

Для зменшення кількості промивок з отриманої реакційної маси відганяли половину бензолу, отриманий розчин (60 мл) промивали 240 мл води. Користуючись тією ж формулою (1), проведено аналогічні розрахунки, побудовано криву екстракції 2 (рис.2) і встановлено, що для отримання 99,9 %-го ДБМ необхідно провести 5 екстракцій.

Отже, за другим варіантом кількість промивок реакційної маси для очистки дибутилмалеїнату зменшується з 12 до 5, відповідно при цьому зменшуються технологічні витрати та кількість промивних вод. Тобто проведені дослідження розподілу малеїнової кислоти та її бутилових ефірів між водною та бензольною фазами дозволяють оптимізувати процес синтезу дибутилмалеїнату.

1. Берлин А.А. Синтез и некоторые свойства полиэфиракрилатов // Химическая промышленность. 1960. № 2. С.102-109. 2. Стромберг А.Г, Семченко Д.П. Физическая химия. М., 1988.

УДК 541.183; 648.746

Токарев В.С., Шафранська О.Т., Беднарська О.Р.,  
Воронов С.А., Вагенкнехт У.\*, Грундке К.\*  
ДУ "Львівська політехніка", кафедра ОХ  
\*Інститут полімерних досліджень, м. Дрезден, Німеччина

## ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДУ КРЕМНІЮ МОДИФІКОВАНОЇ ОРГАНІЧНИМИ ПОЛІМЕРНИМИ СПОЛУКАМИ

© Токарев В.С., Шафранська О.Т., Беднарська О.Р., Воронов С.А.,  
Вагенкнехт У.\*, Грундке К.\*, 2000

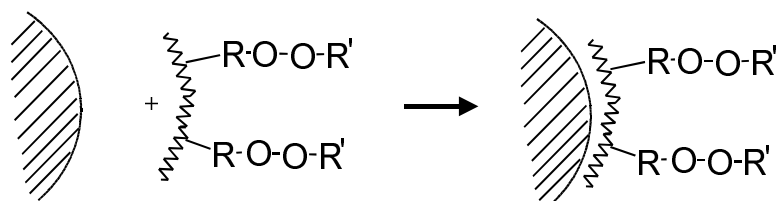
У роботі показано, що модифікація поверхні оксиду кремнію шляхом адсорбції поліфункціонального пероксидного олігомера з подальшим прищепленням полібутилакрилату призводить до дезагрегації частинок та гідрофобізації їх поверхні.

**It was shown in the present work that modification of the silica surface via adsorption of polyfunctional peroxidic oligomer with successive grafting of poly(butyl acrylate) causes deaggregation of silica particles and their surface hydrophobization.**

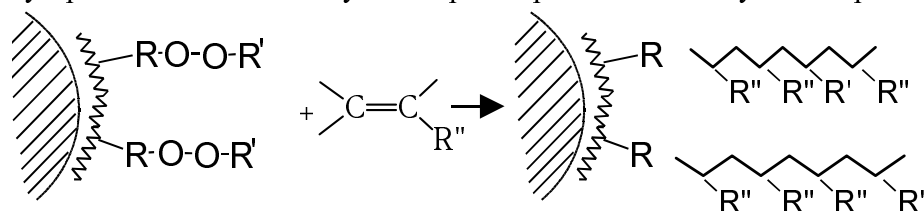
Полімерні композиційні матеріали набувають все ширшого використання і вважаються матеріалами майбутнього. Однак властивості композиційних матеріалів реалізуються не повною мірою через різницю у поверхневих енергіях дисперсної та неперервної фаз [1, 2], яка обумовлює агрегацію частинок наповнювача у полімерній матриці. Всебічне вивчення явища змочування на межі розділу фаз дозволяє науково обґрунтувати шляхи управління процесами міжфазної взаємодії, цілеспрямовано модифікувати дисперсню

поверхню для створення компатибілізуючого шару, який би забезпечив потрібну взаємодію з полімерною матрицею.

Дана робота присвячується конструюванню міжфазного компатибілізуючого шару на поверхні оксиду кремнію (Біла сажа БС 100) та вивченню впливу модифікації на агрегацію та поверхневі властивості наповнювача. Модифікація поверхні оксиду кремнію здійснювалась як двоступеневий процес за нижченаведеною схемою, коли на першій стадії проводили іммобілізацію на поверхні наповнювача якірного поліфункціонального пероксидного співполімера:



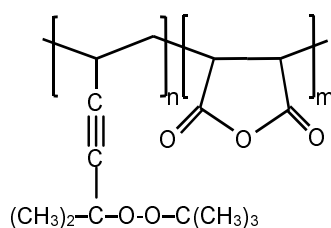
Локалізація на поверхні частинок наповнювача пероксидних груп дає можливість в подальшому проводити ініційовану з поверхні прищеплювальну полімеризацію:



формуючи структуру полімерного компатибілізуючого шару безпосередньо під задану полімерну матрицю.

Важливою відмінністю білої сажі є її висока питома поверхня, малі розміри первинних частинок. На поверхні білої сажі є два типи функціональних груп: хімічно інертні силосанові групи – Si – O – Si – та силанольні групи – Si – OH, які обумовлюють гідрофільний характер поверхні, здатні утворювати водневі зв'язки і вступати у хімічну взаємодію.

Як якірний полімер використовувався співполімер 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну і малеїнового ангідриду (ВЕР-МА), характеристика якого подана в табл.1.



Таблиця 1

**Характеристика співполімеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін і малеїнового ангідриду**

Середньочисельна молекулярна маса	Характер. в'язкість у ацетоні, см <sup>3</sup> /г	Вміст активного кисню, %	Склад співполімеру	
			n	m
6900	0.08	4.3	49	51

Співполімер ВЕП-МА містить у своїй структурі ангідридні групи, здатні утворювати водневі зв'язки з сіланоольними групами наповнювача. Завдяки цьому його макромолекули, адсорбовані на білій сажі, міцно утримуються на поверхні і не змиваються органічними розчинниками. Локалізовані таким чином на поверхні оксиду кремнію пероксидні групи у подальшому були використані для прищеплення до поверхні оксиду кремнію полібутил-акрилату (ПБА).

Для зразків вихідного, пероксидованого та модифікованого прищепленням полі-бутилакрилату оксиду кремнію було визначено розмір частинок пігменту при диспергації у воді) за методом PSC, розміри агломератів у повітрі за методом “Helos – Partikelgrossanalyse” і питому поверхню за методом BET за адсорбції азоту (табл.2).

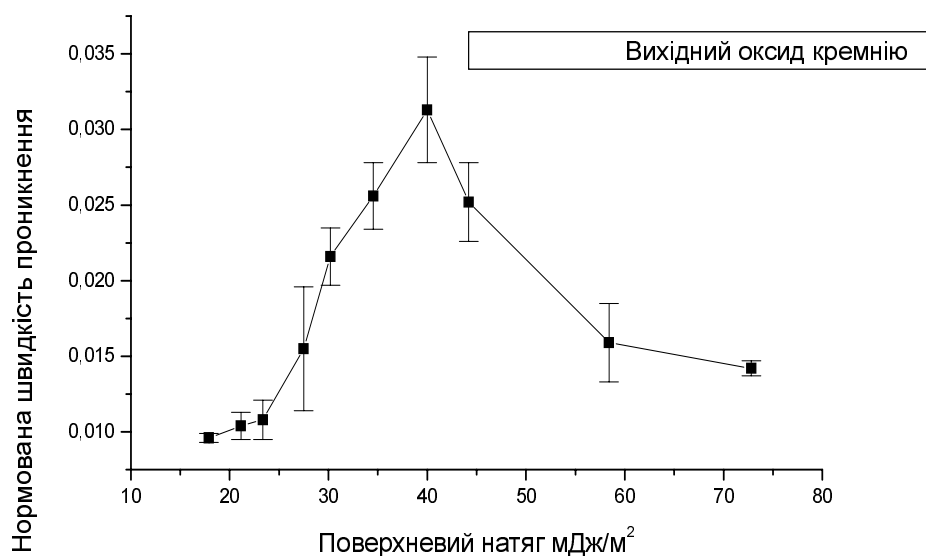
Таблиця 2

Характеристика зразків оксиду кремнію

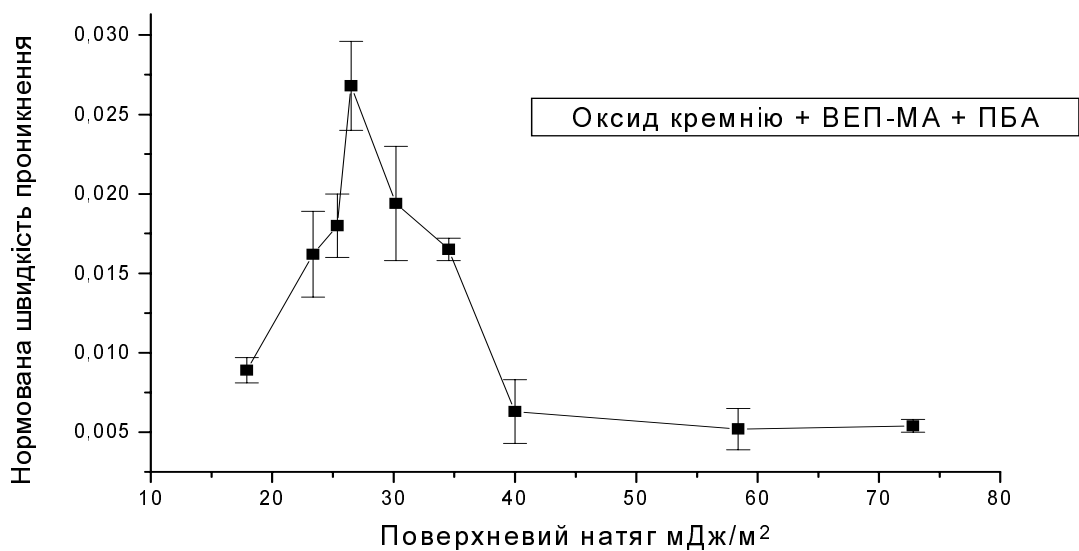
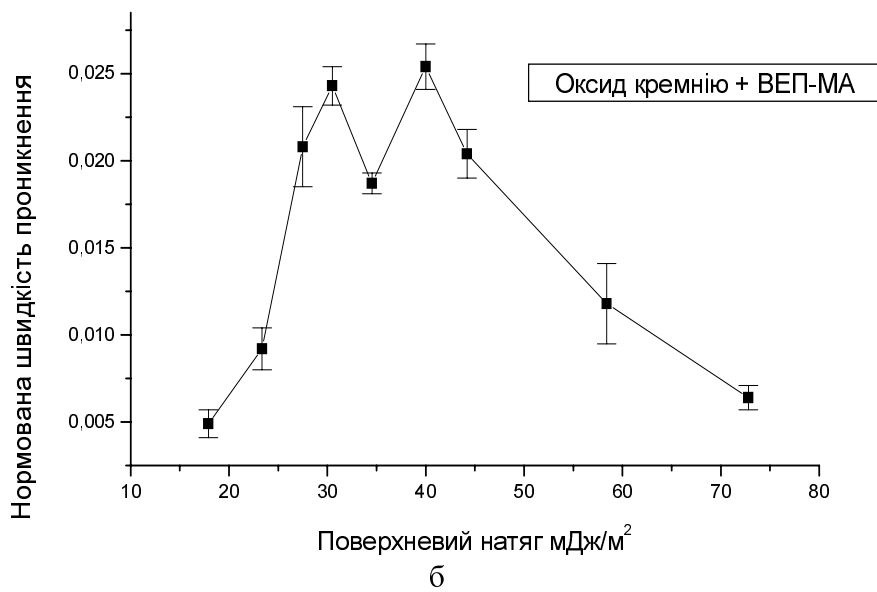
Зразок	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /гр	Розмір частинок, нм	Розмір агломератів, μм	Полідисперсність
SiO <sub>2</sub>	93,6	730	53	0,830
SiO <sub>2</sub> +ВЕП-МА	88,0	430	33	0,480
SiO <sub>2</sub> +ВЕП-МА +ПБА	86,1	640	30	0,420

Як видно з даних, поданих у табл.2, модифікація поверхні SiO<sub>2</sub> призводить до часткового зниження його питомої поверхні. Це, ймовірно, пов'язано із заповненням мікропор оксиду кремнію модифікуючим полімером. Самі ж первинні частинки у процесі модифікації не зліплюються, на що вказують виміри за методом PSC розміру частинок оксиду кремнію, диспергованого у воді. У процесі модифікації відбувається також часткова дезагрегація частинок SiO<sub>2</sub>, що повинно приводити до їх кращого диспергування в органічній полімерній матриці.

Поверхневі властивості немодифікованого та модифікованого оксиду кремнію вивчали адсорбційним методом за швидкістю проникнення розчинників з різним поверхневим натягом у дисперсний оксид кремнію (див. рисунок).



а



(в)

Залежність нормованої швидкості проникнення розчинника від його поверхневого натягу для зразків оксиду кремнію:  
 а – вихідний оксид кремнію; б – оксид кремнію з адсорбованим ВЕП-МА;  
 в – оксид кремнію з прищепленим полібутилакрилатом.

Як видно з рисунка, адсорбція ВЕП-МА суттєво не впливає на поверхневі властивості оксиду кремнію. Прищеплення ж полібутилакрилату значно змінило природу поверхні. Так, поверхневий натяг на межі тверде тіло – повітря для цього зразка значно знизився (від 45 кДж/м<sup>2</sup> для вихідного оксиду кремнію до 25 кДж/м<sup>2</sup> для модифікованого зразка). Модифікація гідрофільної поверхні білої сажі БС-100 дозволила значно знизити її поверхневий

натяг, створити полімерний шар, завдяки якому наповнювач у подальшому буде добре змішуватися з акрилатною матрицею.

Тобто, проведена модифікація поверхні оксиду кремнію (білої сажі БС-100) пероксидацією поверхні адсорбцією поліфункціонального пероксидного олігомера з подальшим прищепленням полібутилакрилату обумовлює дезагрегацію частинок, а також дозволяє значно знизити поверхневий натяг на межі тверде тіло – повітря.

1. *Amdouni N., Sautereau H., Gerard J.F., Fernagut F., Coulon G., Lefebvre J.M. // J. Mat. Sci. 1990. 25. S.145.* 2. *Ricco T., Pavan A., Danusso F. // J. Mat. Sci. 1978. 14. S.774.*

УДК 541.183; 648.746

**Шафранська О.Т., Токарев В.С., Беднарська О.Р.,  
Воронов С.А., Вагенкнехт У.\***

**ДУ "Львівська політехніка", кафедра ОХ**

**\*Інститут полімерних досліджень, м. Дрезден, Німеччина**

## **СИНТЕЗ ПОЛБУТИЛАКРИЛАТНОГО ШАРУ, ПРИЩЕПЛЕНОГО ДО МОДИФІКОВАНОЇ ПОЛПЕРОКСИДОМ ПОВЕРХНІ ОКСИДУ КРЕМНІЮ**

© Шафранська О.Т., Токарев В.С., Беднарська О.Р., Воронов С.А.,  
Вагенкнехт У.\*, 2000

**Досліджено адсорбцію співполімеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін і малеїнового ангідриду на поверхні дисперсного оксиду кремнію (біла сажа БС100). Наявність на модифікованій поверхні пероксидних груп та прищепленого полібутилакрилату доведено методом комплексного термічного аналізу.**

**Adsorption of the copolymer of 5-tert-butylperoxy-5-methyl-1-hexen-3-yne and maleic anhydride onto the surface of dispersed silica (white black БС100) was investigated. The presence of peroxidic groups and poly(butyl acrylate) grafted at the surface modified was confirmed by means of complex thermal analysis.**

Розвиток сучасної науки та техніки значною мірою обумовлений досягненнями у створенні новітніх композиційних матеріалів – складних гетерогенних систем з високо-розвиненою поверхнею розділу фаз. Цілеспрямована модифікація дисперсної поверхні з метою формування компатибілізуючих шарів здатна забезпечити необхідну взаємодію між дисперсною фазою та полімерною матрицею.

У даній роботі компатибілізуючий шар на оксиді кремнію (біла сажа БС100) створювали двостадійною модифікацією, яка передбачає іммобілізацію на його поверхні поліфункціонального пероксидного модифікатора і подальшу радикальну прищеплювальну