

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

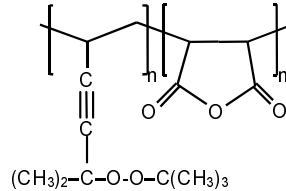
Досліджено адсорбцію співполімеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін і малеїнового ангідриду на поверхні дисперсного оксиду кремнію (біла сажа БС100). Наявність на модифікованій поверхні пероксидних груп та прищепленого полібутилакрилату доведено методом комплексного термічного аналізу.

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

полімеризацію бутилакрилату, ініційовану пероксидованою поверхнею. Як поліфункціональний пероксидний модифікатор використовували співполімер 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін і малеїнового ангідриду (ВЕП-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 ³ /г	Вміст активного кисню, %	Склад співполімеру	
			n	m
6900	0.08	4.3	49	51

Адсорбцію ВЕП-МА здійснювали з розчинів у толуолі та діоксані при кімнатній температурі, його концентраціях 0,55 і 0,82 % вагових (толуол), і 1,0, 1,5 і 1,75 % вагових (діоксан), співвідношенні твердої та рідкої фаз 1 : 8 та перемішуванні (400 об/хв). Наповнювач відділяли, промивали розчинником і сушили до постійної ваги. Кінетичні криві адсорбції подані на рис.1, а ізотерма адсорбції на рис.2.

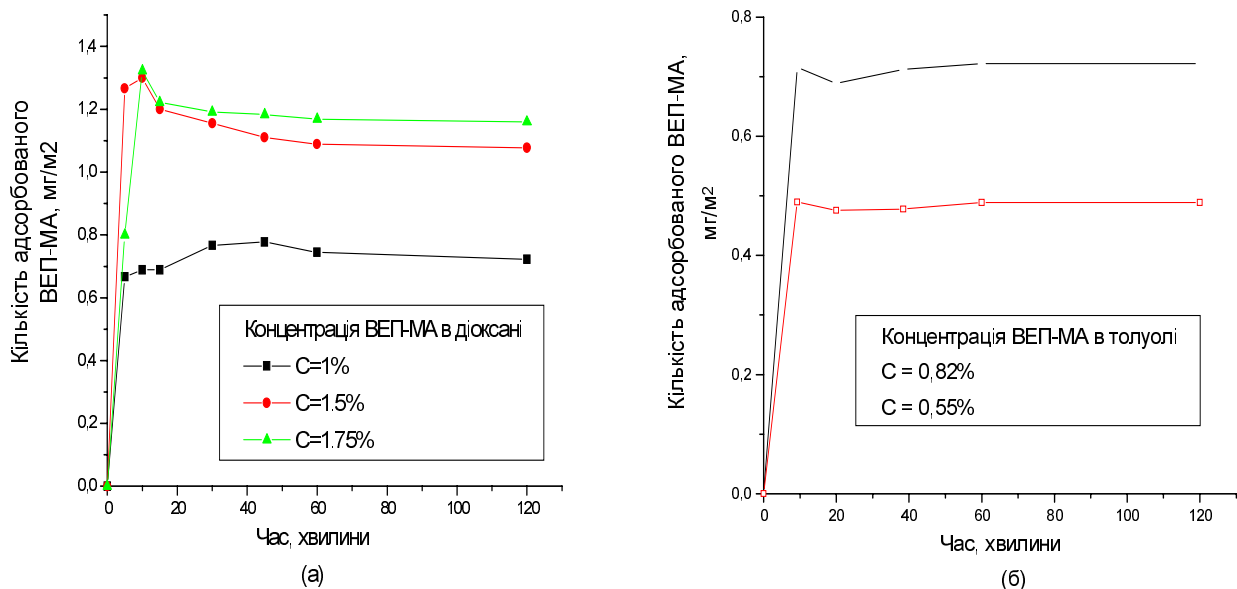


Рис.1. Кінетика адсорбції ВЕП-МА на поверхні SiO₂ у діоксані (а) та толуолі (б).

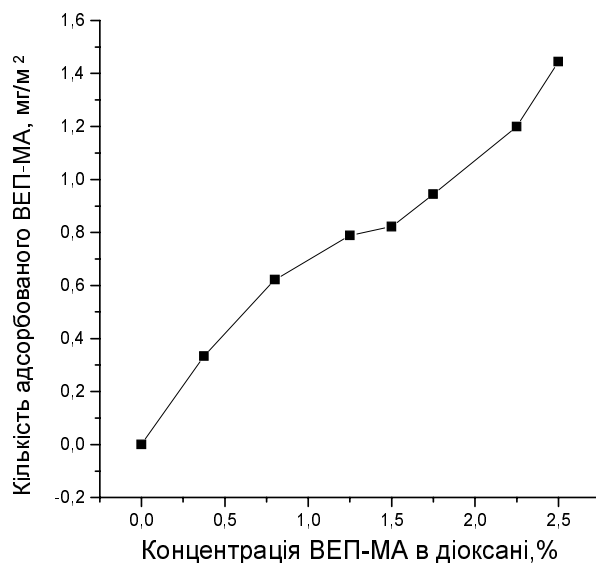


Рис.2. Ізотерма адсорбції ВЕП-МА в діоксані.

Як видно з рис.1, рівноважний стан при адсорбції ВЕП-МА на поверхні оксиду кремнію настає вже за перші 5 хвилин. В межах досліджуваних концентрацій ВЕП-МА нами не досягнуто граничної адсорбції (рис.2). Кількість полімеру та пероксидних груп на поверхні модифікованого оксиду кремнію визначали методом комплексного термічного аналізу на приладі "Derivatograph Q-1500D" в інтервалі температур 273...1173 К при швидкості нагрівання 5 град/хв та швидкості реєструючої стрічки 5 мм/хв. Криві комплексного термічного аналізу подані на рис.3.

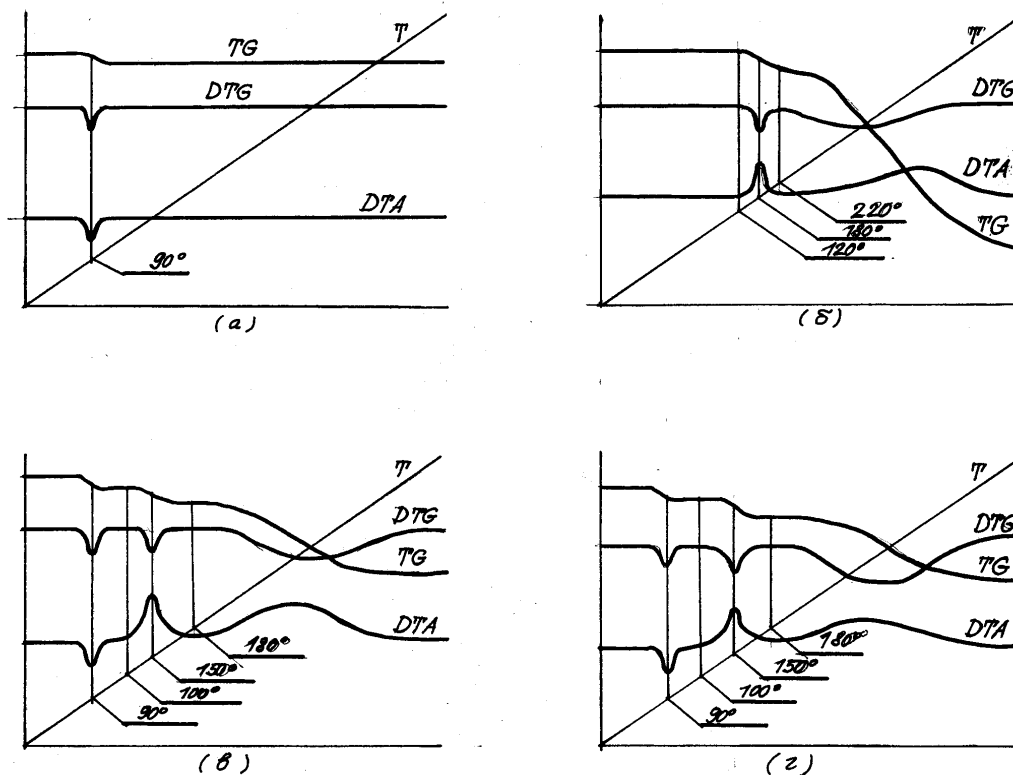


Рис.3. Криві комплексного термічного аналізу вихідного оксиду кремнію (а); співполімеру ВЕП-МА (б); оксиду кремнію з адсорбованим ВЕП-МА (в); оксиду кремнію з прищепленим полібутилакрилатом (г).

Як видно з рис.3, іммобілізація пероксидних груп на поверхні оксиду кремнію призводить до зниження їх термічної стійкості (рис.1, в, г) порівняно із термічною стійкістю співполімеру ВЕП-МА в масі (рис.1, б). Так, пероксидні групи ВЕП-МА розпадаються в інтервалі температур 120...220 °С; розпад досягає максимальної швидкості при 180 °С. Для зразків з адсорбованим ВЕП-МА розпад пероксидних груп спостерігається вже при 100..180 °С та перебігає з максимальною швидкістю при 150 °С. Знайдені на основі комплексного термічного аналізу константи швидкості розкладу пероксидних груп подані в табл.2.

Одержані результати добре узгоджуються з даними термічного розкладу пероксидних груп ВЕП-МА, адсорбованого на поверхні оксиду алюмінію, оксиду цинку та карбонату кальцію [1].

Локалізовані на поверхні оксиду кремнію пероксидні групи в подальшому були використані для прищеплення до його поверхні полібутилакрилату за радикальним механізмом. Прищеплення полібутилакрилату до пероксидованої поверхні оксиду кремнію проводили в толуолі при температурі 105 °С, співвідношенні тверда фаза : мономер : розчинник = 1 : 8 : 4 протягом 14 годин. Наповнювач відділяли, промивали розчинником і сушили до постійної ваги.

Таблиця 2

Константи швидкості розкладу пероксидних груп ВЕП –МА в масі та на поверхні оксиду кремнію за даними дериватографічного аналізу

Зразок ВЕП-МА	Константи швидкості розкладу $k \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$ при температурі				
	130 °С.	140 °С.	150 °С.	160 °С.	170 °С.
Адсорбований на поверхні	1,36	2,88	5,05	6,77	7,99
У масі	0,38	0,96	1,90	2,67	5,44

Як показують результати обробки кривої TG комплексного термічного аналізу (табл.3), при адсорбції ВЕП-МА на поверхні наповнювача іммобілізуються пероксидні групи, які за умов прищеплення полібутилакрилату повністю не розкладаються. Водночас загальний вміст полімеру на поверхні збільшився на 0,5 мг/м², що підтверджує факт прищеплення до поверхні полібутилакрилату.

Таблиця 3

Умови синтезу і характеристика зразків модифікованого оксиду кремнію

Завантаження реагентів				Результати термогравіметричного аналізу	
Зразок наповнювача	ВЕП-МА, г	Розчинник	Бутилакрилат, г	Вміст полімеру, мг/м ²	Вміст пероксидних груп, %
1 стадія. Адсорбція ВЕП-МА					
10 г SiO ₂	2	80 г діоксану	-	1,5	0,9
2 стадія. Прищеплювальна полімеризація					
10 г SiO ₂ + ВЕП-МА	-	40 г толуолу	8	2,0	0,7

Тобто, проведено пероксидну модифікацію поверхні оксиду кремнію шляхом адсорбції поліфункціонального пероксидного співполімеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гек-

сен-3-іну і малеїнового ангідриду. Методом комплексного термічного аналізу показано, що локалізація пероксидних груп на поверхні наповнювача призводить до зниження їх термічної стійкості. Імобілізовані на поверхні оксиду кремнію пероксидні групи здатні ініціювати прищеплену полімеризацію бутилакрилату безпосередньо з поверхні. Однак в умовах проведення прищеплення пероксидні групи розкладаються не повністю. Наявність прищепленого полібутилакрилату доведено методом комплексного термічного аналізу.

1. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. Heterofunctional Poliperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compounds. Lviv: SU "LP". 1994. 85 p.

УДК 667.645;678.744.5

Шаповал П.Й., Суберляк О.В., Оглашений Ю.І., Ковальський Я.П.
ДУ "Львівська політехніка", кафедра АХ

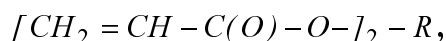
КОНФОРМАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ МОЛЕКУЛ ОЛІГОЕФІАКРИЛАТІВ

© Шаповал П.Й., Суберляк О.В., Оглашений Ю.І., Ковальський Я.П., 2000

Проведено квантово-механічні розрахунки моделей молекул олігоефіакрилатів різної будови і виявлено залежність енергетичних параметрів та конформації молекул від типу замісників у гліколевому фрагменті.

The quantum-mechanical computations of molecules models by oligoetheracrylates of different bilding was made. The dependence of energetic parameters and molecules conformation of this monomers from substitutes type in glycolic fragment was determined.

У даній роботі за допомогою програми "CS Chem3D" встановлений вплив будови гліколевого фрагмента акрилових мономерів загальної будови:



де R – $[CH_2CH_2]_n$; n=1-4

або R – $[CH_2CH_2O]_n$; n=2,3,4,6,8,11

на конформацію та енергетичні параметри їх молекул. Моделі молекул досліджуваних мономерів зображено на рис. 1.

Порівнюючи просторову будову діакрилатів – та діоксиакрилатів гліколів видно, що зростання довжини гліколевого фрагмента на одну етиленову ланку не веде до значної зміни форми молекули. Але необхідно зауважити, що молекули, які, фактично відрізняються на один атом кисню, із збільшенням молекулярної маси змінюють свою форму по-різному. Так, молекули діакрилатів гліколів при кількості метиленових груп у гліколевому фрагменті від 2 до 6 зберігають лінійну будову з незначною об'ємною деформацією ланцюга, тобто, акрилові фрагменти розташовані у різних площинах один відносно одного (рис.1). Коли кількість метиленових груп дорівнює 8 – відбувається згинання молекули.