

УДК 541.64; 541.182

О.М. Шевчук, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, В.С. Токарєв, С.А. Воронов

Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра органічної хімії

**ПРИЩЕПЛЕНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ,
ІНІЦІЙОВАНА З ПОВЕРХНІ МОДИФІКОВАНОГО
ПОЛІПЕРОКСИДОМ ОКСИДУ ЦИНКУ**

© Шевчук О.М., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., Токарєв В.С., Воронов С.А., 2002

Досліджено процеси прищепленої радикальної полімеризації та кополімеризації бутилакрилату та стиролу, ініційованої з поверхні модифікованого поліпероксидом оксиду цинку. Отримано частинки дисперсного оксиду цинку з компатибілізуючим полімерним шаром різної природи та товщини.

The processes of radical graft-polymerization and co-polymerization of butyl acrylate and styrene initiated from the zinc oxide surface modified with polyperoxide were investigated. The particles of disperse zinc oxide containing compatibilizing polymer shell of different nature and thickness were obtained.

Останнім часом в багатьох галузях промисловості застосовуються наповнені полімерні композиційні матеріали. Як наповнювачі найчастіше використовуються дисперсні або волокнисті мінеральні чи полімерні матеріали. Однак через несумісність наповнювачів з полімерною матрицею значною проблемою є забезпечення високих фізико-механічних характеристик одержуваних композитів. Одним з методів покращання сумісності наповнювача з полімерною матрицею є модифікація його поверхні органічними речовинами різної природи [1]. На кафедрі органічної хімії НУ "Львівська політехніка" синтезовано новий клас гетерофункціональних поверхнево-активних поліпероксидів, які можуть бути використані як модифікатори поверхні [2]. Наявність в їх структурі пероксидних груп дає змогу проводити полімеризацію, ініційовану з поверхні твердої фази, що забезпечує можливість створення компатибілізуючого шару з полімерів заданої природи [3]. Метою даної роботи було дослідження процесів створення компатибілізуючого шару на поверхні дисперсного оксиду цинку прищепленою полімеризацією вінілових мономерів, ініційованої з поверхні, попередньо модифікованої гетерофункціональним пероксидом.

Як якірна складова полімерного модифікатора поверхні використовувався кополімер пероксидного мономера 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ПМ) та малеїнового ангідриду (МА). Синтез цього кополімеру проводили радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в ацетоні при 333 К у присутності пероксиду лаурилу як ініціатора. Характеристика одержаного коолігомера подана в табл. 1.

Модифікація поверхні ZnO проводилась в 1 %-му ацетоновому розчині ПМ-МА при співвідношенні тверда фаза:розчин = 1:3 при кімнатній температурі (298 ± 2 К). Кількість адсорбованого ПМ-МА становила 10,8 мг/г

Як мономери використовувались стирол (Ст) та бутилакрилат (БА). Їх очищували вакуумною перегонкою. Процеси полімеризації, ініційованої з поверхні модифікованого ZnO, проводились при співвідношенні [тверда фаза]: [розчинник] = 1:3 (розчинник– [вода]:

[етанол] = 2:1). Концентрація мономера – 2 % від наповнювача. Температура синтезу – 353К. Кінетика полімеризації вивчалась за витрачанням мономерів газохроматографічним аналізом зразків, отриманих екстракцією гексаном проб реакційної суміші.

Таблиця 1

Характеристика кополімеру ПМ-МА

Середньочислова молекулярна маса	Характеристична в'язкість в ацетоні $[\eta]$, дл/г	Вміст активного кисню $[O_{\text{акт}}]$, %	Склад кополімеру, мол. %	
			ПМ	МА
6 900	0,08	5,3	51	49

Порівняння кінетичних кривих полімеризації стиролу та бутилакрилату, ініційованої з поверхні модифікованого ZnO (рис. 1), свідчать, що полімеризація в обох випадках відбувається з достатньою швидкістю і до високої конверсії. Причому швидкість полімеризації та величина конверсії для Ст вищі, ніж для БА. Це, очевидно, зумовлено вищою розчинністю як мономерного, так і полімерного БА у водно-спиртовій суміші, в результаті чого значна частина мономера знаходиться в об'ємі, а не в приповерхневих шарах модифікованих частинок ZnO, де сконцентровані радикалоутворювальні центри пероксидного кополімеру.

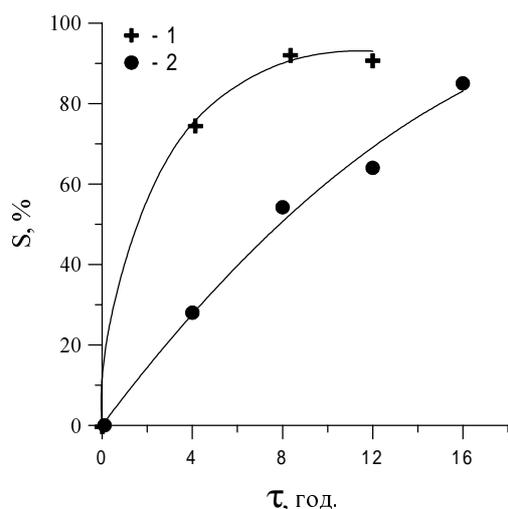


Рис. 1. Кінетика полімеризації Ст (1) та БА (2), ініційованої з поверхні модифікованого ZnO

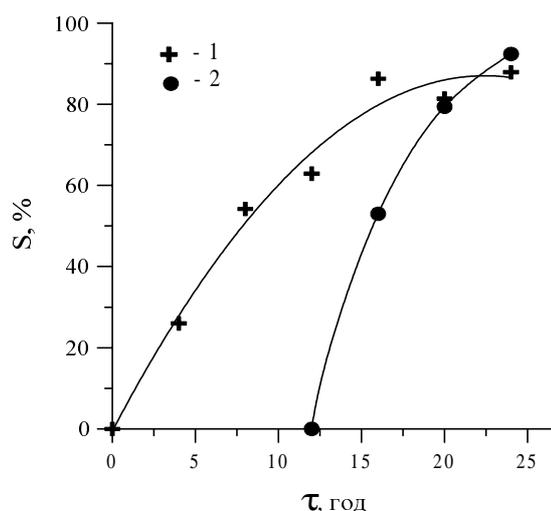


Рис. 2. Кінетика послідовної полімеризації ПБА і ПСт (1 – ПБА; 2 – ПСт)

Також було проведено почергове прищеплення полістиролу (ПСт) і полібутилакрилату (ПБА) в різній послідовності та кополімеру ПСт і ПБА до поверхні ZnO радикальною полімеризацією, ініційованою з поверхні дисперсних частинок, модифікованих пероксидвмісним кополімером ПМ-МА (рис. 2 – 4).

Видно, що, як і у випадку індивідуальної полімеризації мономерів, швидкість полімеризації і кінцева конверсія для БА є нижчими, ніж для Ст. Пояснення цих даних є аналогічним до викладених вище. На користь цього тлумачення свідчить і порівняння швидкостей полімеризації та кінцевої конверсії при різній послідовності завантаження. При додаванні БА після Ст (рис. 3) швидкість його полімеризації і кінцева конверсія є досить низькими. Очевидно, полістирол, який є практично нерозчинний у водно-спиртовій суміші, створює на поверхні частинок пігменту щільно упакований полімерний шар, який

екранує поверхневі пероксидні групи і створює дифузійні труднощі для зустрічі мономерного БА з вільними радикалами, що генеруються на поверхні ZnO. Причому навіть молекули неприщепленого полістиролу в даній системі висаджуються на межі розділу фаз, ще більше ущільнюючи поверхневий полімерний шар.

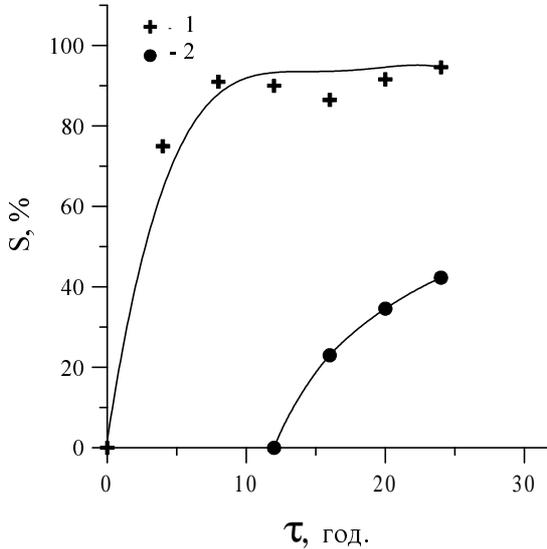


Рис. 3. Кінетика послідовної полімеризації ПСт і ПБА (1 – ПСт; 2 – ПБА)

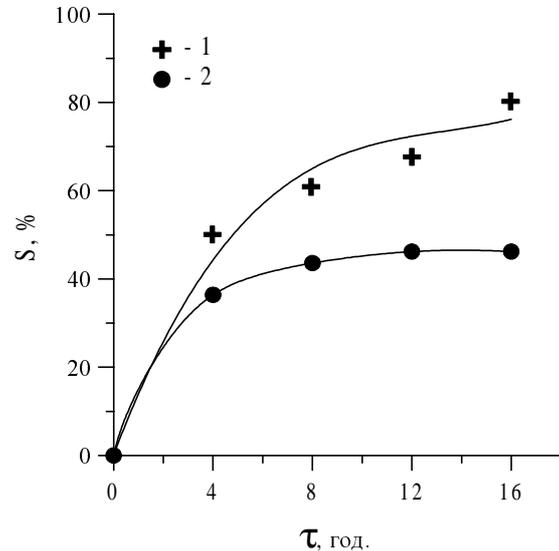


Рис. 4. Кінетика кополімеризації Ст і БА, (1 – ПСт; 2 – ПБА)

В той же час у випадку зворотного завантаження (рис. 2) швидкість полімеризації Ст і кінцева конверсія є набагато вищою. Очевидно, полібутилакрилат, внаслідок його здатності набрякати у водно-спиртовій суміші, нездатний створити такого щільного екрануючого шару на поверхні частинок, і молекули Ст набагато легше проникають до радикалоутворювальних центрів. Під час створення компатибілізуючого шару кополімеризацією Ст і БА (рис. 4) видно, що швидкість входження в ланцюг Ст є вищою, ніж у БА, що також підтверджує викладені міркування.

Однак, незважаючи на нижчі значення конверсії, кількість прищепленого полімеру і ефективність прищеплення бутилакрилату є вищою, ніж полістиролу (табл. 2).

Таблиця 2

Характеристика одержаних наповнювачів з компатибілізуючим шаром

№	Полімер компатибілізуючого шару	Кількість прищепленого полімеру мг/г	Ефективність прищеплення, %
1	БА	2,4	15,0
2	Ст	1,3	7,2
3	I стадія – Ст, II – БА	3,6	-
4	I стадія – БА, II – Ст	3,3	-
5	кополімер БА і Ст	5,7	-
6*	БА	2,8	17,5

Очевидно, це пов'язано з тим, що співвідношення констант росту і обриву ланцюга $k_p/k_o^{1/2}$ для бутилакрилату є на порядок вищим, ніж для полістиролу [4], наслідком чого є вища молекулярна маса прищепленого полімеру, а отже, і сумарна маса прищепленого полімеру. Крім того, відомо, що для акрилатів характерні нижчі значення констант передачі ланцюга на мономер, що також сприяє зростанню кількості прищепленого полімеру. Також

видно, що, змінюючи час полімеризації та послідовність завантаження, можна регулювати товщину компатибілізуючого шару.

Отже, було показано, що наявність у структурі якірного кополімеру пероксидних груп дає змогу проводити прищеплену полімеризацію вінілових мономерів, ініційовану з поверхні дисперсного ZnO і, як результат, формувати на поверхні частинок шар компатибілізуючого полімеру заданої природи і товщини.

1. Брык М.Т. *Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.* – Киев: Наук. думка, 1981. – 288 С. 2. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. *Hetero-functional polyperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compound Lviv: 1994.* – 86р. 3. Токарев В.С., Середюк В.А., Воронов С.А. *Особенности модификации пигментов ZnO и TiO₂ сополимерами малеинового ангидрида // Укр. хім. журн. – 1997. – Т. 63. – №2. – С. 127 – 132.* 4. Багдасарьян Х.С. *Теория радикальной полимеризации.* – М.: Наука. 1966. – 300С.

УДК 661.728.8:547-39

Р.С. Юр'єв, В.А. Дончак, С.А. Воронов, Х.І. Гаргай,
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

МОДИФІКАЦІЯ КРОХМАЛЮ ПЕРОКСИДНИМ ОЛІГОЕСТЕРОМ ІЗ ХЛОРОАНГІДРИДНИМИ ГРУПАМИ

© Юр'єв Р.С., Дончак В.А., Воронов С.А., Гаргай Х.І., 2002

Проведено модифікацію крохмалю олігоестером з функціональними пероксидестерними і хлороангідридами групами, в результаті чого досягнуто ковалентної іммобілізації центрів радикалоутворення на поверхні полісахариду.

Modification of starch by oligoester containing functional peroxyester and chloroanhydride groups was proceeded. As the result covalent immobilization of centers of radical formation on the polysaccharide surface was achieved.

Особливий інтерес до полісахаридів як компонентів полімерних композитних матеріалів зумовлений насамперед їх фізико-хімічними властивостями, а також доступністю і можливістю поновлення в природі, що є важливим аспектом на фоні майбутньої ресурсної кризи [1]. Основна проблема, що перешкоджає широкому застосуванню полісахаридів як наповнювачів є погана сумісність їх високоенергетичної поверхні із низькоенергетичною полімерною матрицею. Тому модифікація полісахаридів з метою покращання їх сумісності з традиційними полімерними матеріалами є важливим завданням сьогодення. Одним із перспективних шляхів вирішення цієї проблеми є іммобілізація центрів радикалоутворення на поверхні полісахаридів [2]. Такі центри надалі можуть брати участь у формуванні компатибілізуючого шару в композитах, що призводить до покращання адгезії наповнювача і полімерної матриці і, як наслідок, поліпшення фізико-механічних параметрів композитного матеріалу в цілому.