

Подальші дослідження будуть спрямовані на встановлення раціональної конструкції апарата для реалізації кавітаційно-флотаційного процесу очищення стічних вод.

1. Знак З. О., Савчук Л. В., Мних Р. В. Дослідження процесу очищення стічних вод м'ясо-переробного підприємства / Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 54–58. 2. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко; І. М. Астрелін, М. Т. Брик, П. І. Гвоздяк, Т. В. Князькова. – К.: Лібра, 2000. – 552 с. 3. Яворський В. Т., Знак З. О., Мних Р. В. Вплив кавітаційного оброблення на фізико-хімічні властивості кальцію гідроксиду / Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – Том 49, № 3. – С. 80–85. 4. Мних Р. В. Гідродинамічна активація твердофазних реагентів у технологіях кондиціонування стічних вод / Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 28–32. 5. Мних Р. В., Знак З. О., Гусяк А. М. Кавітаційне активування водної суспензії кальцію гідроксиду в процесах реагентного очищення стічних вод / Науковий вісник Нац. лісотехн. ун-ту України. – Львів: РВВ НЛТУ. – Вип. 23.4. – С. 98–105.

УДК 678.046.3

І. В. Луцюк, В. Є. Левицький*, Я. І. Вахула
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології силікатів,
*кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ МАГНІЮ ГІДРОСИЛКАТУ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУ СТРУКТУРУ ПОЛІПРОПІЛЕНУ

© Луцюк І. В., Левицький В. Є., Вахула Я. І., 2014

Встановлено істотний вплив природи та вмісту високодисперсного модифікованого полівінілпіролідонм магнію гідросилкату на ступінь кристалічності і розміри кристалітів поліпропілену. Цей вплив обумовлений зміною в структурних утвореннях на межі поділу фаз та характером міжмолекулярних взаємодій. Високодисперсні частинки модифікованого магнію гідросилкату виступають додатковими центрами кристалізації в полімеркомпозиційному матеріалі.

Ключові слова: магнію гідросилкат, поліпропілен, полівінілпіролідон, композит, надмолекулярна структура

The essential effect of the nature and the content of the fine-grained modified polyvinylpyrrolidone magnesium hydrosilicate on the degree of crystallinity and crystallite sizes of polypropylene was established. This effect is caused by the change in the structural formations at the phases interface and by the nature of intermolecular interactions. Fine-grained particles of the modified magnesium hydrosilicate act as the additional centers of crystallization within the polymer composite material.

Key words: magnesium hydrosilicate, polypropylene, polyvinylpyrrolidone, composite, supramolecular structure

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. На надмолекулярну структуру полімерних матеріалів, зокрема полімерів, що кристалізуються, можна спрямовано впливати як умовами їх синтезу та переробки, так і введенням додаткових компонентів

різної природи, серед яких заслуговують на увагу високодисперсні, зокрема нанорозмірні, низькомолекулярні добавки силікатної природи [1]. Технологічно обґрунтоване введення силікатних додатків під час створення нових полімерних композитів дає можливість через вплив на надмолекулярну структуру матеріалів надавати їм таких специфічних властивостей, як поверхнева активність, селективна проникність, сорбційна здатність, жаростійкість, а також регулювати їхні експлуатаційні властивості та одержувати вироби з високими фізико-механічними і теплофізичними характеристиками.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для істотного впливу на структурні зміни полімеру, підвищення фізико-механічних та теплофізичних властивостей термопластичних композиційних матеріалів необхідна якомога більша технологічна спорідненість між наповнювачем та полімером [2]. А це, своєю чергою, досягається введенням в полімер нанорозмірного (дрібнодисперсного) наповнювача, в структурі якого містяться функціоактивні групи, що забезпечують ефективну взаємодію на межі поділу фаз полімер-наповнювач, при цьому зменшуються внутрішні напруження у матеріалі. Така взаємодія полімерної матриці та наповнювача призводить до зміни конформаційної рухливості полімерного ланцюга та виникнення стеричних перешкод, що також мають вплив на характер взаємодії компонентів і значною мірою залежать від їх природи. Слід відзначити, що спрямований вплив на гнучкість макромолекул призводить до зміни параметрів кристалізації полімерів та зміни густини пакування макромолекул за безпосередньої участі поверхні наповнювача [1]. Тому хімічна і фізико-хімічна природа наповнювача, поряд з технологічними параметрами переробки полімерних композиційних матеріалів, є вирішальною під час розроблення нових полімерних композитів. Серед високодисперсних наповнювачів, які здатні спрямовано впливати на структурні зміни полімерів, слід відзначити силікатні матеріали, зокрема магнію гідросилікат та модифіковані матеріали на його основі [3,4].

Метою роботи є встановлення впливу рентгеноаморфного високодисперсного магнію гідросилікату на надмолекулярну структуру композитів на основі поліпропілену.

Результати досліджень. Для фізичного модифікування поліпропілену (ПП) використовували високодисперсний магнію гідросилікат (МГС), який одержували методом осадження з використанням натрійового рідкого скла (N a-PC) та солі магнію $Mg Cl_2 \cdot 6H_2O$. Концентрацію компонентів, їх співвідношення, а також технологію одержання МГС наведено в [5,6]. Для підвищення технологічної сумісності між компонентами полімеркомпозиційного матеріалу (ПКМ) порошок МГС доцільно модифікувати різними класами органічних сполук, які відрізняються молекулярною масою та розмірами, просторовою будовою та природою функціональних груп. Серед них перспективним є водорозчинний полівінілпіролідон (ПВП), що містить функціоактивні групи, ефективність дії яких залежить від умов його введення в систему [7–10].

Як показали результати досліджень, технологія модифікування теж значною мірою впливає на загальний ефект. Спосіб модифікування високодисперсного МГС полівінілпіролідонем наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Спосіб модифікування силікатного наповнювача

Позначення	Модифікатор	Спосіб введення ПВП
М-1 -		-
М-2* -		-
М-3	ПВП	механічне перемішування МГС і ПВП (5 мас. %)
М-4	ПВП Na-	PC+сіль магнію+ПВП
М-5	ПВП Na-	PC+ПВП +сіль магнію

* порошок термоброблений за температури 450°C.

Для одержання полімерного композиційного матеріалу на основі ПП та модифікованого МГС попередньо змішували гранульований ПП з порошком МГС у необхідному співвідношенні в змішувачі барабанного типу впродовж 15–20 хв. Після цього механічну суміш сушили 2,0–3,0 год у повітряній вакуум-сушарці за температури 80–90 °С (залишковий тиск 2,5 кПа). Термопластичні поліпропілен-силікатні композити готували в лабораторному екструдері C ellier з подальшим витисканням, охолодженням матеріалу у вигляді прутка та подрібненням. Температура зон екструдера для пластикації полімеркомпозиційного матеріалу становила 483–488, 498–503, 513–518 К, час пластикації 30–35 с. Одержаний екструдат подрібнювали на дробарці зубчатого типу.

Перед формуванням виробів одержаний гранулят сушили. Виготовлення стандартних зразків з гранульованого матеріалу для проведення випробувань проводили методом лиття під тиском на литтєвій машині марки KUASY 25-32/2. Температура зон матеріального циліндра литтєвої машини 483–488, 498–503, 513–518 К, час пластикації 30–35 с.

У разі використання як наповнювача порошку МГС (М-1) спостерігається одержання матеріалу зі значними мікропорожнинами, що можна пов'язати з присутністю вологи в порошку. Тому вважалось за доцільне одержаний порошок МГС попередньо нагрівати до температури 450 °С.

Для встановлення впливу природи і технології модифікування МГС на надмолекулярну структуру поліпропілену проведено рентгеноструктурні дослідження з використанням дифрактометра ДРОН-4-07. Результати рентгеноструктурного аналізу для композитів на основі ПП і силікатного наповнювача наведено на рис. 1.

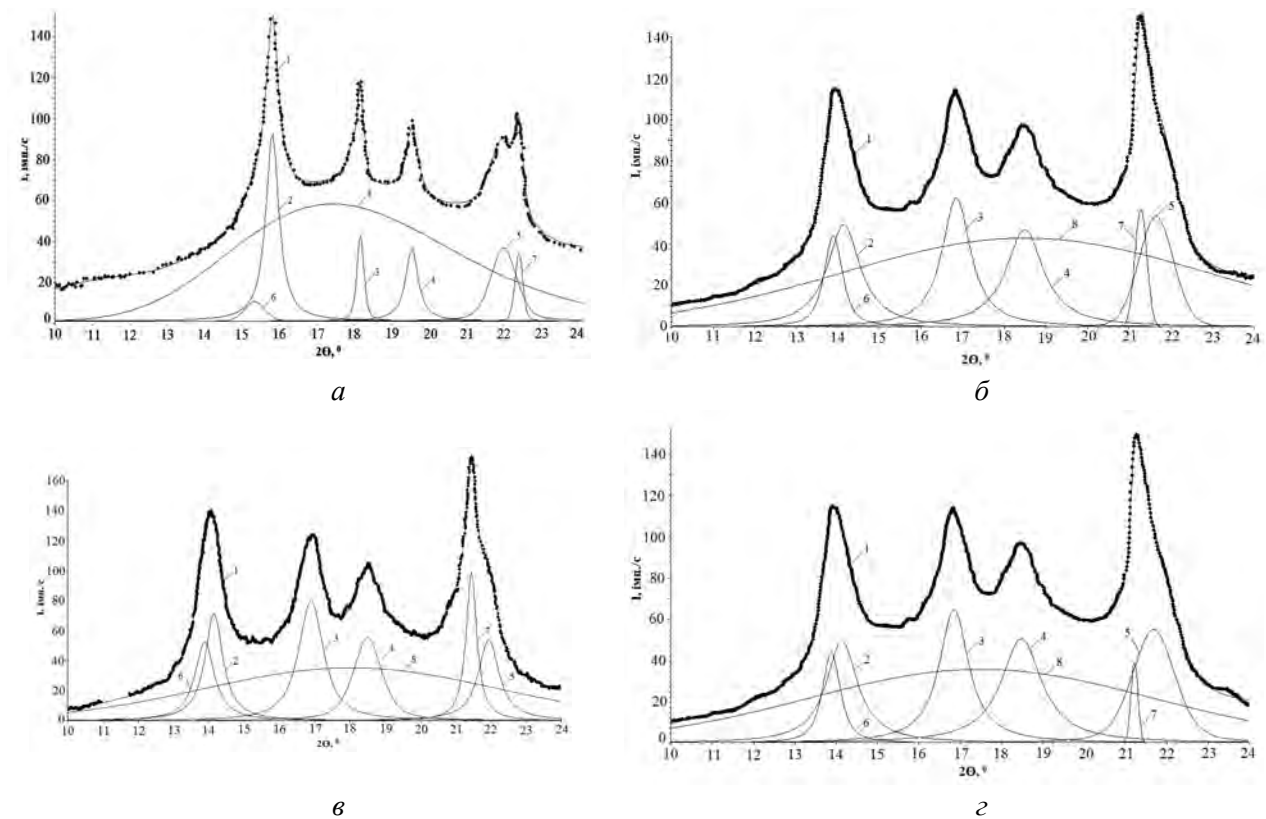


Рис. 1. Діаграми інтенсивності розсіювання рентгенівських променів композиційного матеріалу на основі ПП і наповнювача (2,5 % мас.): а – без наповнювача; б – М-2; в – М-3; г – М-5
1 – апроксимаційна крива дифракції; 2, 3, 4, 5 – оптимізовані криві інтенсивності рефлексів α -фази, 6, 7 – β -фази, 8 – аморфної фази

Як бачимо з результатів досліджень, рефлекси кристалічної фази ПП без наповнювача проявляються при кутах дифракції 13,85; 14,04; 16,78; 18,45; 21,3; 21,81, при максимумі аморфної фази $2\theta=17,5^\circ$, що узгоджується з результатами інших досліджень [1, 11].

Слід відзначити, що лиття під тиском композиційних матеріалів на основі ПП і модифікованого МГС призводить, очевидно, до утворення матеріалу з поліморфною кристалічною структурою. Найшвидше у поверхневому шарі та всередині полімерного зразка домінує

моноклинна α -форма. У той же час, у ділянці максимальної орієнтації деяка частина кристалітів в гексагональній β -формі співіснує з α -фазою [2]. Дифракційні рефлекси кристалічної фази наповненого ПП дещо відрізняються від ненаповненого, оскільки конфігурація ділянок під дифракційними кривими є різною. Поряд з цим, інтенсивність рефлексів площин α -фаз, які відбиті від кристалічних фаз, порівняно з рефлексами цих площин для ненаповненого ПП, зростають (рис. 1). Це, очевидно, зумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій гідрофобного характеру між макромолекулами ПП під впливом наповнювача. Такий перерозподіл міжмолекулярних взаємодій призводить і до зміни топології укладання полімерних ланцюгів внаслідок кристалізації полімеру. Це, очевидно, пов'язано з інтенсифікацією пакування поліпропіленових макроланцюгів за безпосередньої участі межі фаз та активних карбаматних груп макромолекул ПВП. Підтвердженням такого впливу є зміна значень рентгеноструктурних параметрів наповнених матеріалів: ступеня кристалічності (S_c), розмірів кристалітів (L_1 і L_2), міжплощинних відстаней (d_{hkl}) при куті дифракції кристалічного піка (2θ), які визначені у цій роботі на підставі аналізу дифрактограм з використанням відомих методик [12]. Одержані результати рентгеноструктурного аналізу композиційних матеріалів наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Результати рентгеноструктурного аналізу композиційного матеріалу на основі ПП і МГС

Вид наповнювача	S_c , %	Площина	2θ , °	Висота піка	Ширина піка	L_1	L_2	d_{hkl}
Без наповнювача 43,90		(110) β	13,85	87	0,74	119,78	86,30	6,5
		(110) α	14,04	93	0,49	181,67	118,40	6,3
		(040) α	16,78	88	0,47	191,64	174,80	5,3
		(130) α	18,45	43	0,60	149,18	115,20	4,7
		(111) α	21,30	54	1,35	66,49	57,50	4,2
		(131) β	21,81	44	0,56	160,10	137,70	4,1
М-2 44,62		(110) β	13,88	38	0,49	181,25	132,60	6,4
		(110) α	14,12	55	0,94	95,21	61,80	6,3
		(040) α	16,85	60	0,80	111,26	74,90	5,2
		(130) α	18,48	45	1,09	81,97	53,00	4,8
		(111) α	21,21	39	0,20	449,43	422,20	4,2
		(131) β	21,60	59	1,13	79,61	74,80	4,1
М-3 51,26		(110) β	13,91	59	0,68	131,28	84,50	6,4
		(110) α	14,16	64	0,62	142,96	91,90	6,3
		(040) α	16,91	60	0,69	130,27	122,40	5,2
		(130) α	18,53	38	1,34	67,00	43,40	4,8
		(111) α	21,45	91	0,34	263,10	177,10	4,1
		(131) β	21,93	52	0,68	131,39	90,50	4,1
М-5 56,14		(110) β	13,89	37	0,49	180,27	134,10	6,4
		(110) α	14,11	55	1,01	88,45	57,10	6,3
		(040) α	16,86	58	0,78	113,87	77,60	5,2
		(130) α	18,49	51	1,19	74,99	48,40	4,8
		(111) α	21,28	56	0,33	272,23	255,70	4,2
		(131) β	21,64	54	0,98	91,71	76,60	4,0

Як бачимо, присутність ПВП-силікатного наповнювача в ПП призводить до збільшення ступеня його кристалічності з 43,9 до 56,1 %. найбільше значення ступеня кристалічності спостерігається для ПП наповненого порошком м-5. на нашу думку, таке збільшення ступеня кристалічності, зумовлене тим, що під час в'язкої течії і подальшим охолодженням з розтопу активні групи частинок дрібнодисперсного наповнювача при взаємодії як з окремими CH_3 -групами, так і з макромолекулами пп інтенсивно впливають на надмолекулярні утворення і при цьому самі стають додатковими зародками центрів кристалізації, а також змінюють розміри кристалітів. крім того, присутність макромолекул ПВП, які мають більший об'єм, порівняно з макромолекулами ПП, сприяє більшій обертальній свободі ланцюга. ці чинники також впливають на зміни розмірів кристалічних утворень. встановлено, що

розміри кристалітів змінюються при введенні в ПП наповнювача на основі МГС. Особливо ці зміни відчутні для ПП, наповненого порошками М-2 та М-5 (табл. 2). При цьому, міжплощинні відстані майже не змінюються. Постійність значень міжплощинних відстаней у разі зміни розмірів кристалітів свідчить про відтворюваність послідовності пакування макромолекул наповненого ПП, порівняно з ненаповненим, що призводить до зменшення дефектів кристалічної фази.

Інтенсивне змішування ПП з високодисперсними частинками наповнювача у в'язкотекучому стані призводить до зміни надмолекулярної структури полімеру під час охолодження його розтопів. Характер цих змін підтверджується результатами ЕМА (рис. 2).

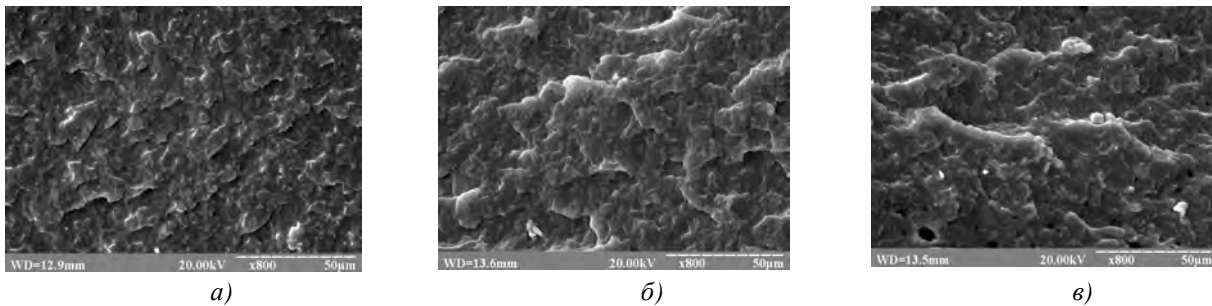


Рис. 2. Електронні мікрофотографії композиційного матеріалу на основі ПП і наповнювача (2, 5 МАС.%): а) М-1; б) М-2; в) М-3

Введення наповнювача в ПП, призводить до зменшення розмірів надмолекулярних утворень та змін у міжфазних шарах, що, як вже відзначалось, є наслідком наявності додаткових центрів кристалізації, які утворені частинками наповнювача, а також нерегулярних міжмолекулярних взаємодій компонентів полімерного композиційного матеріалу під час їх кристалізації з розтопу в умовах переробки [7, 8].

У разі додавання невеликої кількості МГС в поліпропіленову матрицю утворюється окрема фаза з чітко окресленими границями. При цьому спостерігається зростання гетерогенності системи і збільшення неоднорідності мікроструктури (рис. 2, а, б). У композиційних матеріалах, які містять додатково ПВП (рис. 2, в), спостерігається гетерогенна структура з більшим ступенем диспергування додатка неорганічної природи і однорідним його розподілом. Це, на нашу думку, можна пояснити зниженням міжфазного натягу на межі поділу фаз завдяки фізично сорбованому на МГС полівінілпіролідону. Одержання такої мікрогетерогенної структури, очевидно, стає можливим внаслідок збільшення стійкості дисперсної фази в розтопі, а також підвищенню технологічної сумісності між компонентами системи завдяки утворенню міжмолекулярних зв'язків.

При цьому, для наповнених ПКМ на основі ПП спостерігається істотне збільшення розмірів надмолекулярних утворень залежно від природи наповнювача в такій послідовності: порошок М-3 < М-2 < М-1. Поряд з цим, у цьому ряді наповнювачів спостерігається збільшення неоднорідності композиційного матеріалу. Такі особливості характеру надмолекулярних структур, найшвидше пов'язані з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій за участю функційних груп компонентів системи, насамперед, між карбаматними групами ПВП і магнію гідросилікатом та взаємодій гідрофобного характеру між макроланцюгами ПВП і ПП. Очевидно, ці взаємодії призводять до зростання термодинамічної та технологічної спорідненості компонентів композиційного матеріалу і, тим самим, підвищують кристалізаційну здатність полімерної матриці, про що свідчать результати рентгеноструктурних досліджень композитів (табл. 2).

Одержані результати добре узгоджуються із значеннями усередненого розміру кристалітів в ПКМ залежно від природи наповнювача.

Висновки. Отже, на підставі одержаних результатів можна стверджувати, що у полімерних композиційних матеріалів на основі ПП та модифікованого магнію гідросилікату виявлено істотний вплив природи наповнювача на надмолекулярну структуру полімерного композиту. Встановлено,

що ПВП-силікатний наповнювач збільшує ступінь кристалічності \approx в 1,2–1,3. Це, очевидно, зумовлене тим, що високодисперсні частинки наповнювача виступають додатковими центрами кристалізації. Встановлено, що найбільші значення ступеня кристалічності ПП спостерігаються під час використання наповнювача на основі сумісно осаджених Na-PC і ПВП, що зумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій у системі термопласт-наповнювач під час в'язкої течії з подальшим охолодженням розтопу.

1. *Физика композиционных материалов: в 2 т. / [Трофимов Н. Н., Канович М. З., Карташов Э. М. и др.]; под. ред. Н. Н. Трофимова. – М.: Мир, 2005. – Т.1. – 456 с.; Т.1. – 344 с.*
2. *Кербер М. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие / Кербер М., Виноградов В., Головкин Г. – М.: Профессия, 2008. – 560 с.*
3. *Луцюк І. В. Вплив високодисперсного порошку магнію гідросилікату на деформаційні властивості поліпропілену / І. В. Луцюк, В. Є. Левицький // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2013. – № 761. – С. 322–325.*
4. *Наполнители для композиционных материалов / [пер. с англ., под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски]. – М.: Химия, 1981. – 734 с.*
5. *Луцюк І. В. Аналіз осаджених продуктів, отриманих додаванням до розчину рідкого скла магнію хлориду / І. В. Луцюк // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 6. – С. 128–130.*
6. *Луцюк І. В. Технологічні особливості одержання високодисперсних порошків магнію гідросилікату / І. В. Луцюк, Я. І. Вахула // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2011. – № 700. – С. 318–321.*
7. *Levytskyj V., Kochubei V., Gancho A. Influence of the Silicate Modifier Nature on the Structure and Properties of Polycapromide // “Chemistry and Chemical Technology”, 2013.- № 2, v.7, p.169-172.*
8. *Левицький В. Є., Ганчо А. В. Особливості одержання полівінілпіролідон-силікатного модифікатора та його вплив на технологічні та експлуатаційні властивості поліпропілену // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 5(106). – С. 68–72.*
9. *Ганчо А. В., Левицький В. Є. Закономірності одержання полівінілпіролідон-силікатних матеріалів з водних розчинів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2010. – № 667. – С. 448–451.*
10. *Ганчо А. В., Масюк А. С., Левицький В. Є. Вплив природи функційноактивних полімерів на процес золь-гель-переходу водорозчинних силікатів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” «Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2011. – № 700. – С. 418–422.*
11. *Дж.Л. Уайт, Д. Д. Чой Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / пер. с англ. яз. под. ред. Е. С. Цобкалло – СПб.: Профессия, 2006.*
12. *Rabiej M., Rabiej S. Analiza rentgenowskich krywych dyfrakcyjnych polymerów za pomocą programu komputerowego WAXSFIT/ M. Rabiej, S. Rabiej; Bielsko-Biala. – Warszawa, 2006. – 133 p.*