

І.А. Миськова, О.Г. Будішевська, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ДИСПЕРСНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ПЕРОКСИДОВМІСНИМИ КОПОЛІМЕРАМИ

© Миськова І.А., Будішевська О.Г., Воронов С.А., 2007

Досліджено закономірності модифікації дисперсного діоксиду цирконію адсорбцією на поверхню з розчинів ацетону гетерофункціональних поліпероксидів з перестерними та первинно-третинними пероксидними групами, синтезованими ацилуванням трет-бутилгідропероксиду та трет-бутилпероксиметанолу поліангідрідами. Порівняно реакційну здатність перестерної та первинно-третинної пероксидних груп.

The adsorption features of polyperoxides with perester- and primary-tertiary peroxide groups from their acetone solutions on the disperse circonia dioxide surface were investigated. Heterofunctional polyperoxides were synthesized via acylation of tert-butyhydroperoxide and tert-butylperoxymethanole by polyanhydrides. The reactivities of perester and primary-tertiary peroxide groups were compared.

Постановка проблеми. Дисперсні мінеральні наповнювачі широко використовуються для створення композиційних матеріалів, зокрема біомедичного призначення. При створенні композиційних матеріалів існують проблеми, зумовлені різною природою компонентів композиту: різниця поверхневої енергії компонентів спричиняє агрегацію частинок наповнювача, внаслідок цього до нерівномірного розподілу наповнювача в об'ємі композиту, різниця у фізико-механічних властивостях наповнювача і полімерної матриці призводять до значних перенапружень у композитах біля поверхні наповнювача. Це погіршує фізико-механічні властивості матеріалів.

З метою вирішення цих проблем запропоновано метод адсорбційно-полімеризаційної модифікації поверхні. Суть її полягає в тому, що адсорбція гетерофункціональних поліпероксидів на поверхні дисперсної фази приводить до локалізації пероксидних груп на міжфазній границі. При тому їх макроланцюги приєднуються до поверхні за допомогою фізичної адсорбції або хемосорбції. З іншого боку, вони можуть взаємодіяти з макромолекулами матричного полімеру або формувати ланцюги прищепленого полімеру, які здатні до взаємодії з дисперсійним середовищем [1].

Властивості полімерних композиційних матеріалів визначаються структурою міжфазних шарів. Під час локалізації полімерних поверхнево-активних сполук на міжфазних поверхнях відбувається зниження міжфазного натягу, а утворені міжфазні полімерні шари мають значення компатибілізаторів таких гетерофазних систем, забезпечуючи фізичну або хімічну взаємодію між молекулами компонентів. Показано, що іммобілізація на міжфазних границях пероксидів як генераторів радикалів істотно підвищує таку взаємодію і поліпшує фізико-механічні властивості композитів. Бажані фізико-механічні властивості композитів визначаються природою наповнювача та хімічними властивостями полімерної матриці та визначають характер потрібного поверхнево закріпленого модифікатора. Мінеральні наповнювачі, поверхня яких модифікована шаром пероксидовмісних гетерофункціональних кополімерів, можна успішно використовувати надалі для ініціювання прищепленої полімеризації “in situ”. Ініціювання радикальних реакцій у цьому випадку здійснюватиметься макро- і низькомолекулярними радикалами, що утворюються внаслідок розкладу пероксидного фрагменту у складі адсорбованого модифікатора в адсорбційному шарі на поверхні наповнювача.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Показано, що модифікація поверхні наповнювачів різної природи (SiO_2 , TiO_2 , ZnO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , BaCO_3) шляхом фізичної або хімічної адсорбції гетерофункціональних поліпероксидів з дитретинною пероксидною групою дозволяє здійснювати

процес полімеризації і формування композитів методами пресування або екструзії в межах температур 423–463 К [2, 3]. Разом з тим, в окремих випадках (наприклад, під час виробництва матеріалів для медицини – фотополімерних пломб, цементуючих матеріалів у стоматології, кісткових цементів у хірургії) процес формування композитів необхідно проводити при температурах 273–283 К. Тому синтез нових полімерних модифікаторів поверхні наповнювачів композитних матеріалів з меншою термічною стабільністю пероксидних груп, є актуальним завданням.

Метою роботи є вивчення закономірностей процесу модифікації поверхні діоксиду цирконію фізичною адсорбцією з розчинів гетерофункціональних кополімерів з пероксидними групами різної природи та вивчення реакційної здатності пероксиестерних та первинно-третинних пероксидних фрагментів у складі кополімерів і оцінка їх впливу на фізико-механічні властивості композитів.

Експериментальна частина. Гетерофункціональні пероксидовмісні кополімери одержували полімераналогічними перетвореннями бінарного кополімеру альтернантної будови стирол-ко-малеїновий ангідрид (Ст-МА). Ст-МА одержували за методикою, описаною у [4].

Гетерофункціональний поліпероксид з перестерними групами стирол-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпермалеїнат (Ст-МА-ПМ) одержували ацилуванням трет-бутилгідропероксиду (ТБГП) поліангідридом Ст-МА за схемою 1.

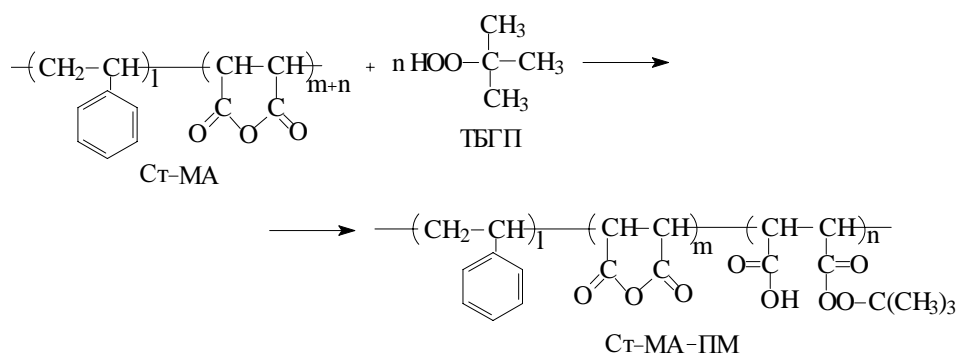


Схема 1. Схема синтезу стирол-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпермалеїнату

Ацилування проводили у розчині ацетону при 313К протягом 1,5 год у присутності триетиламіну. Полімер очищали осадженням із розчину ацетону в гексан.

Гетерофункціональний поліпероксид з первинно-третинними пероксидними групами стирол-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпермалеїнат (Ст-МА-ПП) одержували ацилуванням трет-бутилпероксиметанолу (ТБПМ) поліангідридом Ст-МА за схемою 2.

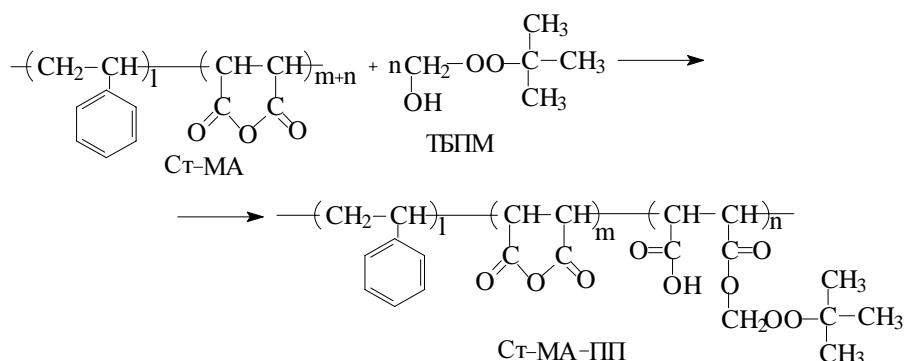


Схема 2. Схема синтезу стирол-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксиметилмалеїнату

Ацилування проводили у розчині ацетону при 333К протягом 6 год у присутності триетиламіну. Полімер очищали осадженням із розчину ацетону в гексан.

Вміст ланок малеїнового ангідриду у складі Ст-МА оцінювали за методикою [4]. Вміст пероксидних фрагментів у Ст-МА-ПМ і Ст-МА-ПП визначали за кількістю летких продуктів повного розкладу поліпероксидів – пропанону та 2-метил-2-пропанолу, за допомогою газорідинного хроматографа “Селміхром-1” (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристика кополімерів

Кополімер	Вміст ланок, % мол.				[O] _{акт} , %	[η] (ацетон), дл/г
	Ст	МА	МА-ПМ	МА-ПП		
Ст-МА	50,0	50,0	–	–	–	0,07
Ст-МА-ПМ	50,0	40,7	9,3	–	1,5	0,09
Ст-МА-ПП	50,0	40,8	–	9,2	1,3	0,17

Адсорбцію пероксидовмісних кополімерів на поверхню дисперсного діоксиду цирконію (TZ-3YS-E, $S_{\text{шт}} = 8\text{ м}^2/\text{г}$) проводили з їх ацетонових розчинів при масовому співвідношенні [наповнювач] : [розчин] = 1:3 при температурі $298 \pm 0,5\text{ К}$ в межах концентрацій полімеру у розчині 0–60 мг/мл. Кількість адсорбованого поліпероксиду визначали гравіметрично.

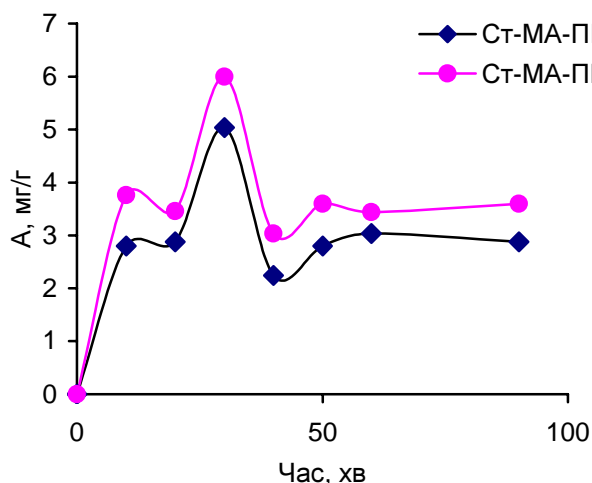


Рис. 1. Кінетичні криві адсорбції Ст-МА-ПМ і Ст-МА-ПП на поверхню діоксиду цирконію при концентрації поліпероксидів у розчині 1,25 мг/мл

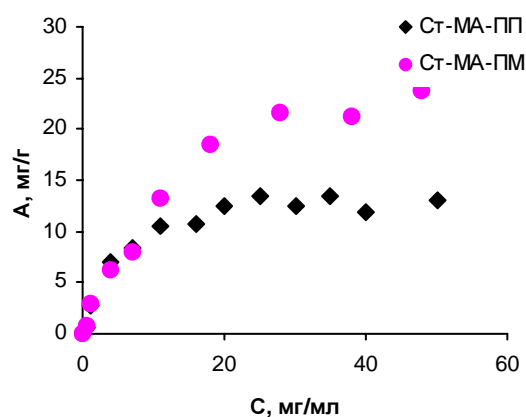


Рис. 2. Ізотерми адсорбції Ст-МА-ПМ і Ст-МА-ПП на поверхню діоксиду цирконію

Кінетичні криві адсорбції поліпероксидів обох типів на поверхню ZrO_2 мають подібний характер (рис. 1). Видно, що на початку процесу спостерігається велика швидкість адсорбції, що характерно для більшості процесів адсорбції полімерів на мінеральних наповнювачах [6]. На кінетичних кривих спостерігаються максимуми, які передують плато. Аналогічний характер кінетичних кривих зустрічається при адсорбції полімерів з розчинів на тверді поверхні, зокрема, сажі, аеросилі та інших наповнювачах [5]. Причиною наявності максимуму на кінетичній кривій на ранніх стадіях у [6] називають адсорбцію на твердій поверхні макромолекул певних конформацій у вигляді клубків. Зміна конформації макромолекул при взаємодії сегментів з поверхню адсорбента і подальше розгортання макромолекул та часткове витіснення з поверхні клубків зумовлює зменшення значення адсорбції після максимуму. Зрештою утворюється адсорбційний шар полімеру з певною визначеною часткою зв'язаних сегментів у першому шарі адсорбата, безпосередньо контактуючих з поверхнею.

Ізотерми адсорбції для досліджуваних Ст-МА-ПМ і Ст-МА-ПП (рис.2) мають типовий для адсорбції полімерів вигляд, а саме: крутий підйом на початку з подальшим поступовим переходом кривої на плато адсорбційного насичення. Характерний перехід від крутого підйому до адсорбційного насичення відбувається в області концентрацій близько 4–15 мг/мл для Ст-МА-ПП і 4–20 мг/мл для Ст-МА-ПМ. Початкове зростання адсорбції пов'язане з високою спорідненістю полімерів до твердої поверхні. Поступовий перехід до плато зумовлений полідисперсністю адсорбата. На ізотермі адсорбції Ст-МА-ПМ прослідковується три ділянки, друга – в області концентрацій 4–20 мг/мл являє собою пряму з нахилом. Відомо [5], що при адсорбції полідисперсних полімерів на ділянці ізотерми в області низьких концентрацій – нижче від межі виявлення – ізотерма майже збігається з ординатою до насичення поверхні адсорбатом, а умовне співвідношення низько- і високомолекулярної фракцій в адсорбованому шарі ω_s/ω_b відповідає складу полімера і фракціонування не відбувається (в цьому випадку приблизно в межах концентрації кополімерів у розчинах 0–4 мг/мл).

Таблиця 2

**Адсорбція кополімерів на ZrO_2
та вміст пероксидних груп в адсорбційному шарі**

Кополімер	Величина адсорбції насичення, мг/г	Вміст пероксидних фрагментів у адсорбційному шарі [ПП], моль/ г
Ст-МА-ПМ	22	0,0187
Ст-МА-ПП	13	0,0107

При зростанні концентрації полімеру у розчині відбувається заміщення “менших” молекул на “більші”, що приводить до лінійного зростання адсорбції A , причому, можна припустити, що на цій ділянці відбувається адсорбція винятково “великих” макромолекул і десорбція “малих”. З ізотерм (рис.2) видно, що значення адсорбції Ст-МА-ПМ (A_1) більше ніж Ст-МА-ПП (A_2) приблизно у 1,55 раза. Причиною цього може бути різниця впливу розчинника (ацетону) на конформацію досліджуваних кополімерів як у розчині, так і на поверхні адсорбента. З огляду на різницю характеристичної в'язкості $[\eta]$ (табл. 1) можна припустити, що площа перерізу макромолекулярного клубка Ст-МА-ПМ в ацетоні менша, ніж Ст-МА-ПП. Очевидно, що площа, яку займає полімерна молекула на поверхні наповнювача буде пропорційна перерізу макромолекулярного клубка, а кількість адсорбованих макромолекул буде обернено пропорційна цій площі. Враховуючи схеми синтезу 1 і 2 очевидно, що ступінь полімеризації Ст-МА-ПМ та Ст-МА-ПП ідентична, що дозволяє скористатися співвідношенням адсорбції A та $[\eta]$, яке у [3] представлено як $A_1/A_2 \approx ([\eta_2]/[\eta_1])^{2/3}$. Подані експериментальні значення $([\eta_2]/[\eta_1])^{2/3} \approx 1,53$ та $A_1/A_2 \approx 1,55$.

Відомо, що термічна стійкість пероксидних фрагментів зменшується в ряді: дитретинні $>$ первинно-третинні $>$ перестерні пероксидні групи. Показано, що константа швидкості термолізу перестерних фрагментів Ст-МА-ПМ у циклогексаноні при 370K ($k_R=3,9 \cdot 10^{-3}$) на порядок більша, ніж первинно-третинних пероксидних груп у складі Ст-МА-ПП в аналогічних умовах ($k_R=0,4 \cdot 10^{-3}$). Отже, температурний інтервал, в якому відбувається утворення ковалентних зв'язків між поверхнею наповнювача і полімерною матрицею, можна контролювати природою пероксидного фрагменту у складі поліпероксидного модифікатора.

Показано, що фізико-механічні властивості композитів можна регулювати природою пероксидного фрагмента, імобілізованого на поверхні наповнювача. Результати випробовувань ударної міцності зразків композитів на основі поліметилметакрилатної матриці показали, що ударна міцність зростає в ряді модифікаторів з пероксидними групами: дитретинними $<$ первинно-третинними \leq перестерними. Така залежність збігається із зменшенням термічної стійкості пероксидних фрагментів залежно від їх природи, що збігається з експериментальними і літературними даними.

Висновки. Отже, експериментально показано особливості модифікації діоксиду цирконію поліпероксидами з пероксидними фрагментами різної природи. Адсорбція кополімерів на ZrO_2 , вміст пероксидних фрагментів в адсорбційному шарі (табл.2) та характеристика термічної стабільності свідчать про більшу активність наповнювача ZrO_2 , модифікованого поліперестером Ст-МА-ПМ. Такий аналіз дозволить цілеспрямовано підійти до вибору модифікаторів та використовувати їх при формуванні композитів в діапазоні температур 323–473К.

1. Voronov S., Tokarev V., Oduola K., Lastukhin Yu. *Polyperoxide Surfactants for Interface Modification and Compatibilization of Polymer Colloidal Systems. I. Synthesis and Properties of Polyperoxide Syrfactants* // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – № 76. – С. 1217–1227. 2. Шевчук О.М., Токарев В.С., Вагенкнехт У., Грюндке К., Монцібович Р.О., Букартик Н.М., Воронов С.А. Вплив модифікації гідроксиду магнію пероксидовмісними кополімерами на властивості поверхні наповнювача // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2004. – № 516. – С.163–166. 3. Shafranska O., Tokarev V., Voronov A., Bednarska O. and Voronov S. *Graft Polymerization from a Silica Surface Initiated by Adsorbed Peroxide Macroinitiators. I. Adsorption and Structure of the Adsorbed Layers of Peroxide Macroinitiators on a Silica Surface* // *Langmuir*. – 2005. – Vol.21. – P.3459–3469. 4. Торощева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. – Л.: Химия. – 1972. – 415 с. 5. Парфит Г., Рочестер К. *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел*. – М.: Мир, 1986. – 488 с. 6. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. *Адсорбция полимеров*. – К.: Наукова думка. – 1972. – 195 с.

УДК – 678.031 (043.2)

В.В. Ткачук, Ф.Г. Фабуляк

Луцький державний технічний університет,

ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ ЕСТЕРІВ КИСЛОТ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

© Ткачук В.В., Фабуляк Ф.Г., 2007

Методом інфрачервоної спектроскопії досліджено ріпакову олію, її метилестери та ізопропілестери. Установлено перевагу застосування як палива у зимовий період ізопропілестерів порівняно з метилестерами.

The infrared spectroscopy method was used for investigation of rapeseed oil, its methylesters and isopropylesters. It is determined it is better to use isopropylesters as fuel than methylesters in the operation during the winter season.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими практичними завданнями. Інфрачервона спектроскопія естерів ґрунтовно і широко вивчена для поліестерів. Проте, враховуючи, що полімер складається з великої кількості мономерних фрагментів, можна стверджувати про існування смуг поглинання в неполімерних естерах. Це смуги поглинання гліцидилового ефіру, поліефірів:

- гексагідроталевої кислоти з гександіолом – 1, 6;
- адипінової кислоти з етиленгліколем;
- себацінової кислоти з гександіолом – 1,6;
- тимелінової кислоти з пентандіолом – 1, 5;
- естерів фталевої, акрилової, метакрилової кислот та інших естерів.

Для вказаних естерів потрібно відмітити існування інтенсивної смуги поглинання карбонільних груп, невеликої інтенсивності смуги поглинання валентних коливань С – Н в групах $-CH_2$ і дуже інтенсивна смуга поглинання в областях 1200 см^{-1} [1].