

**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.**

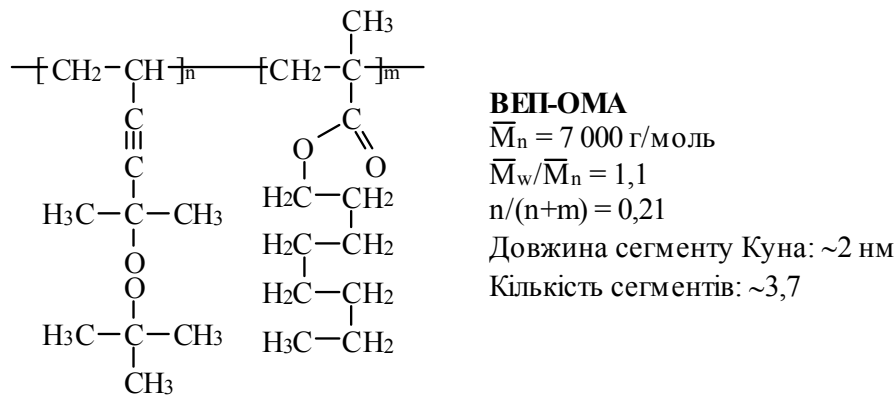
**Постанова проблеми.** У промисловості доволі частими є випадки виникнення протиріч у вимогах до конкретних матеріалів, а саме між їх властивостями в об’ємі та на поверхні. Така ситуація зустрічається у тих випадках, коли об’ємні властивості, доступність матеріалу та економічні чинники дають змогу впроваджувати 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.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Більшість полімерів належать до матеріалів з низькою вільною поверхневою енергією, тому модифікація їх поверхні за рахунок фізичних сил сорбції є ускладненою. У зв'язку з цим більшість розроблених методик модифікації поверхні орієнтується на ковалентне прищеплення модифікаторів до поверхні. У випадку поліолефінів ця проблема загострена тим, що їх поверхня не містить жодних функціональних груп, здатних полегшити таке прищеплення. Для цих матеріалів розроблено ряд методик, що базуються, наприклад, на попередній генерації на них вільних радикалів. Завдяки цьому забезпечується можливість створення модифікуючих шарів прищепленням попередньо створеного модифікатора до поверхні або ініціюванням полімеризації мономерів від такої поверхні.

Серед засобів, що застосовуються для генерування радикалів, можна перерахувати опромінення електронно-променевою радіацією, обробку плазмою та коронарними розрядами [1–3]. Крім складності використання, обмежень, що накладаються профілем поверхні, та екологічної небезпеки, до недоліків цих методів слід також віднести нерівномірність модифікації, пов'язану з наявністю зон різної реакційної здатності [4].

Цих недоліків значною мірою позбавлений, описаний в попередньому повідомленні [5], метод активації полімерних поверхонь, шляхом прищеплення до нього пероксидовмісних кополімерів. У цьому повідомленні розглядається механізм та особливості прищеплення кополімеру ВЕП-ОМА, структури:



до поверхонь поліолефінів з частковим (не більше ніж 50 %) використанням пероксидних груп. Також в них описана наступна модифікація пероксидованої поверхні функціональними поліпероксидами.

**Мета роботи.** Дослідження умов, за яких частка поверхні поліолефінів, модифікована поліпероксидом стає максимальною, що є передумовою максимальної модифікації цієї поверхні функціональними полімерами.

Синтез кополімеру ВЕП-ОМА було описано раніше [6]. Для досліджень був обраний поліпропілен (ПП, Montel Profax) та термопластичний поліолефін (ТПО, Solvay) у вигляді підкладінок розміром  $20 \times 20 \times 3$  мм<sup>3</sup>. Для еліпсометричних досліджень використовували модельні підкладінки поліпропілену (Aldrich) та полістиролу (Aldrich), ковалентно прищеплених до силіконових підкладінок (Wacker-Chemitronics) розміром  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup> згідно з відомою методикою [7]. Пероксидацію полімерних підкладінок проводили так. Підкладінки промивали в апараті Сокслета пропаном протягом 4-х годин для видалення забруднень та технологічних добавок з їх поверхні, пластинки висушували у вакуумі до постійної маси. Нанесення розчину пероксидовмісного кополімеру відповідної концентрації здійснювали за методикою “спінкоутінг” [7]. Пластинку закріплювали в установці, на її поверхню наносили розчин пероксидовмісного кополімеру в гептані (0,08 мл) або толуолі (модельні підкладінки) і витримували 1 хв при 2000 об/хв. Пластинки порівняння обробляли відповідним розчинником. Потім пластинки прогрівали в герметичному боксі в атмосфері аргону або у вакуумній шафі (модельні підкладінки) заданий час при заданій температурі (при проведенні дослідів температура змінювалась в інтервалі від 80...130 °С). Після прогріву пластинки

загружали в апарат Сокслета, промивали пропаном упродовж 4-х годин і висушували у вакуумі до постійної маси. Зміну складових поверхневої енергії визначали за відомою методикою [8] виміру контактних кутів двох рідин.

На рис. 1, а зображено залежність кута змочування модифікованої поверхні від концентрації ВЕП-ОМА в розчині, що наносився на поверхню. На рис. 1, б зображено відповідну залежність для висоти прищепленого шару отримана еліпсометричним методом. Збільшення концентрації ВЕП-ОМА в розчині при формуванні шару з даних цих рисунків приводить до збільшення як висоти нанесеного шару (крива 1, рис. 1, б), прищепленого шару (крива 2, рис. 1, б) та зменшення контактного кута води (рис. 1, а).

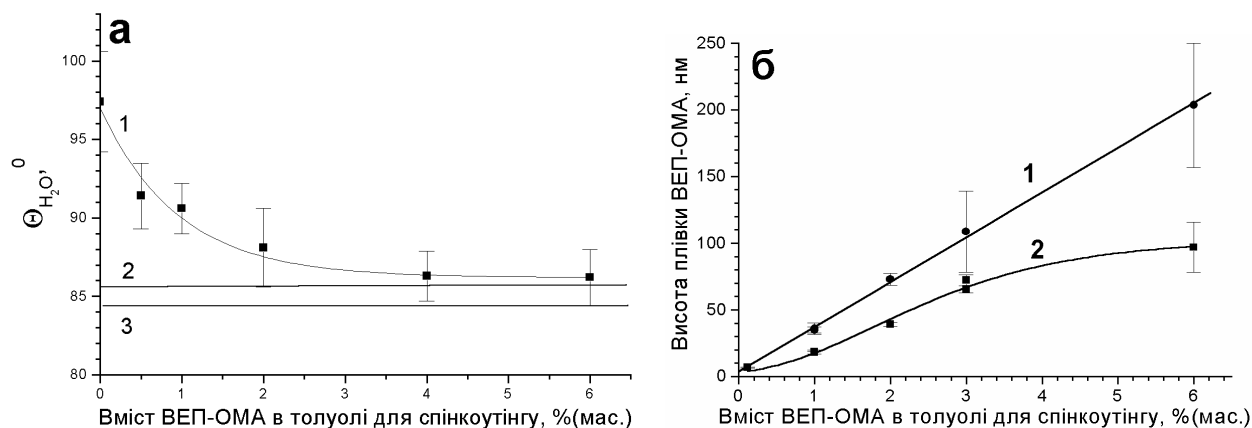


Рис. 1. Залежність кута змочування поліпропілену водою від концентрації поліпероксиду в розчині (а) для нанесення на поверхню (1) та експериментальна (2) і розрахункова (3) величина кута змочування при повному покритті поверхні поліпероксидом. Залежність висоти півки ВЕП-ОМА на поверхні від його концентрації в розчині для нанесення (б) до (1) та після (2) прищеплення

Контактний кут води асимптотично наближається до значення контактного кута ВЕП-ОМА і, починаючи з концентрації 3–3,5 %, в межах похибки експерименту збігатися з останнім. Це дає підстави вважати, що при цій концентрації та за умови термолізу 50 % пероксидних груп відбувається повне покриття поверхні модифікуючим шаром. У цих умовах повне покриття досягається при нанесенні неприщепленого шару 90–110 нм за даними еліпсометрії, а висота прищепленого шару буде становити 60–70 нм. За формулою Кас'є:  $\cos \Theta = x \cdot \cos \Theta_1 + (1-x) \cdot \cos \Theta_2$ , де  $x$  та  $(1-x)$  – частки поверхні, яка зайнята ділянками типу 1 і 2;  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  – крайові кути рідини на однорідних поверхнях 1 та 2;  $\Theta$  – крайовий кут поверхні, що досліджується, – визначається частка модифікованої поверхні в залежності від концентрації ВЕП-ОМА в розчині (товщини нанесеного шару). Дані оцінки наведені на рис. 2.

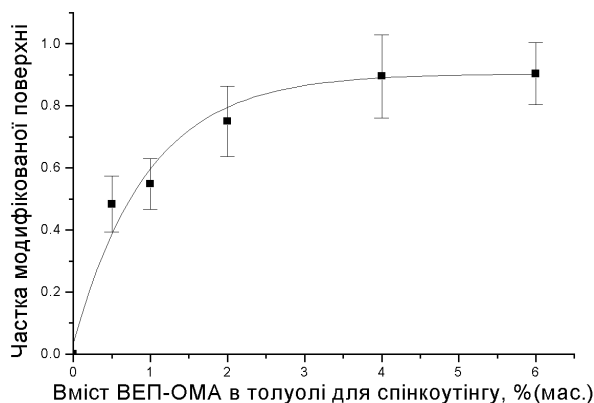


Рис. 2. Залежність частки пероксидації полімерної поверхні від концентрації поліпероксиду в розчині для нанесення на поверхню

З даних цього рисунка можна побачити, що при визначеній концентрації ступінь покриття поверхні становить близько 90 % при точності визначення  $\pm 10\%$ , що також свідчить про повне покриття поверхні модифікуючим шаром. Наявність пероксидних груп, які не були зруйновані під час прищеплення поліпероксиду до поверхні, дають змогу провести ініціювання радикальної полімеризації функціональних мономерів від поверхні. В роботі було прищеплено ряд функціональних мономерів (гідроксиетилметакрилат (ГЕМ), акрилова кислота (АК), акриламід (ААм), 4-вінілпіридин (ВП), вінілацетат (ВА) та полівініловий спирт (ПВС), отримуваний гідролізом прищепленого до поверхні ПВА). В таблиці наведені результати заміру контактного кута змочування для прищеплених полімерів порівняно з розрахованими значеннями за умови повного покриття поверхні (за методом Джирифалко та Гуда [8]).

#### Характеристики поверхонь поліолефінів, модифікованих функціональними мономерами

Модифікатор	Кут змочування (розрах.)	Кут розтікання (експ.)	Поверхневий натяг, мН/м
ГЕМ	66,4	63,7	42,5
АК	48,8	52,6	55,4
ААм	35,2	34,5	63,6
ВП	51,3	51,9	53,7
ВА	70,5	75,3	36,0
ПВС	65,9	61,0	37,0

Збігання експериментальних та розрахункових значень свідчить про повне перекриття поверхні шарами модифікуючих полімерів, що забезпечується повним покриттям поверхні шаром поліпероксиду.

**Висновки.** Отже, показано, що застосування пропонованого методу забезпечує рівномірну та контрольовану пероксидацію поверхні поліолефінів з високим ступенем покриття на відміну від існуючих на сьогоднішній день методик. Це, в свою чергу, дає змогу проводити модифікацію поверхні полімеризацією “прищеплення від” з відповідним високим ступенем покриття.

1. Пат. 6210516 США, МКИ С 08 J 009/36. *Process of enhanced chemical bonding by electron beam radiation* / Ronald S. Nohr (США); NeoMecs Inc. – № 944258; Заявл. 6.10.1997; Опубл. 3.04.2001; НКИ 156/272.2. – 34 с. 2. Пат. 5972176 США, МКИ В 01 J 019/08. *Corona treatment of polymers* / Kirk Seth M. (США); 3M Company. – № 943487; Заявл. 3.10.1997; Опубл. 20.03.2001; НКИ 204/164. – 28 с. 3. Пат. 6203850 США, МКИ С 08 J 009/36. *Plasma-annealed porous polymers* / Nomura Hiroshi (США); NeoMecs Inc. – № 314269; Заявл. 18.05.1999; Опубл. 20.03.2001; НКИ 427/245. – 34 с. 4. Пат. 6023025 США, МКИ Н 01 В 007/00. *Electric wire and manufacturing method thereof* / Nakahigashi Takahiro, Doi Akira (Японія); Nissin Electric Co., Ltd. – № 859362; Заявл. 20.05.1997; Опубл. 8.02.2000; НКИ 174/110R. – 34 с. 5. Роїтер Ю.В., Стецишин Ю.Б., Самарик В.Я., Носова Н.Г., Тарнавчик І.Т. Дослідження модифікації полімерних поверхонь гетерофункціональним поліпероксидом за допомогою атомно-силової мікроскопії // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2003. – № 488. – С. 318–321. 6. Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Роїтер Ю.В. Про вплив конформації молекул поліпероксиду на термоліз пероксидних груп // Доп. НАН України. – 2002. – № 6. – С. 147–150. 7. Minko S., Patil S., Datsyuk V. et al. *Synthesis of Adaptive Polymer Brushes via “Grafting To” Approach from Melt* // Langmuir. – 2002. – Vol. 18. – P. 289–296. 8. Ван Кревелен Д.В. *Свойства и химическое строение полимеров*. – М.: Химия, 1976. – 413 с.