

ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 541.64; 541.182

О.М. Шевчук, В.С. Токарєв, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ГІДРОКСИДУ МАГНІЮ ПЕРОКСИДОВІСНИМИ КОПОЛІМЕРАМИ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНИХ КОМПОЗИТІВ

© Шевчук О.М., Токарєв В.С., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., 2006

Проведено реологічні дослідження наповнених композитів на основі поліпропілену та пероксидованих і непероксидованих зразків дисперсного гідроксиду магнію. Показано, що під час використання пероксидованого наповнювача різко змінюються реологічні властивості композиту, що свідчить про формування зв'язків на межі розділу фаз наповнювач-полімерна матриця.

Rheological studies of filled composites on the basis of polypropylene and peroxidized as well as non-peroxidized magnesium hydroxide. It was shown that in the case of the application of peroxidized filler rheological properties of the composite change sharply that witnesses about the formation of chemical bonds on filler-polymer matrix phase boundary.

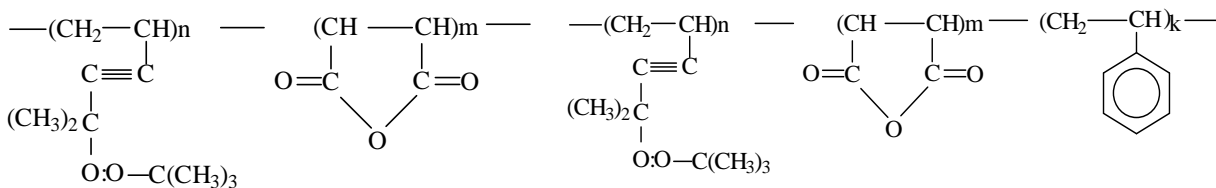
Постановка проблеми. В наш час напівкристалічні поліолефіни (поліпропілен, поліетилен) широко використовуються завдяки таким їхнім властивостям, як легкість переробки, стійкість до корозії, низькі густина і невисока вартість. Гідроксид магнію є одним з неорганічних наповнювачів, які застосовуються для підвищення вогнетривкості поліолефінів [1, 2] з метою уникнення використання галогенвмісних антипіренів, які під час горіння виділяють корозійно-активні і токсичні гази. Однак для досягнення бажаної вогнестійкості необхідні високі ступені наповнення, що негативно впливає на фізико-механічні властивості композиту. Тому надзвичайно важливим є завдання підвищення сумісності таких наповнювачів з полімером матриці та вивчення впливу природи наповнювача на фізико-механічні та реологічні властивості наповнених композиційних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо [3], що одержання композиту з високими фізико-механічними характеристиками можливе лише за умов вирішення проблем компатибілізації його компонентів, яка може досягатись застосуванням цілої низки різноманітних методів і прийомів, що уможливають регулювати взаємодію на межі розділу фаз, тобто впливати на формування міжфазних шарів. Один з підходів полягає у формуванні на поверхні наповнювача регульованого шару полімерної оболонки з заданими хімічними та фізичними властивостями [4, 5]. В результаті знижується поверхнева енергія частинок мінерального наповнювача, яка стає близькою до поверхневої енергії, характерної для полімерів, і, як наслідок, зростає його сумісність з полімером матриці. З іншого боку, відомо [6], що деякі ароматичні сполуки (бензоат натрію, похідні сорбітолу – дибензиліденсорбітол, 1,2,3,4-дипара-метилбензиліденсорбітол) сприяють підвищенню ступеня кристалічності поліпропілену, що забезпечує покращання фізико-механічних властивостей матеріалу. Метод, розроблений на кафедрі органічної хімії НУ "Львівська політехніка", дає змогу локалізувати на поверхні дисперсних наповнювачів різні функціональні

групи, в тому числі пероксидні, що формуватиме на міжфазній поверхні компатибілізуючі полімерні шари різної товщини і функціональності [6, 7].

Мета роботи – дослідження впливу модифікованого гетерофункціональними поліпероксидами дисперсного гідроксиду магнію на реологічні властивості наповнених композиційних матеріалів.

Об'єктом дослідження у цій роботі був дисперсний гідроксид магнію (МГ) марки MAGNIFIN-H5, $S_{\text{пит}} = 5.6 \text{ м}^2/\text{г}$. Для модифікації поверхні МГ були використані пероксидовмісні кополімери (ПК) на основі 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну, отримані як кополімеризацією вихідних мономерів, так і полімераналогічними перетвореннями з введенням в структуру ПК фрагментів, що сприяють підвищенню ступеня кристалічності поліпропілену (добензиліден-сорбітол¹, циклогексанол).

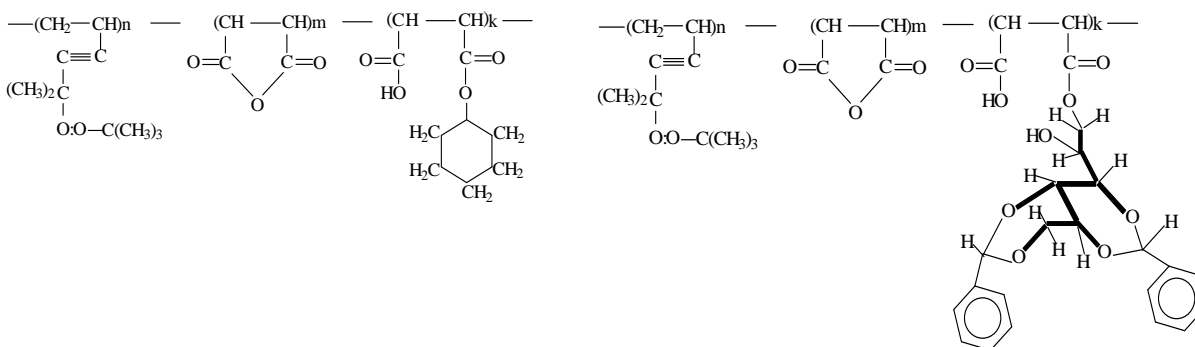


$n = 57 \text{ \% mol}$, $m = 43 \text{ \% mol}$
 $M_n = 12000$

1. ВЕП-МА

$n = 22 \text{ \% mol}$, $m = 46 \text{ \% mol}$, $k = 32 \text{ \% mol}$
 $M_n = 24900$

2. ВЕП-МА-Ст



$n = 57 \text{ \% mol}$, $m = 38 \text{ \% mol}$, $k = 5 \text{ \% mol}$
 $M_n = 12500$

3. ВЕП-МА-цГл

$n = 57 \text{ \% mol}$, $m = 39 \text{ \% mol}$, $k = 4 \text{ \% mol}$,
 $M_n = 14100$;

4. ВЕП-МА-дБС

Модифікація дисперсного МГ проводилась з ацетонових розчинів ПК за кімнатної температури. Співвідношення [наповнювач]:[розчин]=1:3. Кількість сорбованого поліпероксиду визначалась гравіметрично. Наповнені композити на основі поліпропілену (ПП) марки MOPLEN HF 500 N отримували за допомогою двошнекового екструдера Leistritz Micro 27 зі співвідношенням L/D, рівним 36. Ступінь наповнення – 55 %. Молекулярну масу поліпропілену в наповнених композитах визначали методом гель-проникаючої хроматографії, використовуючи рідинний хроматограф “Hewlett Packard-1100.” (елюент – 1,2,4-трихлорбензол, швидкість подачі елюента – 1.0 мл/хв, температура – 420 K). Реологічні дослідження розплавів наповнених композитів проводились на реометрі ARES (Rheometric Scientific Inc., США) із застосуванням малоамплітудних частотних коливань та мульти-хвильових коливань. Вимірювання проводились за допомогою конусо-пластинчастого пристрою (кут конуса – 0,1 рад, діаметр – 25 мм) в атмосфері азоту за температури 210 °С.

¹ Продукт був синтезований і наданий доцентом кафедри органічної хімії Дончаком В.А.

В результаті реологічних досліджень визначались значення динамічної в'язкості залежно від частоти, а також значення компонент напруги зсуву – G' (модуль збереження – еластична компонента) та G'' (модуль втрат – деформаційна компонента).

Як бачимо з рис. 1, динамічна в'язкість зразків, що містять $Mg(OH)_2$, модифікована непероксидними модифікаторами (стеаринова кислота та промисловий зразок МГ), є нижчою, ніж у випадку немодифікованого МГ, що, очевидно, спричинено наявністю на його поверхні компатибілізуючого полімерного шару.

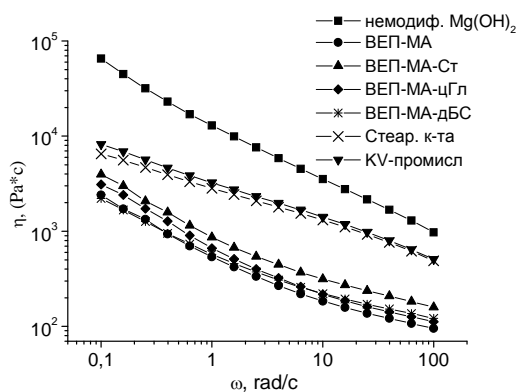


Рис. 1. Залежність динамічної в'язкості зразків наповнених композитів від частоти

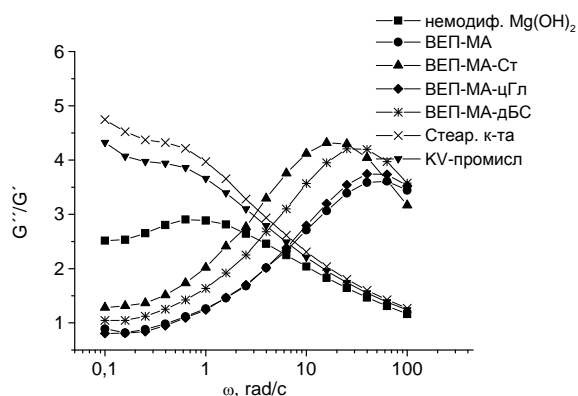


Рис. 2. Залежність співвідношення компонент напруги зсуву G'' та G' від частоти

Динамічна в'язкість зразків, що містять пероксидований $Mg(OH)_2$, є ще нижчою. Це можна пояснити, з одного боку, як і в попередньому випадку, наявністю компатибілізуючого поверхневого шару, а з іншого, – зниженням молекулярної маси полімерної матриці під дією поліпероксидів, оскільки відомо, що пероксиди можуть викликати деструкцію поліпропілену. Про це свідчать результати визначення молекулярної маси ПП в наповнених композитах, наведені в таблиці.

Молекулярні маси ПП в наповнених композитах

N	Природа наповнювача	Mn	Mw	Mw/Mn
0	–	54200	254100	4.69
1	$Mg(OH)_2$ немодифікований	55150	209900	3.81
2	$Mg(OH)_2$ + ВЕП-МА	30700	81500	2.65
3	$Mg(OH)_2$ + ВЕП-МА-Ст	35300	106200	3.01
4	$Mg(OH)_2$ + (ВЕП-МА)-цГл	27400	82800	3.03
5	$Mg(OH)_2$ + (ВЕП-МА)-дБС	28300	89000	3.16
6	$Mg(OH)_2$ + Стеаринова к-та	46500	203900	4.38
KV	Промисловий зразок $Mg(OH)_2$	19900	198600	9.98

Як бачимо, введення в композит немодифікованого МГ та модифікованого непероксидними модифікаторами практично не впливає на молекулярну масу ПП, тоді як використання пероксидованого наповнювача знижує її вдвічі, що свідчить про деструкцію полімеру під дією поліпероксиду.

На рис. 2 показано криві залежності співвідношення компонент напруги зсуву G''/G' від частоти зсувних коливань. Видно, що характер кривих для зразків, які містять непероксидований наповнювач, майже не відрізняється. Із збільшенням частоти відбувається перехід від рідкоподібного (коли $G' \in$ значно меншим за G'' і $G''/G' \gg 1$) до псевдотвердого (коли $G''/G' \leq 1$). У той самий час для композитів на основі пероксидованого МГ спостерігається абсолютно протилежна залежність – із збільшенням частоти коливань спостерігається перехід від твердоподібного до рідкоподібного стану. З літератури відомо, що збільшення значення G' може означати формування структур на надмолекулярному рівні. Тому, на нашу думку, такий характер реологічних залежностей у випадку

композитів на основі пероксидованого наповнювача зумовлений формуванням зв'язків на межі розділу фаз [наповнювач : полімерна матриця], і, як наслідок, збільшенням ступеня кристалічності поліпропілену. За збільшення частоти коливань ці зв'язки руйнуються, що викликає перехід композитного матеріалу в рідкоподібний стан.

Висновки. Отже, в роботі показано, що використання пероксидовмісних поверхнево-активних кополімерів для модифікації поверхні дисперсного гідроксиду магнію викликає деструкцію поліпропілену під час формування композитних матеріалів. У той самий час різко змінюється реологічна поведінка зразків на основі пероксидованого МГ порівняно з непероксидованим, що може свідчити про формування хімічних зв'язків на міжфазній поверхні [наповнювач]:[полімерна матриця], а також про підвищення ступеня кристалічності поліпропілену в композиті.

1. Zhu S., Zhang Y., Zhang Yi. *Deformation and fracture of Mg(OH)₂-filled polyolefin composites under tensile stress* // *J. Appl. Pol. Sci.*– 2003.– V. 89.– P. 3248–3255. 2. Chiu S.–H., Wang W.–K. *The dynamic flammability and toxicity of magnesium hydroxide filled intumescent fire retardant polypropylene*// *J. Appl. Pol. Sci.*– 1998.– V. 67.– P. 989–995. 3. Лунатов Ю.С. *Физико-химические основы наполнения полимеров.*– М., 1991. 4. Liauw C., Hurst S., Leas C. *Filler Surface Treatments for Particulate Mineral/ Thermoplastic Composites* // *Progress in Rubber and Plastics Technology.*– 1995.– V. 11, № 2.– P. 137–153. 5. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G.. *Hetero-functional polyperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compound*// Lviv: State University “Lvivska Polytechnica”, 1994.– 86 p. 6. Marco C., Ellis G., Gomez M. A., Arribas J. M. *Analysis of the Isothermal Crystallization of Isotactic Polypropylene Nucleated with Sorbitol Derivatives* // *J. Appl. Pol. Sci.*– 2003.– V. 88.– P. 2261–2274. 7. Токарев В.С., Середюк В.А., Воронов С.А. *Особенности модификации пигментів ZnO і TiO₂ співполімерами малеїнового ангідриду* // *Укр. хім. журн.*– 1997.– Т.63.– №2.– С.127–132. 8. Шевчук О.М., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., Токарев В.С., Воронов С.А. *Формування компатибілізуючих шарів на поверхні дисперсного оксиду цинку шляхом прищепленої полімеризації вінілових мономерів* // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2004. – №1. – С. 154–158. 9. Tae H. Kim, Sung T. Lim, Chung H. Lee, Hyoung J. Choi, Myung S. Jhon. *Preparation and Rheological Characterization of Intercalated Polystyrene/Organophilic Montmorillonite Nanocomposite* // *J. Appl. Pol. Sci.* – 2003. – V. 87. – P. 2106–2112.

УДК 661.7; 547.51

Н.Г. Носова, С.М. Варваренко, В.Я. Самарик
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ОСОБЛИВОСТІ МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВОГО ТА ФУНКЦІОНАЛЬНОГО РОЗПОДІЛУ КОПОЛІМЕРІВ 2-ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ-2-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-3-ІНУ З ВИЩИМИ (МЕТ)АКРИЛАТАМИ

© Носова Н.Г., Варваренко С.М., Самарик В.Я., 2006

Описано дослідження впливу умов синтезу на молекулярно-масовий розподіл та функціональний склад кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну із вищими естерами (мет)акрилової кислоти.

The investigations of influence of synthesis conditions on molecular weight distribution and functional composition of copolymers of 2-tret-butylperoxy-2-methyl-5-hexene-3-yne with higher esters of (meth)acrylic series on the basis of have been described.

Постановка проблеми. Надання поверхні полімерів бажаних властивостей – гідрофільності, біо- та гемосумісності, бактерицидності, електричної провідності тощо – значно збільшує різноманітність їх застосування. Одним з основних методів модифікації поверхні є цільове прищеплення