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий *3 червня 2009* р.

*Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.01*

Лубенець В.І.

## Загальна характеристика роботи

**Актуальність теми.** Сучасні полімерні матеріали: наповнені полімери, полімерні дисперсії, суміші полімерів -- це колоїдні системи з високорозвиненою міжфазною поверхнею. Властивості полімерних композиційних матеріалів на їх основі переважно визначаються будовою міжфазних шарів. В літературі показано, що їх цілеспрямоване конструювання можна здійснювати при локалізації макромолекул гетерофункційних поліпероксидів на міжфазній границі. Із застосуванням такого підходу одержані латекси нового типу «ядро-оболонка», полімерні композити, в тому числі нанокомпозити. Разом з тим, інтенсивно розвиваються дослідження по модифікації поверхні полімерів з метою надання їй спеціальних властивостей (гемосумісність, бактерицидність, стійкість до УФ-опромінення тощо), оскільки саме через поверхню відбувається їх взаємодія з навколишнім середовищем. Конструювання полімерних наночарів на міжфазних поверхнях має також велике значення при одержанні полімерних сумішей. Проблема їх приготування в тому, що більшість полімерів термодинамічно несумісні. Загальним для одержання сумішей є локалізація на міжфазі макромолекул полімерів – компатибілізаторів, які мають у своїй структурі фрагменти, які сумісні з фазами полімерів, що змішуються. Поверхні полімерних матеріалів, перш за все поліолефінів, відносяться до низькоенергетичних. Для модифікації міжфазних таких систем потрібні реакційноздатні поліпероксиди нового типу, які були б здатні до адсорбційної, а також хімічної взаємодії з формуванням на міжфазі полімерних шарів (в тому числі прищеплених) з регульованою кількістю пероксидних груп. Таким чином, виникають нові можливості модифікації планарної та дисперсної полімерної поверхні та надання їй спеціальних властивостей. При цьому поверхнева модифікація дозволяє змінювати їх поверхневі властивості без зміни об'ємних (міцності, ударної в'язкості тощо). Пероксидована поверхня створює умови для синтезу гідрогелів нового типу, які прищеплені до полімерної поверхні, для їх застосування в процесах пролонгованого транспорту ліків, культивування та інкапсуляції клітин живих тканин, а також як лікувальних пов'язок для ран і опіків. Крім того, локалізація макромолекул такого типу поліпероксидів на міжфазі полімерних сумішей дозволить створити макромолекули компатибілізатору *in situ* під час змішування. Нові компатибілізатори будуть мати фрагменти, які змішуються з компонентами полімерної суміші, і забезпечувати їх сумісність. Такий метод компатибілізації має універсальний характер для змішування карболанцюгових полімерів.

На початок наших досліджень в літературі практично повністю були відсутні повідомлення про такого типу гетерофункційні поліпероксиди – міжфазні модифікатори полімерних поверхонь. Відповідно, були відсутні наукові основи процесів їх синтезу та застосування для модифікації низькоенергетичних поверхонь.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Робота виконана на кафедрі органічної хімії Інституту хімії і хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка" і є частиною досліджень з тем: "Синтез нових компатибілізаторів на основі поверхнево-активних пероксидовмісних олігомерів та створення полімерних сумішей поліолефінів, синтетичних мембран, а

також функційних полімерних мікросфер" (1997-1999) № держ. реєстрації 0198U002338; "Радикальні процеси на міжфазній границі полімер-полімерних сумішей, що ініціюються пероксидовмісними компатибілізаторами різної природи" (2000-2003) № держ. Реєстрації 0100U000505; "Конструювання багатофазних полімерних систем з використанням гетерофункційних поліпероксидів для створення композиційних полімер-полімерних та біосумісних матеріалів" (2004-2006) № держ. Реєстрації 0102U001169; «Формування полімерних гідрогелів, прищеплених до поверхонь для біомедичного застосування» (2007-2009) № держ. реєстрації 0104U002305. Автор дисертаційної роботи є одним з виконавців тем.

**Мета та завдання досліджень.** Метою роботи є розроблення наукових і практичних основ синтезу реакційноздатних поліпероксидів нового типу та застосування їх для модифікації полімерних поверхонь, надання їм спеціальних властивостей, одержання сумішей полімерів та гідрогелевих полімерних систем, в тому числі прищеплених до полімерної поверхні.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- обґрунтувати структуру макромолекул нових поліпероксидів для модифікації низькоенергетичних полімерних поверхонь;
- розробити наукові і практичні умови синтезу поліпероксидів нового типу. Для цього: і) синтезувати нові пероксидні мономери з первинно-третинними пероксидними групами на основі акриламідів, дослідити їх структуру та вивчити реакційну здатність в реакціях кополімеризації з вінільними мономерами (акриламідом, октилметакрилатом тощо); ii) одержати пероксидовмісні кополімери з пероксидними групами різної природи (перестерна, первинно-третинна, дитретинна) з рядом вищих естерів (мет)акрилового ряду;
- розвинути теоретичні основи та розробити методики пероксидації полімерних поверхонь (поліетилен, поліпропілен, поліетилентерефталат тощо) із застосуванням нових пероксидовмісних кополімерів. Для цього: і) дослідити термічну стійкість пероксидовмісних кополімерів, визначити кінетичні параметри термічного розкладу та встановити його хімізм; ii) дослідити основні закономірності прищеплення поліпероксидних шарів до полімерної поверхні (вплив структури поліпероксиду, природи полімерної поверхні, температури та часу прогріву); iii) створити математичну модель процесу формування прищепленого до поверхні поліпероксидного шару та умови її застосування;
- розробити теоретичні і практичні основи застосування пероксидних груп у складі прищепленого поліпероксидного шару для надання поверхням спеціальних властивостей. Для цього здійснити: і) гідрофілізацію полімерних поверхонь, через прищеплення функційних мономерів; ii) одержати поверхні з гемо-сумісними, бактерицидними властивостями та підвищеною стійкістю до УФ-опромінення;
- розробити теоретичні та практичні основи компатибілізації полімерних сумішей з використанням нових поліпероксидів. Для цього: і) дослідити та оптимізувати процес взаємодії поліпероксиду з поліпропіленом в режимі реакційного змішування; ii) одержати полімерну суміш полістирол/поліпропілен, поліети-

лен/поліпропілен, поліметилметакрилат/поліпропілен, які компатибілізовані поліпропілен-прищепленим пероксидовмісним кополімером, дослідити їх морфологію та реологічні властивості; iii) одержати полімерну суміш поліпропілену з ненасиченою поліестерною смолою, яка компатибілізована поліпропілен-прищепленого пероксидовмісного кополімеру або пероксидного статистичного кополімеру, дослідити її властивості;

- розробити теоретичні основи конструювання гідрогелів з каркасом ковалентно закріпленим на полімерній поверхні; здійснити їх наповнення наночастинками срібла для надання антибактеріальних властивостей. Для цього: i) здійснити формування ковалентно-закріплених на поверхні гідрогелів з використанням методу полімеризації «від поверхні»; ii) здійснити формування ковалентно-закріплених на поверхні гідрогелів через структурування форполімерів; iii) вивчити швидкості набухання гідрогелів, фізико-механічні властивості та наповнення гідрогелів наночастинками срібла.

**Об'єкт досліджень.** Основними об'єктами дослідження є пероксидовмісні кополімери з пероксидними групами різної природи (перестерна, первинно-третинна, дитретинна) з рядом вищих естерів (мет)акрилового ряду, пероксидовані поверхні (поліетилену, поліпропілену, поліетилентерефталату тощо), процеси пероксидації міжфазної поверхні, прищеплення функційних мономерів, компатибілізації на міжфазі та формування прищепленого до поверхні полімерного каркасу гідрогелів.

**Предмет досліджень.** Синтез та будова поверхнево-активних пероксидовмісних кополімерів, формування пероксидованого полімерного шару та його застосування в процесах компатибілізації полімерних сумішей, конструювання гідрогелів, прищеплених до пероксидованої поверхні.

**Методи дослідження.** Рефрактометрія, трансмісійна ІЧ спектроскопія, ПМР спектроскопія, ІЧ спектроскопія з Фур'є перетворенням із згасаючим повним відбиттям, визначення енергетичних характеристик поверхні методом двох рідин, скануюча електронна мікроскопія, нуль-еліпсометрія, газо-рідинна хроматографія, високоефективна рідинна хроматографія, атомно-силова мікроскопія, термогравіметрія, диференційно-скануюча калориметрія, гель-проникна хроматографія, визначення термо-механічних характеристик, кріоскопія, визначення набухання, елементний аналіз.

**Наукова новизна виконаного дослідження :**

Вперше запропонована та розвинена концепція пероксидації міжфазної границі різноманітних гетерогенних систем: полімер(поверхня)-газ(повітря), полімер-рідина, полімер-полімер -- через локалізацію на міжфазі макроланцюгів поверхнево-активних гетерофункційних поліпероксидів та їх контрольованого прищеплення до поверхні полімеру.

Вперше запропоновані принципи будови макромолекул пероксидовмісних кополімерів для модифікації ними низькоенергетичних полімерних поверхонь. Розроблені наукові та практичні основи синтезу нових мономерів на основі акриламідів та нового типу поліпероксидів через радикальну кополімеризацію пероксидних мономерів з вищими естерами (мет)акрилового ряду

Вперше створені теоретичні основи та запропоновані методики пероксидації низькоенергетичних полімерних поверхонь (поліпропілен, поліетилен, поліетилен-терефталат тощо).

Розроблені теоретичні та практичні основи нового методу компатибілізації полімерних сумішей з використанням нових поліпероксидів. Вперше створені пероксидні міжфазноактивні прекомпатибілізатори і показано, що при реакційному змішуванні вони локалізуються на міжфазі і здійснюють компатибілізацію полімерних сумішей *in situ* з формуванням компатибілізатора для полімерів, які змішуються.

Вперше розроблені теоретичні і практичні основи застосування пероксидних груп у складі прищепленого поліпероксидного шару для надання поверхням спеціальних властивостей гемосумісності, бактерицидності, підвищеною стійкістю до УФ-опромінення тощо.

Вперше одержані гідрогелі, прищеплені до полімерної поверхні, в тому числі пористі. Вперше показано, що за допомогою процесів пероксидації можна регулювати фізико-механічні властивості полімерних каркасів гідрогелів, а також міцність стінок пор.

#### **Практичне значення отриманих результатів.**

Одержані полімерні пероксидні модифікатори дисперсних та планарних поверхонь. Розроблено універсальний метод компатибілізації полімерних сумішей. Це надає можливість формувати полімерні суміші типу: і) реактопласт-термопласт, наприклад, ненасиченої поліестерної смоли з поліпропіленом; ii) суміші термопласт-термопласт, наприклад, поліетилен-поліпропілен або полістирол-поліпропілен та одержувати полімерні матеріали з регульованими фізико-механічними властивостями, створювати нові полімерні матеріали з використанням відходів промисловості переробки пластичних мас та утилізації пластикових відходів. Розроблено спосіб підвищення механічних властивостей гідрогелів через прищеплення їх до пероксидованої поліпропіленової поверхні. Такі гідрогелі перспективні для використання в процесах доставки ліків, інженерії тканин, а також як імплантати. Прищеплені до поверхні гідрогелі є цікавими для розробки лікувальних пов'язок, покриттів спеціальних приладів для імплантації, покриттів для катетерів.

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок здобувача полягає в науковому обґрунтуванні мети та завдань досліджень; створенні концепції пероксидації міжфазної границі різноманітних гетерогенних систем; розробленні теоретичних моделей процесу пероксидації міжфазі та кінетичного опису процесів кополімеризації пероксидних мономерів; розробленні універсального методу компатибілізації полімерних сумішей; розробленні методів надання спеціальних властивостей пероксидованим полімерним поверхням та конструюванні гідрогелів, полімерний каркас яких прищеплений до полімерної поверхні.

**Апробація результатів дисертації.** Основні матеріали дисертації представлялись та опубліковані в матеріалах конференцій та симпозіумів: Second World Congress on Emulsion (Бордо, 1997); 1st ,2nd ,3rd International Symposium on "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces"(Дрезден); VII, IX Международной конференция по химии и физико-химии олигомеров ; IX, X, XI Українській конференція з високомолекулярних сполук; EuroPolymer Foundation Congress

(Ендховен, 2001); Fachgruppe Molekulare Chemie (Дармштат, 2002); 2nd Ukrainian-Polish Scientific Conference (Дніпропетровськ, 2002); XI-й Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов (Москва, 2003); International Symposium "Technomer '99", "Technomer 2003", "Technomer 2005"; X наукова конференція "Львівські хімічні читання-2005"; Международной конференции по органической химии "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности" (Санкт-Петербург, 2006); IV Всероссийской Каргинской конференции (Москва, 2007); XXI української конференції з органічної хімії (Чернігів, 2007); 45th, 46th Microsymposium on Macromolecules (Прага); 235th ACS National Meeting (Новий Орлеан, 2008); III Міжнародній конференції по колоїдній хімії і фізико-хімічній механіці, (Москва, 2008)

**Публікації.** Основний зміст дисертаційної роботи висвітлений в 83 публікаціях (в тому числі у: 40 статтях, 43 тезах доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях та симпозіумах. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 6 патентів України.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури та 12 додатків. Основний зміст роботи викладений на 265 сторінках друкованого тексту, містить 28 таблиць, 141 рисуноків. Бібліографічний список складається з 210 найменувань.

**У вступі** описано суть наукової проблеми, якій присвячена робота, обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета, основні завдання дослідження, наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, розкрито зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами та представлено апробацію отриманих результатів, приведені дані про структуру дисертації.

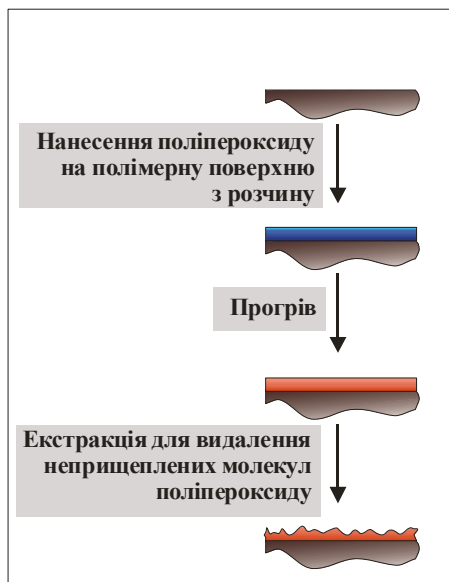


Рис. 1. Схематичне відображення стадій прищеплення поліпероксидного шару до поверхні

Перший розділ містить інформацію про характеристики речовин, що використовуються в роботі. В ньому наведено розроблені методики синтезу речовин, які створювались для реалізації завдань роботи, описано методики дослідження процесів, зокрема методику модифікації полімерної поверхні через прищеплення до неї поліпероксидного шару, основні етапи якої відображені на рис. 1. Другий розділ присвячений обґрунтуванню структури поліпероксидів як модифікаторів полімерної поверхні, дослідженню методів їх синтезу та вивченню основних властивостей. В третьому розділі викладено дослідження щодо формування поліпероксидного шару, вивченню механізму цього процесу та описано математичну модель, що забезпечує прогнозування властивостей отриманого поліпероксидного шару. В цьому ж розділі приведені дослідження, що показують спроможність поліпероксидного шару ініціювати радикальні процеси полімеризації від поверхні функціональних мономерів. Четвертий розділ присвячений дослідженням по

створенню полімерних поверхонь із спеціальними властивостями, **п'ятий** – розробленню нового методу компатибілізації полімерних сумішей, **шостий** – створенню гідрогелей з полімерним каркасом, ковалентно закріпленим на полімерній поверхні.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### Синтез поліпероксидів для модифікації полімерних поверхонь та дослідження їх властивостей

Розроблено методи синтезу гетерофункційних поліпероксидів (ГФП) для використання як модифікаторів полімерних поверхонь. Структура таких поліпероксидів повинна відповідати наступним вимогам:

- I. Пероксидні групи зі складу ГФП повинні генерувати радикали активні в реакціях передачі ланцюгу – метильні  $\cdot\text{CH}_3$ , трет-бутоксильні  $\cdot\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .
- II. Макромолекули поліпероксидів повинні включати фрагменти кономерів, що здатні забезпечити фізичну міжмолекулярну взаємодію та вигідну конформацію макромолекули олігопероксиду на поверхні для забезпечення хімічної взаємодії „пероксидні групи – макромолекули полімерної поверхні”.
- III. При забезпеченні здатності до міжфазної фізичної взаємодії, поліпероксидомодифікатори повинні бути термодинамічно несумісними з полімером поверхні, щоб не відбувалось його розчинення в полімерній масі приповерхневого шару під час прищеплення поліпероксидного шару до поверхні.

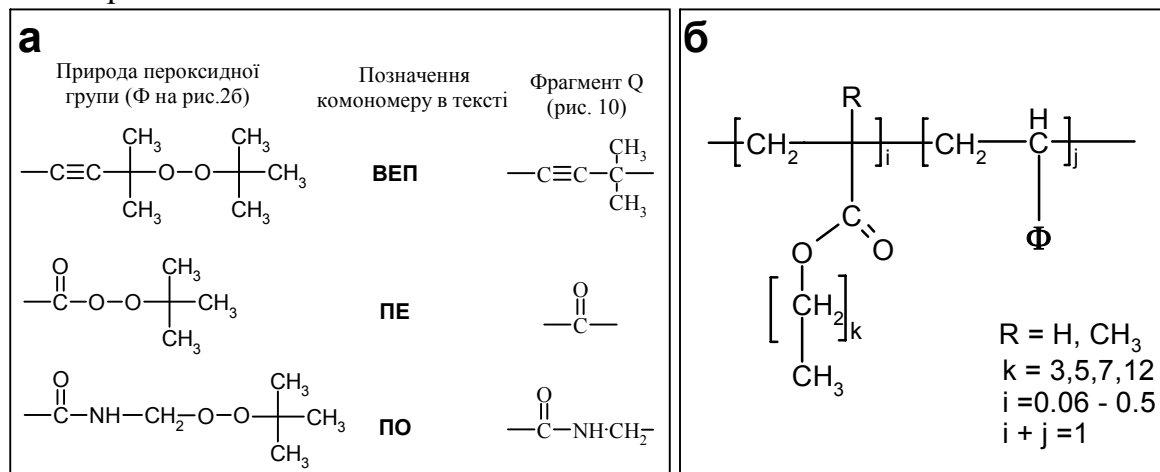


Рис. 2. Структурні формули та позначення природи пероксидних груп у складі кополімерів – модифікаторів полімерної поверхні (а); схематичне зображення структури гетерофункційних поліпероксидів (б).

Відповідно до зазначених вимог обґрунтовані критерії оцінки структури поліпероксидів. На їх основі запропоновано нові поліперокси, структура (рис. 2 б) та природа пероксидних груп (рис. 2 а) яких забезпечує їх необхідні властивості для модифікації полімерної поверхні.

Розроблено методики синтезу відповідних ГФП. Наведено результати досліджень кополімеризації вищих естерів метакрилового ряду з пероксидовмісним кополімером алкеналкінної природи 5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іном



(ВЕР). Встановлено, що порядок по ініціатору близький до одиниці і швидкість кополімеризації, в визначеному інтервалі концентрацій, обернено пропорційна концентрації пероксидовмісного комономеру ВЕР. Співставлення цих даних з антибатною залежністю молекулярної маси від початкової концентрації ВЕР при молекулярно-масовому розподілі, що близький до експоненціального, дозволяє стверджувати, що при кополімеризації реалізується характерний для алкеналкінних пероксидовмісних мономерів слабоінгібований режим полімеризації. Це супроводжується обривом як кінетичного, так і матеріального ланцюга за участю молекул

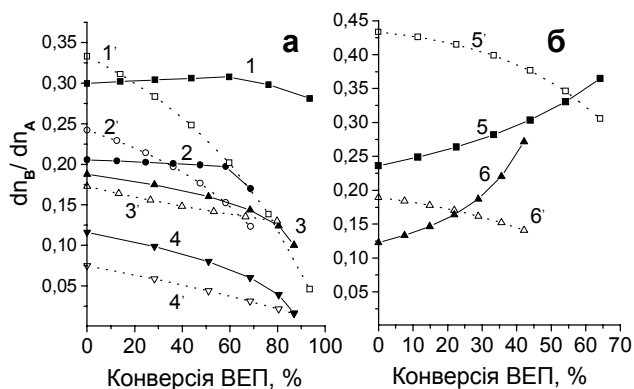


Рис. 3. Співставлення експериментально встановлених залежностей диференційного складу кополімерів ВЕР-КОМА (криві 1-6) з відповідними розрахованими за рівнянням Майо-Льюїса (криві 1'-6') від конверсії ВЕР при різних початкових співвідношеннях ОМА:ВЕР: 1 – 6,7, 2 --7,7, 3 --12,5,4 --33,3, 5 -- 5, 6 – 7;  $T = 70^{\circ}\text{C}$

(мет)акрилового ряду. Важливим є те, що практично у всіх випадках експериментально визначений склад кополімерів у меншій мірі залежний від конверсії мономера, ніж теоретично прогнозований. В окремих випадках можна стверджувати, що в широкому діапазоні зміни конверсії ВЕР (даний комономер має більшу реакційну здатність) склад кополімеру практично не залежить від співвідношення комономерів в реакційній суміші (криві 1, 2 рисунку 3а). Це сприяє одержанню кополімерів при високій конверсії мономерів з рівномірним функційним складом.

Запропоновано кінетичну модель кополімеризації з урахуванням участі молекул пероксидовмісного комономеру в реакції обриву матеріального і кінетичного ланцюга. На основі моделі, без застосування принципу псевдостационарності макрорадикалів, отримано модифіковане рівняння залежності диференційного складу кополімеру від співвідношення комономерів в реакційній суміші, яке можна відобразити наступним рівнянням:

$$m = \frac{M \cdot r_2 - F + 1}{r_1 / M \cdot (1 - F) + 1} \quad (0.1)$$

пероксидовмісного комономеру ВЕР.

При дослідженні залежності складу кополімерів від співвідношення комономерів в реакційній масі встановлено, що вона лише на початкових стадіях задовільно описується закономірностями бінарної кополімеризації (підпорядковується рівнянню Майо-Льюїса).

Зі збільшенням конверсії мономерів спостерігаються суттєві розходження між складом, розрахованим за рівнянням Майо-Льюїса та експериментально визначеним (рис.3). Максимальне розходження спостерігається при встановленні співвідношення  $[\text{OMA}]_0/[\text{VER}]_0$  менше 7 (криві 1, 5 та 6). Відповідні закономірності спостерігаються і для інших естерів

де  $m$  – миттєве співвідношення залишків в кополімері;  $M=[\text{ОМА}]/[\text{ВЕР}]$  -- відношення концентрацій комономерів в реакційній суміші;  $r_1, r_2$  -- константи кополімеризації;  $F$  – константа, що враховує передачу макрорадикалу на молекулу мономеру з обривом матеріального та кінетичного ланцюгів.

Отримане рівняння коректно прогнозує зміну диференційного складу кополімерів естерів (мет)акрилового ряду від відношення концентрацій комономерів як на початкових стадіях перебігу реакції, так і зі збільшенням конверсії (рис. 4). Слід

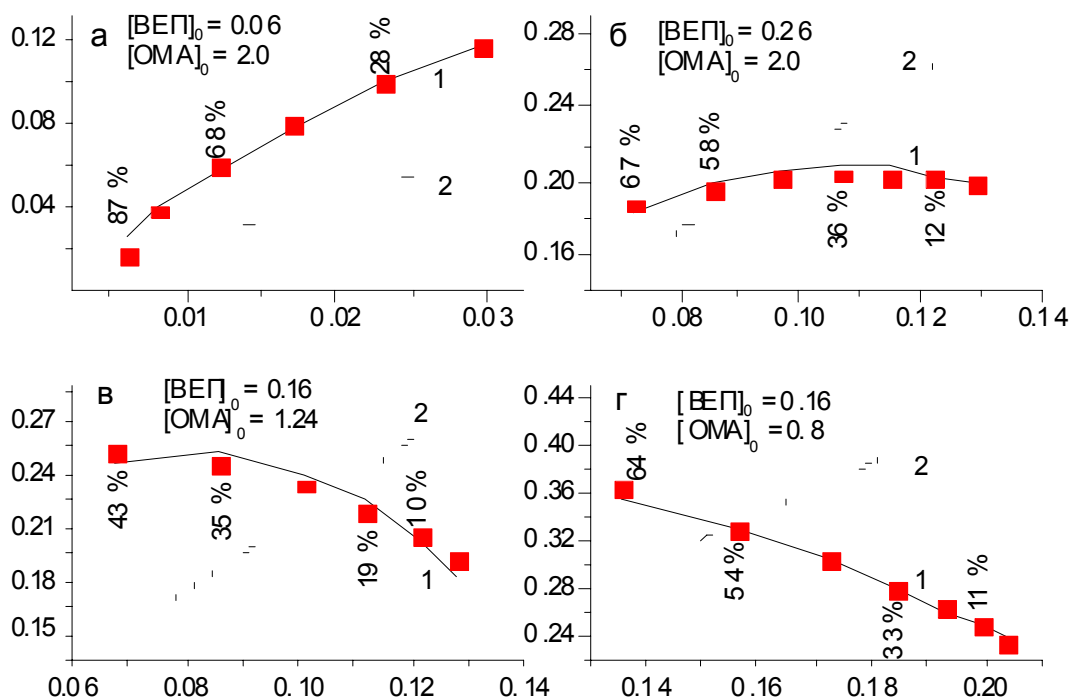


Рис. 4. Залежність вмісту ланок ВЕР в ВЕР-ко-ОМА(вісь ординат) від відношення концентрації комономерів  $[\text{ВЕР}]_0/[\text{ОМА}]_0$  (вісь абсцис). Точки на графіках відповідають експериментальним значенням; 1 – обробка за рівнянням (0.1); 2 – обробка за рівнянням Майо-Люїса. Значення біля точок відповідають конверсії ВЕР.  $T = 70^\circ\text{C}$ .

відмітити, що при прямуванні параметра  $F$  рівняння (0.1) до нуля дане рівняння трансформується в рівняння Майо-Люїса. В таблиці 1 наведені значення констант кополімеризації, які визначені за експериментальними даними для ряду естерів (мет)акрилового ряду, оцінка яких проведена за рівнянням (0.1).

Таблиця 1. Константи кополімеризації ряду естерів (мет)акрилового ряду з ВЕР\*.

№	Комономер	$r_1$	$r_2$	$F$
1	Октилметакрилат	$0.19 \pm 0.05$	$0.5 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.1$
2	Гексилакрилат	$0.33 \pm 0.08$	$1.36 \pm 0.3$	$0.62 \pm 0.09$
3	Бутилакрилат	$0.26 \pm 0.04$	$1.1 \pm 0.4$	$0.85 \pm 0.1$
4	2-Етилгексилакрилат	$0.52 \pm 0.09$	$3.4 \pm 0.4$	$1.2 \pm 0.2$
5	Лаурилметакрилат	$0.85 \pm 0.12$	$3.7 \pm 0.6$	$1.4 \pm 0.3$

\*Оцінка проведена з використанням рівняння (0.1).

Отримані константи дозволяють прогнозувати склад кополімерів та його зміни з конверсією мономерів. Проведені дослідження дозволили окреслити ряд

оптимальних умов синтезу кополімерів ВЕП-ко-ОМА з контрольованим вмістом пероксидних груп і рівномірним функційним розподілом.

Встановлено, що в ряді (мет)акрилових комономерів найбільшу ефективність у складі їх кополімерів з ВЕП, як модифікаторів полімерної поверхні, забезпечує ОМА. Тому ГФП з іншою природою пероксидних груп синтезували лише з цим

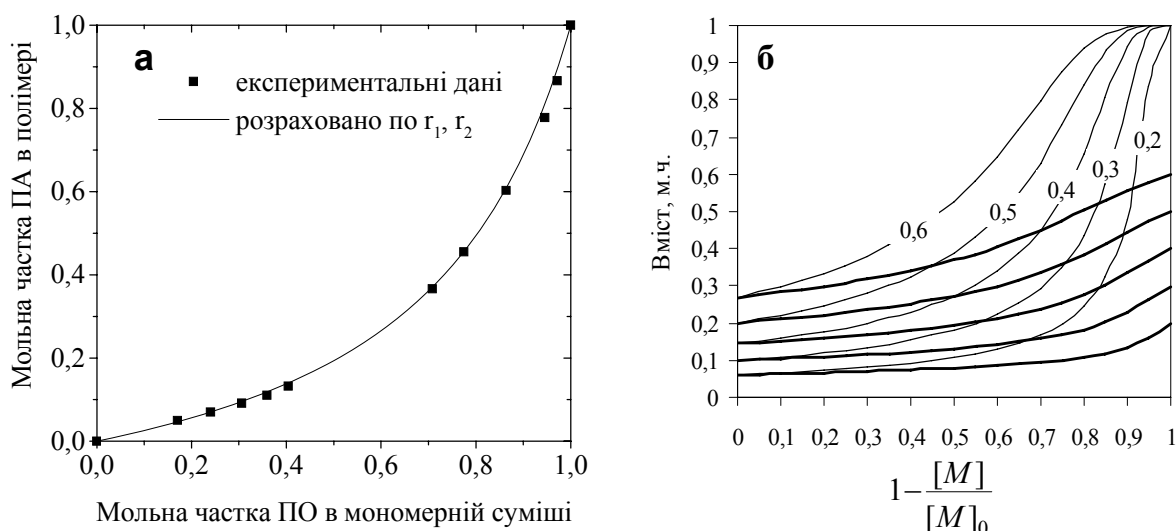


Рис. 5. Залежність мольної частки ланок ПО в кополімері від мольної частки ПО в реакційній суміші (а), залежність складу кополімеру від конверсії мономерів (б).

комономером. Кополімер ПО-ко-ОМА з первинно-третинною пероксидною групою (рис. 2) був отриманий через кополімеризацію N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламідом (ПО) з октилметакрилатом. Мономер ПО не описаний в літературі. Тому була розроблена методика його синтезу через взаємодію N-(гідроксиметил)акриламідом з трет-бутилгідропероксидом. Розроблена методика забезпечує синтез мономеру ПО з виходом 80÷82%. В результаті досліджень кополімеризації ПО з ОМА встановлено: і) порядок по мономеру дорівнює 1; іі) гальмуючий ефект концентрації ПО на швидкість реакції проявляється слабо; ііі) збільшення концентрації пероксидовмісного комономеру (до 30%) приводить до незначного зменшення молекулярної маси.

Таблиця 2. Значення констант кополімеризації ПО з ОМА.

Метод визначення	Комономер	
	ОМА ( $r_1$ )	ПО ( $r_2$ )
Файнмена – Росса	3.8	0.18
Скейста	4.2	0.25

Це узгоджується з молекулярно-масовим розподілом, характер якого відповідає квадратичному обриву макрорадикалів при кополімеризації. Послаблення ефекту слабого інгібування, у порівнянні з кополімеризацією з ВЕП, підтверджується і встановленим порядком 0.72.

Можна зробити висновок, що у випадку кополімеризації ПО з ОМА слабоінгібований характер кополімеризації проявляється слабо. На це вказує і те, що кополімеризація даних комономерів задовільно описується відомими закономірностями бінарної кополімеризації.

В таблиці 2 наведено значення констат кополімеризації, які визначені за диференціальним (Файнмена – Росса) та інтегральним (Скейста) методами. Добре узгодження розрахункових та експериментальних значень складу кополімеру (рис. 5а) показує, що закономірності бінарної кополімеризації поширюються як на початкові етапи перебігу реакції, так і на більш глибокі стадії. Крім того, характер кривої (рис. 5а) вказує на те, що ОМА є більш активним мономером. Доцільно нагадати, що в парі ВЕП і ОМА більш активним був ВЕП. Відповідність закономірностям бінарної кополімеризації приводить до залежності складу кополімеру від конверсії (через зміну співвідношення комономерів в реакційній суміші), що відображено на рис. 5б. Цей факт враховувався при синтезі зразків кополімерів з приблизно однаковим складом для модифікації поверхні кополімеру.

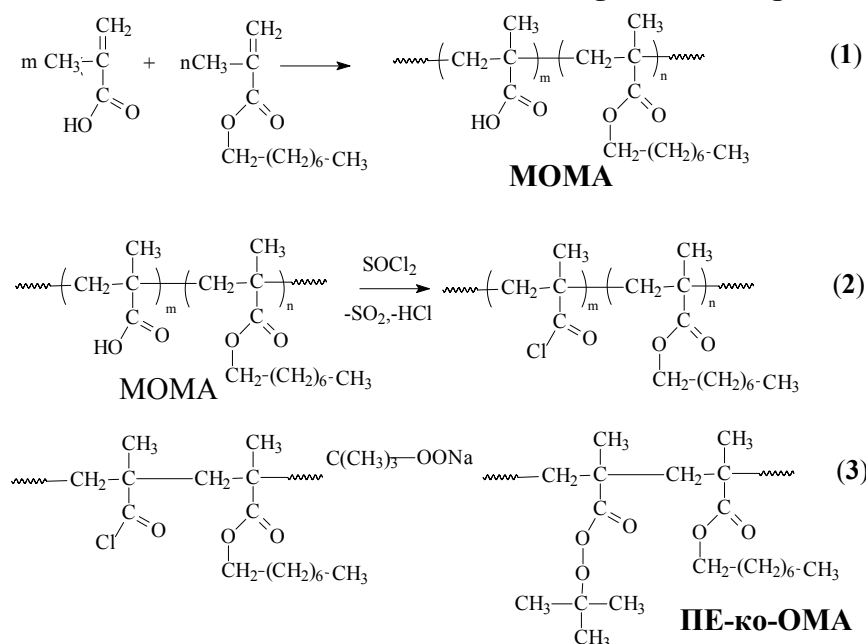


Рис. 6. Схема синтезу кополімеру ПЕ-ко-ОМА з використанням полімераналогічних перетворень.

Кополімер з перестерною пероксидною групою отримано через полімераналогічні перетворення за схемою, що наведена на рис. 6. Вміст перестерних груп у складі ПЕ, в першу чергу, визначається вмістом карбоксильних груп у вихідному кополімері октилметакрилат-ко-метакрилова кислота (МОМА) (стадія 1). Разом з тим, вагомий вплив на вміст перестерних груп має вихід полімераналогічних перетворень за реакціями (2) та (3). Таким чином, при синтезі ПЕ-ко-ОМА з заданою кількістю перестерних груп необхідно враховувати кількість карбоксильних груп у складі МОМА та вихід на стадіях полімераналогічних перетворень (2), (3) і проводити їх в умовах максимально можливого виходу.

Оптимізація результатів впливу різних факторів на процес синтезу дозволила обґрунтувати оптимальні співвідношення реагентів : карбоксильна група : тіоніл хлористий : ТБГП = 1: 1.2÷1.4 : 2.5. При таких співвідношеннях реагентів досягається 90-92% ступінь перетворення карбоксильних груп в перестерні.

Структура отриманих ГФП підтверджена методами ІЧ- та ПМР-спектроскопії. Проведено дослідження їх властивостей і зроблено аналіз продуктів

термолізу пероксидних груп зі складу ГФП, досліджено кінетичні закономірності їх розпаду. Зокрема, показано, що пероксидні групи дитретинної та перестерної природи зі складу кополімерів ВЕП-ко-ОМА та ПЕ-ко-ОМА розкладаються за механізмом зі змішаним порядком. Запропоноване наступне кінетичне рівняння:

$$\frac{d[Pg]}{d\tau} = -k_1 \cdot [Pg] - k_2 \cdot [Pg]^2 \quad (0.2)$$

де  $[Pg]$  – концентрація пероксидних груп в реакційній суміші.

Мономолекулярна константа  $k_1$  характеризує первинний гомоліз пероксидних груп, а константа другого порядку  $k_2$  – індукований розпад за другим порядком. Показано, що кількість пероксидних груп ВЕП, які розпадаються за індукованим механізмом, в залежності від температури та середовища може переважати в 5 раз кількість пероксидних груп, які розпалися за гомолітичним. Беручи до уваги вироджений ланцюговий характер індукованого термолізу, який ініційований первинним гомолізом пероксидної групи, запропоновано інтегральну форму даного рівняння в наступному вигляді:

$$[Pg] = \frac{k_1}{-k_2 + e^{k_1\tau} (k_1 + k_2 [Pg]_0) / [Pg]_0} \quad (0.3)$$

Числові значення констант, визначених за експериментальними даними з використанням рівняння (0.3), наведені в таблиці 3 разом з активаційними параметрами цих констант.

Таблиця 3. Кінетичні константи та активаційні параметри реакції термолізу пероксидних груп зі складу кополімерів ВЕП-ко-ОМА та ПЕ-ко-ОМА. \*

№	T, °C	$k_1 \cdot 10^3, \frac{1}{c \cdot l}$	$A_{01}, \frac{1}{c}$	$E_{A_1}, \frac{kJ}{mole}$	$k_2 \cdot 10^4, \frac{l}{(mole \cdot c)}$	$A_0, \frac{l}{(mole \cdot c)}$	$E_{A_0}, \frac{kJ}{mole}$	$k_1 / (k_2 \cdot [Pg]_0 + k_1), \%$
<i>Кополімер ВЕП-ко-ОМА</i>								
1	140	3.0 ±0.9	(6.9±0.3)·10 <sup>14</sup>	150±5	4.86 ±0.24	(7.1±0.4)·10 <sup>10</sup>	110±5	55
2	150	8.0 ±2.2			10.5 ±0.7			60
3	160	22.1 ±4.6			18.0 ±1.1			71
<i>Кополімер ПЕ-ко-ОМА</i>								
4	70	1,0 ±0.07	(2,79±0.5)·10 <sup>12</sup>	115±5	0,35 ±0.08	(1.0±0.3)·10 <sup>10</sup>	100±5	91
5	80	3,8 ±0.5			0,86 ±0.12			93
6	90	9,4 ±0.8			2,02 ±0.1			93

\*Розчинник –гептан.

З наведених даних видно, що активаційні параметри константи ідукованого розпаду ( $k_2$ ) близькі для цих двох типів пероксидної групи, що означає спорідненість процесів, які вони описують. Співвідношення констант для дитретинної пероксидної групи обумовлює високу (до 50% і більше) частку індукованого розпаду. Частка індукованого розпаду перестерної групи не перевищує 10%. В цьому можна переко-нати з диференційної частки первинного гомолізу, що наведена в таблиці 3.

Цікаво, що дослідження темолізу первинно-третинної пероксидної групи ПО зі складу кополімеру ПО-ко-ОМА в розчині показало, що даному пероксиду не

притаманний індукований розпад і його термоліз задовільно описується рівнянням першого порядку. Значення констант та активаційних параметрів наведені в таблиці 4. Важливим для даного типу пероксидної групи (при використанні її в складі модифікатора полімерної поверхні) фактом є те, що незважаючи на вищу енергію активації, швидкість її термолізу є вища при порівняльних температурах від швидкості термолізу дитретиної пероксидної групи. В результаті цього дана пероксидна група займає проміжне місце в шкалі температури між перестерною та дитретинною за швидкістю термолізу.

Таблиця 4. Константи термолізу пероксидних груп кополімеру ПО-ко-ОМА в гептані та визначені активаційні параметри.

Температура, °C	$k \cdot 10^3, c^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\text{Ln } A$
130	$0.20 \pm 0.01$	$165 \pm 5$	$43 \pm 5$
140	$0.53 \pm 0.05$		
150	$2.9 \pm 0.3$		
160	$6.1 \pm 0.5$		

Беручи до уваги мету роботи, більш важливою є оцінка швидкості термолізу пероксидних груп ГФП в конденсованій фазі. Ці дослідження для поліпероксидів ВЕП-ко-ОМА та ПО-ко-ОМА проводились методами диференційно-скануючої калориметрії та термогравіметричного аналізу. На рис. 7.а

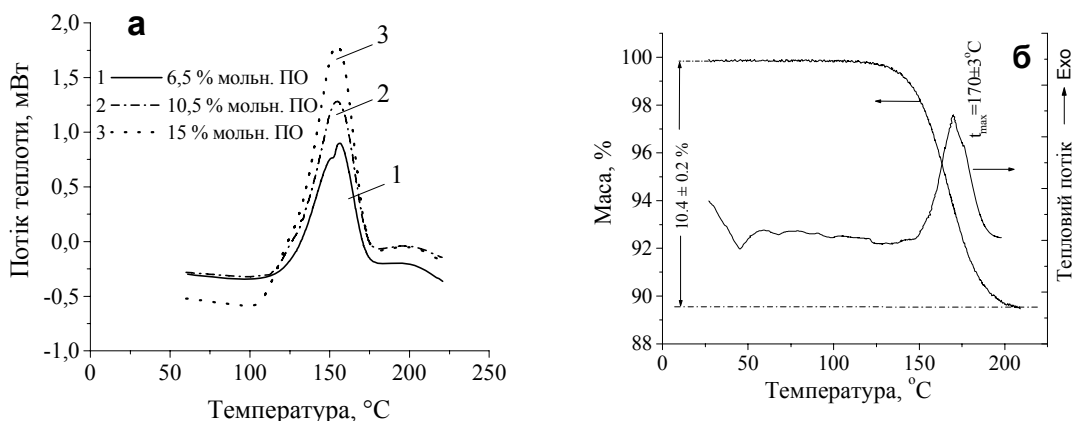


Рис. 7. Криві ДСК для зразків кополімерів ПО-ко-ОМА з різним вмістом пероксидних груп (а); Термогравіметричні криві зразків кополімерів ВЕП-ко-ОМА (вміст ланок ВЕП–19,9 %) (б).

наведені криві диференційно-скануючої калориметрії для кополімеру ПО-ко-ОМА з різним вмістом пероксидних груп у складі кополімеру. Оцінка кількості виділеного тепла показує, що ця величина прямопропорційна кількості пероксидних

Таблиця 5. Активаційні параметри термолізу поліпероксидів в конденсованій фазі.

Пероксидна група	Порядок	$A_0, c^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
ВЕП-ко-ОМА	1.25	$(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^{13}$	$140 \pm 5$
ПО-ко-ОМА	1.0	$(2.3 \pm 0.15) \cdot 10^{20}$	$190 \pm 5$

груп у складі кополімеру. Це підтверджує структуру кополімеру та вказує на те, що в даному температурному діапазоні, крім екзо-ефекту термолізу пероксидної групи, не спостерігається інших теплових ефектів. За даними термогравіметрії (рис. 7б), оцінені кінетичні параметри термолізу в блоці. Числові значення активаційних параметрів наведені в табл. 5.

Аналіз наведених даних показує принципове співпадіння між двома незалежними методами дослідження в суттєво різних фазах (розчин та конденсована фаза). Перший висновок, який можна зробити, це підтвердження перебігу

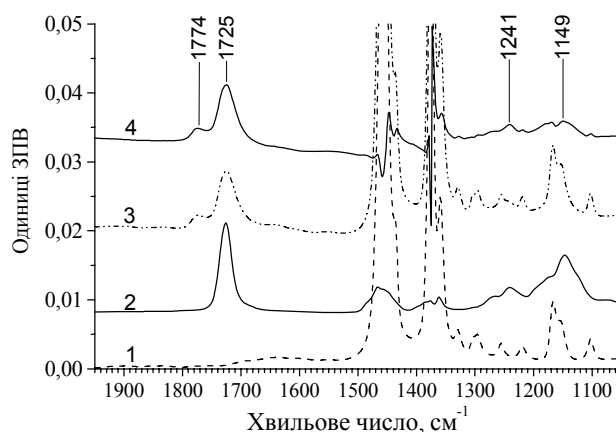


Рис. 8. ІЧФП-ЗПВ-спектроскопія поверхні РР (Hostalen 0180D) (1), поверхні ВЕП-ко-ОМА (2), поверхні РР, модифікованої ВЕП-ко-ОМА (3), та різниця спектрів модифікованої та вихідної поверхні РР (4).

індукованого розпаду пероксидних груп в конденсованій фазі для кополімеру ВЕП-ко-ОМА. Це підтверджується експериментально визначеними значеннями порядку, який становить 1.25 і суттєво відхиляється від одиниці. В результаті активаційні параметри враховують усереднено перебіг як гомолізу пероксидних груп, так і індукований розпад.

### **Пероксидація полімерної поверхні та модифікація пероксидованої поверхні.**

Підтверджено відповідність структури отриманих ГФП вимогам до пероксидовмісних модифікаторів полімерних поверхонь. Зокрема, підтверджено прищеплення макромолекул гетерофункціонального поліпероксиду ВЕП-ко-ОМА до макромолекул поліпропілену. Це зумовлює здатність пероксидних груп до створення міжмолекулярних ковалентних зв'язків в розтопах. Через взаємодію пероксидних груп ВЕП-ко-ОМА з макромолекулами поліпропілену одержано компатибілізуючі системи для полімерних сумішей. Разом з тим, підтверджена термодинамічна несумісність пероксидовмісних кополімерів ВЕП з поліолефінами. Здійснено прищеплення поліпероксидного наносферу до поверхні поліпропілену. Так, на рис. 8 наведено результати дослідження процесу прищеплення ВЕП-ко-ОМА до поверхні поліпропіленової пластини (Hostalen 0180D) за допомогою ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням із загасаючим повним відбиттям (ІЧФП-ЗПВ). Крива 4 на рис. 8 відображає різницю між спектрами вихідної поверхні поліпропілену та модифікованої пероксидовмісним кополімером ВЕП-ко-ОМА. Видно, що в результаті модифікації поліпропілену за допомогою ВЕП-ко-ОМА на

його поверхні з'являються смуги поглинання при  $1725\text{ см}^{-1}$  (карбонільна група),  $1241\text{ см}^{-1}$  та  $1149\text{ см}^{-1}$  (дві смуги естерних груп), які є характерними для вихідного

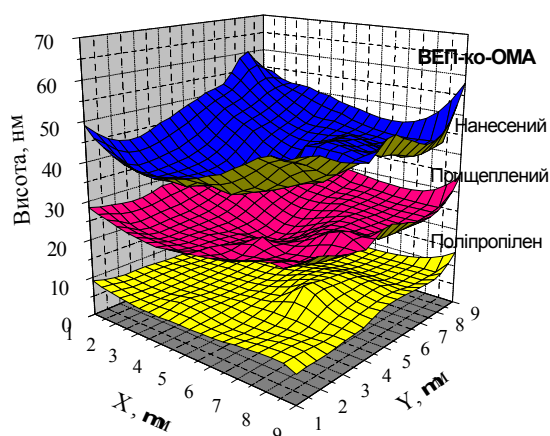


Рис. 9. Еліпсометричний „мапінг” прищепленого до ГПС-модифікованої силіконової підкладки моношару ПП та прищепленого до нього наночастинок ВЕР-ко-ОМА

На рис. 9 наведено еліпсометричний „мапінг” наночастинок ВЕР-ко-ОМА, прищепленого до шару поліпропілену. Шар поліпропілену, в свою чергу, було прищеплено до модифікованої силіконової підкладки. Прищеплений шар ВЕР-ко-ОМА наводиться у порівнянні з вихідним неприщепленим шаром та моношаром поліпропілену. Неприщеплені макромолекули ВЕР-ко-ОМА були видалені з поверхні екстракцією толуолом в апараті Сокслета протягом 5 годин. Товщина шару ВЕР-ко-ОМА, прищепленого до модельного шару поліпропілену, складає приблизно 17 нм. Молекулярна маса пероксидовмісного кополімеру в даному випадку становила 6500 в.о., і оцінка максимально можливої висоти прищепленого моношару („брашу”) для даного кополімеру становить 6.84 нм (згідно з оцінкою в пакеті квантово-хімічних розрахунків HyperChem<sup>TM</sup> 6.01). В такому випадку усереднена по площі висота прищепленого шару в 17 нм може бути забезпечена лише при умові утворення перехресно зшитого шару поліпероксиду. Формування тримірної сітки кополімерів ОМА з пероксидовмісними мономерами встановлено окремими дослідженнями по збільшенню молекулярної маси та густини при перебігу термолізу в блоці. Слід вважати, що в шарі поліпероксиду висотою  $80\div 500$  нм відбуваються аналогічні процеси структурування. Це приводить до утворення прищепленого шару значно більшого по висоті від максимально можливого при прищепленні до поверхні окремих молекул.

Проведені дослідження методом АСМ показали зміну характеру поверхні після прищеплення шару поліпероксиду. Зокрема, поверхня прищепленого поліпероксидного шару має фрактальний характер.

На рис. 10 приведена схема основного маршруту утворення міжмолекулярних та міжфазних зв'язків при прищепленні поліпероксиду до полімерної поверхні за

ВЕР-ко-ОМА (крива 2). Крім того, з'являється смуга поглинання при  $1774\text{ см}^{-1}$ , яку слід віднести до карбонільної групи. Валентні коливання карбонільної групи можуть змінюватися при прищепленні макрорадикалів в  $\alpha$ -положенні октилового фрагменту ланок октилметакрилату (ОМА). Це є прямим підтвердженням утворення міжфазних ковалентних зв'язків. Якщо врахувати, що зразки перед спектроскопічними дослідженнями екстрагувались відповідним

розчинником в апараті Сокслета для видалення неприщепленого поліпероксиду, то появу сигналу карбонільної групи слід також вважати підтвердженням прищеплення поліпероксиду до поверхні РР.



методикою яка наведена на рис. 1. Згідно із схемою, процес ініціюється термолізом пероксидиної групи в шарі поліпероксиду (0.4). В результаті утворюється макрорадикал (I) на молекулі поліпероксиду та низькомолекулярний трет-бутоксильний радикал. За рахунок реакції передачі ланцюга низькомолекулярні радикали здатні утворювати радикали (II) на макромолекулі поліпероксиду (0.5) або передавати макрорадикал на полімерну підкладку (0.6) з утворенням макрорадикалу (III) на полімерній поверхні. Утворення міжмолекулярних ковалентних зв'язків в шарі поліпероксиду, а саме стуктурування поліпероксидного шару, відбувається через рекомбінацію макрорадикалів (I) та (II) (схема (0.7)).

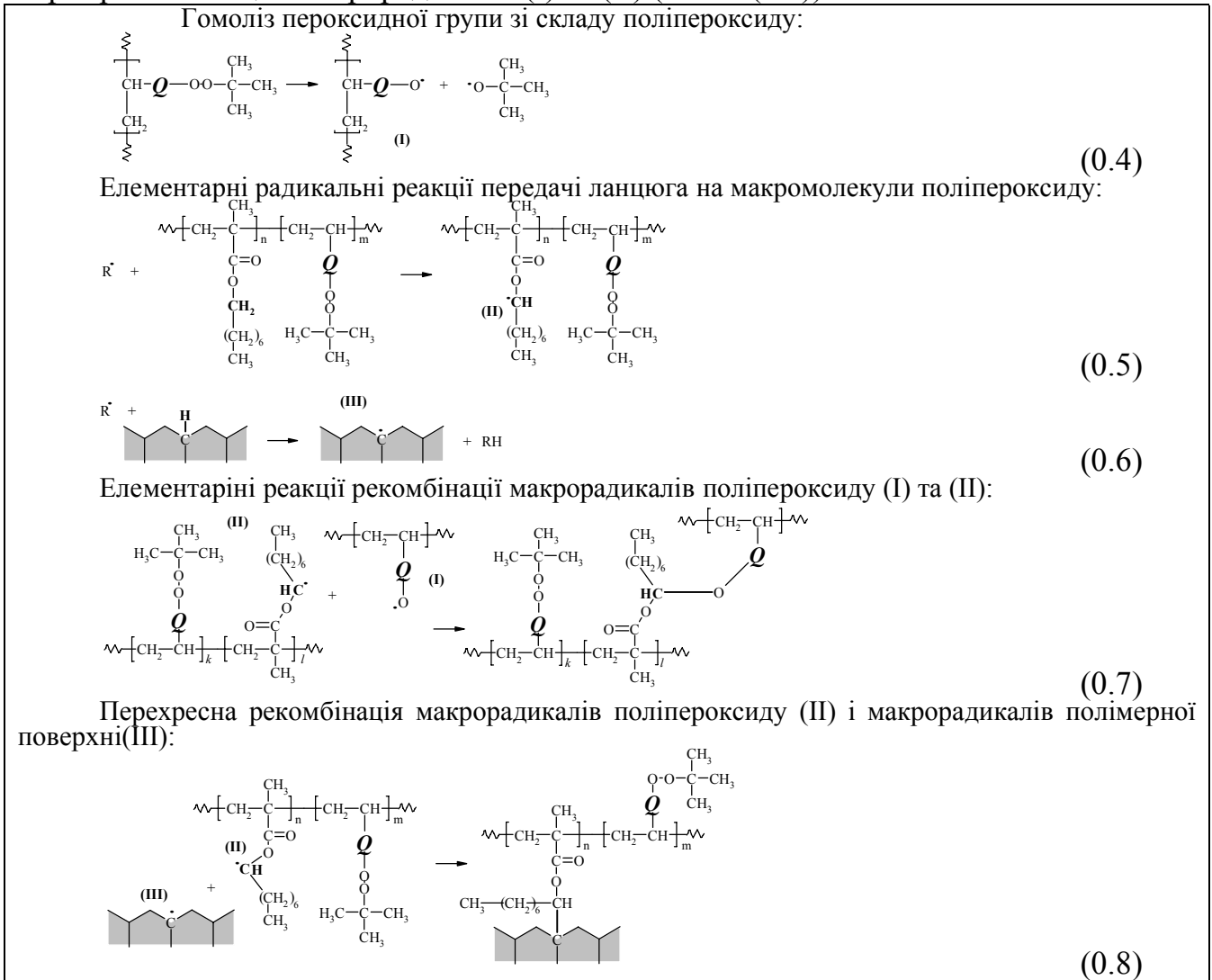


Рис. 10. Схеми основного маршруту утворення міжмолекулярних та міжфазних ковалентних зв'язків при прищепленні поліпероксиду до полімерної поверхні.

Утворення міжфазних ковалентних зв'язків між макромолекулами пероксидовмісного кополімеру та полімерними молекулами підкладки відображається схемою (0.8). Наведеними схемами не описуються всі радикальні процеси, що супроводжують прищеплення поліпероксидного шару до полімерної поверхні. Зокрема, не приведені схеми  $\beta$ -розпаду як макрорадикалів, так і низькомолекулярних радикалів, наприклад, трет-бутоксильного радикалу. У випадку  $\beta$ -розпаду макрорадикалу (III) переважно утворюються низькомолекулярні

радикали. Вони з певним виходом можуть знову генерувати макрорадикали. Це стосується і трет-бутоксильного радикалу, який в результаті  $\beta$ -розпаду утворює метильний радикал та молекулярні сполуки. Частково це враховано тим, що в

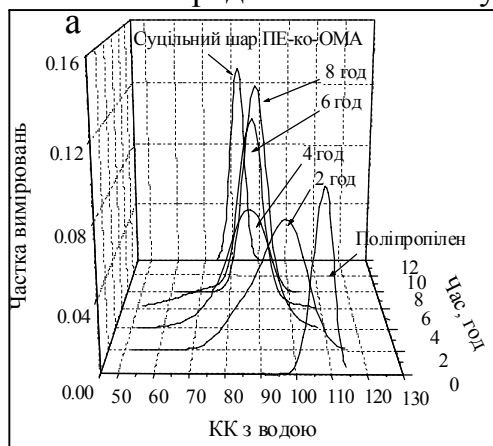


Рис. 11. Гістограми розподілу контактного кута поліпропіленової поверхні з водою, при різному часі прищеплення поліпероксидованого шару ПЕ-ко-ОМА,  $T=110^{\circ}\text{C}$ .

$83^{\circ}$  – значення контактного кута для ПЕ-ко-ОМА визначає ступінь модифікації поверхні. Первищення значенням дисперсії розподілу КК значення дисперсії статистичної помилки визначення (гістограми для 2 та 4 годин прогріву) вказує на поверхневу мікронеоднорідність модифікації на проміжних стадіях. Крім того, оцінка розподілу контактного кута дозволяє розрахувати значення ступеня модифікації поверхні за рівнянням Касье. Це показують криві рис. 12, що відображають залежність ступеня модифікації поліпропіленової поверхні від часу прогріву. Характер даних кривих також вказує на те, що після досягнення високого ступеня модифікації спостерігається його пониження з часом прогріву.

Спостерігається незначний вплив температури на процес формування поліпероксидного шару в діапазоні температур  $100 \div 120^{\circ}\text{C}$ , який зростає при температурах вище  $120^{\circ}\text{C}$ . Вивчено вплив на формування поліпероксидного шару кількості нанесеного поліпероксиду на поверхню, природи пероксидної групи та вмісту їх у складі ГФП. Встановлено, що ці залежності мають складний характер, а вплив параметрів (температури, кількості пероксидних груп в ГФП та їх конверсії) взаємно «закорельовані» між собою. Формалізувати опис їх впливу можна, якщо розглядати залежність формування поліпероксидного шару від швидкості термолізу

схемах (0.5) та (0.6) у вигляді активної частинки введено  $R^{\cdot}$ , під яким слід розуміти як первинний трет-бутоксильний радикал, так і метильні радикали, які є продуктами  $\beta$ -розпаду трет-бутоксильного радикалу і макрорадикалів.

Проведено дослідження впливу основних чинників на процес формування прищепленого поліпероксидного шару. Ряд гістограм (рис. 11) величин контактного кута змочування водою поліпропіленової поверхні, отриманих на різних етапах модифікації, показує, що через вимірювання контактного кута можна оцінювати динаміку формування прищепленого шару поліпероксиду. Крім того, демонструє, що процес формування прищепленого шару триває в часі і проходить через проміжні етапи. Зміна середнього значення КК в часі від  $106^{\circ}$  (для поліпропілену) до

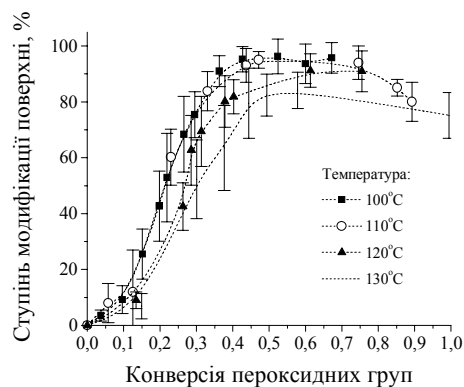


Рис. 12. Залежність ступеня прищеплення поліпероксидного шару ВЕП-ко-ОМА (вміст ВЕП-ланок 19,9%(мол.)) до поліпропіленової поверхні

пероксидних груп та їх конверсії. На рис. 14 наведена така залежність для прищеплення кополімеру ПО-ко-ОМА до поверхні РР в температурному діапазоні  $100 \div 130^\circ\text{C}$  та при вмісті пероксидних груп  $0,063 \div 0,121$  мольн.ч. Ця залежність показує, що висока ступінь прищеплення досягається при забезпеченні швидкості термолізу (температурою та вмістом пероксидних груп в ГФП) в межах  $8 \div 30$  ммоль/(дм<sup>3</sup>·с) і конверсії  $8 \div 15\%$ . При більших значеннях конверсії спостерігається пониження ступеня модифікації, що пов'язано з руйнуванням вже прищепленого шару. При забезпеченні швидкості термолізу вищої від оптимальної домінує структурування в об'ємі і випереджує прищеплення до поверхні. Це приводить до руйнування прищепленого шару.

Засобами нуль-еліпсометрії та АСМ проведено дослідження формування прищепленого поліпероксидного шару на різних етапах. (рис. 13 та рис. 15, відповідно). Поверхні 1 та 2 (рис. 13) відповідають зразкам на ранніх стадіях формування прищепленого поліпероксидного шару. Поверхні 1 відповідають мікрофотографії рис. 15а, а поверхні 2 – мікрофотографії рис. 15б відповідно. Аналіз цих даних показує, що несформований поліпероксидний шар має неоднорідний „острівковий” характер. Мікрофотографії АСМ (рис. 15а' та 15б' відповідно), що отримані фазо-контрастним методом, підтверджують, що „острівки” є результатом прищеплення поліпероксиду до поверхні. Сумісний аналіз цих даних, а також розрахунки на основі профілів поверхні (рис. 15а'' та 15б'') дозволяють зробити наступні висновки: і) структурування (утворення міжмолекулярних ковалентних зв'язків) в об'ємі поліпероксиду перебігає скоріше за прищеплення до поверхні (утворення міжфазних ковалентних зв'язків); іі) ймовірність утворення міжфазного ковалентного зв'язку у групі структурованих молекул поліпероксиду (СМ) є більша, ніж у окремої макромолекули поліпероксиду; ймовірність прищеплення зростає зі збільшення розміру СМ та існує середній розмір L (кількість макромолекул, що складають СМ), при якому ймовірність прищеплення СМ до поверхні близька до одиниці; ііі) переважно прищеплення до поверхні поліпероксидного шару відбувається за рахунок

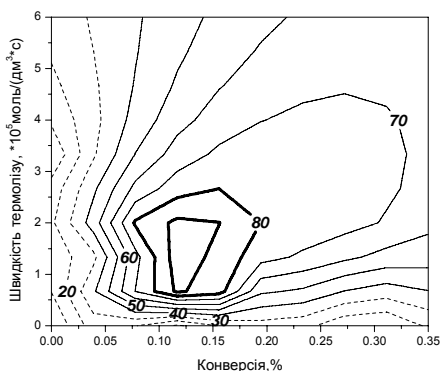


Рис. 14. Залежність ступеня модифікації полімерної поверхні ПО-ко-ОМА (вміст пероксидних груп 6,2 до 12,1% мол) в температурному діапазоні  $100\text{-}120^\circ\text{C}$  від швидкості термолізу та конверсії пероксидних груп.

ймовірність прищеплення СМ до поверхні близька до одиниці; ііі) переважно прищеплення до поверхні поліпероксидного шару відбувається за рахунок

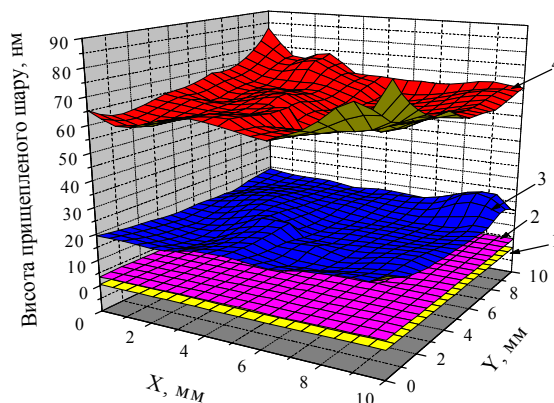


Рис. 13. Еліпсометричний мапінг зразків з прищепленим ВЕП-ко-ОМА на різних етапах формування: 1) - висота нанес. шару -10нм,  $T=120^\circ\text{C}$ , 5 год; 2) - висота нанес. шару -10нм,  $T=120^\circ\text{C}$ , 40 год; 3) - висота нанес. шару -40нм,  $T=110^\circ\text{C}$ , 90 год.; 4) - висота нанес. шару -135нм,  $T=110^\circ\text{C}$ , 140 год.

прищеплення СМ з розміром більшим за  $L$  (СМ-L); іііі) СМ як прищеплені до поверхні, так і в об'ємі можуть збільшуватись як за рахунок прищеплення до себе вихідних молекул поліпероксиду, так і після витрати останніх за рахунок взаємодії між собою; ріст прищепленого поліпероксидного шару відбувається як за рахунок прищеплення на вакантні місця поверхні СМ-L, так і за рахунок росту вже прищеплених; останній маршрут є домінуючий. При дослідженні поліпероксидного шару, якому відповідає поверхня 3 рис. 13, фазо-контрастний режим АСМ вже не реєструє фазової неоднорідності поверхні, що свідчить про високу ступінь прищеплення поліпероксидного шару до поверхні та практично завершення формування прищеплення його до поверхні. Подальше зростання висоти прищепленого шару відбувається за рахунок прищеплення СМ. В переважній більшості випадків на цей момент кількість неструктурованих молекул поліпероксиду незначна, але структурування продовжується, про що свідчить збільшення густини кополімеру. В результаті цього спостерігається надлишкове структурування поліпероксидного шару, яке приводить до значної контракції. Остання може привести до порушення (повного чи часткового) прищеплення поліпероксидного шару до поверхні.

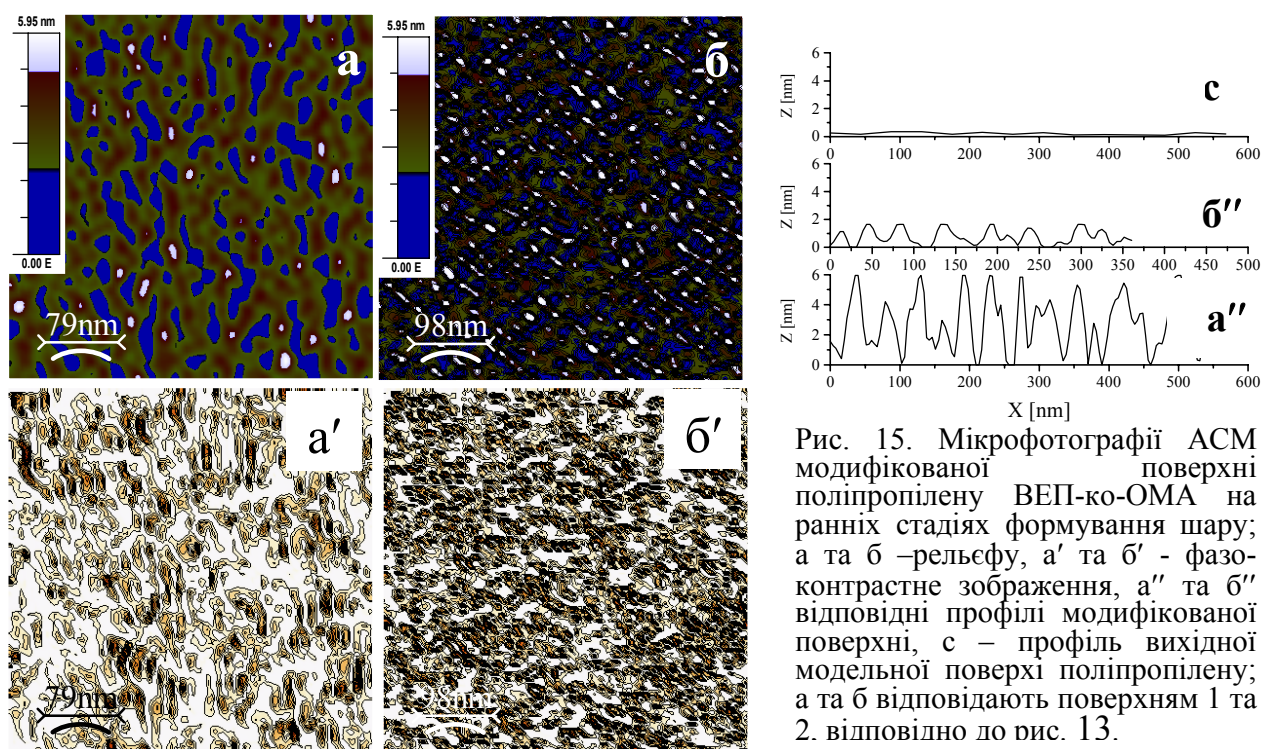


Рис. 15. Мікрофотографії АСМ модифікованої поверхні поліпропілену ВЕП-ко-ОМА на ранніх стадіях формування шару; а та б –рельєфу, а' та б' - фазо-контрастне зображення, а'' та б'' відповідні профілі модифікованої поверхні, с – профіль вихідної модельної поверхні поліпропілену; а та б відповідають поверхням 1 та 2. відповідно до рис. 13.

З використанням отриманих експериментальних даних запропоновано математичну модель формування поліпероксидного шару, що задовільно описує основі фази його формування. Найбільше практичне значення має рівняння, що описує залежність частки модифікованої поверхні від конверсії пероксидних груп:

$$S_m = \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{(-\xi - \ln(1-\xi)) \cdot L}\right)}{1 - \xi} \quad (0.9)$$

де  $S_m$  – ступінь модифікації поверхні;

$L$  – ступінь структуровання СМ, що гарантує прищеплення до поверхні СМ- $L$ , визначається з кривої залежності ступеня модифікації поверхні від конверсії пероксидних груп, залежить від реакційної здатності пероксидної групи та реакційної здатності макромолекул полімерної поверхні;

$\xi = M/M_0$  - внутрішня координата моделі;

$M_0$  та  $M$  – початкова кількість та кількість поліпероксиду на поверхні при визначеному  $\xi$ , моль/м<sup>2</sup>.

Внутрішня координата моделі, яка відображає ступінь структурованості макромолекул, може бути зв'язана з конверсією пероксидних груп наступною емпіричною залежністю:

$$\xi = A \cdot \ln \left( \frac{X_{st}}{X + X_{st} / e^{1/A}} \right) \quad (0.10)$$

де:  $X$  - конверсія пероксидних груп в шарі поліпероксиду;

$X_{st}$  - конверсія пероксидних груп, при якій відбувається повне структуровання поліпероксидного шару, експериментально визначається для кожного ГФП з врахуванням вмісту пероксидних груп; достатньо точною оцінкою є конверсія, при якій золь-фракція екстракції ацетоном наближається до 100%;

$A$  - коефіцієнт, що враховує співвідношення швидкості структуровання до швидкості термолізу, визначається з кривої залежності ступеня модифікації поверхні від конверсії пероксидних груп та є характеристикою природи

пероксидної групи в межах даної моделі.

Крім ступеня модифікації поверхні, за запропонованою математичною моделлю можна оцінювати висоту прищепленого поліпероксидного шару та кількість прищепленого до поверхні поліпероксиду (після оцінки вищеписаних параметрів моделі за експериментально отриманими кривими

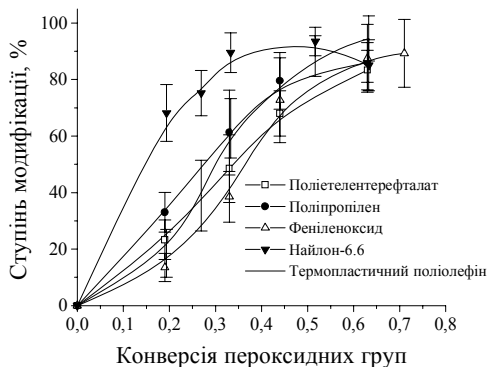


Рис. 16. Модифікація полімерних поверхонь різної природи поліпероксидом ПЕ-ко-ОМА з вмістом пероксидних груп 20% (мольн.).  $T=80^{\circ}\text{C}$ .

наведено в табл. 6. Ці дані дозволяють зробити висновок, що використання синтезованих ГФП дозволяє прищеплювати до ряду полімерних поверхонь поліпероксидні шари, при ступені модифікації поверхні 90÷96%, висотою 20 ÷ 80 нм. Така модифікація поверхні приводить до локалізації на ній  $(1 \div 3) \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup> перекисних груп.

Найбільш впливовим фактором на динаміку та якість формування поліпероксидного шару є  $X_{st}$  – конверсія пероксидних груп, при якій гіпотетично відбувається повне структуровання поліпероксидних груп. Експериментальною

оцінкою цього параметра прийнято конверсію пероксидних груп, при якій золь-фракція екстракції ацетоном в апараті Сокслета наближається до 100%. Числові значення наведені в таблиці 6 і визначаються як природою пероксидної групи, так і вмістом пероксидних груп в складі кополімеру. Дані, наведені на рис. 12, 14 та 16, демонструють, що максимальна ступінь модифікації досягається при конверсії пероксидних груп близьких до  $X_{st}$ . Продовження нагріву вище даної конверсії приводить до пониження ступеня модифікації. Пероксидацію поверхні забезпечує залишок пероксидних груп після досягнення їх конверсії  $X_{st}$ . Якщо структурування поліпероксиду досягається при значеннях  $X_{st}$  близьких до 1, то спостерігається прищеплення до поверхні, але пероксидація при цьому не відбудеться. В цьому аспекті модифікатор ПЕ-ко-ОМА з вмістом 20% пероксидних груп слід вважати граничним. Модифікація поверхні досягається при конверсії перестерних груп 65%, і лише 45% залишається в прищепленому шарі. Цікавим є те, що спроба використати для модифікації даний кополімер з вмістом пероксидних груп 50% (значення для  $X_{st} \approx 0,22$ ) не привело до високого ступеня модифікації на жодних полімерних поверхнях. Не привело до бажаного результату і використання даного кополімеру з вмістом пероксидних груп 6,2%. Структурування в масі даного кополімеру спостерігається, але золь-фракції близької до 100% для нього не досягається навіть при 80÷90%.

Параметер  $n_{st}$ , оцінка якого проводиться за рівнянням:

$$n_{st} = \frac{A \cdot e^{1/A}}{X_{st} \cdot n_0} \quad (0.11)$$

де  $n_0$  – кількість пероксидних груп в молекулі поліпероксиду, визначає кількість пероксидних груп, розпад яких необхідний для утворення одного міжмолекулярного зв'язку за схемою (0.7) на початкових етапах та визначається природою перекисної групи і молекулярної маси поліпероксиду. З конверсією ця величина зростає у відповідності до рівняння (0.10). Разом з тим, за нею можна судити про відносну реакційну здатність пероксидних груп в реакціях структурування (дані наведені в таблиці 6). Крім того, якщо  $n_0 < n_{st}$ , то такий поліпероксид завідома непридатний в якості модифікатора полімерної поверхні, тому що він однозначно не забезпечить необхідного структурування.

Параметр  $L$ , -- який в межах моделі трактується як розмір СМ, що забезпечує високу ймовірність прищеплення до поверхні, характеризує відносну реакційну здатність макромолекул модифікатора та поверхні, визначає не ступінь модифікації, а динаміку формування поліпероксидного шару. При високих значеннях  $L$  криві модифікації мають яскраво виражений s-подібний характер. Це пояснюється тим, що необхідний певний час для нагромадження СМ з необхідним розміром в шарі поліпероксиду. Даний факт добре ілюструється співставленням кривих (Рис. 16 з відповідними даними табл. 6). Після нагромадження в шарі достатньої кількості СМ- $L$  забезпечується висока швидкість модифікації поверхні, що в свою чергу забезпечує високу ступінь модифікації поверхні. Пероксидований шар в цьому випадку формується з більш крупних структур первинних молекул поліпероксиду. Останнє відображає параметр  $L_k$  (табл. 6), який в сукупності з молекулярною масою поліпероксиду визначає висоту прищепленого шару.

Таблиця 6. Характеристики модифікаторів та умови модифікації ними полімерних поверхонь різної природи, оціночні значення параметрів математичної моделі формування прищепленого шару поліпероксидів і характеристики поліпероксидних шарів, прищеплених до полімерної поверхні.

Природа полімерної поверхні	Вміст пероксидних груп в модифікаторі			Температура, °C	Час, год.	Конверсія пероксидних груп, %	Параметри моделі *				Параметри прищепленого шару							
	Мольн. частка	Груп на 1 макромолекулу	$X_{st}$				A	L	$Xi \cdot 10^3$	$n_{st}$	$L_k^{**}$	$S_m, \%$	Висота прищепленого шару, нм	Кількість пероксидних груп $\cdot 10^5$ моль/м <sup>2</sup>				
<b>Модифікатор ВЕП-ко-ОМА</b>																		
PP	19,9	7,5	0,45±0,03	100	395÷305	42 ÷ 45	0,25±0,03	8÷10	4±0.2	520÷750	96±4	18÷25	1.2÷1.6					
				110	43÷46									20±2				
				120	29÷31										35±3			
				130	10÷11											55±3		
	13,8	9,8	0,40±0,03	79÷80	37 ÷ 40	0,22±0,03	18±2	5.2±.3	450÷600	94±4	20÷28	1.0÷1.4						
TPO***	19,9	7,5	0,45±0,03	110	43÷46	42 ÷ 45	0,25±0,03	32±2	4±0.2	650÷950	95±3	25÷30	1.6÷2.0					
PE***														43÷46	48±2	850÷1050	93±5	28÷32
<b>Модифікатор ПО-ко-ОМА</b>																		
PP	12.1	79.5	0.13±0.02	110	12.5÷13	12÷13	0.17±.007	9±1	8÷10	7.1±.4	350÷500	95±5	40÷50	2.4÷3.0				
PP	6.3	57.3	0.22±0.02	110	24÷25	20÷22	0.15±.005	13±2		7.8±.3	500÷650	95±3	50÷65	1.4÷1.8				
PP	12.1	79.5	0.13±0.02	120	12.5÷13	12÷13	0.17±.007	15±2		7.1±.4	500÷600	92±3	40÷55	2.4÷3.3				
<b>Модифікатор ПЕ-ко-ОМА</b>																		
PP	20	81,2	0,65±0,05	80	3,0±0,2	62÷65	0.16±0.05	6÷8	2.5±.1	660÷850	90±6	50÷65	2.0÷2.7					
TPO***														32±3	725÷920	95±5	60÷70	2.5÷2.9
PET***														45±3	850÷1100	85±7	60÷70	2.5÷2.9
PFO***														60±5	1000÷1250	92±3	65÷80	2.7÷3.3
N6,6***														15±1	480÷600	93±5	50÷65	2.1÷2.8

\* Оцінка проведена за експериментально отриманими залежностями ступеня модифікації поверхні від конверсії пероксидних груп;

\*\* кількість первинних молекул поліпероксиду з яких складається СМ на кінець формування прищепленого шару.

\*\*\* ТРО – термопластичний поліолефін (кополімер етилену з пропіленом); PE - поліетилен; PET - поліетилентерефталат; PFO – полі-2,4-феніленоксид; N6,6 – найлон-6,6.

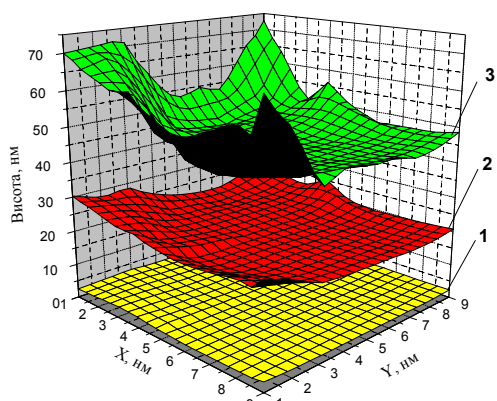


Рис. 17. Еліпсометричний аналіз прищепленого шару поліакрилової кислоти (3) до поверхні поліпропілену (1), що був модифікований шаром ВЕП-ко-ОМА. Розчинник метанол.  $T = 110^{\circ}\text{C}$ . Час 95 г.

В роботі показано, що пероксидні групи, які знаходяться в прищепленому поліпероксидному шарі, за рахунок термолізу здатні ініціювати радикальну полімеризацію функціональних мономерів. Так на Рис. 17 наведено еліпсометричний „мапінг” шару поліпероксиду ВЕП-ко-ОМА (2), прищепленого до модельної поліпропіленової поверхні (1). Термоліз пероксидних груп даного шару дозволив ініціювати радикальну полімеризацію акрилової кислоти в розчині метанолу з реалізацією прищеплення ланцюгів поліакрилової (3) кислоти за механізмом „прищеплення від”. Середня висота прищепленого шару поліакрилової кислоти становить  $25 \div 30$  нм. Це дозволяє стверджувати, що до поверхні прищеплений „браш” поліакрилової кислоти.

Даний висновок підтверджує збільшення водневої складової вільної поверхневої енергії до  $28 \div 30$  мН/м (з 1,6 мН/м для шару поліпероксиду), що відповідає  $90 \div 92\%$  модифікації полімерної поверхні поліакриловою кислотою. Аналогічними дослідженнями показано здатність прищеплених пероксидних груп реалізувати прищеплення полімерних молекул до переоксидованої поверхні за механізмом „прищеплення до”. Так, на Рис. 18 наведено еліпсометричний „мапінг” шару гепарину(3), полімерні молекули якого ковалентно закріплені до пероксидованого шару ВЕП-ко-ОМА. Прищеплення проводилось з водного розчину при температурі  $100^{\circ}\text{C}$  протягом 115 годин. Висота прищепленого шару гепарину становить 25 - 40 нм. Проведено дослідження по оптимізації полімеризації функціональних мономерів від пероксидованої поверхні та прищеплення до неї полімерних молекул із специфічними властивостями.

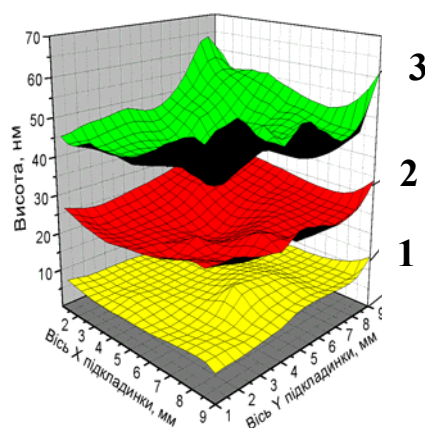


Рис. 18. Еліпсометричний аналіз прищепленого шару гепарину (3) до поверхні поліпропілену (1), що був модифікований шаром ВЕП-ко-ОМА в водному,  $T = 100^{\circ}\text{C}$ . Час 115 г.

### **Модифікація поверхні полімерів для надання їм специфічних властивостей.**

З використанням пероксидованих поверхонь розроблено ряд методик, що дозволяють створювати полімерні поверхні зі спеціальними властивостями. Ці властивості надаються за рахунок прищеплення до поверхні функційних полімерних молекул через полімеризацію мономерів, ініційовану термолізом пероксидних груп пероксидованої поверхні – «прищепленням від» або «прищепленням до».



Таблиця 7. Поверхневі характеристики модифікованих поверхонь поліпропілену в залежності від природи мономеру.

Природа поверхні	$\varphi_{\text{H}_2\text{O}}, ^\circ$	$\varphi_{\text{CH}_2\text{I}_2}, ^\circ$	Складові та сумарна вільна поверхнева енергія, мН/м			Ступінь модиф., %
			$\lambda_s^d$	$\lambda_s^h$	$\lambda_s$	
Поліпропілен (РР)	106	55,3	31,2	0,2	31,3	-
Пероксидована	91	54,1	30,8	1,6	32,4	95
2-гідроксиетил-метакрилат (ГЕМ)	67	48	26,1	14,1	40,2	97
Акриламід (АА)	34,5	54,4	19,0	41,5	60,5	100
Вінлацетат (ВА)	74,4	50,2	23,0	29,1	52,2	81
ВА (гідроліз)	61	46,3	27,3	18,7	46,0	100
Акрилова к-та (АК)	52,6	48,2	24,0	27,1	51,1	87
4-вінілпіридин (ВП)	51,9	46,9	26,0	24,0	50,0	100
Метилметакрилат (ММА)	72,5	35,6	36,3	7,2	43,5	97
2-аміноетилметакриламід (АЕМА)	49,8	57	19,7	30,1	49,8	100
Декстран (Д)	68,8	48,7	27,5	12,4	39,9	44
Декстран сульфат (Дс)	55,6	44,9	27,4	20,8	48,2	58
Гепарин (Гп)	75,4	58,1	23,8	10,2	34,0	31

В таблиці 7 наведено значення КК та оцінка за ними вільної поверхневої енергії при модифікації поверхні поліпропілену рядом функційних мономерів.

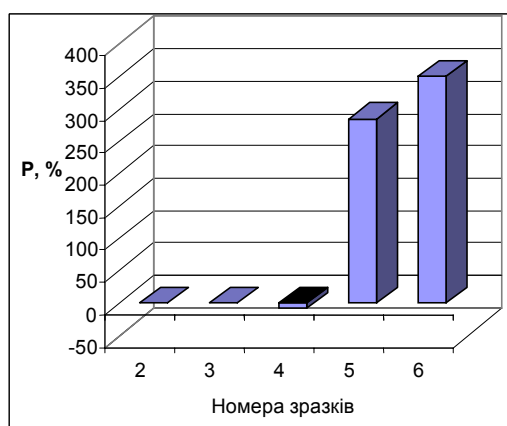


Рис.19. Відносне зусилля відшарування акрилатної плівки від поверхні РР модифікованого 5 - поліакрил.кис-ю, 6 – поліакрилонітрилом, 2, 3 – відповідні холості проби, 4 – проба з неприщепленим поліпероксидом.

Видно, що розроблена методика дозволяє модифікувати поверхню поліпропілену з досягненням високого ступеня модифікації і при цьому регулювати значення водневої складової вільної поверхневої енергії. Таким чином, виникає можливість надавати поліпропіленовій поверхні гідрофільних властивостей в широкому діапазоні.

Крім регулювання ліпофільно-гідрофільних властивостей поверхні, прищеплення функційних полімерів до поверхні впливає на ряд інших важливих характеристик. Показано, що модифікація поліпропіленової поверхні суттєво впливає на адгезійні характеристики поверхні. Так, на рис. 19 наведено відносне (до немодифікованої поверхні) значення відшарування плівки поліакрилатної природи на модифікованих та немодифікованих поліпропіленових поверхнях. Наведені дані показують, що прищеплення до поліпропіленової поверхні ланцюгів поліакрилонітрилу та ланцюгів поліакрилової кислоти приводить до збільшення зусиль відшарування поліакрилатної плівки, сформованої з водного середовища, на 300÷350%.

З метою дослідження гемосумісних властивостей модифікованих поверхонь поліпропілену була досліджена адсорбція білків плазми крові на цих поверхнях у порівнянні з вихідними поверхнями поліпропілену (табл. 7).

Таблиця 8, Адсорбційна активність альбуміну та фібриногену на модифікованих поверхнях поліпропілену.

Природа поверхні	Адсорбційна активність альбуміну (Ааа), м <sup>2</sup> /ммоль	Адсорбційна активність фібриногену (Ааф), м <sup>2</sup> /ммоль	Відношення Ааа/Ааф
PP	9	145	0,06
PP-ВЕР-ко-ОМА	16	7	2,2
2-гідроксиетилметакрилат	~0	~0	-
Акриламід	71	94	0,7
Вінілацетат	74	61	1,2
ПВС (гідроліз ПВА)	317	285	1,1
Акрилова кислота	79	124	0,6
4-Вінілпіридин	~0	104	-
PP-BO-Д (ММ 40000)	236	~0	-
PP-BO-Д (ММ 10000)	440	~0	-
PP-BO-Дс	~0	~0	-
PP-BO-Гп	274	~0	-

В таблиці 8 наведені результати досліджень адсорбційної активності альбуміну та фібриногену, які є відомими тестами оцінки гемосумісності полімерної поверхні. При високих кількостях фібриногену, адсорбованого на поверхні спостерігається згортання крові і утворення тромбу на поверхні. Тому висока адсорбційна активність альбуміну при пониженої активності фібриногену є ознакою гемосумісності поверхні. Видно (табл. 7), що збільшення гідрофільності поверхні в загальному сприяє збільшенню сорбційної активності альбуміну та зниженню цього показника для фібриногену. Це добре узгоджується з літературними даними. Разом з тим, для більшості поверхонь модифікованих ланцюгами функційних полімерів (поліакрилової кислоти, полівінілацетату, полівінілового спирту, поліакриламід) дана тенденція не є достатньою для створення гемосумісної поверхні за механізмом, відомим як „альбуміновий захист”. Так, прищеплення ланцюгів полі-4-вінілпіридину, не дивлячись на збільшення гідрофільності, приводить до зворотного ефекту. Більш ефективними виявились прищеплені шари полісахаридів. Відоме також створення гемосумісних поверхонь за механізмом „чистої поверхні”, а саме пригнічення сорбції як альбуміну, так і фібриногену, що спостерігалось нами при прищепленні декстрансульфату або полі-2-гідроксиетилметакрилату (полі-ГЕМ). На рис. 20 наведені мікрофотографії СЕМ, що дозволяють порівняти інтенсивність тромбоутворення на поверхні, модифікованій макромолекулами полі-ГЕМ у порівнянні з немодифікованою поверхнею поліпропілену. В останньому випадку спостерігається масове закріплення тромбових згустків та розвиток фібринових волокон, що приводить до утворення тромбу. Модифікована полі-ГЕМ поліпропіленова поверхня залишається вільною від тромбових утворень.

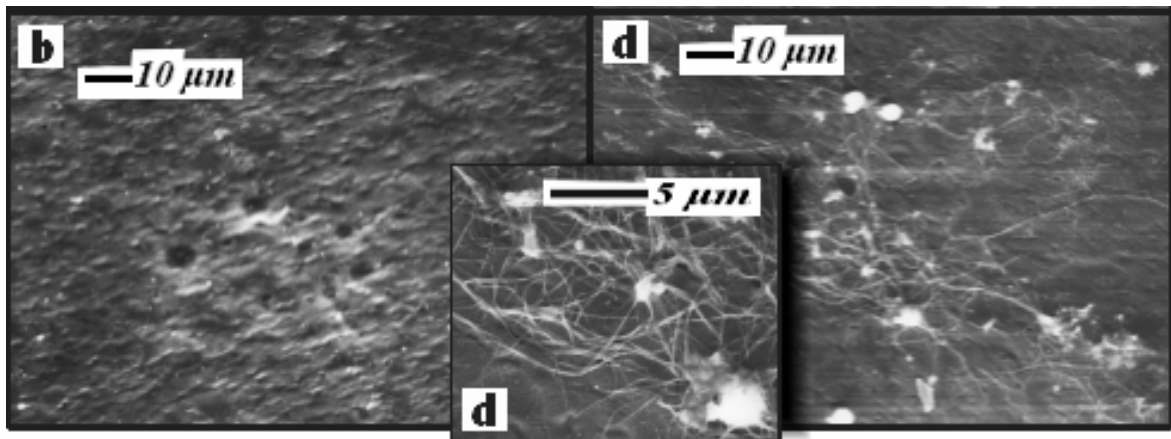


Рис. 20. Мікрофотографії СЕМ: поверхні поліпропілену модифікованої полі-ГЕМ (b) та немодифікованої поверхні поліпропілену (d) після контакту з кров'ю протягом 3-х хв.

Таким чином, встановлена можливість створення гемосумісних (антитромбогенних) покриттів на поверхнях промислових полімерів через їх активацію прищепленням поліпероксидного наночару з подальшою модифікацією функційними полімерами.

Для створення полімерних поверхонь, які мають антибактеріальні властивості використовували поліпропіленові поверхні, модифіковані прищепленими макромолекулами полі-4-вінілпіридину (табл. 7). Для надання бактерицидних властивостей піридинові групи N-алкілювали 1-хлоргексилем. Для виявлення бактерицидних властивостей визначали зону пригнічення бактерій *S. aureus* в поживному середовищі та пригнічення розвитку колоній даних бактерій на самій поверхні (табл. 9).

Таблиця 9. Антибактеріальні властивості модифікованих поверхонь поліпропілену

Природа поверхні	Кількість колоній, що вирости на см <sup>2</sup> .	Відносна кількість колоній, що вирости (в %)	Зона пригнічення росту тест-мікроорганізмів
PP	145	100	-
PP-BO*	169	116	-
PP-BO-4-ВП	123	84	-
PP-BO-4-ВГПХ	15	10	+
PP-BO-2-ГЕМ	185	127	-

Найкращі результати були одержані для зразка PP-BO-ВГПХ (табл. 9), для якого спостерігається чітко виражена зона пригнічення росту бактерій *S. aureus*. Кількість колоній, що вирости на цій поверхні, складає лише 10% від кількості колоній, що вирости на поверхні немодифікованого поліпропілену. Отримані результати підтверджують перспективність запропонованого методу створення антибактеріальних покриттів на полімерних поверхнях.

## Створення полімерних сумішей з використанням гетерофункційних поліпероксидів

Розроблено новий спосіб формування полімерних сумішей термодинамічно несумісних полімерів. Стабілізація (компатибілізація) суміші здійснюється в ході реакційного змішування компонентів суміші через введення в суміш міжфазно-активного пероксидовмісного кополімеру (предкомпатибілізатора), структурна формула якого наведена на рис. 21.

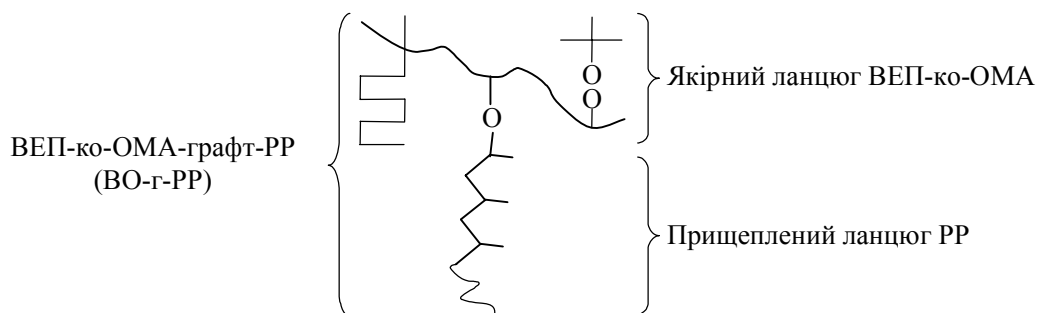


Рис. 21. Схематичне зображення молекули ВО-графт-PP (ВО-г-PP).

Основна ідея запропонованого методу полягає у введенні в полімерну суміш пероксидних груп у складі міжфазно-активного поліпероксиду. Це дозволило локалізувати радикальні процеси на міжфазній границі та уникнути їх перебігу в об'ємі. Перебіг радикальних процесів в об'ємі є негативним явищем, яке зазвичай спостерігається при використанні низькомолекулярних пероксидів.

Пряме використання гетерофункційних поліпероксидів, що створювались для модифікації полімерної поверхні, у більшості випадків виявилось неефективним. Це пояснюється тим, що, крім властивостей, які має поліпероксид як модифікатор полімерної поверхні, предкомпатибілізатор повинен відповідати умові балансу міжфазних натягів. Необхідно, щоб міжфазний натяг між компонентами полімерної

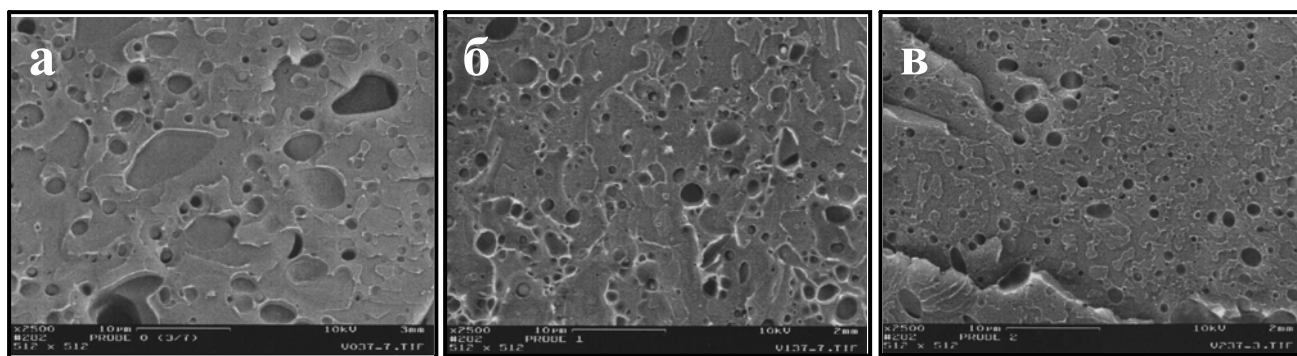


Рис. 22. SEM-мікрофотографії криозламів зразків сумішей PP/PS (30/70) без (а) та з ВО-г-PP в кількості, %(мас.): 0.3 (б); 0.9 (в);

суміші був більшим за суму міжфазних натягів компонентів на границі з предкомпатибілізатором. Невиконання цієї умови приводить до виділення предкомпатибілізатора в окрему фазу та, відповідно, приводить до відсутності ефекту компатибілізації.

Як основа для створення предкомпатибілізатора (ВО-г-PP) був використаний модифікатор полімерної поверхні -- статистичний кополімер ВЕП-ко-ОМА. Прищеплення до нього поліпропіленових ланцюгів (PP) у розтопі приводить до утворення предкомпатибілізатора сумішей поліпропілену з полімерами різної природи.

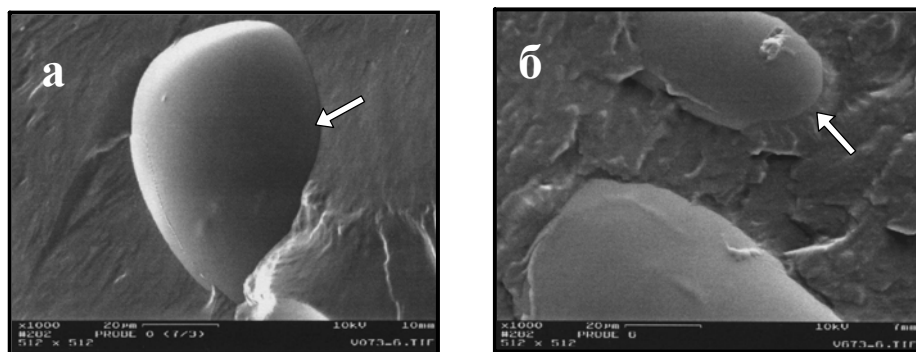


Рис. 23. СЕМ-микрофотографії криозламів зразків сумішей PP/PS (70/30) без (а) та з 1.5 % (мас.) ВО-г-PP (б).

В цьому випадку процес компатибілізації включає: і) локалізацію ВО-г-PP на міжфазній границі полімерних сумішей; ii) генерацію вільних радикалів під час реакційного змішування; iii) формування *in situ* кінцевих біфільних полімерних молекул компатибілізатора через прищеплення до якірного ланцюга предкомпатибілізатора фрагментів другого компонента суміші.

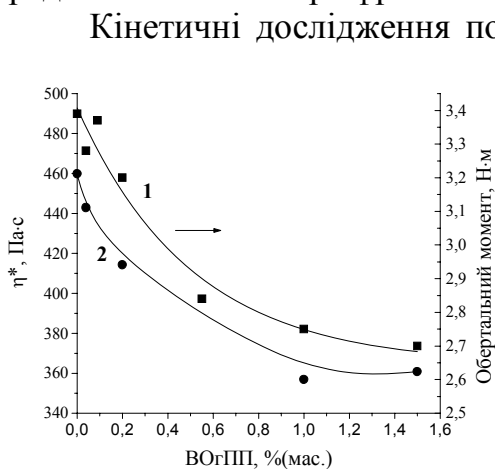


Рис. 24. Залежності обертового моменту (1) та комплексної в'язкості при частоті навантаження 100 рад/с (2) розплавів сумішей PE/PP (90/10) від вмісту ВО-г-PP.

Кінетичні дослідження показали, що процес прищеплення ВЕП-ко-ОМА до PP в суміші в температурному діапазоні 150 – 190 °С контролюється дифузійними процесами, на відміну від прищеплення ВЕП-ко-ОМА до полімерної поверхні, де спостерігався кінетичний контроль. Визначення оптимальних умов прищеплення (мінімізація перебігу побічного процесу самоструктурування якірного ланцюга), показало, що в середньому в прищепленому продукті на один якірний ланцюг ВЕП-ко-ОМА припадає один прищеплений ланцюг PP.

ВО-г-PP був використаний для розроблення методу створення ряду полімерних сумішей реактопластів та термопластів з PP.

На рис. 22 наведені микрофотографії криозламів полімерних сумішей поліпропілену та полістиролу з використанням як

предкомпатибілізатора різної кількості ВО-г-PP. Потоншення морфології суміші при зростанні вмісту ВО-г-PP від 0,3% до 0,9% (відповідно микрофотографії б та в) в порівнянні з сумішшю без компатибілізатора (а) вказує на перебіг процесу компатибілізації. Подальше збільшення кількості предкомпатибілізатора вже не приводить до потоншення морфології. Це означає, що поверхня дисперсної фази, яка утворюється при даному зусиллі змішування, насичується компатибілізатором

при його вмісті близькому до 1%. Факт компатибілізації сумішей PP/PS був підтвержений реологічними дослідженнями. Показано, що в присутності компатибілізатора понижується значення комплексної в'язкості (у всьому діапазоні часток динамічного навантаження) і значення загубленого тангенсу втрат. Візуально ефект компатибілізації спостерігається на мікрофотографії суміші PP/PS (70/30) на рис. 23. Видно характер зміни природи границі розділу фаз при наявності предкомпатибілізатора (характерні зони відмічені стрілкою).

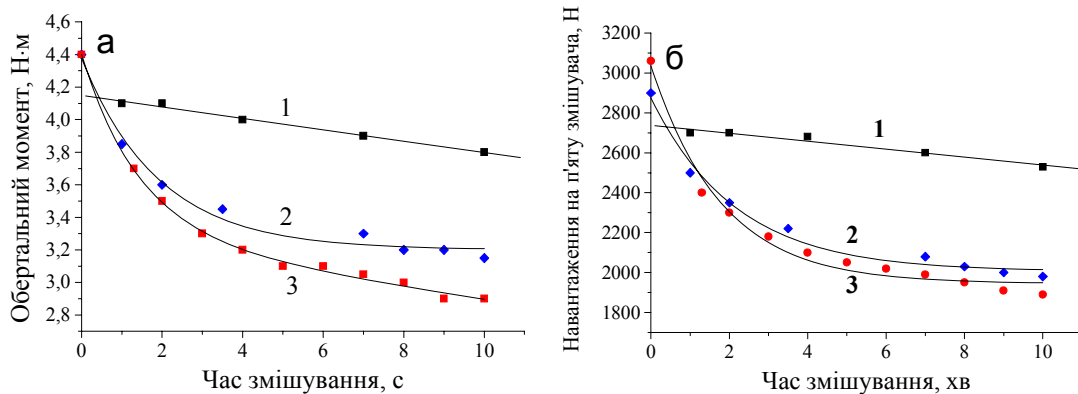


Рис. 25. Залежність обертального моменту (а) та навантаження на під'ятник змішувача (б) від часу змішування суміші ПММА/PP (70/30) при 463 К без (1) та з ВО-г-PP, %(мас.): 1.5 (2) та 3.0 (3).

Досліджено формування полімерних сумішей поліпропілен/поліетилен (PP/PE 30/70) та поліпропілен/поліметилметакрилат (PP/ПММА 30/70). У всіх випадках збільшення кількості предкомпатибілізатора приводить до потоншення морфології суміші. Крім того, при змішуванні PP/PE спостерігається зменшення динамічної в'язкості суміші та обертального моменту (рис. 24) зі збільшенням

Таблиця 10. Вихідні склади та властивості композицій PP/UPRS, компатибілізованих ВО-г-PP.

№	Вміст компонентів в композиціях, %(мас.)				Властивості композицій	
	PP	UPR	Стирол	ВО-г-PP	Стійкість, доби	Ударна міцність за Шарпі без надрізу, кДж/м <sup>2</sup>
1	0	60.0	40.0	0	- <sup>1</sup>	5.8
2	3.0	58.2	38.8	0	1	2.9
3	20.0	48.0	30.0	0	- <sup>2</sup>	- <sup>3</sup>
4	4.8	57.0	38.0	0.2	52	6.3
5	9.6	54.0	36.0	0.4	35	6.6
6	3.9	57.1	38.0	1.0	>180	8.3
7	6.2	55.3	36.8	1.6	>180	7.3
8	3.0	57.0	38.0	2.0	>180	5.2
9	9.4	52.9	35.3	2.4	>180	7.6

Примітки: 1. Композиція не містила дисперсної фази PP (гомогенна).

2. Композиція розшарувалась до вивантаження з реактору.

3. Зразки з композиції не вдалося приготувати через її розшарування

вмісту предкомпатибілізатора до 1%. Це добре узгоджується з даними для попередньої суміші, якщо врахувати, що кількість дисперсної фази (PP) була однаковою при приблизно однаковій дисперсності.

Підтвердження перебігу прищеплення до ВО-г-РР ланцюгів другого компонента суміші було отримано також при формуванні суміші РР/ПММА (30/70). Перебіг прищеплення та формування суміші відслідковували за зміною обертового моменту та навантаження на підп'ятник при змішуванні (рис. 25). Зменшення цих характеристик, яке підтверджує компатибілізацію суміші, спостерігається за час, співрозмірний з часом витрати пероксидних груп при температурі змішування. Локалізація ВО-г-РР і, відповідно, радикальних процесів на міжфазній границі приводить до утворення полімерних молекул компатибілізатору, фрагменти яких є сумісними з обома фазами, які змішуються. Це, в свою чергу, приводить до зниження міжфазного натягу. Разом з тим, зводиться до мінімуму перебіг радикальних процесів в об'ємі фаз. Так, якщо при використанні низькомолекулярних пероксидів, наприклад дикумілпероксиду, для компатибілізації сумішей поліолефін/полістирол, необхідно ввести  $(1.8 \div 9.2) \times 10^{-5}$  моль/г активного кисню, то вихідна концентрація активного кисню, при якому спостерігається компатибілізуючий ефект при використанні ВО-г-РР, у сумішах (РР/РЕ, РР/PS, РР/ПММА, РР/UPR) є приблизно в 50 раз меншою:  $(1.5 \div 3.5) \times 10^{-7}$  моль/г сумішей.

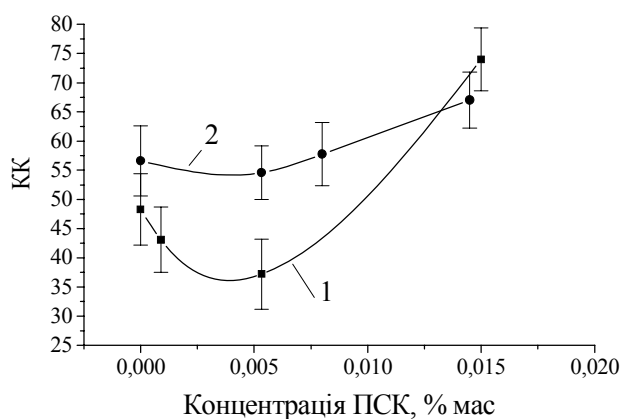


Рис. 26. Вплив концентрації ПСК на прищеплення ланцюгів ПАА крива 1 - концентрація біс-АА 0,34% та АА 7,5% крива 2 - концентрація біс-АА 0,25% та 7,5%

диспергуванні ВО-г-РР локалізується на міжфазній границі та стабілізує дисперсію (стабілізація такої дисперсії протягом 30 діб є першою обов'язковою умовою приготування подібних композицій). Після введення ініціатора структурування (пероксиду бензоїлу) до якірного ланцюга ВО-г-РР прищеплювались фрагменти поліестерної смоли. Це забезпечує ефект компатибілізації поліпропілену в матриці структурованої поліестерної смоли. Результати випробувань проб без ВО-г-РР та зразків з різною його кількістю наведено в таблиці 10. Видно, що пероксидовмісний компатибілізатор добре стабілізує дисперсію поліпропілену в розчині форполімеру. Випробування показали, що ударна в'язкість наповненої поліестерної композиції суттєво (більш ніж в 1.8-2 рази) зростає у порівнянні з поліестерною композицією,

Саме забезпечення локалізації радикальних процесів у випадку використання міжфазно-активного прищепленого пероксидного кополімеру ВО-г-РР на міжфазній границі дозволяє зменшити кількість пероксидних сполук через суттєве збільшення ефективності їх використання.

Крім формування полімерних сумішей поліпропілену з термопластами, досліджено також формування суміші поліпропілену з реактопластом - композиції на основі ненасиченої поліестерної смоли. Для цього поліпропілен, в якому містився ВО-г-РР, диспергували в розчині ненасиченої поліестерної смоли (UPRS) в стиролі. При

яку готували без предкомпатибілізатора. Разом з тим, вона має ударну в'язкість на 40÷45% більшу, ніж ненаповнена поліестерна композиція.

### Конструювання гідрогелів з каркасом, ковалентно закріпленим на полімерній поверхні

З використанням розроблених методів пероксидації поверхні та прищеплення до неї функційних полімерів, запропоновані нові підходи до формування гідрогелів, полімерний каркас яких ковалентно закріплений на полімерній поверхні.

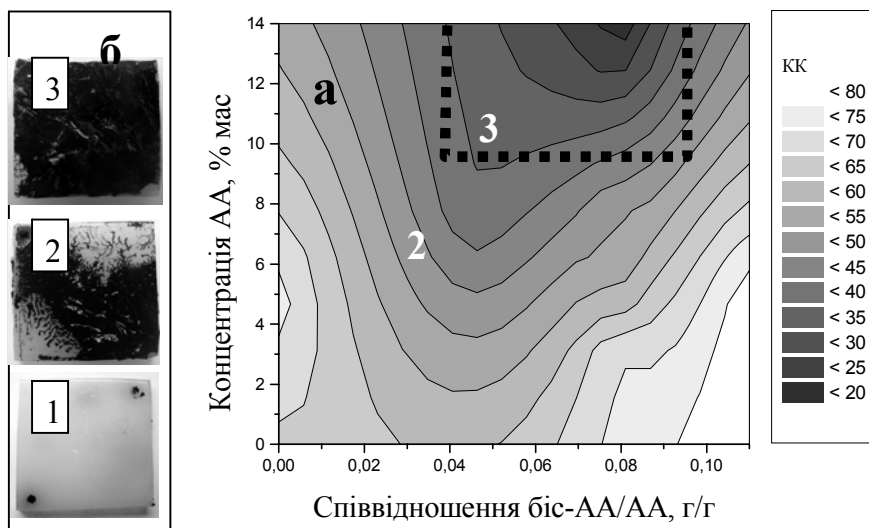


Рис. 27. а) Вплив концентрації АА та співвідношення біс-АА/АА на КК поверхні після повного видалення гідрогелю, промивки водою та висушування (а).

За першим методом гідрогель формується через кополімеризацію акриламід (АА) з  $N,N'$ -метилен-біс-акриламідом (біс-АА) при ініціюванні полімеризації від пероксидованої полімерної поверхні. Хімізм формування каркасу гелю аналогічний до полімеризації функційного мономеру, ініційованої через термоліз пероксидних груп. Відмінність полягає у введенні в реакційну масу біфункційного мономеру біс-АА, та залученні в полімеризацію обох кратних зв'язків, що приводить до утворення тривимірного полімерного каркасу гідрогелю, закріпленого на полімерній

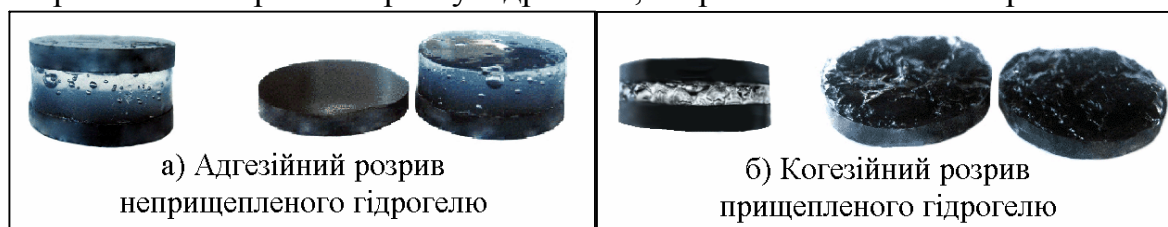


Рис. 28. Характер руйнування зразків гідрогелів при механічному навантаженні; а) гідрогель сформований між немодифікованими пластинками, б) гідрогель сформований між полімерними пластинками модифікованими поліакриламідом.

поверхні. Встановлено, що концентрація поверхневих пероксидних груп є недостатньою для забезпечення ініціювання полімеризації мономерів в об'ємі та утворення об'ємного гелю. Разом з тим, їх достатньо для прищеплення до поверхні



макромолекул («брашу») функційного полімеру. У зв'язку з цим в роботі було використано додатковий ініціатор – персульфату калію (ПСК), який вводили в об'єм реакційної маси. На рис. 26 показано, що ефективність прищеплення гідрогелю до поверхні визначається кількістю додаткового ініціатора та досягається в доволі вузькому інтервалі його концентрації (0,002 – 0,005 %). З використанням оптимальної концентрації додаткового ініціатора визначено основні фактори, які забезпечують ефективне формування гідрогелю (рис. 27). Зокрема, можна побачити, що ефективне прищеплення полімерного каркасу гелю спостерігається для концентрацій АА в розчині 12÷16% при співвідношенні біс-АА до АА 0,04 ÷ 0,08. Прищеплення добре спостерігається при забарвленні прищепленого гідрогелю водним розчином барвника (рис. 27б, зразок 3) після механічного та екстрактивного видалення полімерного каркасу гелю з поверхні. Зразок 1 рис. 27б показує результати обробки поверхні розчином барвника в області, далекій від оптимальної.

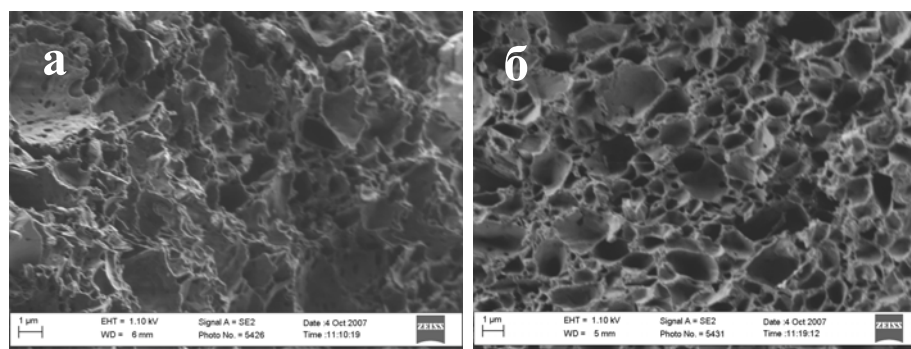
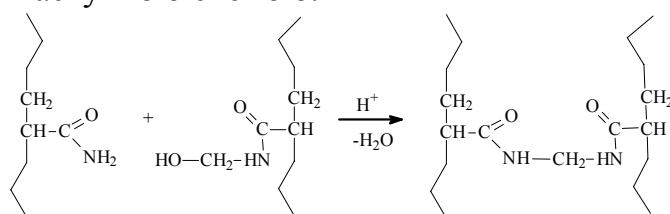


Рис. 29. СЕМ мікрофотографії пористих гелів, які отримані з використанням наповнювача ( $\text{SiO}_2$ ): а) немодифікованого, б) модифікованого. Ступінь наповнення 65%.

Разом з тим, умови синтезу прищеплених гідрогелів за першим методом обмежують можливості одержання гідрогелів за висотою, ступенем та швидкістю набухання, механічними властивостями. В роботі показана можливість регулювання максимального ступеню набрякання через часткову заміну АА на (мет)акрилат калію. Це дозволило без суттєвих відхилень від оптимально визначених умов синтезу, регулювати максимальний ступінь набухання.

Для синтезу гідрогелів з каркасом, ковалентно закріпленим на полімерній поверхні, запропоновано також другий метод синтезу – через структурування форполімерів: поліакриламід (ПАА) та полі(N-гідроксиметилакриламід) (Ст). Структурування цих полімерів з утворенням тривимірного каркасу гідрогелю може бути відображено наступною схемою:



(0.12)

За даним методом для ковалентного закріплення каркасу гідрогелю на полімерній поверхні використовуються полімерні поверхні з прищепленими до них ланцюгами

поліакриламід. Залучення як поверхневих поліакриламідних ланцюгів, так і тих, що знаходяться в розчині, в процес структурування за схемою (0.12) приводить до утворення каркасу гідрогелю, ковалентно закріпленого на полімерній поверхні.

На рис. 28 наведені фотографії зразків гідрогелів, що були сформовані між немодифікованими поверхнями (пластинками) (а), у порівнянні з гідрогелями, сформованими між поверхнями, модифікованими поліакриламідними ланцюгами (б). На цих же фотографіях наведено характер руйнування гідрогелів. Когезійний

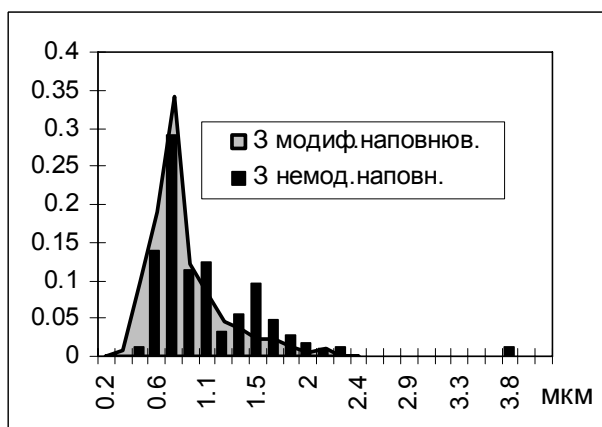


Рис. 30. Гістограми розподілу розмірів пор гідрогелів, отриманих з модифікованим та немодифікованим наповнювачем.

молекулярної маси Ст закономірно приводить до збільшення максимального набухання. Важливе значення для оптимізації фізико-механічних властивостей має співвідношення між реагентами (табл. 11). Характерно, що найбільші значення модуля пружності спостерігаються при еквімолярному співвідношенні. Одержані також дані з динаміки формування гідрогелю в залежності від умов синтезу.

Таблиця 11. Умови формування перехреснозшитого гідрогелю поліакриламід (молекулярна маса  $130 \cdot 10^3$  г/моль) та його основні характеристики

№	Умови одержання		Співвідношення ПАА/Ст, (мольне)	Молекулярна маса Ст, $\cdot 10^3$ г/моль	Максимальне набухання у воді, %	Комплексний модуль пружності $G^*$ , Па
	Концентрація, %					
	ПАА	Ст				
1	4	5,6	1	1800	445	1904
2	4	4	0,71	180	1125	334
3	4	4	0,71	780	1371	916
4	4	4	0,71	1800	577	736
5	4	2,4	0,43	180	1106	146
6	4	2,4	0,43	780	2138	279
7	4	2,4	0,43	1800	1866	233
8	4	0,8	0,14	180	1829	Зруйнувався
9	4	0,8	0,14	780	1989	Зруйнувався
10	4	0,8	0,14	1800	--	Зруйнувався

характер (рис. 28б) руйнування гідрогелів підтверджує прищеплення каркасу гідрогелю до модифікованої поліпропіленової поверхні. Фізико-механічні властивості гідрогелів та здатність їх до набухання можна регулювати через використання АА та Ст з різними молекулярними масами. В таблиці 11 наведена залежність максимального ступеня набухання у воді, залежність комплексного модуля пружності від молекулярної маси Ст та співвідношення між форполімерами. Спостерігається суттєва залежність фізико-механічних властивостей гідрогелів від даних параметрів. При цьому, збільшення

Для регулювання ступеня набухання гідрогелів, що формуються через структурування форполімерів, запропоновано новий метод створення пористих гідрогелів. Пористі гідрогелі отримували видаленням наповнювача (двоокису кремнію), що вводився в суміш форполімерів перед формуванням гідрогелів. При цьому, основною метою було дослідження впливу модифікації поверхні наповнювача ланцюгами поліакриламідю на його компатибілізацію в матриці гідрогелю з одночасним ковалентним прищепленням до сітки. На рис. 29 приведені СЕМ мікрофотографії гідрогелю після видалення попередньо модифікованого (б) та немодифікованого наповнювача (а).

Таблиця 12. Характеристики гідрогелів отриманих з ПАА та Ст з використанням модифікованого та немодифікованого наповнювачів

Ступінь наповнення гідрогелю SiO <sub>2</sub> , %	Тип наповнювача	Швидкість набухання, $\times 10^2$ , $\frac{\Gamma_{\text{води}}}{(\Gamma_{\text{полімеру}} \cdot \text{с})}$	Максимальне набухання у воді, %	Комплексний модуль пружності G, Па
25	Немодифікований	1,5	7520	1800
	0,4% ПАА	1,3	7020	3400
50	Немодифікований	4,3	--	1500
	0,4% ПАА	4,5	--	2100
65	Немодифікований	5,2	13150	600
	0,4% ПАА	4,8	11400	1600
0	--	0,007	1160	--

Видно, що при використанні модифікованого наповнювача спостерігається більш рівномірний його розподіл в матриці та, що дуже важливо, суттєве зміцнення стінок пор гідрогелю. Більш рівномірний розподіл наповнювача підтверджується зміною характеру розподілу пор за розміром (рис. 30). Спостерігається також суттєве звуження розподілу розміру пор, що вказує на зменшення агломерації наповнювача, при його диспергуванні в розчині форполімерів. Зміцнення стінок пор проявляється у збільшенні механічних властивостей пористих гідрогелів, які були отримані з використанням модифікованого наповнювача (табл. 12). При цьому відбувається збільшення комплексного модуля пружності в 1,5 ÷ 3 рази.

## ВИСНОВКИ

1. Обґрунтована та розвинена концепція пероксидації міжфазної границі різноманітних гетерогенних систем: полімер(поверхня)-газ(повітря), полімер-рідина, полімер-полімер -- через локалізацію на міжфазі макроланцюгів поверхнево-активних гетерофункційних поліпероксидів та їх контрольованого прищеплення до поверхні полімеру. Створена математична модель процесу формування прищепленого до поверхні поліпероксидного шару, яка задовільно описує процес пероксидації міжфазу.
2. Розвинуті принципи формування структури макромолекул пероксидовмісних кополімерів для модифікації ними низькоенергетичних полімерних поверхонь. Розроблені наукові та практичні основи синтезу нових мономерів на основі

акриламіду та нового типу поліпероксидів методом радикальної кополімеризації пероксидних мономерів з вищими естерами (мет)акрилового ряду. Визначені константи кополімеризації пероксидних мономерів. Показані переваги синтезу поліпероксидів методом радикальної кополімеризації в порівнянні з методом полімераналогічних перетворень.

3. Створені теоретичні основи та запропоновані методики пероксидації низькоенергетичних полімерних поверхонь (поліпропілен, поліетилен, поліетилентерефталат тощо). Показано, що основні закономірності формування поліпероксидних шарів на полімерній поверхні визначаються природою полімерної поверхні, структурою поліпероксиду, температурою та часом термообробки.
4. Показано, що застосування пероксидних груп у складі прищепленого поліпероксидного шару в реакціях «прищеплення від» або «прищеплення до» поверхні функційних мономерів або олігомерів дозволяє здійснювати гідрофілізацію полімерних поверхонь, а також одержувати поверхні з гемосумісними, бактерицидними властивостями, підвищеною стійкістю до УФ-опромінення тощо.
5. Розроблені теоретичні та практичні основи нового методу компатибілізації полімерних сумішей з використанням нових поліпероксидів. Вперше створені пероксидні міжфазноактивні предкомпатибілізатори і показано, що при реакційному змішуванні вони локалізуються на міжфазі і здійснюють компатибілізацію полімерних сумішей *in situ* з формуванням компатибілізатора для полімерів, що змішуються. Здійснена компатибілізація сумішей типу термопласт-термопласт та реактопласт-термопласт при їх реакційному змішуванні в присутності прекомпатибілізатора поліпропілен-прищеплений поліпероксидний кополімер і показана універсальність розробленого методу компатибілізації.
6. Вперше розроблені теоретичні основи конструювання гідрогелів з каркасом, ковалентно закріпленим на пероксидованій полімерній поверхні. Показано, що їх формування може бути здійснене з використанням методу полімеризації від поверхні або через структурування форполімерів. Встановлено, що їх фізико-механічні властивості покращуються при закріпленні на полімерній поверхні та можуть регулюватись як природою, так і структурою полімерного каркасу. Регулювання швидкості набухання гідрогелів можна здійснювати через створення макропористих гідрогелів з використанням пероксидованих дисперсних наповнювачів та їх подальшим видаленням. Наповнення гідрогелів наночастинками срібла здійснюється при відновленні аміакатів срібла фрагментами полімерної сітки без введення додаткових інгредієнтів.
7. В результаті проведених досліджень розвинуто новий науковий напрямок в хімії високомолекулярних сполук – пероксидація полімерних поверхонь через конструювання прищепленого поліпероксидного шару та надання поверхням спеціальних властивостей.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті

1. Реакція обриву ланцюга для радикальної полімеризації, ініційованої з поверхні / Мінько С.С., Самарик В.Я., Воронов С.А. [та ін.] // ДАН України, 1995, № 1, с.101-103. Особистий внесок здобувача: Наробка частини експериментальних даних, обговорення результатів.
2. Кінетичні закономірності розпаду гідропероксидної групи 2,2-гідропероксиметилгексенін-5,3 у водному середовищі / Самарик В.Я., Варваренко С.М., Воронов С.А. [та ін.] // Доповіді НАН України. - 1996. - № 11. - С.134-138 Особистий внесок здобувача: Побудова математичної моделі, обробка результатів.
3. Кінетичні особливості розпаду гідропероксидних груп пероксидвмісних олігомерів в присутності іонів двовалентного кобальту / Самарик В.Я., Варваренко С.М., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г. // Вісник ДУ "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 1999. - № 374. - С.76-79 Особистий внесок здобувача: Побудова математичної моделі, обробка результатів, написання статті.
4. Реакційне змішування поліетилену з поліпропіленом з використанням пероксидовмісного компатибілізатору / В.Я. Самарик, С. А. Воронов, С.М Варваренко [та ін.] // Вісник ДУ "Львівська політехніка" Хімія, технологія речовин та їх застосування - 2000, N.395. - С. 82-85. Особистий внесок здобувача: Постановка задачі, обробка результатів, написання статті.
5. Створення міжфазно-активних пероксидовмісних графт-кополімерів для компатибілізації сумішей поліолефінів / Воронов С.А., Самарик В.Я., Ройтер Ю.В. [та ін.] // Доповіді НАН України. - 2001. - № 5. - С.132-135. Особистий внесок здобувача: узагальнення та обробка результатів, написання статті.
6. Radical Processes for the Creation of Compatibilizing Layers in Polyolefin Blends / Samaryk V., Pötschke P., Voronov S. [and other] // Macromolecular Symposia. - 2001. - № 164. - P.377-387. Особистий внесок здобувача: узагальнення та обробка результатів, написання статті.
7. Вплив умов синтезу на основні характеристики кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3іну з вищими (мет)акрилатами / Самарик В.Я., Варваренко С.М., Воронов С.А. [та ін.] // Вісник НУ "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2002. - № 461. - С.142-147. Особистий внесок здобувача: Постановка задачі, обробка результатів, написання статті.
8. Кінетичні закономірності синтезу прищепленого пероксидного прекомпатибілізатору / Ройтер Ю.В., Самарик В.Я., Воронов С.А. [та ін.] // Вісник НУ "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2002. - № 461. - С.159-162. Особистий внесок здобувача: Постановка задачі, обробка результатів.
9. Приготування полімерних сумішей реактопласт/термопласт з використанням високомолекулярних пероксидовмісних прекомпатибілізаторів / Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М. [та ін.] // Доповіді НАН України. - 2002. - № 11. - С.144-149. Особистий внесок здобувача: : Постановка задачі, проведення випробовувань, обробка результатів.
10. Про вплив конформації молекул поліпероксиду на термоліз пероксидних груп / Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М. [та ін.] // Доповіді НАН України. - 2002. - № 6. - С.147-150. Особистий внесок здобувача: узагальнення та обробка результатів, написання статті.
11. Модифікація поверхні поліпропілену за методиками "прищеплення від" та "прищеплення до" за допомогою гетерофункційного поліпероксиду / Самарик В.Я., Варваренко С. М., Воронов С. А. [та ін.] // Вісник НУ "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2003. - № 488.- С.25-30. Особистий внесок здобувача: Постановка задачі, проведення випробовувань, написання статті.
12. Дослідження модифікації полімерних поверхонь гетерофункційним поліпероксидом за допомогою атомно-силової мікроскопії / Ройтер Ю.В., Самарик В.Я., Носова Н.Г. [та ін.] // Вісник НУ "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2003. - № 488.- С.318-321. Особистий внесок здобувача: Розробка методик дослідження, узагальнення та обробка результатів, написання статті.
13. Одержання полімерних акрилатних покриттів на поверхні пероксидованих поліолефінів / Самарик В.Я., Варваренко С.М., Тарнавчик І.Т. [та ін.] // Вісник НУ "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2003. - № 488.- С.322-325. Особистий внесок здобувача: Постановка задачі, проведення випробовувань, написання статті.
14. Chemische Modifizierung peroxidierter Polymeroberflächen für die Anwendung in der Medizin / Voronov S., Tokarev V., Samaryk V. [und anderer] // Technomer, - 2003. - F.18. - P. MT2(1)-MT2(11). Особистий внесок здобувача: Проведення випробовувань, обговорення і обробка частини результатів.
15. The peculiarities of homogeneous nucleation of reactive CuO colloidal particles in the presence of functional oligoperoxides / Zaichenco A., Shevchuk O., Voronov S., Samaryk V. // Journal of Colloidal and Interface Science, - 2004, V. 275, P. 204-213. Особистий внесок здобувача: обробка і обговорення результатів.

16. Polypropylene surface peroxidation with heterofunctional polyperoxides / Samaryk V., Stamm M., Voronov S. [and other] // *Macromolecular Symposia*. - 2004. - № 210. - P.339-338. Особистий внесок здобувача: узагальнення та обробка результатів, написання статті.
17. Peroxide-containing compatibilizer for polypropylene blends with other polymers / Samaryk V., Pionteck J., Voronov S. [and other] // *Macromolecular Symposia*. - 2004. - № 210. - P.209-217. Особистий внесок здобувача: підготовка зразків, проведення випробовувань, узагальнення та обробка результатів.
18. Активация полімерної поверхні поліпероксидами: конструювання наношарів “прищепленням від” або “прищепленням до” / Самарик В.Я., Варваренко С.М., Воронов С.А. [та ін.] // *Доповіді НАН України*. - 2004. - № 4. - С.136-141. Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розробка методик дослідження, обробка результатів.
19. Компатибілізація полімерних сумішей з використанням високомолекулярних пероксидовмісних прекомпатибілізаторів / Воронов С. А., Самарик В. Я., Мінько С.С. [та ін.] // *Вопросы химии и химической технологии*. - 2004. - № 1. - С.96-100. Особистий внесок здобувача: узагальнення та обробка результатів, написання статті.
20. Модифікація поверхні поліолефінів за допомогою гетерофункційних поліпероксидів / Ю.Б. Стецишин, І.Т. Тарнавчик, В.Я. Самарик, Н.Г. Носова // *Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування*. - 2004. - № 516. С.166-170. Особистий внесок здобувача: Постановка задачі, обробка результатів.
21. Пероксидація полімерних поверхонь поліперестерами / Носова Н.Г., Варваренко С.М., Самарик В.Я. [та ін.] // *Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування*. - 2005. - № 529.-с.236-241. Особистий внесок здобувача: : Постановка задачі, обробка результатів.
22. Compatibilization of polymer blends with high-molecular-weight peroxides / Voronov, S.; Samaryk, V.; Minko, S. [and others] // *Journal of Applied Polymer Science* 2005, 96(1), P.-232-242. Особистий внесок здобувача: узагальнення та обробка результатів.
23. Формування антибактеріальних покриттів на пероксидованих полімерних поверхнях / Самарик В.Я., Варваренко С. М., Воронов С. А. [та ін.] // *Доповіді НАН України*. - 2005 - №12 - С.48-53. Особистий внесок здобувача: Постановка задачі, розробка методик дослідження, обговорення результатів.
24. Воронов С.А. Конструирование полимерных нанослоев на межфазных поверхностях с применением олигопероксидов / Воронов С.А., Токарев В.С., Самарик В.Я. // *Препринт – Черноголовка*, - 2005 с.30. Особистий внесок здобувача: обробка частини результатів, обговорення та написання статті.
25. S.Voronov, V. Samaryk, Yu. Royter [und anderer] Neues berflächenveredlungsverfahren von Kunststoffteilen durch Polyperoxiden // *Technomer* 2005. - 2005. - F.1. - P.49-59. Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, узагальнення та обробка результатів.
26. Носова Н.Г. Особливості молекулярно-масового та функційного розподілу кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з вищими (мет)акрилатами / Носова Н.Г., Варваренко С.М., Самарик В.Я. // *Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика* - 2006. - № 553.-с.258-262. Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення та обробка результатів.
27. Самарик В.Я. Формування гідрофільних шарів полісахаридів на полімерних поверхнях різної природи / Самарик В.Я., Тарнавчик І.Т., Воронов С.А. // *Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика* - 2006. - № 553.-с.262-267. Особистий внесок здобувача: Постановка задачі, обробка результатів, написання статті.
28. Носова Н.Г. Особливості молекулярно-масового та функційного розподілу кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з вищими (мет)акрилатами / Носова Н.Г., Варваренко С.М., Самарик В.Я. // *Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика* - 2006. - № 553.-с.258-262. Особистий внесок здобувача: : Постановка задачі, обробка результатів, написання статті.
29. S.A.Voronov. Design of Polymer Nanolayer on Interfaces Using Oligoperoxides. / S.A.Voronov, V.S.Tokarev, V.Ya.Samaryk; Edited by Yu.G.Madvadevskikh, S.A.Voronov, G.E.Zaikov. (In.: Collection book Conformatiornal State). - VSP an imprint of Brill Academic Publishers, P.O.Box 3 Brill NV, Leiden the Netherlands. Особистий внесок здобувача: проведення випробовувань, обробка частини результатів, обговорення результатів.
30. Voronov S. Heterofunctional oligoperoxides on the interface / Voronov S., Samaryk V. // *Chemistry & Chemical Technology.-Lviv Polytechnic National University*, 2007.-Vol.1, N 1., P.1-13. Особистий внесок здобувача: узагальнення та обробка результатів.
31. Amphiphilic Invertible Polyesters as Reducing and Stabilizing Agents in the Formation of Metal Nanoparticles / Kohut A., Voronov A., Samaryk V., Peukert W. // *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, 28, 1410-1414. Особистий внесок здобувача: узагальнення та обробка частини результатів.
32. Formation of Polymer Nanolayers with Special Properties at Polymer Surfaces / V. Samaryk, S. Varvarenko, S. Voronov // *Macromolecular Symposia*, Volume 267, Issue 1, 2008, P: 113-117. Особистий внесок здобувача: постановка задачі, обробка результатів.

33. Формування гідрогелей прищеплених до полімерної поверхні для біомедичних застосувань / І.Т. Тарнавчик, В.Я. Самарик, А.С. Воронов [та ін.] // Доповіді НАН України. - 2008. - № 8. - С.105-120. Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, узагальнення та обробка результатів.
34. Формування пористих гідрогелів з регульованими фізико-механічними властивостями / І.Т. Тарнавчик, В.Я. Самарик, А.С. Воронов [та ін.] // Доповіді НАН України. - 2008. - № 9. - С.101-113. Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, узагальнення та обробка результатів.
35. Тарнавчик І.Т. Формування перехреснозшитих гідрогелей, ковалентно закріплених на полімерній поверхні / Тарнавчик І.Т., Самарик В.Я., Варваренко С.М. // Вісник НУ "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2008. - № 609. - С.334-337. Особистий внесок здобувача: постановка задачі, обробка результатів.
36. Новий метод синтезу пористих гідрогелів / В.Я. Самарик, Н.Г. Носова, С.А. Воронов [та ін.] // Вісник НУ "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2008. - № 609. - С.338-340. Особистий внесок здобувача: постановка задачі, обробка результатів.
37. Самарик В.Я. Реакційна здатність N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід у реакціях кополімеризації / Самарик В.Я., Тарнавчик І.Т., Воронов С.А. // Вісник НУ "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2008. - № 622. - С.163-167. Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, узагальнення та обробка результатів.
38. Covalently grafted polymeric hydrogels as a new way for the surface modification of polypropylene substrate / V. Samaryk, A. Voronov, S. Voronov [and others.] // Journal of Applied Polymer Science, - 2009, Vol. 78, No. 1, P. 270-281.
39. New polymeric hydrogels covalently grafted to planar polymer surfaces / Voronov, A.S., Samaryk V. Y., Voronov S.A. [and others] // Abstracts of Papers, 235th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, April 6-10, - 2008, PMSE Preprints, - V 98, P. 625-626.
40. Development of hydrogels grafted to a polypropylene substrate using a novel polyperoxide macroinitiator / Kohut, A.M., Voronov, A.S., Samaryk, V.Y. [and others] // Abstracts of Papers, 237th ACS National Meeting, Salt Lake City, UT, United States, March 22-26, 2009, PMSE Preprints, - V 100, P. 423-425.

#### Патенти

1. Пат. 46481А України, МПК С 08 J 007/12. Спосіб модифікації полімерних поверхонь / Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Ройтер Ю.В. (Україна); Національний університет "Львівська політехніка"; Заявл.24.07.2001; Опубл. 15.05.2002. - Бюл.№5. - 5 с.
2. Пат. 53072А України, МПК С 08 J 007/12. Спосіб модифікації полімерних поверхонь / Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Ройтер Ю.В. (Україна); Національний університет "Львівська політехніка"; Заявл. 26.02.2002; Опубл. 15.01.2003. - Бюл.№1.
3. Пат. 56799А України, МПК С 08 F 002/06. Спосіб отримання телехелатних полімерів з різними кінцевими функціональними групами / Братичака М.М., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Ройтера Ю.В., Носова Н.Г., Заїченко О.С. (Україна), Бростов В. (США) ; Національний університет "Львівська політехніка"; Заявл. 17.09.2002; Опубл. 15.05.2003. - Бюл.№5.
4. Пат. 50391А України, МПК С 08 F 004/36. Спосіб отримання полімерів з кінцевими пероксидними групами / Заїченко О.С., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г., Гевусь О.І. (Україна); Національний університет "Львівська політехніка"; Заявл.03.01.2002; Опубл. 15.10.2002. - Бюл.№10.
5. Пат. 46318А України, МПК С 08 L 023/02. Спосіб приготування композицій ненасичених поліестерних смол з поліолефінами / Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г. (Україна); Національний університет "Львівська політехніка"; Заявл.19.06.2001; Опубл. 15.05.2002. - Бюл.№5. - 6 с.
6. Пат. 85990С2 України, МПК С 08 J 7/00. N-[(алкіл(аралкіл)перокси) -метил]акриламід як пероксидні мономери. / Тарнавчик І.Т., Самарик В.Я., Воронов А.С., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Пузько Н.В., Когут А.М., Воронов С.А., (Україна); Національний університет "Львівська політехніка"; Заявл.08.08.2008; Опубл. 10.03.2009. - Бюл.№5. - 5 с.

#### АНОТАЦІЯ

**Самарик В.Я.** Модифікація полімерних поверхонь з використанням поліпероксидів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Національний університет „Львівська політехніка”, Львів, 2009.

Дисертація присвячена розробленню теоретичних і практичних основ синтезу реакційноздатних поліпероксидів нового типу та застосуванню їх для модифікації полімерних поверхонь з метою активації та надання їм спеціальних властивостей.

Сформульовані та обґрунтовані вимоги до структури гетерофункційних поліпероксидів як модифікаторів полімерних поверхонь. Запропоновано та створено ряд нових пероксидних мономерів та їх кополімерів з вищими естерами метакрилового ряду. Досліджено закономірності синтезу поліпероксидів з регульованою кількістю дитертинних, первинно-третинних та перестерних пероксидних груп. Досліджено закономірності термолізу поліпероксидів в розчинах та в конденсованій фазі.

Розвинуті теоретичні основи формування прищепленого поліпероксидного наночастиці до поліпропіленових поверхонь різної природи, створена математична модель, що дозволяє оцінювати та прогнозувати параметри прищепленого поліпероксидного наночастиці.

Показано, що пероксидні групи прищепленого поліпероксидного шару здатні ініціювати радикальні процеси прищеплення. Розроблені методи надання полімерним поверхням гідрофільних, адгезійних, гомосумісних та бактерицидних властивостей. Розроблені теоретичні та практичні основи компатибілізації полімерних сумішей з використанням нових поліпероксидів.

Запропоновані теоретичні основи конструювання гідрогелів з каркасом, ковалентно закріпленим на полімерній поверхні, та створені методи їх синтезу. Встановлена можливість регулювання фізико-механічних властивостей отриманих гідрогелів.

*Ключові слова: модифікація полімерної поверхні, гетерофункційні поліпероксиди, кополімери (мет)акрилового ряду, гомосумісність, бактерицидність, компатибілізація, гідрогелі.*

## АННОТАЦІЯ

**Самарик В.Я.** Модификация полимерных поверхностей с использованием полипероксидов. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Национальный университет «Львовская политехника», Львов, 2009.

Диссертация посвящена разработке теоретических и практических основ синтеза реакционноспособных полипероксидов нового типа, применения их для модификации полимерных поверхностей с целью активации и придания им специальных свойств.

Сформулированы и обоснованы требования к структуре гетерофункциональных полипероксидов, как модификаторов полимерных поверхностей. Предложен и синтезирован ряд новых пероксидных мономеров и сополимеров на их основе с высшими эфирами (мет)акрилового ряда. Исследованы закономерности синтеза полипероксидов с регулируемым количеством дитертинных, первично-третичных и перэфирных пероксидных групп. Предложена кинетическая модель сополимеризации, с учетом участия пероксидсодержащего мономера в реакциях обрыва и передачи цепи. Получено модифицированное уравнение зависимости дифференциального состава сополимера, которое разрешает прогнозировать



изменение состава сополимера от соотношения концентраций сомономеров. Определены константы сополимеризации для эфиров (мет)акрилового ряда с пероксидными мономерами. Исследованы закономерности термоллиза пероксидных груПП в составе сополимеров в растворах и в конденсированной фазе.

Развиты теоретические основы формирования привитого полипероксидного нанослоя к полимерным поверхностям различной природы. Методом ноль-эллипсометрии и атомно-силовой микроскопии установлено изменение характера поверхности на различных этапах формирования привитого полипероксидного нанослоя. Определены основные закономерности формирования полипероксидного нанослоя на полимерной поверхности с высокой степенью ее модификации.

Показано, что пероксидные группы привитого полипероксидного слоя способны инициировать радикальные процессы прививки функциональных полимеров как по механизму «полимеризации от» ряда функциональных мономеров, так и по механизму «прививки до» полимерных молекул, в том числе природного происхождения. Создан ряд методов регулирования гидрофильно-гидрофобных и адгезионных свойств полимерных поверхностей, придания полимерным поверхностям гемосовместимых и бактерицидных свойств и формирования полимерных поверхностей стойких к УФ-облучению. Разработаны теоретические и практические основы компатибилизации полимерных смесей с использованием новых полипероксидов. Пероксидные межфазные прекомпатибилизаторы на их основе при реакционном смешивании локализируются на межфазе и осуществляют компатибилизацию полимерных смесей *in situ* с формированием компатибилизатора для сополимеров которые смешиваются. С использованием нового универсального метода компатибилизации получены полимерные смеси термопласт-термопласт (полиэтилен-полипропилен, полистирол-полипропилен т.д.), а также реактопласт-термопласт (ненасыщенная полиэфирная смола-полипропилен).

Предложены теоретические основы конструирования гидрогелей с каркасом ковалентно закрепленным на полимерной поверхности, и созданы методы их синтеза. Разработана методика получения пористых гидрогелей с улучшенными физико-механическими свойствами, а также гидрогелей наполненных наночастичками серебра. Показано, что улучшение физико-механические свойств пористых гидрогелей достигается за счет дополнительного структурирования каркасов гидрогелей в области пор.

*Ключевые слова: модификация полимерных поверхностей, гетерофункциональные полипероксиды, сополимеры эфиров (мет)акрилового ряда, гемосовместимость, бактерицидность, компатибилизация, гидрогели.*

## SUMMARY

**Samaryk V.Ya.** Modification of polymer surfaces using polyperoxides. – Manuscript.

The doctor's degree thesis by speciality 02.00.06 – Chemistry of macromolecular compounds. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2009.

This thesis is devoted to the development of theoretical and practical principles the synthesis of new type reactive polyperoxides and their utilization for polymer surface modification to impart special properties.

Requirements to the heterofunctional polyperoxide structure for effective polymer modification has been formulated and substantiated. A set of new peroxide monomers and copolymers with higher methacrylic esters on their basis has been proposed and synthesized. Peculiarities of synthesis of polyperoxides with controlled molar part of ditertiary, primary-tertiary and perester peroxide group have been investigated. Peculiarities of polyperoxide thermal decomposition in solution and bulk phase have been investigated.

Theoretical principles of the formation of polyperoxide nanolayer grafted to the polypropylene surfaces as well as the mathematical model that allows to evaluate and predict parameters of grafted nanolayer have been developed.

It has been shown that peroxide groups of grafted nanolayer are able to initiate radical process of grafting. Methods to providing polymer surfaces with hydrophilic, adhesive, hemocompatible and antibacterial properties have been developed. Theoretical and practical principles of polymer blends compatibilization using new polyperoxides have been developed.

Theoretical principles of design of hydrogels, polymer network of which is covalently fixed on polymer surfaces have been proposed and the methods of their synthesis have been developed. Hydrogels has been established the opportunity of physical-mechanical properties regulation for these.

Keywords: *polymer surface modification, heterofunctional polyperoxides, methacrylate copolymers, hemocompatibility, bactericidal action, compatibilization, grafted hydrogels.*