

УДК 678.7 : 678-13 : 678.012 : 665.335.2

В.Д.Мишак, О.М.Сірик, В.К.Грищенко, Є.В.Лебедєв**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПРИЩЕПЛЕНОГО КОПОЛІМЕРУ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ ЛЛЯНОЇ ОЛІЇ ТА КОПОЛІМЕРУ ЕТИЛЕНУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ**

Синтезовано прищеплений кополімер на основі ізоціанатвмісних реакційноздатних олігомерів лляної олії та гідроксилвмісного кополімеру етилену з вінілацетатом, хімічну будову підтверджено ІЧ-спектроскопією та гель-хроматографією. Методом ДСК вивчено його фізико-хімічні характеристики, зокрема, встановлено, що температура склування має тенденцію до зсування в бік нижчих температур. Показано ефективність застосування прищепленого кополімеру як матриці при створенні гумопластів та компатибілізатору для композиційних матеріалів на основі вторинного термопласту (поліпропілену або поліетилену) і гумової крихти.

ВСТУП. У сучасних умовах обмеженості ресурсів нафти у світі широко проводяться дослідження з пошуку альтернативних джерел полімерної сировини. З огляду на сформовану ситуацію, все більшого значення для розвитку полімерної хімії набувають рослинні олії, які є природним, відновлювальним, екологічно безпечним джерелом сировини для створення нових полімерних матеріалів. Рослинні олії — це тригліцериди жирних кислот. За хімічним складом вони є сумішшю естерів гліцерину та різних, головним чином, ненасичених жирних кислот, які відрізняються одна від одної ступенем ненасиченості, розташуванням подвійних зв'язків і наявністю функціональних груп [1, 2]. Жирні кислоти складають 94—96 % від загальної маси молекули тригліцериду. До складу рослинних олій входять олеїнова, ліноленова, лінолева, пальмітинова, стеаринова, арахінова, бегенова кислоти [3], а деякі олії містять жирні кислоти з різними типами функціональних груп (епоксидними, гідроксильними, циклічними) [4, 5].

Окрім застосування в харчовій промисловості, тригліцериди олій використовуються для виробництва покриттів, фарб, пластифікаторів, мастильних матеріалів та агрохімікатів [1, 6–9]. В останні десятиріччя рослинні олії значно поширюються у полімерній хімії як вихідна сировина для синтезу полімерних матеріалів. Для отримання чітко структурованих полімерів олії необхідно функціоналізувати. В залежності від

загальної будови існують два основних напрямки модифікації молекул рослинних олій [9]: розклад гліцерольного центру шляхом взаємодії з речовинами, активними до естерних груп, і введення функціональних груп в аліфатичний ланцюг, зі збереженням структури олії. Вивчення модифікації рослинних олій дозволили синтезувати нові реакційноздатні олігомери, які використовують як подовжувачі, твердники, модифікуючі добавки та вихідні реагенти для розробки полімерів і кополімерів [9, 10]. Проведені дослідження з синтезу кополімерів рослинних олій, які передбачають попередній синтез макромономеру [11–13].

Наявність подвійних зв'язків у будові тригліцеридів жирних кислот і реакційноздатних олігомерів (РЗО) на їх основі дозволяє застосовувати останні для модифікації гум. Зокрема, авторами роботи [9] шляхом обробки соняшникової, лляної, рицинової олій та відходів їх виробництва і переробки гідразингідратом були отримані гідразиди кислот, які були використані як модифікатори гумових сумішей на основі натурального та синтетичного каучуків. У результаті випробувань отверджених зразків було встановлено, що введення до складу гумових сумішей гідразидів жирних кислот покращує міцність, динамічні показники, опір розростанню тріщин, знижує в'язкість композицій, підвищує ступінь диспергування технічного вуглецю, при цьому зберігаючи інші характеристики композицій.

У попередній роботі [14] нами проведено син-

тез гідроксилвмісних олігомерів на основі лляної олії методом амінолізу. Завдяки наявності реакційноздатних груп в олігомерах вони можуть застосовуватися для синтезу прищеплених кополімерів на основі реакційноздатних олігомерів лляної олії та функціональних термопластів. Присутність подвійних зв'язків як в лляній олій, так і в гумовій крихті, дозволяє використовувати кополімери на основі РЗО лляної олії та термопласту як компатибілізатори композиційних полімерних матеріалів (КПМ) на основі вторинних поліолефінів і ГК. Створення КПМ із вторинної сировини сприятиме заощадженню первинних полімерних ресурсів і збереженню навколишнього середовища.

Метою роботи є синтез і дослідження властивостей прищепленого кополімеру на основі реакційноздатних олігомерів лляної олії та кополімеру етилену з вінілацетатом (КЕВА) і застосування його в якості компатибілізатору для покращення властивостей композиційних полімерних матеріалів на базі вторинних термопластів — поліетилену (ВПЕ) або поліпропілену (ВПП) та гумової крихти (ГК); встановлення взаємозв'язку між хімічним складом, структурою і властивостями одержаного прищепленого кополімеру та композитів з його вмістом.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Прищеплені кополімери синтезовані за реакцією уретаноутворення між ОН-групами гідроксилвмісного КЕВА та NCO-групами РЗО лляної олії. У роботі використаний кополімер етилену з вінілацетатом марки КЕВА 4055, вміст вінілацетатних (ВА) груп в якому складає 40 % (продукт фірми Атофіна, Франція). Для отримання гідроксилвмісного КЕВА проводили його аміноліз за допомогою моноетаноламіну (МЕА). В результаті реакції амінолізу відбувається заміщення частини ацетатних груп на гідроксильні. Вміст ОН-груп у синтезованому гідроксилвмісному КЕВА складає 1.48 % мас. Детально методику амінолізу, структуру і властивості гідроксилвмісного КЕВА наведено в роботах [15, 16].

Ізоціанатвмісні реакційноздатні олігомери отримували шляхом взаємодії гідроксилвмісних РЗО лляної олії (3.45 % мас. ОН-груп), синтез яких описано в роботі [14], та 2,4 і 2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) із співвідношенням 80:20. Реакцію проводили за мольного співвідношення ОН:NCO=1:2. Ізоціанатвмісні РЗО синтезували у трьохгорлому

реакторі, оснащеному мішалкою та зворотним холодильником, у який поміщали 70 %-й розчин гідроксилвмісних РЗО олії в толуолі та поступово додавали ТДІ. Розчинник використовували для зниження в'язкості реакційної суміші та полегшення відводу тепла, що виділялось при проходженні реакції. Каталізатор (триетиламін), який вводили в реакційну суміш на стадії синтезу гідроксилвмісних РЗО лляної олії, сприяє процесу синтезу ізоціанатвмісних олігомерів і пояснює високу швидкість реакції уретаноутворення. Суміш ретельно перемішували при кімнатній температурі протягом 0.5 год. Періодично відбирали проби для визначення вмісту ізоціанатних груп. Реакцію припинили при зменшенні NCO-груп на 50 %.

Синтез прищепленого кополімеру проводили за реакцією уретаноутворення між ОН-групами гідроксилвмісного КЕВА 4055 та NCO-групами ізоціанатвмісних РЗО лляної олії за мольного співвідношення ОН:NCO=1:1. Для цього брали 20 %-й розчин гідроксилвмісного КЕВА 4055 у толуолі, поміщали його у трьохгорлий реактор, оснащений мішалкою та зворотним холодильником, і додавали РЗО. Як каталізатор використовували дибутилдилаурат олова. Суміш ретельно перемішували протягом 0.5 год, потім підвищували температуру піщаної бані до 70 °С. Періодично відбирали проби для визначення вмісту ізоціанатних груп. Реакцію припиняли при зникненні NCO-груп.

Хімічну будову ізоціанатвмісних РЗО та прищепленого кополімеру вивчали методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектрометр Tensor 38, з Фур'є-перетворенням, фірми Bruker, Німеччина), рідини знімали між пластинками NaCl, полімерні зразки — за допомогою приставки НПВО.

Молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл синтезованого прищепленого кополімеру вимірювали методом гель-проникної хроматографії (ГПХ) на рідинному хроматографі фірми Waters, рефрактометр 2412, колонка Waters Styragel HR. В якості елюенту застосовували тетрагідрофуран. Розрахунок молекулярно-масових індексів проводили по каліброваним кривим за результатами вимірювань стандартних зразків полімерів Shodex SL-105. Експериментальні дані обробляли при визначенні молекулярних характеристик за програмою Empover.

Теплофізичні властивості кополімерів досліджували методом диференційної сканувальної ка-

лориметрії (ДСК) на калориметрі марки Q 2000 (TA Instrument, США) в атмосфері азоту та інтервалі температур від -90 до 200 °С, вага зразків складала 0.008 — 0.018 г. Вимірювання проводили в режимі сканування зразків “нагрівання—охолодження—нагрівання”, при цьому для аналізу матеріалів зразків використовували криві ДСК, отримані при першому нагріванні, а для аналізу температурних переходів — криві ДСК, одержані при другому нагріванні, що виключає можливість впливу передісторії одержання зразків. За температуру склування зразків T_c прийнято середину ендотермічного переходу на кривій температурної залежності теплоємності (ΔC_p), за температуру плавлення зразків взято температуру піків ендотерм плавлення, при цьому площу під піком ендотерм плавлення зразків прийнято за ентальпію плавлення ($\Delta H_{пл}$).

Синтезований прищеплений кополімер, вихідний і гідроксилвмісний КЕВА застосовували як полімерну матрицю при створенні композиційних полімерних матеріалів (гумопластів) при масовому співвідношенні компонентів 1:1. Композити одержували шляхом механічного змішування подрібненого кополімеру та ГК, з подальшою гомогенізацією суміші в одношнековому екструдері з діаметром шнеку 12 мм і відношенням довжини шнеку L до діаметру d , рівним 17 (екстудували двічі). Температура в зонах обігріву складала 100 , 110 , 120 °С. Отримані композити подрібнювали і формували з них методом прямого пресування зразки для подальшого визначення їхніх властивостей у вигляді двосторонніх лопаток (ГОСТ 1636-78) на лабораторному гідравлічному пресі моделі СН4386 (CARVER, США) при 110 °С і тиску 3 МПа, часу витримки 6 хв з подальшим охолодженням зразків до 20 °С під тиском.

Ефективність використання синтезованого прищепленого кополімеру як компатибілізатору вивчали шляхом оцінки фізико-механічних характеристик (розривної міцності при розтязі і відносного видовження) зразків композиційних матеріалів на основі вторинних термопластів ВПЕ або ВПП та гумової крихти, фракції 0.05 — 0.2 мм (ГК одержана з відпрацьованих шин на черв'ячно-рото-

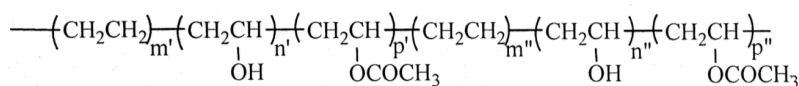
рному диспергаторі-екструдері Декчер методом високотемпературного зсувного подрібнення) [17]. Композиційні матеріали одержували шляхом гомогенізації полімерної суміші в одношнековому екструдері.

При ВПЕ (або ВПП) 60 % мас. і гумовій крихті 40 % мас. кількість компатибілізатору (прищепленого кополімеру) складає: у першій полімерній композиції 0 , у другій — 3 , у третій — 5 , у четвертій — 10 % мас.

Температура в зонах обігріву становила 140 , 160 , 170 °С (для композитів на основі ВПП) та 120 , 150 , 160 (на основі ВПЕ). Зразки для фізико-механічних досліджень пресували у вигляді двосторонніх лопаток при 110 (для прищепленого кополімеру) та 170 °С (для композитів).

Випробування зразків на розривну міцність (σ_p) і відносне видовження (ϵ) проводили на розривній машині для випробувань пластмас 2166 Р-5 за ГОСТ 11262-80, при швидкості деформації 20 мм/хв, робоча зона складала 40 мм. Визначали граничне значення σ_p і ϵ та розраховували їх середнє значення за п'ятьма зразками.

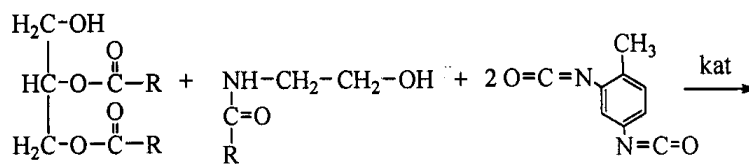
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу прищепленого кополімеру використовували гідроксилвмісний КЕВА 4055 з вмістом ОН-груп 1.48 % мас., склад макромолекул якого можна подати таким чином:

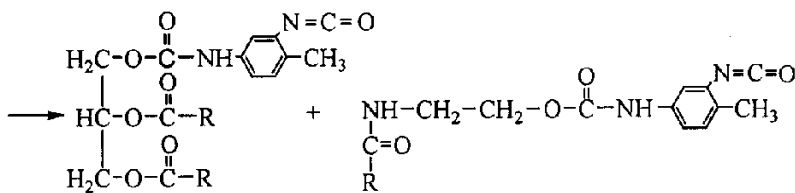


де $m=m'+m''$, $n=n'+n''$, $p=p'+p''$.

Розподіл ланок у полімерному ланцюзі статистичний. Кількість ланок етилену в кополімері складає 82.16 ; вінілового спирту — 3.35 ; вінілацетату — 14.49 %.

Ізоціанатвмісні реакційноздатні олігомери одержували взаємодією гідроксилвмісних РЗО лляної олії з кінцевими ОН-групами (3.45 % мас.) з ТДІ за мольного співвідношення ОН:NCO = $1:2$. Схема синтезу моноізоціанатуретанів (МІУ) наведена нижче:





де R: R', R'', R''' — залишки жирних кислот.

У результаті реакції отримують моноізоціанатуретани (продукти взаємодії ТДІ з дигліцеридом та етаноламідом жирних кислот); можливе також утворення ді- та триізоціанатів (продуктів взаємодії моногліцериду та гліцерину з ТДІ).

Визначений методом зворотного титрування діетиламіном [18] масовий відсоток NCO-груп у ізоціанатвмісному РЗО лляної олії несуттєво відрізняється від теоретичного (9.16 % мас.) і складає 9.31 % мас.

Хімічну будову одержаного ізоціанатвмісного олігомеру досліджували методом ІЧ-спектроскопії [19, 20]. На рис. 1 наведені спектри гідроксилвмісних (крива 1) та ізоціанатвмісних РЗО на основі лляної олії (крива 2). Видно, що утворений ізоціанатвмісний реакційноздатний олігомер (крива 2) характеризується появою інтенсивної смуги з максимумом при 2270 см⁻¹, яка під-

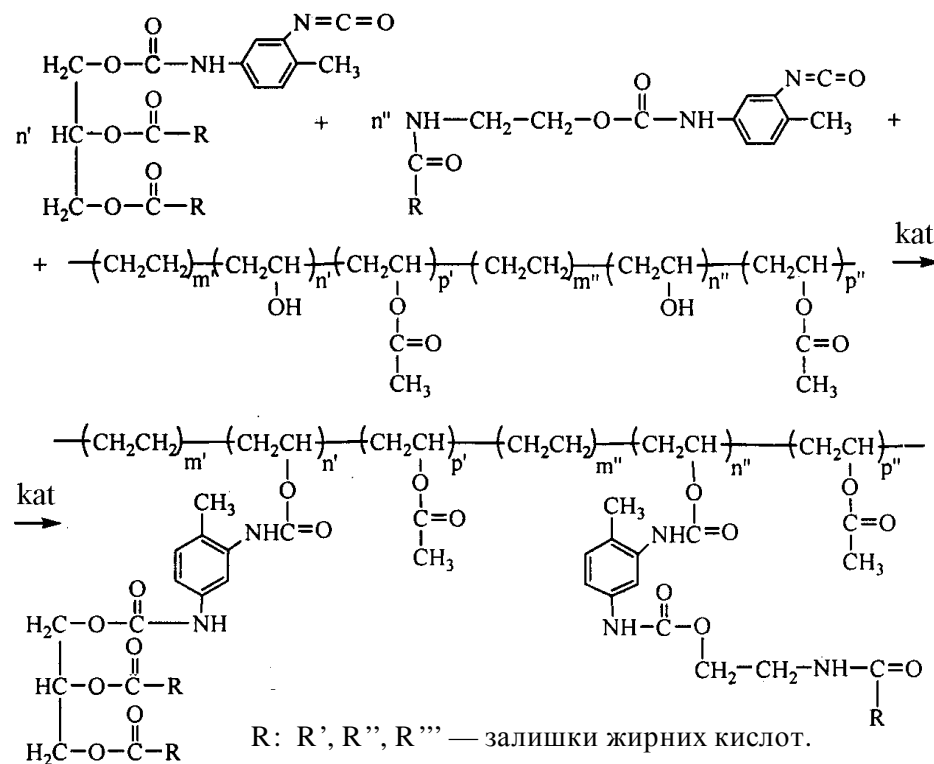
тверджує наявність NCO-груп. З'являються характерні для ізоціанатвмісних РЗО смуги деформаційних (δ) і валентних (ν) коливань NH-груп з максимумами при 1540, 3305 см⁻¹ відповідно (крива 2) та зникає плече в області 3450—3625 см⁻¹ широкої смуги при 3200—3625 см⁻¹ у спектрі гідроксилвмісних РЗО лляної олії (крива 1), яке відноситься до ν-коливань OH-груп, що підтверджує перебіг реакції уретаноутворення. На спектрі синтезованих ізоціанатвмісних РЗО (крива 2), на відміну від спектру гідроксилвмісних РЗО лляної олії (крива 1), з'являються також інтенсивні смуги при 1742 та 1215 см⁻¹, що відповідають за ν-коливання зв'язків C=O та C—O уретанової групи [20].

Ізоціанатвмісний реакційноздатний олігомер був використаний для отримання прищепленого кополімеру на основі гідроксилвмісного КЕВА 4055. Синтез проводили за реакцією уретаноутворення між OH-групами гідроксилвмісного КЕВА та NCO-групами ізоціанатвмісного РЗО лляної олії з мольним співвідношенням OH:NCO=1:1, каталізатор — ДБДЛО (див. наведену схему реакції).

Методом екстракції в *o*-ксилолі визначали гель-фракцію прищепленого кополімеру, відсутність якої дає змогу говорити про те, що в результаті реакції утворюється лінійний полімер з прищепленими фрагментами олігомерів рослинного походження. Разом з тим не виключено проходження реакцій за участю ди- і триізоціанатів на основі рослинних олій з утворенням розгалужених структур. Отриманий прищеплений кополімер розчинний в ароматичних розчинниках і тетрагідрофурані.

Хімічну будову прищепленого кополімеру досліджували методом ІЧ-спектрального аналізу (рис. 2).

При суміщенні гідроксилвмісного КЕВА 4055 (крива 2) та ізоціанатвмісного РЗО лляної олії (крива 1)



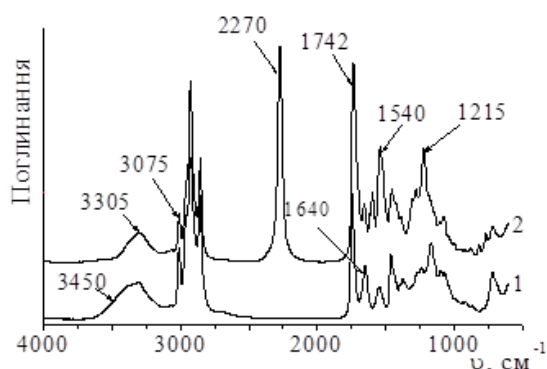


Рис. 1. ІЧ-спектри гідроксилвмісних (1) та ізоціанатвмісних (2) РЗО лляної олії.

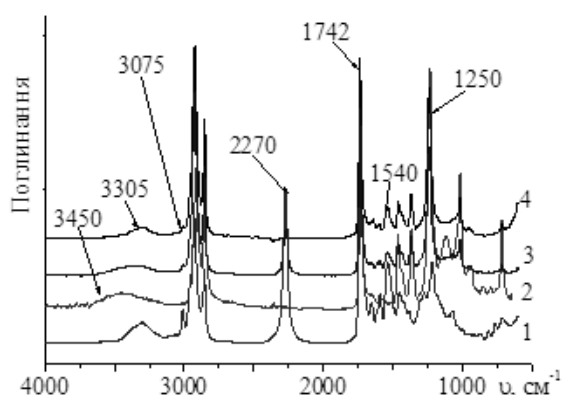


Рис. 2. ІЧ-спектри: ізоціанатвмісного РЗО лляної олії (1); гідроксилвмісного КЕВА 4055 (2); вихідної реакційної суміші (КЕВА 4055 + РЗО лляної олії) (3); продукту реакції – прищепленого кополімеру (4).

отримали реакційну суміш (крива 3), що має широку смугу в області 3300–3500 cm^{-1} , яка відповідає ν -коливанням ОН-групи гідроксилвмісного КЕВА, та інтенсивний максимум при 2270 cm^{-1} , характерний для NCO-групи ізоціанатвмісного РЗО (рис. 2). В результаті реакції уретаноутворення між ОН-групами гідроксилвмісного КЕВА 4055 та NCO-групами ізоціанатвмісного РЗО був одержаний прищеплений кополімер (крива 4), на спектрі якого відсутній максимум NCO-групи при 2270 cm^{-1} та плече в області 3450–3625 cm^{-1} широкої смуги при 3200–3625 cm^{-1} , що відповідає ν -коливанням ОН-груп. Натомість з'являються смуги ν - і δ -коливань NH-групи з максимумами при 3305, 1540 cm^{-1} (крива 4), смуги ν -коливань зв'язків C=O та C–O уретанової груп з максимумами при 1742 та 1250

cm^{-1} , що підтверджує утворення уретанових груп. Крім того, спектр прищепленого кополімеру (крива 4), має смуги ν - і δ -коливань подвійних зв'язків з максимумами при 3075 і 1640 cm^{-1} , які характерні для лляної олії, та інтенсивні смуги при 1742 і 1370 cm^{-1} , що відповідають ν -коливанням C=O естерних груп –O–C(O)–R і δ -коливанням CH_3 -груп у $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OR}$, а також коливанням етерних груп C–O у $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OR}$ в області 1238 cm^{-1} , які притаманні ВА-групам КЕВА (рис. 2).

Отримані продукти були охарактеризовані методом ГПХ, зокрема встановлено середньочислову (M_n), середньомасову (M_w) молекулярні маси та молекулярномасовий розподіл (M_w/M_n) гідроксилвмісного КЕВА та прищепленого кополімеру. Результати досліджень наведені в табл. 1 та на рис. 3. З даних таблиці видно, що прищеплений кополімер характеризується вищими значеннями середньочислової і середньомасової молекулярних мас та більш широким молекулярномасовим розподілом у порівнянні з відповідними характеристиками вихідних компонентів, що підтверджує прищеплення ізоціанатвмісних реакційноздатних олігомерів до гідроксилвмісного КЕВА.

Характер гел'єхромотограми продуктів взаємодії гідроксилвмісного КЕВА з ізоціанатвмісними

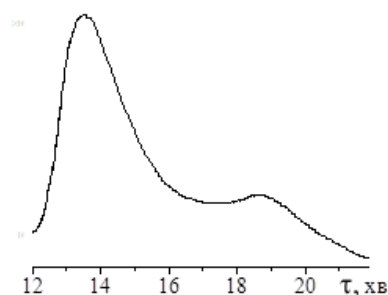


Рис. 3. Гел'єхромотограма прищепленого кополімеру.

Т а б л и ц я 1

Параметри молекулярно-масового розподілу гідроксилвмісного КЕВА та прищепленого кополімеру

Зразок	Пік	M_n	M_w	M_w/M_n
КЕВА 4055 гідроксилвмісний	I	18800	31400	1.67
Прищеплений кополімер	I	19500	34800	1.79
	II	1400	1900	1.29

Т а б л и ц я 2

Теплофізичні характеристики вихідного, гідроксилвмісного КЕВА 4055 і прищепленого кополімеру

Полімер	T_1	T_2	ΔT	T_c	ΔC_p , Дж/(г·град)	T_m , °С	ΔH_m , Дж/г
	°С						
КЕВА 4055 вихідний	-36.9	-0.2	37.0	-34.0	0.978	57	4.00
КЕВА 4055 гідроксилвмісний	-37.6	-11.0	26.6	-31.0	0.893	58	5.00
Прищеплений кополімер	-51.0	-12.2	38.8	-40.2	0.743	50	3.32

П р и м і т к а. T_1 , T_2 — температура початку і кінця склування.

ми РЗО лляної олії (рис. 3) вказує на неоднорідність за молекулярною масою молекул, що входять до складу прищепленого кополімеру, і свідчить, що в результаті взаємодії КЕВА з РЗО лляної олії відбувається як прищеплення ізоціанатвмісних реакційноздатних олігомерів до гідроксилвмісного КЕВА, так і утворення продуктів взаємодії РЗО олії між собою.

Структурні особливості та теплофізичні характеристики (теплоту плавлення, питому теплоємність, температурні переходи склування і плавлення) прищепленого кополімеру і вихідних компонентів досліджували методом ДСК [21]. Як відомо [21–23], характеристики температурних переходів кополімерів залежать від цілого ряду факторів, що впливають на мікрофазовий розподіл і, відповідно, на будову, розміри, форму мікрофаз. Це, зокрема, молекулярна маса, концентрація блоків, параметри розчинності компонентів та інші. Типові експериментальні термограми ДСК прищепленого кополімеру і вихідних компонентів наведені на рис. 4, а теплофізичні характеристики зразків — у табл. 2.

З наведених термограм прищепленого кополімеру (рис. 4, крива 3) видно, що введення в структуру гідроксилвмісного КЕВА реакційноздатних олігомерів лляної олії не привело до появи нових релаксаційних і фазових переходів, і вони за формою та температурними переходами подібні до термограми вихідного компоненту — гідроксилвмісного КЕВА 4055 (крива 1). Це може бути пов'язано з подібністю за хімічною будовою складових та з їх близькістю за температурними переходами, а також з можливістю повного змішування різнорідних блоків, тобто відсутністю їх сегрегації.

Аналіз термограми прищепленого кополі-

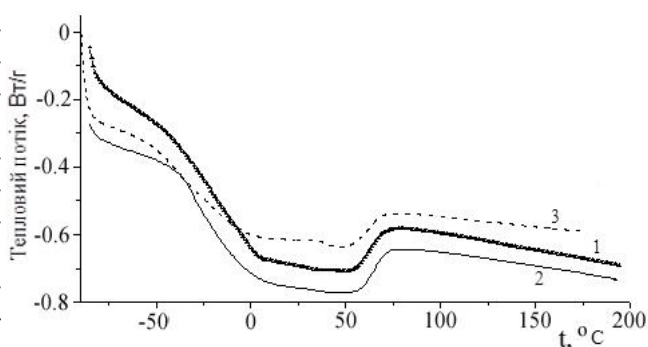


Рис. 4. ДСК термограми плавлення вихідного (1), гідроксилвмісного КЕВА 4055 (2) та прищепленого кополімеру (3).

меру (рис 4, крива 3) свідчить, що для нього характерним є більш низьке значення питомої теплоємності (ΔC_p) (0.743 Дж/(г·град)), в той час як гідроксилвмісний КЕВА 4055 має значення $\Delta C_p = 0.893$ Дж/(г·град) (табл. 2), що може бути пояснене прищепленням ізоціанатвмісних РЗО олії, які обмежуватимуть рухливість макромолекул КЕВА. Крім цього, з аналізу експериментальних даних (табл. 2) видно, що термограма прищепленого кополімеру характеризується розширенням інтервалу температурного переходу склування (ΔT), який дорівнює приблизно 39°C (початок -51.0 , закінчення -12.2°C), в той час як для гідроксилвмісного КЕВА 4055 він становить приблизно 27°C (початок -37.6 , закінчення -11.0°C). Очевидно, такі зміни на термограмі пов'язані з особливостями формування прищепленого кополімеру, зокрема, з впливом змішування різнорідних блоків на межі розподілу фаз (гнучких і жорстких), у перехідних міжфазних шарах, в об'ємах мікрофаз і об'ємі всього зразка в цілому; з імовірністю повного змішування різнорідних бло-

ків, відсутністю їх сегрегації, що може привести до прояву тільки одного температурного переходу (в цьому випадку спільної температури склування). У багатьох роботах [24–27], присвячених структурним дослідженням прищеплених і блоккополімерів методом ДСК, також показані приклади спостережних аномалій характеристик температурних переходів у них і відсутність чіткого розділення компонентів досліджуваних кополімерів на мікрофази та відсутність відповідних проявів релаксаційних і фазових переходів, характерних для гомополімерів або олігомерів, що входять до складу цих кополімерів.

Визначені експериментально за термограмою ДСК температури склування (T_c) і теплоти плавлення (ΔH_m) прищепленого кополімеру і їх порівняння з відповідними показниками вихідних компонентів показують, що T_c прищепленого кополімеру має тенденцію до зсуву в бік нижчих температур (-40.2°C) при прищепленні ізоціанатвмісних РЗО лляної олії до КЕВА. Це може бути пов'язано як з введенням у структуру термопласту більш гнучких молекул, гліцеридів, так і з їх пластифікувальною дією (T_c гідроксилвмісного КЕВА 4055 дорівнює -31°C). Подібні результати низькотемпературного зміщення T_c при введенні гнучких блоків у блоккополімери відмічалось також і для інших блоккополімерів [21], зокрема, кополімерів з гнучкими полібутадієновими блоками [28, 29]. Авторами [30] встановлено, що при синтезі терморактивних полімерів на основі *n*-динітрозобензолу та соєвої олії за різних її концентрацій T_c полімеру поступово зменшується зі зростанням вмісту соєвої олії, що було пояснено збільшенням кількості включень більш гнучких молекул тригліцериду в зшитій полімерній структурі з ростом вмісту олії у вихідній полімерній композиції.

Отриманий прищеплений кополімер характеризується покращеними фізико-механічними властивостями: міцність при розтязі на 81 % вища, ніж вихідного КЕВА, і дорівнює 11 МПа; відносне видовження, в свою чергу, зростає на 20 % та становить 1674 % (табл. 3). Підвищення міцнісних характеристик може бути пов'язано зі зростанням молекулярної маси кополімеру та утворенням уретанових груп у результаті прищеплення реакційноздатних олігомерів лляної олії. Зростання ϵ прищеплених кополіме-

Т а б л и ц я 3

Фізико-механічні властивості КПМ на основі кополімерів, ВПЕ та ВПП

Композити	КБ*, % мас.	σ_p , МПа	ϵ , %
50 % КЕВА 4055 + 50 % ГК	—	2.6	355
50 % (прищеплений кополімер) + 50 % ГК	—	3.4	356
60 % ВПЕ + 40 % ГК	—	4.6	6
	1	6.5	6
	3	5.6	6
	5	5.6	5
	10	5.0	4
60 % ВПП + 40 % ГК	—	10.5	5
	1	11.3	32
	3	11.9	6
	5	12.6	3
	10	11.1	7

* КБ — компатибілізатор (прищеплений кополімер).

рів пов'язано з введенням гнучких ланок жирних кислот до складу КЕВА та з їх пластифікувальною дією.

Ефективність використання синтезованого прищепленого кополімеру як матриці гумопласту було досліджено шляхом створення композиційних полімерних матеріалів на основі прищепленого кополімеру або вихідного КЕВА та ГК (1:1) і визначення їхніх фізико-механічних властивостей (табл. 3).

У результаті проведених досліджень встановлено, що композити на основі прищепленого кополімеру характеризуються покращеними міцнісними характеристиками: σ_p зростає на 31 % порівняно з міцністю при розриві композиту на основі вихідного КЕВА. Зростання σ_p цього композиту, у порівнянні з гумопластом на основі вихідного КЕВА, пов'язано карболанцюговою природою введених ланок ізоціанатвмісних РЗО олії та з наявністю в структурі модифікованого КЕВА, а також у ГК, подвійних зв'язків, які під час формування композитів можуть брати участь у процесі вулканізації.

Для оцінки ефективності використання прищепленого кополімеру як компатибілізатору гумопластів нами були створені композиційні по-

лімерні матеріали на основі вторинного термопласту (ВПП або ВПЕ) і гумової крихти з додаванням 1, 3, 5, 10 % прищепленого кополімеру та визначені фізико-механічні характеристики (міцність при розриві та відносне видовження) отриманих композитів (табл. 3). Встановлено, що введення прищепленого кополімеру до складу полімерних сумішей в якості компатибілізатору сприяє підвищенню їхніх фізико-механічних характеристик. Визначена найбільш ефективна концентрація компатибілізатору для композиту на основі ВПП, яка становить 5 % мас., міцність при розриві при цьому на 20 % вище, ніж міцність немодифікованого композиту і складає 12.6 МПа (табл. 3). Для композиту на основі ВПЕ найбільш ефективна концентрація прищепленого кополімеру в гумопласті становить 1 %, міцність при розриві зростає до 41 %.

Суттєве збільшення розривної міцності композитів при використанні в якості компатибілізатору синтезованого прищепленого кополімеру можна пояснити наявністю в його складі блоків (поліолефіну і РЗО лляної олії), які є карболанцоговими та близькі за хімічною природою компонентам полімерної матриці (поліолефіну (ВПЕ, ВПП) і еластомеру — гумовій крихті), що дозволяє підвищувати сумісність складових КІМ, присутністю реакційноздатних груп, подвійних зв'язків, що сприяють утворенню фізичних та хімічних взаємодій між компонентами полімерної матриці та ін.

ВИСНОВКИ. В результаті проведеної роботи отримано прищеплений кополімер з поновлювальною, екологічнобезпечною природною сировини — рослинної олії. Застосування рослинних олій для синтезу кополімерів дозволить розширити сфери їх використання в полімерній хімії та сприятиме захисту навколишнього середовища і економії вичерпних ресурсів нафти. Прищеплений кополімер синтезований на основі ізоціанатвмісних реакційноздатних олігомерів лляної олії та гідроксилвмісного кополімеру етилену з вінілацетатом, хімічну будову його підтверджено методом ІЧ-спектроскопії та гельхроматографії. Методом ДСК вивчені фізико-хімічні характеристики прищепленого кополімеру. Встановлено, що його температура склування має тенденцію до зсування в бік нижчих температур. Отриманий продукт може бути ефективним при створенні гумопластів в якості матри-

ці та компатибілізатору для композиційних матеріалів на основі вторинного термопласту.

РЕЗЮМЕ. Синтезований привитою сополімер на основі ізоціанатсодержащих реакционноспособных олигомеров льняного масла и гидроксилсодержащего сополимера этилена с винилацетатом, химическое строение подтверждено ИК-спектроскопией и гель-хроматографией. Методом ДСК изучены его физико-химические характеристики, в частности, установлено, что температура стеклования имеет тенденцию к смещению в сторону более низких температур. Показана эффективность применения привитого сополимера в качестве матрицы при создании резинопластов и компатибилизатора для композиционных материалов на основе вторичного термопласта (полипропилена или полиэтилена) и резиновой крошки.

SUMMARY. The graft copolymer was prepared from the isocyanate-reactive oligomers of linseed oil and a hydroxyl-containing ethylene-vinyl acetate copolymer. The chemical structure of the copolymer was confirmed by IR-spectroscopy and gel permeation chromatography. Physico-chemical characteristics of the graft copolymer were studied by differential scanning calorimetry. It was found that the glass transition temperature of the copolymer is shifted towards lower temperatures. Efficiency of use of graft copolymer as compatibilizer for polymer composite materials based on recycled materials and as a matrix for the creation of rubberplastics was shown.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сысюк В.Г., Бубнова А.С., Грищенко В.К. и др. // Полімер. журн. -2007. -**29**, № 1. -С. 30—36.
2. Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок и пигментов. -М: Госхимиздат, 1960.
3. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. // Полімер. журн. -2006. -**28**, № 1. -С. 69—78.
4. Gunstone F. Fatty acid & lipid chemistry. -New York: Blackie Academic & Professional, 1996.
5. Vinay S., Kundu P.P. // Prodress in Polymer Science. -2006. -**31**, № 11. -Р. 983—1008.
6. Дмитриева Т.В., Сироватка Л.А., Гайдук Р.Л. // Полімер. журн. -2004. -**26**, № 2. -С. 139—143.
7. Сироватка Л.О., Невмержицька Г.Ф. // Там же. -2010. -**32**, № 4. -С. 345—348.
8. Lucas Montero de Espinosa, Michael A.R. Meier // Europ. Polymer J. -2011. -**47**, № 5. -Р. 837—852.
9. Шевченко В.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А. // Полімер. журн. -2011. -**33**, № 2. -С. 159—164.
10. Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Джамалов А.А. // Химия и технология топлив и масел. -1992. -№ 4. -С. 36—39.
11. Pat. 7309736 USA, C08L53/00. -Publ. 18.12.2007, № EP1541595A1.

12. *Li F., Hanson M.V., Larock R.C.* // *Polymer*. -2001. -№ 42. -P. 1567—1579.
13. *Rajaraman S.K., Powers W.A., Crivello J.V.* // *J. Polymer Sci. Pt A: Polymer Chem.* -1999. -**37**, № 21. -P. 4007—4018.
14. *Мишак В.Д., Грищенко В.К., Сірик О.М. та ін.* // *Полімер. журн.* -2011. -**33**, № 2. -С. 133—139.
15. *Мишак В.Д., Сірик О.М., Грищенко В.К. та ін.* // *Там же.* -2011.-**33**, № 3. -С. 234—243.
16. *Сірик О.М., Мишак В.Д., Грищенко В.К., Лебедев Є.В.* // *Там же.* -2012. -**34**, № 3. -С. 293—297.
17. *Бойко Т.А., Пасько Н.І., Савельєва Н.В., Поднебенний А.П.* // *Хімічна промисловість України.* -2003. -**57**, № 4. -С. 50—54.
18. *Сигиа С., Ханна Д. Г.* Количественный анализ по функциональным группам. -М: Химия, 1983.
19. *Наканаси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
20. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. -М: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
21. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. -Ленинград: Химия, 1990.
22. *Collected applications thermal analysis. Thermoplastics* // METTLER TOLEDO. -P. 37.
23. *Menczel I.D., Prime R.B.* Thermal Analysis of Polymers. Copyright. -London: Wiley and Sons. Incorpor. Publ., 2009.
24. *Кахраманов Н.Т., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р.* // *Пласт. массы.* -2010. -№ 11. -С. 20—24.
25. *Волков А.М., Рыжикова И.Г., Агафонова А.И. и др.* // *Там же.* -2004. -№ 5. -С. 22—26.
26. *Годовский Ю.К., Конохова Е.В., Малинский Ю.М. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* -1985. -**27**, № 1. -С. 73—76.
27. *Берштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М. и др.* // *Там же. Сер. А.* -1987. -**29**, № 11. -С. 2360—2366.
28. *Advances in progressive thermoplastic and thermosetting polymers, perspectives and applications / Coord.: Ye.Mamunya, M.Iurzhenko.* -Iasi: Tehnopress, 2012.
29. *Inoue T., Ogata S., Kakimoto M., Imai Y.* // *Macromolecules.* -1984. -**17**, № 7. -P. 1417—1419.
30. *Mutlu H., Kusefoglu S.H.* // *J. Appl. Polymer Sci.* -2009. -**113**. -P. 1925—1934.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 09.04.2014