

polystyrene colloids using thiol-ended polyethylene oxide // Polym. Adv. Technol. – 1995. – Vol. 6, N 7. – P. 73–79. 10. *Органикум: В 2 т. / Пер. с нем.; Под ред. К. Шветлика. – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – С. 360–361.* 11. *Abele S., Zicmanis A., Graillat C. e. a. Cationic and Zwitterionic Polymerizable Surfactants: Quaternary Ammonium Dialkyl Maleates. Synthesis and Characterization // Langmuir. – 1999. – Vol. 15, N 4. – P. 1033–1044.* 12. *Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Р.Э. Нейман, В.Н. Вережников, А.П. Курдеева и др. – М.: Высшая школа, 1972. – 176 с.* 13. *Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 616 с.*

УДК 541.64; 541.182

О.М. Шевчук, В.С. Токарєв, У. Вагенкнехт*, К. Грюндке*,
Р.О. Монцібович, Н.М. Букартик, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії,

* Інститут полімерних досліджень, м. Дрезден, Німеччина

ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ГІДРОКСИДУ МАГНІЮ ПЕРОКСИДОВМІСНИМИ КОПОЛІМЕРАМИ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ НАПОВНЮВАЧА

© Шевчук О.М., Токарєв В.С., Вагенкнехт У., Грюндке К., Монцібович Р.О.,
Букартик Н.М., Воронов С.А., 2004

Проведено модифікацію поверхні дисперсного гідроксиду магнію пероксидними гетерофункціональними кополімерами. Досліджено вплив природи та концентрації модифікатора на властивості модифікованих наповнювачів. Показано, що в результаті модифікації значно знижується поверхнева енергія дисперсного гідроксиду магнію, зростає його гідрофобність і седиментаційна стабільність.

The modification of the surface of disperse magnesium hydroxide with peroxide heterofunctional copolymers has been carried out. The influence of modifier nature and concentration on colloidal-chemical properties of modified fillers was studied. It has been shown that as a result of modification surface energy of disperse magnesium hydroxide decreases and its hydrophobicity as well as sedimentation stability increase.

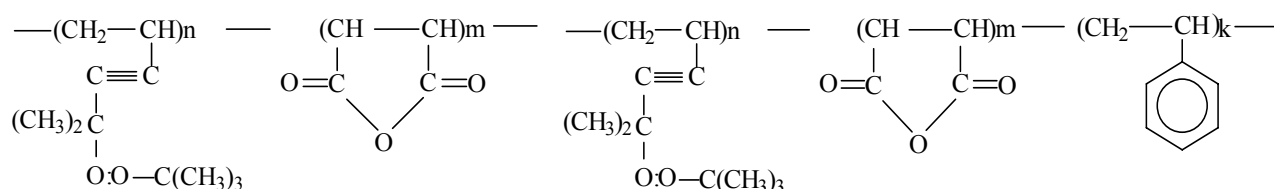
Постановка проблеми. Останнім часом дисперсні гідроксиди металів (магнію або алюмінію) широко використовуються як некіслотні та безгалогенні антипірени для зниження горючості полімерних матеріалів (поліпропілен, поліетилен високого тиску) [1]. Однак при використанні їх в кількостях, що забезпечують задовільну вогнестійкість, погіршуються фізико-механічні властивості композитів. В той же час відомо [2], 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 дозволяють регулювати взаємодію на межі розділу фаз, тобто впливати на формування міжфазних шарів. Тому надзвичайно важливим є завдання підвищення сумісності таких наповнювачів з полімером матриці, що забезпечує підвищення адгезійної взаємодії та сприяє більш рівномірному їх розподілу в полімері.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для мінеральних наповнювачів ефективним є застосування з цією метою апретів [3, 4], наприклад, силанів, титанатів, стеаратів, а також малеїнізованих поліолефінів. Інший підхід полягає у формуванні на поверхні наповнювача регульованого шару полімерної оболонки із заданими хімічними та фізичними властивостями. У результаті знижується поверхнева енергія частинок мінерального наповнювача, яка стає близькою до поверхневої енергії, характерної для полімерів, і, як наслідок, забезпечується покращення його сумісності з полімером матриці.

На кафедрі органічної хімії Національного університету “Львівська політехніка” синтезовано новий клас гетерофункціональних поліпероксидів, які можуть бути використані як модифікатори поверхні [5].

Мета роботи. Досліджується вплив природи та концентрації гетерофункціональних поліпероксидів на поверхневі властивості дисперсного гідроксиду магнію.

Об'єктом дослідження тут 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 (добензиліденсорбітол¹, циклогексанол).

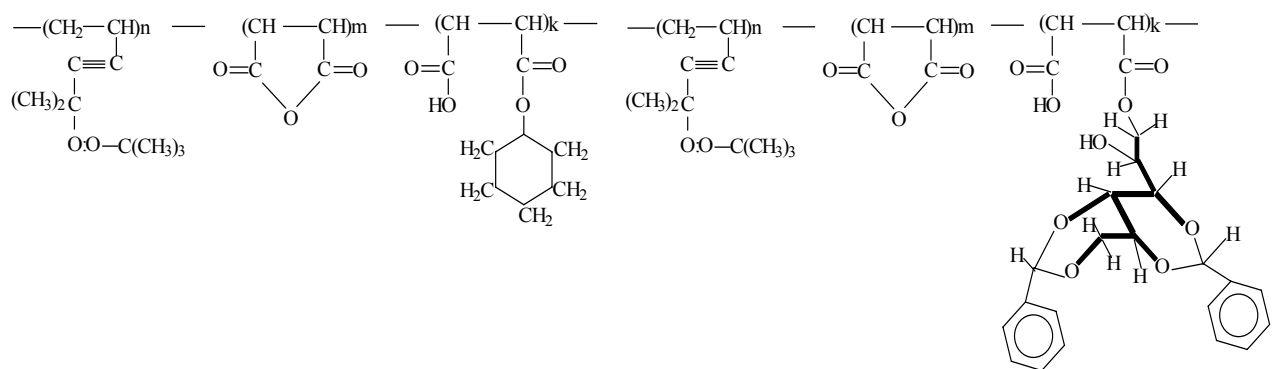


$n = 57 \text{ \% mol}$, $m = 43 \text{ \% mol}$
 $M_n = 12000$

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. Співвідношення [наповнювач]:[розчин]=1:3 при кімнатній температурі. Кількість сорбованого поліпероксиду визначалась гравіметрично. Поверхнева енергія МГ ($\gamma_{\text{пр}}$) визначалась за непрямим методом, що полягає у вимірюванні швидкості просочування рідин з різним поверхневим натягом в пористих структурах [6]. Будувався графік залежності приведеної швидкості просочування від поверхневого натягу рідин. Приведена швидкість просочування визначалась за модифікованим рівнянням Вашберна:

$$K\gamma_{\text{пр}}\cos\theta = \left[\frac{\eta}{\rho^2} \right] \left[\frac{M^2}{t} \right],$$

де K – параметр, що визначає геометрію капілярної системи, $\gamma_{\text{пр}}$ – поверхневий натяг рідини, θ – крайовий кут змочування, η – в'язкість рідини, ρ – густина рідини, M – маса рідини, що проникла в капіляри пористого матеріалу за час t .

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

Максимум на графіку відповідає поверхневому натягу на межі розділу фаз тверде тіло – повітря, тобто рідина повністю змочує поверхню наповнювача. Седиментаційна стійкість 0,05 % суспензій зразків дисперсного МГ у воді визначалась, як $1/\text{tg}\alpha$, де $\text{tg}\alpha$ – тангенс кута нахилу прямої ділянки залежності оптичної густини суспензії від часу осідання.

Як видно (див. таблицю), кількість сорбованого ПК зростає із збільшенням його концентрації в розчині і в цьому діапазоні концентрацій ще не досягається адсорбційне насичення. Симбатно змінюється і седиментаційна стабільність суспензій. Найвищі значення адсорбції спостерігаються у випадку ПК ВЕП-МА та ВЕП-МА-Ст, які одержано кополімеризацію, і в яких вільні ланки малеїнового ангідриду забезпечують зв'язування з поверхнею дисперсного гідроксиду магнію. В той же час для ПК ВЕП-МА-дБС, який отримано естерифікацією ланок малеїнового ангідриду ВЕП-МА і який містить в боковому ланцюгу масивні фрагменти дибензиліденсорбітолу, характерні найнижчі значення адсорбції. Однак, незважаючи на невисоку величину адсорбції, цей модифікатор забезпечує високу седиментаційну стійкість за рахунок стеричної стабілізації.

Деякі колоїдно-хімічні властивості модифікованого $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Модифікатор поверхні	$C_{\text{ПК}}$, % на наповн.	A, мг/г	A, мг/м ²	$1/\text{tg}\alpha$
-	-	-		1,2
ВЕП-МА	0,2	1,9	0,34	3,5
»	0,5	4,3	0,77	10,4
»	1,0	6,7	1,19	30,3
ВЕП-МА-дБС	0,2	1,8	0,32	2,8
»	0,5	2,7	0,48	5,1
»	1	3,1	0,55	24,4
ВЕП-МА-Ст	1	6,0	1,07	21,7
ВЕП-МА-цГл	1	4,0	0,71	20,4
Стеаринова к-та	1	5,8	1,04	2,2

Вільна поверхнева енергія немодифікованого МГ є досить високою (рис. 1) і становить $47,7 \text{ мДж/м}^2$, що зумовлює погану сумісність цього наповнювача з поліолефінами, поверхнева енергія яких близько 30 кДж/м^2 [6]. Модифікація поверхні МГ пероксидованими кополімерами знижує поверхневу енергію наповнювача до $28\text{--}30 \text{ кДж/м}^2$ (рис. 2). Причому найнижчі значення поверхневої енергії отримано у випадку ПК ВЕП-МА та ВЕП-МА-дБС, які забезпечують і найвищу седиментаційну стабільність водних суспензій МГ. Використання стеаринової кислоти не забезпечує такої гідрофобізації поверхні (про що свідчить і низька седиментаційна стійкість модифікованого нею зразка МГ), що, очевидно, пояснюється низькомолекулярною природою цього модифікатора.

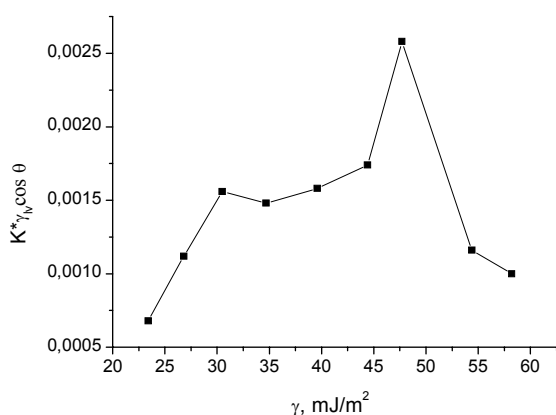


Рис. 1. Залежність приведеної швидкості просочування в немодифікованому МГ від поверхневого натягу рідин

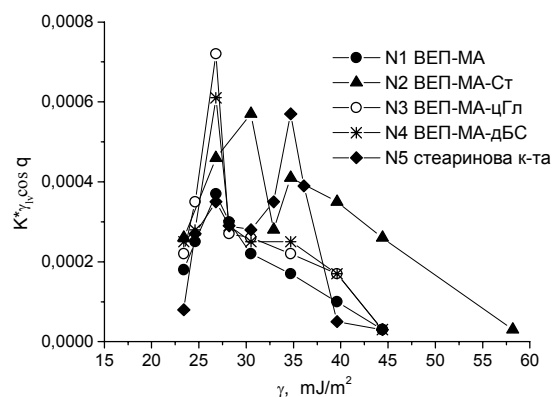


Рис. 2. Залежність приведеної швидкості просочування в модифікованих зразках МГ від поверхневого натягу рідин

Висновки. Отже, в роботі показано, що використання пероксидовмісних поверхнево-активних кополімерів для модифікації поверхні дисперсного гідроксиду магнію веде до значного зниження поверхневої енергії наповнювача, яка в результаті стає близькою до поверхневої енергії поліолефінів. Це, на нашу думку, повинно покращити сумісність модифікованих наповнювачів з полімерною матрицею, змочуваність і диспергування наповнювача в полімерах і, як наслідок, забезпечити ріст фізико-механічних характеристик наповнених композиційних матеріалів.

1. Chiu S.-H., Wang W.-K. *The dynamic flammability and toxicity of magnesium hydroxide filled intumescent fire retardant polypropylene* // *J. Appl. Pol. Sci.* – 1998. – Vol. 67. – P. 989–995. 2. Лунатов Ю.С. *Физико-химические основы наполнения полимеров.* – М.: Химия, 1991. – 160 с. 3. *Chemical and Physical Aspects of Polymer Science and Engineering* / K. Lederer, N. Aust (Editors). Weinheim: Wiley-VCH. – 2002. – 511 p. 4. Liauw C., Hurst S., Leas C. *Filler Surface Treatments for Particulate Mineral/Thermoplastic Composites* // *Progress in Rubber and Plastics Technology.* – 1995. – Vol. 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. Grundke K., Augsburg A. *On the determination of the surface energetics of porous polymer materials* // *J. Adhes. Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 14, N 5. – P. 765–775.

УДК 661.7; 547.51

Ю.Б. Стецишин, І.Т. Тарнавчик, В.Я. Самарик, Н.Г. Носова
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ПОЛІОЛЕФІНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ГЕТЕРОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОЛІПЕРОКСИДІВ

© Стецишин Ю.Б., Тарнавчик І.Т., Самарик В.Я., Носова Н.Г., 2004

Встановлено умови пероксидації поліолефінових поверхонь для оптимального покриття з огляду на максимізацію частки їх модифікації. Проведено модифікацію пероксидованих поверхонь за допомогою різних функціональних мономерів за методикою “прищеплення від” та оцінено вільну поверхневу енергію отриманих матеріалів.

Conditions of polyolefin surface peroxidation for optimal coating with respect to maximized part of their modification have been determined. Modification of peroxidized surfaces has been conducted using the various functional monomers by “grafting from” and free surface energy of prepared materials has been estimated.

Постанова проблеми. У промисловості доволі частими є випадки виникнення протиріч у вимогах до конкретних матеріалів, а саме між їх властивостями в об’ємі та на поверхні. Така ситуація зустрічається у тих випадках, коли об’ємні властивості, доступність матеріалу та економічні чинники дають змогу впроваджувати виробництво товарів, а властивості поверхні цих матеріалів не відповідають необхідними вимогам. Особливо часто ця проблема проявляється у випадку полімерних матеріалів. Їх низька поверхнева енергія, гідрофобність та ряд інших факторів суттєво обмежують їх використання, незважаючи на всі корисні фізико-механічні характеристики, які мають ці матеріали завдяки особливостям структури та складу їх в об’ємі.

Одним з основних методів вирішення цієї проблеми є модифікація поверхні як вихідного матеріалу, так і виробів з нього. При цьому, за умови збереження об’ємних характеристик матеріалу, досягається необхідна зміна його поверхневих властивостей.