

Досліджено фізико-хімічні закономірності одержання полімер-силікатних композитів на основі натрієвого рідкого скла і функційноактивних полімерів: полівінілового спирту та полівінілпіролідону під дією хлоридів металів. Встановлено вплив природи, концентрації і способу введення полімеру на процес одержання та модифікування полімер-силікатного матеріалу. Показано вплив природи осаджувача на закономірності одержання і властивості модифікованих силікатних матеріалів

Ключові слова: композит, натрієве рідке скло, полівініловий спирт, полівінілпіролідон, осаджувач, силікат, модифікування

Исследованы физико-химические закономерности получения полимер-силикатных композитов на основе натриевого жидкого стекла и функционально активных полимеров: поливинилового спирта и поливинилпирролидона под действием хлоридов металлов. Установлено влияние природы, концентрации и способа введения полимера на процесс получения и модифицирования полимер-силикатного материала. Показано влияние природы осадителя на закономерности получения и свойства модифицированных силикатных материалов

Ключевые слова: композит, натриевое жидкое стекло, поливиниловый спирт, поливинилпирролдон, осадитель, силикат, модифицирование

ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕР- СИЛІКАТНИХ КОМПОЗИТІВ З ВОДОРОЗЧИННИХ СИЛІКАТІВ ТА ПОЛІМЕРІВ

А. С. Масюк
Аспірант*

E-mail: masyukas@gmail.com

В. Є. Левицький

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: vlevytskyj@gmail.com

*Кафедра хімічної технології переробки пластмас
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Розроблення нових термопластичних та термоактивних композиційних матеріалів спеціального призначення є одним з пріоритетних і сучасних напрямків наукових досліджень в технології полімерних і композиційних матеріалів та хімії високомолекулярних сполук. Широкий вибір наповнювачів для таких композитів відкриває [1] необмежені можливості для одержання матеріалів з необхідними властивостями.

У цей же час, властивості полімерних композиційних матеріалів залежать від багатьох чинників [2]: хімічної природи наповнювача та полімерної матриці, форми та розміру наповнювача, методу армування, поверхневих явищ на межі розподілу фаз, сумісності між компонентами, технологічних параметрів формування виробів на їхній основі тощо. Введення навіть незначної кількості наповнювача-модифікатора змінює комплекс технологічних і експлуатаційних характеристик, призводить до підвищення фізико-механічних і теплофізичних властивостей композиту, вогнестійкості, хімічної стійкості тощо.

Переважно полімерні композиційні матеріали відзначаються низькою технологічною сумісністю наповнювача та полімерної матриці, що призводить до погіршення властивостей композиту та його здатності до переробки. Одним з методів усунення цих недоліків є модифікування наповнювачів функційними

поверхнево-активними високомолекулярними сполуками [3].

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Для розроблення полімерних композитів з комплексом необхідних властивостей перспективними наповнювачами є силікатні матеріали різної природи: на основі колоїдного силіцію діоксиду [4] та шаруватих глин [5]. Такі наповнювачі для підвищення сумісності з полімерною матрицею переважно попередньо модифікують фізичними або хімічними методами. Більшість методів модифікування включають або адсорбцію поверхнево-активних речовин різної природи, або хімічні взаємодії з поверхневими групами дрібнодисперсного силікату [6]. Проте, ці методи відзначаються трудомісткістю, багатостадійністю і використанням специфічних модифікаторів та умов модифікування. У цей же час, метод модифікування, що включає спільне осадження водорозчинних силікатів і функційних полімерних модифікаторів з водного розчину [7] позбавлений цих недоліків. При цьому макромолекули модифікатора рівномірно розподілені в силікатному каркасі. Використання модифікованих силікатів під час розроблення полімерних композитів призводить до змін в

морфології полімерної матриці [8] та усунення ряду недоліків, характерних для термопластів: висока горючість, недостатні міцнісні та теплофізичні характеристики.

Для модифікування водорозчинних силікатів вбачається доцільним використання таких водорозчинних поверхнево-активних функційних полімерів, як полівініловий спирт (ПВС) та полівінілпіролідон (ПВП), за допомогою яких можна направлено впливати на фізико-хімічні і технологічні закономірності процесу модифікування [9] та морфологію і властивості модифікованих матеріалів [10].

Поряд з цим, для одержання полімер-силікатних композитів з водорозчинних силікатів та полімерів використовують обмежене коло осаджувачів на основі мінеральних кислот [11]. Застосування неорганічних солей, зокрема хлоридів металів, дозволить направлено впливати на закономірності модифікування силікатних утворень, їх морфологію та властивості; одержати металовмісні полімер-силікатні композити, що суттєво розширить сфери їх використання.

Для встановлення фізико-хімічних та технологічних закономірностей одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів необхідно врахувати важливі чинники впливу на їх морфологію і властивості, зокрема, природу і концентрацію полімерного модифікатора, спосіб його введення в реакційне середовище, рН середовища, природу та концентрацію осаджувача.

3. Мета та задачі досліджень

Проведені дослідження ставили за мету встановити фізико-хімічні закономірності процесів, що відбуваються під час модифікування водорозчинними полімерами (ПВС і ПВП) натрієвого рідкого скла під час їхнього сумісного осадження під дією хлоридів металів і їхній вплив на структуру та властивості одержаних полімер-силікатних композитів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- визначити вплив природи та концентрації функційноактивних ПВС і ПВП та осаджувача, а також способу їх введення в реакційне середовище на закономірності одержання модифікованих полімер-силікатних утворень;

- встановити вплив фізико-хімічних чинників на ефективність модифікування та структуру і властивості одержаних полімер-силікатних матеріалів.

4. Матеріали та методи досліджень закономірностей одержання полімер-силікатних композитів і їх властивостей

У даній роботі для одержання полімер-силікатних матеріалів використовували водний розчин натрієвого рідкого скла (Na-PC) з концентрацією 1 моль/л та модулем $n=2,8$ (ГОСТ 13078-81), яке очищали фільтруванням від механічних домішок сажі, колоїдних частинок SiO₂ та Si. Як полімерні модифікатори використовували ПВС 16/1 (ВО «Азот») і ПВП високої очистки з молекулярною масою 28 000

(AppliChem GmbH). Хлориди металів (Cu, Co, Ba, Zn) використовували марки ч.д.а.

Для проведення гравіметричних досліджень використовували ваги Radwag XA 110/X з похибкою $\pm 0,0005$ г. Для визначення вмісту ПВС та ПВП у фільтратах готували стандартні розчини комплексів ПВС та ПВП з йодом, дослідження проводили на фотоколориметрі КФК-2 МП. Вимірювання рН розчинів проводили на рН-метрі марки ЭВ-74 з похибкою $\pm 0,04$, який оснащений температурним компенсатором ТКА-5. Для визначення сорбційного водопоглинання використовували насичений розчин натрію гідрофосфату з постійним значенням відносної вологості 95 %. ІЧ спектроскопічні дослідження проводили на спектрографі SPECORD 70, ІЧ спектри пропускання одержаних композитів досліджували в інтервалі 400–4000 см⁻¹.

5. Результати досліджень закономірностей одержання полімер-силікатних композитів та їх обговорення

Для встановлення фізико-хімічних закономірностей одержання полімер-силікатних композитів попередньо готували розчини ПВС та ПВП в Na-PC, на які діяли хлоридами металу, а також розчини хлоридів металу з розчиненими в них ПВС і ПВП, якими діяли на Na-PC. Концентрацію ПВС та ПВП змінювали від 0 до 0,4 осн.-моль/л. Одержаний осад фільтрували, вакуумували та ретельно промивали дистильованою водою для видалення йонів Cl⁻ та Na⁺, після чого сушили у вакуум-сушарці при 80–90 °С.

На підставі гравіметричних досліджень встановлено вплив функційноактивних ПВС і ПВП, а також природи осаджувача на вихід полімер-силікатних утворень (PCY) (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив природи осаджувача та способу введення полімерного модифікатора на вихід PCY (C_{полімеру}=0,2 осн.-моль/л)

Полімерний модифікатор	Спосіб введення	Осаджувач			
		CuCl ₂	CoCl ₂	ZnCl ₂	BaCl ₂
		Вихід PCY, г/л рідкого скла			
Без модифікатора		194,92	184,71	178,61	167,17
ПВП	в осаджувач	276,52	251,44	234,43	148,93
	в Na-PC	279,73	254,53	234,73	165,37
ПВС	в осаджувач	229,12	211,12	175,60	159,16
	в Na-PC	218,48	196,60	181,98	149,27

Як бачимо, незалежно від способу введення полімерного модифікатора природа осаджувача має суттєвий вплив на процес модифікування, що, очевидно, пов'язано з особливостями взаємодії катіону металу з Na-PC під час утворення металовмісних полімер-силікатних композитів в присутності макромолекул ПВС та ПВП. Слід відзначити, що введення полімеру в реакційне середовище, незалежно від природи осаджувача, сприяє збільшенню виходу PCY, за винятком використання барію хлориду. Така відмінність, швидше за все, пов'язана з сильнішою взаємодією йонів Ba²⁺ з макромолекулами ПВС та ПВП.

Виявлено, що концентрація полімерного модифікатора впливає на зміну маси ПСУ. Як бачимо (рис. 1), зі збільшенням концентрації полімеру до 0,3–0,4 осн.-моль/л спостерігається збільшення зміни маси ПСУ.

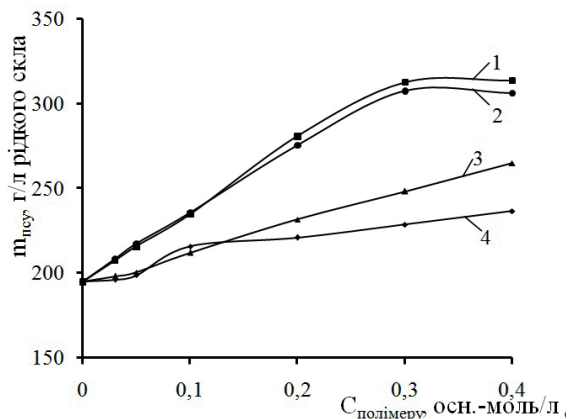


Рис. 1. Залежність зміни маси полімер-силікатних утворень $m_{\text{псу}}$ від концентрації ПВП (1, 2) та ПВС (3, 4) при попередньому введенні полімеру в Na-PC (1, 4) та в розчин CuCl_2 (2, 3)

Також слід звернути увагу на те, що зміна способу введення ПВП в реакційне середовище практично не впливає на зміну маси полімер-силікатних утворень. У цей же час, для ПВС із збільшенням його концентрації зростає різниця між виходом ПСУ для різного способу введення. При цьому, більше значення маси спостерігається для ПВС, який був попередньо розчинений в розчині хлориду металу. Така особливість, скоріш за все, пов'язана з присутністю в натрієвому рідкому склі вільних іонів OH^- , які частково гідролізують ацетатні групи ПВС [12] і, як наслідок, відбувається зниження його розчинності в реакційному середовищі. При цьому, частина макромолекул ПВС осаджується у вигляді вкраплених включень і в меншій мірі приймає участь у модифікуванні силікатних утворень.

Присутність в силікатних утвореннях полімерних модифікаторів і, відповідно, їх рівномірне розподілення в метало-силікатному каркасі композиту підтверджують отримані ІЧ спектри одержаних матеріалів (рис. 2).

Перш за все, слід звернути увагу на смуги з найбільшою інтенсивністю, які характерні для всіх зразків і зумовлені внутрішніми основними коливаннями атомів в тетрадрах $[\text{SiO}_4]$, зв'язаних в силіційокисигеновий каркас, а також асиметричними, симетричними та деформаційними коливаннями $\text{Si}-\text{O}$ зв'язків – в діапазоні 1100–900 cm^{-1} . Також незалежно від природи модифікатора спостерігаються інтенсивні смуги, що відповідають коливанням зв'язків $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ в діапазоні 800–600 cm^{-1} [13]. Крім того, як для ПВП-силікатного, так і для ПВС-силікатного композиту виявлені типові смуги поглинання $\text{C}-\text{H}$ зв'язків, що відповідають групам $-\text{CH}_2-$: 2840–2860 cm^{-1} та 1450–1550 cm^{-1} . Також слід відзначити, що у випадку ПВС спостерігаються характерні коливання груп ацетатних включень: CH_3- 1458 cm^{-1} та $\text{C}=\text{O}-$ 1682 cm^{-1} , а у випадку ПВП – $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ (1628 cm^{-1}), $\text{N}-\text{C}$ (3474 cm^{-1}) та $\text{C}=\text{O}$ (1677 cm^{-1}) зв'язки [14]. У цей же час, у спектрах

модифікованих силікатних утворень виявлені смуги поглинання (659 та 654 cm^{-1}), що, очевидно, відносяться до власних смуг поглинання полімер-силікатного композиту і спричинені взаємодіями функційних груп полімерних модифікаторів з поверхневими групами металовмісного силіцій-оксигенового каркасу. Також слід звернути увагу на інтенсивні смуги в області 3200–3600 cm^{-1} , які, очевидно, відповідають валентним коливанням гідроксильної групи і зумовлені у випадку не модифікованих силікатних утворень наявністю гідратаційних оболонок адсорбованої води, а у випадку ПВС-силікатного композиту – коливаннями гідроксильної групи макромолекул ПВС. У цей же час, для ПВП-силікатного композиту не спостерігається інтенсивних піків коливань гідроксильних груп гідратаційних оболонок, що, швидше за все, є наслідком перерозподілу міжмолекулярних взаємодій в системі за безпосередньої участі карбаматних груп макромолекул ПВП і підвищення гідрофобності силіцій-оксигенового каркасу [15].

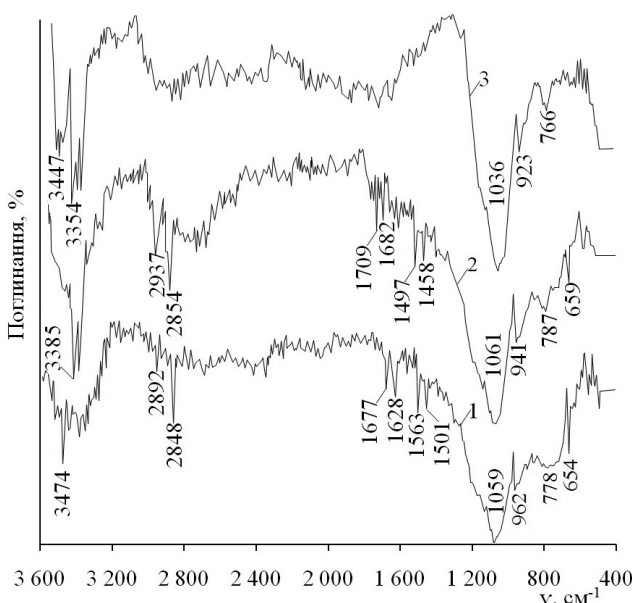


Рис. 2. ІЧ спектри поглинання силікатних матеріалів залежно від природи модифікатора: 1 – ПВП, 2 – ПВС, 3 – без модифікатора

Активну участь полімерного модифікатора в перерозподілі міжмолекулярних взаємодій між компонентами реакційного середовища в процесі одержання металовмісних полімер-силікатних композитів підтверджують проведені фотоколіориметричні дослідження фільтратів модифікованих матеріалів, на підставі яких визначено ступінь осадження полімеру в ПСК (рис. 3).

Встановлено, що ПВП повніше осаджується при попередньому розчиненні в Na-PC. Така особливість, очевидно, може бути обумовлена різним характером міжмолекулярних взаємодій в системі ПВП – Na-PC та ПВП – сіль металу. Було встановлено, що додавання ПВП призводить до зниження значень рН системи, яка містить хлорид металу. При цьому, зниження значення рН, ймовірно, призводить до збільшення маси ПСУ при меншому ступені осадження макромолекул ПВП. У цей же час, ПВП майже не змінює значення рН

Na-PC ($\Delta pH < 0,05$), а додавання ПВС як до розчину рідкого скла, так і до розчину осаджувача, не впливає на значення рН.

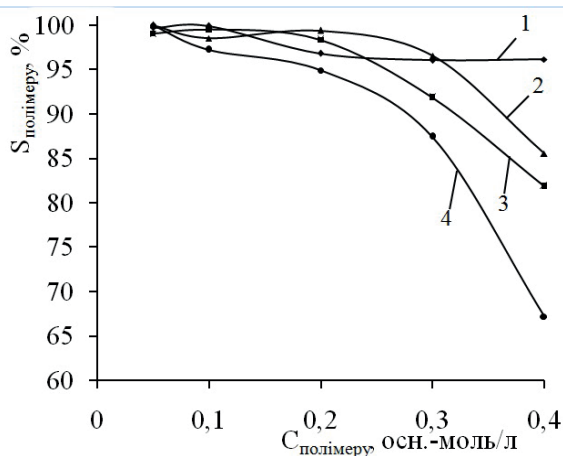


Рис. 3. Вплив концентрації полімеру $C_{\text{полімеру}}$ (1, 4 – ПВС; 2, 3 – ПВП) та способу його введення (1, 3 – в розчин CuCl_2 ; 2, 4 – в Na-PC) на ступінь його осадження $S_{\text{полімеру}}$

На відміну від ПВП, ПВС повніше осаджується, коли він попередньо розчинений в розчині купрум хлориду (рис. 3). Така відмінність пов'язана з частковою втратою розчинності ПВС в натрієвому рідкому склі.

Одержані закономірності також підтверджуються потенціометричними дослідженнями фільтратів осаджених силікатів (рис. 4).

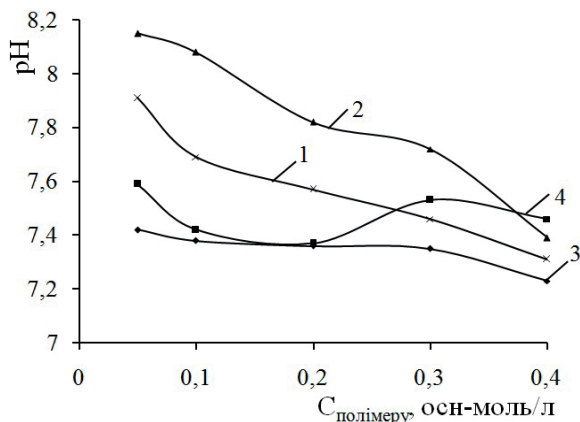


Рис. 4. Залежність значення рН фільтратів від концентрації полімерів $C_{\text{полімеру}}$ (1, 4 – ПВС; 2, 3 – ПВП) при попередньому введенні полімеру в розчин купрум хлориду (1, 2) та в Na-PC (3, 4)

Зменшення ступеня осадження ПВП підтверджується збільшенням концентрації ПВП у фільтраті, що призводить до зменшення значення рН. Це зменшення у більшій мірі спостерігається при попередньому розчиненні ПВП в розчині купрум хлориду. У випадку ПВС зменшення значення рН обумовлене, очевидно, збільшенням кількості непрореагованого купрум хлориду, який не вступає в реакцію через взаємодію з ПВС.

Встановлені закономірності впливу природи полімеру та способу його введення на одержання ПСУ в де-

якій мірі підтверджуються результатами проведених сорбційних досліджень, які наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Сорбційне водопоглинання полімер-силікатних композитів

Полімерний модифікатор	Спосіб введення	Осаджувач			
		CuCl ₂	BaCl ₂	ZnCl ₂	CoCl ₂
		Водопоглинання, %			
Без модифікатора		52,4	20,2	37,5	39,5
ПВП	в осаджувач	27,1	6,8	23,6	26,7
	в Na-PC	25,5	12,6	17,3	16,2
ПВС	в осаджувач	28,9	7,2	32,7	32,3
	в Na-PC	29,0	16,9	34,7	19,9

На підставі проведених сорбційних досліджень можна зробити висновок, що одержані матеріали характеризуються розвинутою поверхнею. Слід відзначити, що модифіковані силікатні утворення незалежно від природи та способу введення полімеру відзначаються значно меншим значенням волого поглинання, ніж не модифіковані. Це, очевидно, може бути обумовлено блокуванням макромолекулами ПВС і ПВП поверхневих груп силікатних утворень та зменшенням пористості дрібнодисперсних частинок. При цьому, природа катіону по-різному впливає на значення сорбційного водопоглинання ПСУ, що пов'язано з особливостями взаємодії металу з Na-PC під час реакції утворення ПСУ.

6. Висновки

Встановлені фізико-хімічні закономірності процесу одержання металовмісних полімер-силікатних композитів внаслідок сумісного осадження полівінілового спирту або полівінілпіролідону і натрієвого рідкого скла під дією хлоридів металів різної природи. Виявлено вплив природи осаджувача, способу введення полімеру в систему, його природи та концентрації на ефективність процесу модифікування і властивості полімер-силікатного матеріалу.

Виявлено, що розчинення ПВП слід проводити в розчині натрієвого рідкого скла, а ПВС – у розчині хлориду металу; саме така черговість забезпечує максимальний ступінь осадження полімеру, ефективність модифікування та вихід осаджених полімер-силікатних утворень. При цьому оптимальна концентрація полімеру в системі становить $\approx 0,2-0,3$ осн.-моль/л.

На підставі ІЧ спектроскопічних, потенціометричних та сорбційних досліджень встановлено, що процес одержання полімер-силікатного матеріалу супроводжується міжмолекулярними взаємодіями між активними силікатними групами і функційними групами полімеру, що сприяє рівномірному розподілу макромолекул в силіцевому каркасі.

Література

1. Быков, Е. А. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов [Текст] / Е. А. Быков, В. В. Дегтярёв // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С. 32–36.

2. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров [Текст] / Ю. С. Липатов. – Москва: Химия, 1991. – 259 с.
3. Mittal, V. Polymer nanocomposites: advances in filler surface modification technique [Text] / V. Mittal. – New York: Nova science publishers, 2009. – 216 p.
4. Garcia, M. Polymer – inorganic nanocomposites, influence of colloidal silica [Text] / Maria Garcia. – University of Twente [Host], 2004. – 176 p.
5. Suprakas, S. R. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing [Text] / S. R. Suprakas, M. Okamoto // Progress in Polymer Science. – 2003. – Vol. 28, Issue 11. – P. 1539–1641. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002
6. Billingham, J. Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: an in situ study using [Text] / J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood // Vibrational Spectroscopy. – 1997. – Vol. 14, Issue 1. – P. 19–34. doi: 10.1016/S0924-2031(96)00074-4
7. Ганчо, А. В. Вплив природи функційноактивних полімерів на процес золь-гель переходу водорозчинних силікатів [Текст] / А. В. Ганчо, А. С. Масюк, В. Є. Левицький // Вісник національного університету “Львівська політехніка”. – 2011. – № 700. – С. 418–422.
8. Левицький, В. Є. Вплив полівінілпіролідон-силікатного модифікатора на структуру та властивості полікапроаміду [Текст] / В. Є. Левицький, А. В. Ганчо // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011. – Т. 4, № 6(52). – С. 27-30. – Режим доступа: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/1419/1317>
9. Tenkayala, S. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/water glass (SiO₂) nanohybrids via sol-gel process [Text] / S. Tenkayala, M. Subha, V. Gorla, Y. Kim, C. Kashay, V. Chalapati // Journal of applied polymer science. – 2010. – Vol. 117, Issue 6. – P. 3533–3538. doi: 10.1002/app.32258
10. Levy, R. Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite [Text] / R. Levy, C. Francis // Journal of colloid and interface science. – 1975. – Vol. 50, Issue 3. – P. 442–450. doi: 10.1016/0021-9797(75)90167-8
11. Ганчо, А. В. Фізико-хімічні закономірності формування полівінілпіролідон-силікатних наноконпозиційних матеріалів [Текст] / А. В. Ганчо, В. Є. Левицький, О. В. Суберляк // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 6. – С. 55–59.
12. Ogur, E. Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications [Text] / Ogur E. // Smithers rapra technology. – 2005. – Vol. 16, Issue 12. – P. 130.
13. Плюснина, И. И. Инфракрасные спектры минералов [Текст] / И. И. Плюснина. – Издательство московского университета, 1977. – 175 с.
14. Stuart, B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications [Text] / B. Stuart. – John Wiley & Sons, 2004. – 203 p. doi: 10.1002/0470011149
15. Воронин, Е. Ф. Особенности адсорбционных взаимодействий на поверхности агрегированного нанокремнезёма [Текст] / Е. Ф. Воронин, Л. В. Носач, Е. М. Пахлов // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – 2007. – Т. 1. – С. 264–285.