

набрякання // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2013. – №761. – С.369–373. 3. Suberlyak O. V., Grytsenko O. M., Hischak Kh. Ya, Hnatchuk N. M. Researching influence the nature of metal on mechanism of synthesis polyvinylpyrrolidone metal copolymers // Chemistry & chem. tecnology. –2013. – 7, №. 3. – P. 289–294. 4. Яворський В. Т., Кунтий О. І., Хома М. С. Електрохімічне наплення металевих, конверсійних та композиційних покриттів: Навч. посібник. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2000. – 216 с. 5. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе: М.-Л., Химия. – 1974. – 784 с. 6. Suberlyak O., Skorokhoda V., Grytsenko O. Complex PVP-Meⁿ⁺ – active catalyst of vinyl monomers polymerization // Materialy polimerowe i ich przetworstwo. – Czenstohowa, 2004. – P.140–145.

УДК 678.744

В. В. Красінський, В. В. Кочубей¹, Ю. В. Клим, І. Гайдос²
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас,
¹кафедра фізичної та колоїдної хімії,
²Технічний університет Кошице, Словаччина

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ, МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТОМ

© Красінський В. В., Кочубей В. В., Клим Ю. В., Гайдос І., 2015

Методами диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів досліджено вплив монтморилоніту (ММТ) на термостійкість полівінілпіролідону (ПВП). Зразки монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші характеризуються вищою термічною стійкістю, ніж зразок полівінілпіролідону, ступінь зростання температури початку деструкції залежить від співвідношення компонентів. Початок термічної деструкції композиції ММТ: ПВП = 1:7 зміщений в область вищих температур (260 °С), тоді як для зразків ПВП, ММТ: ПВП = 1:3 і ММТ: ПВП = 1:5 термодеструкція починається за температур 200 і 220 °С відповідно.

Ключові слова: полівінілпіролідон, монтморилоніт, диференційно-термічний аналіз, термостійкість.

The influence of montmorillonite (MMT) and polyvinylpyrrolidone (PVP) ratio on thermal stability of obtained compositions is investigated using methods of differential thermal and thermogravimetric analysis. Samples montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture are characterized by higher thermal stability than polyvinylpyrrolidone sample. Degree temperature rise early destruction depends on the ratio of the components. The beginning of thermal destruction of the composite with MMT: PVP = 1:7 is shifted toward the area of higher temperatures (260°C). At the same time thermal destruction begins at 200 °C for PVP and 220 °C – for the composite with MMT: PVP = 1:3 and MMT: PVP = 1:5.

Key words: polyvinylpyrrolidone, montmorillonite, differential thermal analysis, thermal stability.

Постановка проблеми. Сьогодні основну увагу в галузі створення шарувато-силікатних полімерних нанокомпозитів звертають на досягнення високого рівня ексfolіації нанорозмірних частинок в полімерній матриці, що визначає досягнення високих експлуатаційних властивостей.

Тому актуальною проблемою є підбір ефективних органомодифікаторів шаруватого силікату, що забезпечують високу адгезію наповнювача з полімерною матрицею. У цьому аспекті значний інтерес представляє дослідження впливу органоглини різного складу на структуру і властивості одержаних нанокompозитів, природу яких повною мірою ще не вивчено. Виявлення цих закономірностей дасть змогу розширити можливості керування структурою і прогнозувати властивості композитних матеріалів на основі органоглини.

Одним з використовуваних підходів до покращення термодинамічної сумісності неполярного полімеру зі шаруватими силікатами є введення полімерного полярного модифікатора.

Аналіз останніх досліджень. Нанокompозити на силікатній основі з використанням наноглин найпоширеніші, оскільки виготовляються за простим і рентабельним методом, який дає змогу удосконалити властивості полімерів завдяки додаванню невеликої кількості відповідних спеціально підібраних наповнювачів (органоглин). Внаслідок цього утворюються композитні матеріали, в яких армувальні частинки розподіляються в полімерній матриці на нанорозмірному рівні. Залежно від того, як наповнювач розподіляється всередині матриці, морфологія одержуваних нанокompозитів може розрізнятися: від так званих “інтеркальованих” нанокompозитів з регулярно перемішаними шаруватими силікатами і моношарами полімерів до тих, що розшаровуються, в яких шари силікату безладно і однорідно розподіляються всередині полімерної матриці.

Шаруваті силікати мають доволі специфічні властивості: різке падіння міцності під час зволоження, розрідження в умовах динамічних впливів, набухання у випадку зволоження і усадка під час висушування. Гідрофільність алюмосилікатів є причиною їх несумісності з органічною полімерною матрицею – це основна проблема, яку доводиться долати, створюючи полімерні нанокompозити. Цю проблему можна вирішити методом модифікації глини органічною речовиною. Модифікована глина має такі переваги: 1) добре диспергується в полімерній матриці; 2) взаємодіє з ланцюгом полімеру [1–3].

Модифікувати алюмосилікати можна заміщенням неорганічних катіонів всередині прошарків органічними катіонами. Заміщення катіонними поверхнево-активними речовинами (амоній- і фосфоній-йони) збільшує простір між шарами, зменшує поверхневу енергію глини і додає поверхні глини гідрофобного характеру. Модифіковані вищевказаним методом глини краще поєднуються з полімерами і утворюють шаруваті полімерні нанокompозити. Разом з йонними органічними модифікаторами глини можна використати нейонні модифікатори, які зв'язуються з поверхнею глини внаслідок водневих зв'язків. У деяких випадках органоглини, отримані з використанням нейонних модифікаторів, виявляються хімічно стабільнішими, ніж органоглини, отримані з використанням катіонних модифікаторів.

Вивчення розподілу органоглини в полімерній матриці має велике значення, оскільки властивості одержуваних композитів безпосередньо залежать від ступеня розподілу органоглини. Згідно із роботами Джіанеліса [4], процес формування нанокompозиту відбувається через декілька проміжних стадій. На першій стадії спостерігається утворення тактоїда – полімер оточує агломерати органоглини. На другій стадії відбувається проникнення полімеру в міжшаровий простір органоглини, внаслідок чого шари розсуваються до 2–3 нм. Подальше збільшення відстані між шарами (третя стадія) призводить до часткового розшарування і дезорієнтації шарів органоглини. Ексфація або розшарування спостерігається, коли полімер розтискає шари глини на 8–10 нм і більше [5].

Насправді в одержуваних полімерних нанокompозитах можуть бути присутні всі зазначені структури, що залежить від ступеня розподілу органоглини в полімерній матриці. Розгалужена структура є результатом дуже високого ступеня розподілу органоглини. В умовах надлишку органоглини і низького ступеня диспергування можлива присутність агломератів органоглини в полімерній матриці, що підтверджується методом рентгено-структурного аналізу. Під час вивчення полімерних нанокompозитів використовують специфічні методи, які дають змогу аналізувати структуру матеріалу [6].

У попередніх роботах [7, 8] подано спосіб суміщення монтморилоніту (ММТ) із водорозчинним полімером – полівінілпіролідонем (ПВП) – та досліджено структуру одержаної монтморилоніт-полівінілпіролідонної суміші (МПС).

Мета досліджень. Метою роботи було методами термогравіметричного (ТГА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізів встановити вплив кількості ММТ на термостійкість полівінілпіролідону.

Методи досліджень. Термічний аналіз як вихідних компонентів, так і композиції на їх основі здійснювали на дериватографі Q-1500D системи Ф. Паулік, Й. Паулік і Л. Ердей, який дає можливість для одного зразка одночасно визначити втрату маси (термогравіметричний ТГ) та теплові ефекти (диференційно-термічний аналіз ДТА). Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері повітря. Зразки нагрівали зі швидкістю 2,5 °С/хв. Наважка становила в середньому 100 мг. Чутливість каналу за шкалою ТГ становила 100 мг, за шкалою ДТА – 250 мкВ, за шкалою ДТГ – 500 мкВ. Дериватографічні дослідження зразків здійснювали в діапазоні температур 50 – 400 °С.

Об'єктами досліджень були: зразок 1 – чистий ПВП, зразок 2 – композиція складу ММТ: ПВП = 1:7, зразок 3 – ММТ: ПВП = 1:5, зразок 4 – ММТ: ПВП = 1:3.

Результати досліджень та їх обговорення. Результати диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів наведено на рис. 1 і 2 відповідно.

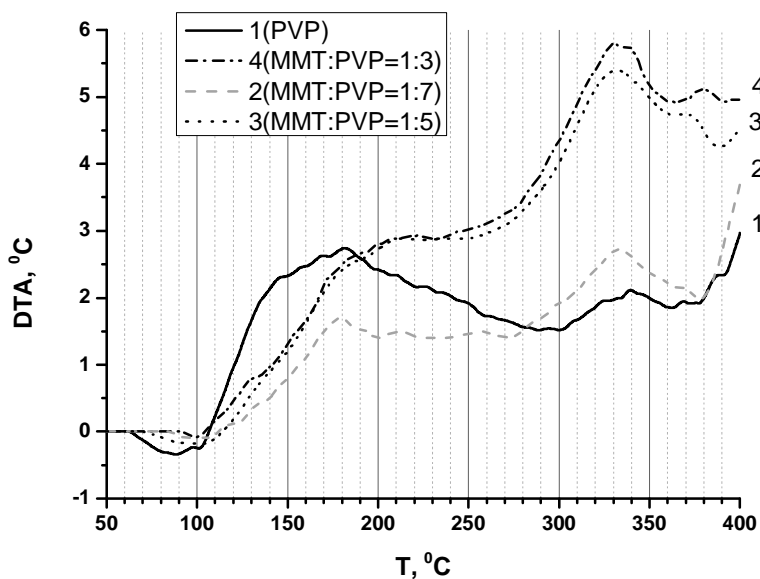


Рис. 1. Диференційно термічний аналіз ПВП та монтморилоніт-полівінілпіролідонної суміші:
1 – ПВП; 2 – ММТ: ПВП = 1:7; 3 – ММТ: ПВП = 1:5; 4 – ММТ: ПВП = 1:3

Втрата маси зразка 1 (8 %), зразка 2 (1,5 %), зразка 3 (0,9 %) та зразка 4 (4 %) в області температур 70–110 °С (рис. 2), яка супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривих ДТА (рис. 1), відповідає виділенню з композицій вільної вологи. Подальшу втрату маси зразків в температурному інтервалі 120–150 °С можна пояснити виділенням фізично зв'язаної води. На кривих ДТА всіх зразків (рис. 1, 2) спостерігається екзотермічний ефект у цій області, що можна пояснити переважаючим впливом окисних процесів в ланцюзі ПВП [9]. Варто зазначити, що ці процеси найбільш інтенсивно відбуваються в зразку 1 (ПВП), про що свідчить найбільший екзотермічний ефект на кривій ДТА. Найменш інтенсивно окисні процеси відбуваються в зразку 2 (ММТ: ПВП = 1:7), що пояснюється утворенням флукуаційної сітки між макромолекулами ПВП та

пластинами ММТ під час їх змішування в розчині за УЗ обробки. На кривій ДТА цього зразка з'являється найменший екзотермічний ефект. Вищий екзоефект зразків 3 і 4 (ММТ: ПВП = 1:5 і ММТ: ПВП = 1:3) у цій температурній області можна пояснити надлишком ММТ в композиції та утворенням неупорядкованої структури.

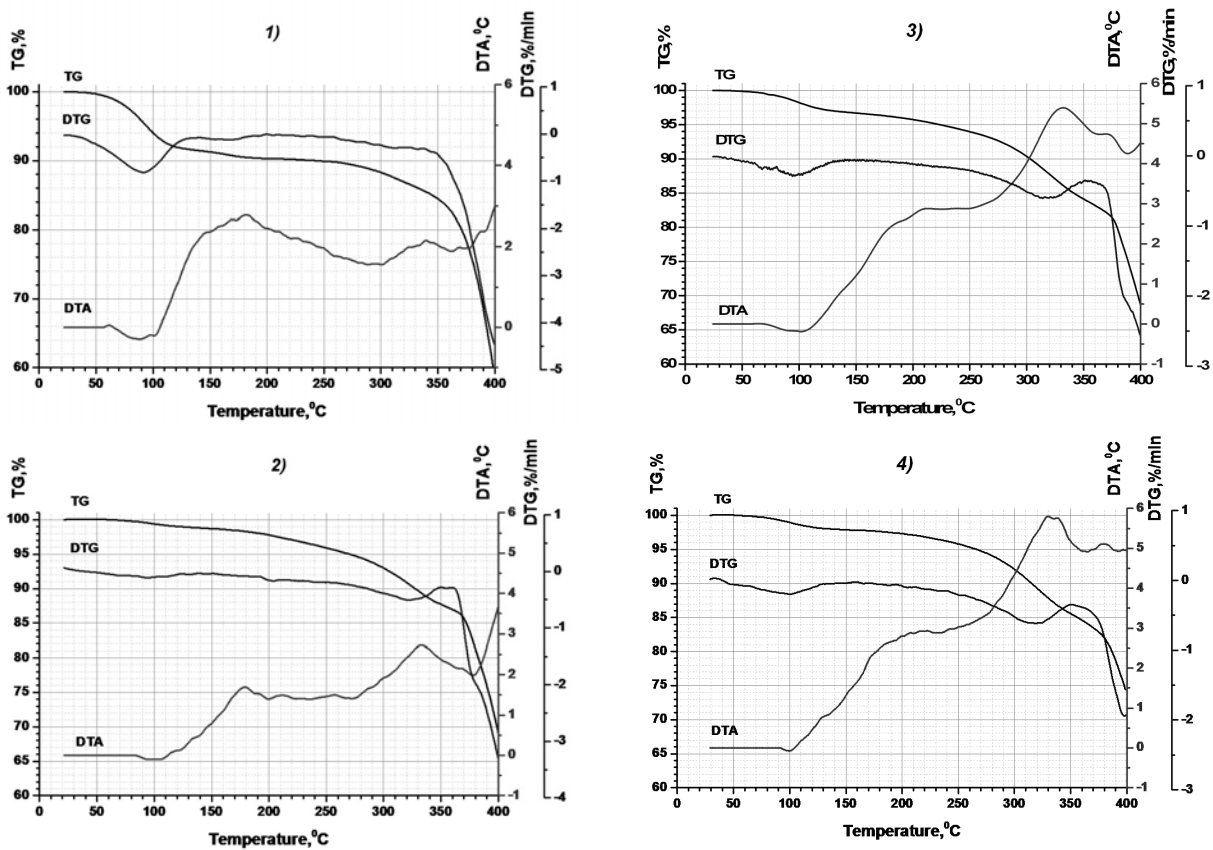


Рис. 2. ДТА, ДТГ та ТГ аналізи зразків:
 1 – ПВП; 2 – ММТ: ПВП = 1:7; 3 – ММТ: ПВП = 1:5; 4 – ММТ: ПВП = 1:3

Значний ендотермічний ефект зразка 1 та втрата маси (3,5 %) в області температур 200–300 °С пояснюється деструктивними процесами в ланцюзі окисненого ПВП. Водночас для зразка 2 майже відсутній ендотермічний ефект в області температур 200–260 °С, який є чітко вираженим для зразка 1. Незначну втрату маси (2 %) зразка 2 в цій області температур можна пояснити виділенням з композиту води, структурно зв'язаної між пластинами ММТ. Деструкція зразка 2 зміщена в область вищих температур 260–280 °С і супроводжується втратою маси 1,7 % та появою незначного ендотермічного ефекту на кривій ДТА. Значно вища термостійкість (260 °С) зразка 2 (ММТ: ПВП = 1:7) порівняно із чистим ПВП (200 °С) є наслідком утворення однорідної флуктуаційної сітки між макромолекулами ПВП та пластинами ММТ, в якій ланцюги ПВП блоковані ММТ.

Термічна деструкція зразків 3 і 4 зміщена в область нижчих температур порівняно із зразком 2 і відбувається в інтервалі 220–250 °С та супроводжується втратою маси 1,5 % та 1,7 % відповідно.

Екзотермічний ефект на кривій ДТА зразка 1 в області температур 320–350 °С, який супроводжується втратою маси зразка 1,5 %, відповідає подальшій термоокисній деструкції ланок ПВП. Початок термоокисних процесів у зразках композиту зміщений в область нижчих температур, що пояснюється пришвидшенням цих процесів під впливом твердої поверхні ММТ. Термоокисна деструкція зразка 2 відбувається в області температур 280–360 °С і супроводжується чітким екзотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом за температури 335 °С за втрати маси 3,5 %. Термоокисна деструкція зразків 3 і 4 відбувається в інтервалі температур 250–360 °С, й

відповідають екзотермічні ефекти з максимумами за температури 330 °С і супроводжується інтенсивною втратою маси – 10,8 і 12,2 % відповідно.

Варто зазначити, що інтенсивне горіння зразка ПВП відбувається за температур вищих за 350 °С. За даними кривої ДТГ в температурному інтервалі 350–400 °С втрата маси зразка ПВП становить 22 %. Процеси горіння композитів зміщені в область вищих температур і за даними кривих ДТГ спостерігаються за температур, вищих за 370 °С. У температурному інтервалі 370–400 °С ці зразки менш інтенсивно втрачають масу порівняно із зразком ПВП: зразок 2 – 18 %, зразок 3 – 14,5 %, зразок 4 – 10,5 %.

Висновок. Отже, за даними термічного аналізу композиція складу ММТ: ПВП = 1:7 проявляє вищу термостійкість порівняно із ПВП та композиціями ММТ: ПВП = 1:3 і ММТ: ПВП = 1:5. Початок термічної деструкції композиції ММТ: ПВП = 1:7 зміщений в область вищих температур (260 °С), тоді як для зразка ПВП термодеструкція починається за 200 °С, а для зразків 3 і 4 – за температур дещо вищих за 220 °С. Присутність твердої фази ММТ у зразках композицій зумовлює зміщення температури початку термоокисних деструктивних процесів в область нижчих температур порівняно із чистим ПВП. Горіння зразків композитів відбувається за вищих температур порівняно із чистим ПВП та супроводжується менш інтенсивною втратою маси.

1. Zou En-guang, Wang Jian. Влияние высокомолекулярного диспергирующего агента на свойства композитного материала монтмориллонит/полипропилен // *Технология полимерных материалов*. – 2011. – N 5. – С. 56–59. 2. *Полимерные нанокompозиты*. Под ред. Ю. Вунг Май, Жонг-Жен Ю. – М.: Техносфера, 2011. – 688 с. 3. Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I. / *J. Chem. Phys.* 1994. V.98. P.7665 – 7673. 4. Heilmann A., Hamann C. / *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1991. V.85. P.102 – 112. 5. Carotenuto G. *Polymer-based nanocomposites* / *Polym. News*. 2001. 26, N 2, p. 48–50. 6. Романовський Б. В., Макишина Є. В. *Нанокompозити як функціональні матеріали* / *Соросівський освітній журнал*. – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 50–55. 7. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Yurii Klym, Ivan Gajdos. *Innovative production of nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone* // *XVII International Scientific Conference „Trends and Innovative Approaches in Business Processes“* (19 December 2014). – Sjf TU Košice, Slovak Republic. – 2014. – P. 1–6. 8. Krasinskyi V., Suberlyak O., Klym Y., Gajdos I., Jachowicz T. *Nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone / Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Volume III: Lublin, 2015.* – P. 103–112. 9. Сидельковская Ф. П. *Химия N-винилпирролидона и его полимеров*. – М.: Наука, 1970. – 150 с.