

Овечкина, Н.Ф. Митрофановой. – М: Медицина, 1981. – 248 с. 6. Хром'як У.В., Козут Ю.Я., Левицький В.Є., Суберляк О.В. Гетерофазна полімеризація метилметакрилату в присутності полімерної матриці // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 305–309. 7. Левицький В.Є., Моравський В.С., Суберляк О.В. Модифікація пінополістиролу полівінілпіролідом у водних та спиртових розчинах // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 3. – С. 100–103.

УДК 678.746.222:746.523

А.В. Ганчо, В.Є. Левицький

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

© Ганчо А.В., Левицький В.Є., 2010

Проведена модифікація водорозчинних силікатів полівінілпіролідом. Досліджено фізико-хімічні процеси у водорозчинних силікатах під дією полівінілпіролідону в кислому середовищі. Встановлено вплив природи коагулянту, концентраційних чинників та способу введення полівінілпіролідону на одержання полівінілпіролідон-силікатних матеріалів.

There is the conducted modification of aquasoiledes silicates polyvinylpirrolidone. Explored physical and chemical processes in aquasoiledes silicates under the action of polyvinylpirrolidone in a sour environment. Influence of nature is set to the coagulant, concentration factors and method of introduction of polyvinylpirrolidone on the process of receipt of polyvinylpirrolidone-silicates materials.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Останнім часом одним з методів, який дозволяє одержувати полімер-неорганічні матеріали з унікальним комплексом технологічних та експлуатаційних властивостей, є сумісне осадження компонентів різної природи, зокрема силікатних, з водного розчину. На процеси модифікації поверхні силікатних матеріалів під час сумісного осадження з водорозчинними високомолекулярними сполуками поряд з іншими фізико-хімічними чинниками, мають вплив природа коагулянту, концентрація та спосіб введення полімеру. Ці чинники значною мірою впливають на конформацію макромолекул та міжмолекулярні взаємодії в системі. Напрявлений вибір природи та вмісту коагулянту і полімеру дає можливість регулювати процес коагуляції, величину сорбції високомолекулярних речовин, впливати на механізм процесу і властивості отриманих композиційних матеріалів. Така модифікація поверхні силікатних матеріалів призводить до створення композиційних матеріалів з прогнозованими специфічними властивостями, зокрема з підвищеною спорідненістю під час використання їх як наповнювачів для термопластів та реактопластів, у разі їх подальшого перероблення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проведений аналіз останніх публікацій показав доцільність використання поверхнево-активних високомолекулярних сполук, зокрема полівінілпіролідону (ПВП), як модифікатора водорозчинних силікатів [1, 2].

ПВП характеризується високою здатністю до взаємодії з протонісними і високополярними молекулами, а також неорганічними йонами та полімерами. ПВП у водному розчині утворює комплекси з великою кількістю низькомолекулярних і високомолекулярних сполук. Одним з методів одержання модифікованих полівінілпіролідом силікатів з їх водних розчинів є

сумісна коагуляція при зміні рН середовища за золь-гель технологією. На практиці як широко доступне сировинне джерело розчинних силікатів використовується рідке скло.

Концентрація розчину лужного силікату істотно впливає на осадження. Зрозуміло, що чим вища концентрація силікатного розчину, тим вірогідніше випадання осаду. Необхідно відзначити, що підвищення температури зазвичай прискорює фізико-хімічні процеси, при цьому система швидше досягає стійкішого стану. Для кожної системи органічний полімер-рідке скло в межах вузької області концентрацій полімеру спостерігається максимальна флокуляція. У цей же час, коли концентрація полімеру невисока, він не спричиняє флокуляції рідкого скла, але здатний до адсорбції на поверхні частинок кремнеземистих матеріалів [3].

Мета роботи. Встановити вплив концентрації полівінілпіролідону, природи коагулянту та рН середовища на фізико-хімічні закономірності одержання полівінілпіролідон-силікатних матеріалів з водних розчинів.

Результати досліджень та їх обговорення. У роботі проведені дослідження, спрямовані на одержання модифікованих полівінілпіролідон-силікатів з їх водних розчинів при сумісній коагуляції. Досліджені процеси коагуляції силікатних утворень з розчину натрієвого рідкого скла (модуль: $n=1,6$; концентрація: $C=1$ моль/л) при дії концентрованих HNO_3 та HCl в присутності ПВП різної концентрації.

Процес коагуляції проводили такими способами: 1) готували розчини ПВП в концентрованих кислотах (HNO_3 та HCl), отриманими розчинами діяли на розчин рідкого скла; 2) готували розчини ПВП в рідкому склі, на отримані розчини діяли концентрованими кислотами (HNO_3 та HCl).

Концентрація ПВП в рідкому склі або кислоті була такою, щоб вміст полімеру в коагуляційних системах був однаковий. Концентрація ПВП в коагулюючому розчині змінювалася від 0 до 0,36 осн.-моль/л. Отриманий осад фільтрували, вакуумували та ретельно промивали дистильованою водою. Причому в усіх випадках рН маточного розчину коливався в межах 1,9–2,1.

Особливістю ПВП є його ліофільний характер. Водні розчини ПВП відзначаються слабко кислою реакцією ($\text{pH}\sim 5$) і не мають буферної дії. У цей же час, розчини рідкого скла мають дуже лужну реакцію ($\text{pH}>10$) та високу буферну ємкість. Вплив концентрації ПВП на значення рН концентрованих кислот та рідкого скла наведений на рис. 1 і 2.

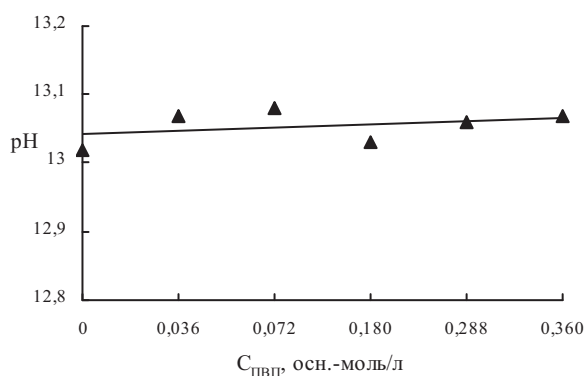


Рис. 1. Залежність рН рідкого скла від концентрації ПВП

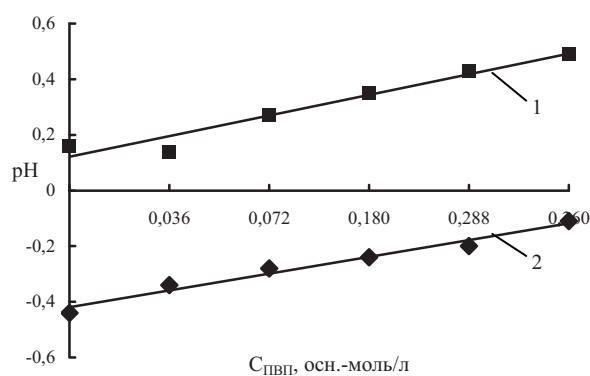


Рис. 2. Залежність рН кислоти від концентрації ПВП. Кислота: 1 – HNO_3 ; 2 – HCl

Під час розчинення ПВП в концентрованих розчинах HCl і HNO_3 спостерігається незначна зміна рН (не більше 0,3) в усьому діапазоні концентрацій ПВП, що свідчить про часткове зв'язування йонів H^+ внаслідок реакцій протонування та комплексоутворення. Поряд з цим, при значеннях рН нижче 1–2, або вище 11–12 спостерігається сильний зсув максимуму УФ- та ІЧ-спектрів поглинання ПВП [4, 5]. Тобто в області $\text{pH}<2$ має місце протонування карбонільної групи із збільшенням часткового позитивного заряду на вуглецевому атомі.

Схильність ПВП до протонування призводить до того, що цей полімер проявляє властивості катіонних поліелектролітів. Внаслідок формування гідратних шарів можливе утворення проміжного циклічного комплексу, який в лужному середовищі має такий вигляд:

$$\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{O=C} \cdots \text{O-H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \cdots \text{H-OH} \quad , \quad \text{а в} \quad \begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{O=C} \cdots \text{O-H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \cdots \text{H-OH}_2^+$$
 кислому – [4, 6]. Утворення компланарного циклічного комплексу ускладнене внаслідок стеричних перешкод, що виникають через полімерний ланцюг.

Результати досліджень, які наведені на рис. 1, свідчать про буферні властивості розчину рідкого скла при дії на нього такого поліелектроліту як ПВП ($\Delta\text{pH} < 0,05$). Варто відзначити, що високомодульне натрієве розчинне скло складається з ланцюгових або шаруватих утворень [2], які під час фізичної взаємодії з макромолекулами ПВП можуть призводити до коагуляції системи без нейтралізації гідроксильних йонів, а значить, і зміни рН. Своєю чергою, полімерні йони в розчинах лужних силікатів включають угруповання, що багато разів повторюються, на основі йонів типу $[\text{Si}_m(\text{OH})_{3-m}^{m-1}]_n$, де $n=1\div 8$, причому значення m залежить від рН і концентрації розчину [1, 4]. При цьому значення рН впливає на стійкість силікатних розчинів, тобто їх схильність до коагуляції.

Стійкість рідкого скла, динамічність системи, її здатність до коагуляції характеризується порогом коагуляції, який збільшується із зростанням концентрації силікатів в розчині та у разі зменшення модуля рідкого скла. Необхідно мати на увазі, що коагуляція відбувається в дифузійному режимі, а тому для цього процесу лімітуючою стадією є швидкість змішування реагентів.

Як бачимо (рис. 3), повнота сумісного осадження рідкого скла та ПВП значною мірою залежить від природи коагулянту, вмісту ПВП в коагулюючій системі, а також від способу введення ПВП.

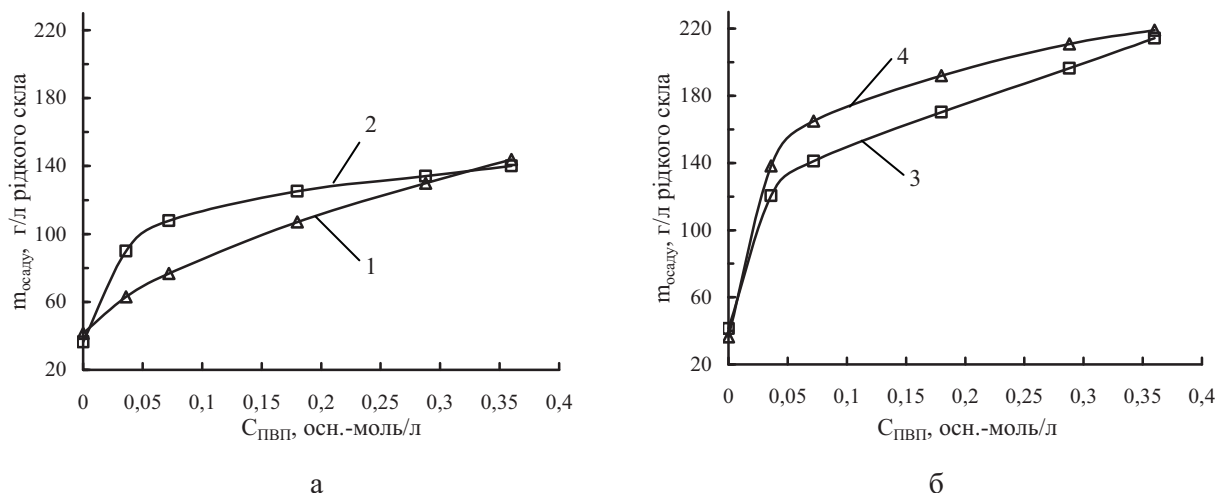


Рис. 3. Залежність зміни маси осаду від концентрації ПВП в коагуляційній системі у разі попереднього введення ПВП в кислоту (а) та рідке скло (б). Коагулянт: 2, 4 – HCl ; 1, 3 – HNO_3

Так, під час коагуляції за допомогою HCl попереднє розчинення ПВП в рідкому склі призводить до значно повнішого осадження, порівняно з тим, коли ПВП попередньо розчинений в HCl ; для кожного значення концентрації ПВП маса осаду є в 1,5–1,6 рази більшою у разі введення полімеру в рідке скло. Аналогічна ситуація спостерігається при осадженні за допомогою HNO_3 , для якої маса осаду є в 1,5–1,9 раза більшою при введенні полімеру в рідке скло. Варто зазначити, що як для HNO_3 так і HCl збільшення концентрації ПВП призводить до зростання цієї різниці. Поряд з цим, спостерігається тенденція до різкого збільшення маси отриманого осаду до концентрації полімеру в коагулюючому розчині 0,18–0,20 осн.-моль/л.

Також встановлено, що при сумісному осадженні кращим коагулянтном є соляна кислота, дія якої в діапазоні концентрацій ПВП від 0 до 0,28 осн.-моль/л, призводить до повнішого осадження, порівняно з HNO_3 . Причому, для HCl при кожній концентрації ПВП, маса отриманого осаду є в 1,1–1,4 рази більшою, ніж для HNO_3 . При концентрації ПВП більшій, ніж 0,30 осн.-моль/л природа коагулянту не впливає на процес осадження.

Необхідно відзначити, що в цих системах під час коагуляції рідкого скла відбуваються два типи процесів: а) утворення зародків внаслідок силосанових зв'язків; б) контактоутворення за допомогою водневих зв'язків між молекулами води і, очевидно, карбаматними групами ПВП та силанольними поверхневими групами сусідніх зародків з їх подальшою поліконденсацією. Це, в свою чергу, є причиною синерезису і зміцнення системи з одночасною усадкою [1].

Механізм такої коагуляції полягає в тому, що макромолекули ПВП, які здатні одночасно адсорбуватися на двох різних частинках кремнезему діють як містковий зв'язок і, тим самим, зв'язують їх разом. Основним чинником, що призводить до утворення містків між частинками, є адсорбція сегментів поліелектроліту, а не електростатична взаємодія [2, 4].

Макромолекули, з одного боку, можуть адсорбуватися на поверхні тільки своєю кінцевою частиною, причому неадсорбована частина полімерного ланцюга буде напрямлена радіально від поверхні, а з іншого боку, всі сегменти макромолекул приєднуються до поверхні. Цілком ймовірно, що локалізовані на поверхні надмірні концентрації ПВП, які на початковій стадії утворювали містки, перерозподілятимуться рівномірно по всій поверхні силікатної частинки.

Отже, коагуляція в досліджуваних системах відбувається за допомогою двох одночасних процесів: нейтралізації заряду і утворення місткового зв'язку з полімерних ланцюгів між частинками. ПВП при осадженні з розчину "захоплює" велику кількість молекул води, що створює умови для формування гідрогелевих структур.

Висновки. Результати досліджень свідчать про можливість проведення модифікації водорозчинних силікатів полівінілпіролідом при сумісному осадженні з водних розчинів під дією кислот. Осадження натрієвого водорозчинного скла в присутності макромолекул ПВП відбувається з високою швидкістю і при цьому утворюються силікатні частинки, в яких рівномірно розподілені макромолекули ПВП. На осадження мають вплив концентраційні чинники, природа коагулянту та спосіб введення ПВП. Зокрема встановлено, що найповніше осадження відбувається при дії концентрованої соляної кислоти. У той же час, під час концентрації ПВП у рідкому склі більше ніж 0,30 осн.-моль/л природа коагулянту майже не впливає на осадження. Встановлено, що при введенні ПВП в рідке скло процес коагуляції під дією кислоти інтенсифікується, очевидно, внаслідок утворення компланарного циклічного комплексу за участю карбаматної групи ПВП.

1. Корнеев В.И., Данилов В.В. *Растворимое и жидкое стекло*. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с. 2. Айлер Р.К. *Химия кремнезема*. – М.: Мир, 1982. – Ч. 2. – 712 с. 3. Сычев М.М. *Неорганические клеи*. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1986. – 152 с. 4. Кири Ю.Э. *Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства*. – М.: Наука, 1988. – 252 с. 5. Сидельковская Ф.П. *Химия N-винилпирролидона и его полимеров*. – М.: Наука, 1970. – 150 с. 6. Моравец Г. *Макромолекулы в растворе*. – М.: Мир, 1967. – 398 с.