

Rev. – 2002. – 102. – S. 3067–3083. 7. Липин А. А., Шибашов А. В., Липин А. Г. Кинетика полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, Вып. 1. – С. 103–108. 8. Сиггиа С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Дж. Г. Ханна. – М.: Химия, 1983. – 670 с. 9. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1976. – 415 с.

УДК 678.744

В. В. Антонюк¹, О. В. Суберляк¹, В. В. Красінський¹, Т. Гарбач², Н. В. Хамула¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас,

²Люблінська політехніка,
кафедра полімерних процесів (Польща)

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

© Антонюк В. В., Суберляк О. В., Красінський В. В., Гарбач Т., Хамула Н. В., 2017

Розроблено новий спосіб одержання структурованих водостійких плівок на основі полівінілового спирту (ПВС) та модифікованого монтморилоніту. Досліджено вплив бури, рН-середовища та вмісту модифікованого монтморилоніту на реологічні характеристики ПВС, а також водопоглинання плівок на його основі. Встановлено, що вміст модифікатора та рН-середовища для розчинення ПВС істотно впливають на в'язкісні та експлуатаційні характеристики досліджуваного композиту. Показано, що механічні властивості та водостійкість плівок, одержаних у кислому середовищі, є найвищими.

Ключові слова: полівініловий спирт, монтморилоніт, модифікатор, в'язкість, експлуатаційні характеристики, бура, термообробка.

V. V. Antonyuk, O. V. Suerlyak, V. V. Krasinsky, T. Garbac, N. V. Hamula

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON MODIFIED POLYVINYL ESYET

© Antonyuk V. V., Suerlyak O. V., Krasinsky V. V., Garbach T., Hamula N. V., 2017

A new method of obtaining structured waterproof films based on polyvinyl alcohol (PVA) and modified montmorillonite. Was investigated the influence of borax, pH environment and content of modified montmorillonite on the rheological properties of PVA and water absorption of films based on it. It was established that the modifier content and pH environment to dissolve PVA significantly affect on the viscosity and exploitation characteristics of the composite. It is shown that the best are water resistance and mechanical properties of pellicles obtained in an acidic environment.

Key words: polyvinyl alcohol, montmorillonite, modifier, viscosity, exploitation characteristics, borax, heat treatment.

Постановка проблеми. Полівініловий спирт (ПВС) застосовується у промислових, комерційних, медичних та продовольчих секторах і використовується для виробництва багатьох кінцевих продуктів, таких як лаки, смоли, хірургічні нитки та упакування для харчових матеріалів, які часто знаходяться у контакт з їжею. Цей полімер використовується для змішування з іншими полімерами для поліпшення механічних властивостей одержаних плівок завдяки сумісній структурі

і гідрофільним властивостям [1]. Також широко ПВС застосовується для одержання наноконпозиційних матеріалів, зокрема, на основі алюмосилікатів.

Сьогодні основну увагу в області створення шарувато-силікатних полімерних наноконполитів приділяють досягненню високого рівня експлоатаційних властивостей нанорозмірних частинок у полімерній матриці, що визначає досягнення їхніх високих експлоатаційних властивостей. Тому актуальною проблемою є підбір ефективних органомодифікаторів шаруватого силікату, що забезпечують високу адгезію наповнювача з полімерною матрицею. У цьому аспекті великий інтерес представляє дослідження впливу органоглини різного складу на структуру і властивості одержаних наноконполитів, природа яких повною мірою ще не вивчена [2]. Виявлення цих закономірностей дасть змогу розширити можливості керування структурою і прогнозувати властивості композитних матеріалів на основі органоглини.

Аналіз останніх досліджень. Одним з перспективних напрямків у науці про полімери та в матеріалознавстві останніх років є отримання органо-неорганічних полімерних наноконполитів, що мають заданий комплекс властивостей [3]. Наноконполити об'єднують такі хімічні, фізичні та механічні властивості, які не можуть бути досягнуті під час введення неорганічних наповнювачів з макро- або мікроскопічною структурою.

Інтеркаляція полімерів в неорганічні шаруваті матеріали типу глинистих мінералів – перспективний метод одержання нових органо-неорганічних наноструктур – супрамолекулярних утворень зі специфічною молекулярною структурою [4, 5]. Такий підхід викликає різнобічний інтерес. По-перше, існує практична можливість створення шаруватих наноконполитів. По-друге, він важливий через специфічність інтеркаляції і її прояву у набутті системами поліпшених фізико-хімічних властивостей. Крім того, вивчення таких продуктів може дати важливу інформацію про природу хімічних взаємодій у них, специфіку адсорбції полімерів на нанорозмірних частинках тощо.

Ненаповнений полівініловий спирт має температуру склування 70 °С і температуру плавлення 225 °С. Для повністю інтеркальованих матеріалів (у яких увесь полімер інтеркальований у міжшаровий простір монтморилоніту) на основі ПВС результати ДСК не виявляють жодних ознак температурних міжфазових переходів між 35 і 259 °С. Тому для ідеально інтеркальованих наноконполитів температури склування і плавлення неможливо встановити методом ДСК внаслідок дуже обмеженої рухливості полімерних ланцюгів [6–8].

Порівняно з ненаповненим ПВС у наноконполитах з'являється нова кристалічна фаза з вищою температурою плавлення. Одержана система має подвійну точку плавлення. Здвоєній точці плавлення відповідають дві кристалічні фази: одна сформована переважно синдіотактичними молекулярними ланцюгами, а друга – атактичними. Різниця між температурами плавлення цих кристалів становить близько 15–22 °С. У наноконполитах з вмістом ММТ більше 5 % присутня достатня кількість кристалічної структури ненаповненого полімеру і кристалічної структури з вищою точкою плавлення, що утворюється під дією неорганічних силікатних поверхонь ММТ [9–11].

Розшаровані наноконполити на основі полімеру і шаруватого силікату мають вищу термостійкість, стійкість до дії розчинників і стійкість до проникності різних середовищ порівняно зі звичайними наповненими матеріалами. Завдяки дисперсії наповнювача на нанорівні вони здатні зберігати світлопроникність полімеру. У наноконполитах ПВС/ММТ, особливо за низьких концентрацій шаруватого силікату (~ 10 %), придатних для промислового використання, трансмісійна електронна мікроскопія і РПДА виявляють одночасні кількості інтеркальованих і розшарованих силікатних шарів [10].

Наноконполит ПВС/ММТ має високу світлопроникність навіть за вмісту наповнювача, достатнього для формування розшарованого наноконполиту. Це пояснюється дисперсією частинок шаруватого силікату у матриці ПВС на нанорівні. Добра світлопроникність дає змогу застосовувати наноконполитні матеріали ПВС/ММТ для виготовлення паперового покриття одночасно з ненаповненим ПВС (який використовується зараз). Присутність частинок ММТ не впливає на проникність композиту для видимої частини спектра (довжина хвилі – 400–700 нм), завдяки чому зберігається висока світлопроникність, характерна для ненаповненого ПВС [12], але істотно зростає атмосферна стійкість.

Постановка мети досліджень. Попередніми дослідженнями розроблений спосіб одержання водорозчинних плівок на основі ПВС та монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші (МПС), досліджено їхні експлуатаційні властивості [13, 14].

Мета роботи – розробити спосіб одержання структурованих водостійких плівок на основі полівінілового спирту (ПВС) та монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші, дослідити вплив бури, рН-середовища та вмісту МПС на реологічні властивості розчинів ПВС.

Методи досліджень. Для одержання плівок використовували ПВС марки SUNDY PVA 088-20 китайської фірми “Sinopex Sichuan Vinylon Works” (PVA 088–20 – 23 мПа·с). Готували 8 %-й розчини ПВС у воді та в буферних розчинах з рН 4,4 і 7,9. Розчинення проводили за температури 60 °С за допомогою магнітної мішалки. До одержаних розчинів ПВС додавали МПС у кількості, щоб співвідношення елементарних ланок ПВС до елементарних ланок ПВП у системі становило 16:1, 12:1, 8:1. Одержані суміші піддавали обробці ультразвуковими хвилями частотою 22 кГц на апараті “Волна УЗТА-0,4/22-ОМ” впродовж 3 хв. Після чого суміш виливали у спеціальні форми для одержання плівок з поліетиленовою підкладкою (для полегшення знімання готових плівок з форми) та сушили на повітрі за кімнатної температури. Готові плівки відділяли від форми та піддавали термообробці у термошафі за температури 150 °С впродовж 30 хв.

Віскозиметричні дослідження водних розчинів ПВС здійснювали з використанням капілярного віскозиметра ВПЖ-2 (діаметр капіляра – 0,56 мм). Дослідження виконували за температури 25±0,1 °С.

Результати досліджень та їх обговорення. Досліджували насамперед вплив рН середовища, а також вплив слідів бури на в'язкість розроблених композицій. Для досліджень були використані композиції на основі ПВС та МПС (ПВП:ММТ = 5:1) із співвідношенням кількості елементарних ланок ПВС до кількості елементарних ланок ПВП у монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші як 12:1.

Введення модифікаторів здійснювалось за допомогою обробки розчинів ультразвуковими хвилями впродовж 3 хв, тому що цей метод змішування забезпечує задовільні результати розподілу частинок у композиції. Порівняльні результати досліджень впливу рН середовища та тетраборату натрію на реологічні властивості розроблених композицій представлені у табл. 1–3.

Таблиця 1

Реологічні властивості розчинів композицій (рН = 7)

№ з/п	С, г/100 мл	t, с	$\eta_{\text{відн}}$	$\eta_{\text{пт}}$	$[\eta]$
PVA 088-20					
1	1	198,25	2,05	1,05	0,585
2	0,5	139,75	1,42	0,42	
3	0,25	113,44	1,17	0,17	
PVA 088-20 : МПС = 12:1					
1	1	221,5	2,29	1,29	0,625
2	0,5	144,1	1,49	0,49	
3	0,25	115,56	1,2	0,2	
PVA 088-20 : МПС = 12:1 з тетраборатом натрію					
1	1	226,3	2,34	1,34	0,695
2	0,5	146,51	1,52	0,52	
3	0,25	117,26	1,22	0,22	

* МПС – ПВП : ММТ = 5 : 1, час витікання чистого розчинника (вода) – 96,71 с.

Примітки: С – концентрація полімеру в р-ні, г/100 мл; t – час витікання розчину через капіляр віскозиметра ВПЖ-2 з діаметром капіляра 0,56 мм, с; $\eta_{\text{відн}}$ – відносна в'язкість розчину полімеру; $\eta_{\text{пт}}$ – питома в'язкість розчину полімеру; $[\eta]$ – характеристична в'язкість.

Як бачимо, найнижчими значеннями характеристичної в'язкості незалежно від типу середовища відзначаються розчини чистого ПВС. Введення МПС до розчинів ПВС приводить до зростання в'язкості композицій, що можна пояснити фізичною взаємодією частинок монтморилоніт-полівінілпіролідонної суміші з макромолекулами полімеру у розчині під дією ультразвуку (про це свідчить незначна зміна кольору композицій).

Закономірно, що найвищою в'язкістю характеризуються розчини композицій зі слідами тетраборату натрію, що є наслідком утворення міжмолекулярної хелатної сполуки внаслідок взаємодії гідроксильних груп ПВС з борат-йонами.

Оцінюючи результати, наведені у табл. 1–3, можна зробити висновок про значний вплив рН середовища на в'язкість розчинів композицій. Найнижчими значеннями характеристичної в'язкості відзначаються композиції, одержані у нейтральному середовищі. В'язкість аналогічних розчинів композицій у лужному та кислому середовищах фактично однакова і є істотно вищою.

Таблиця 2

Реологічні властивості розчинів композицій (рН=4,4)

№ з/п	С, г/100 мл	t, с	$\eta_{\text{відн}}$	$\eta_{\text{пит}}$	$[\eta]$
PVA 088-20					
1	1	222,14	2,15	1,15	0,59
2	0,5	148,84	1,445	0,445	
3	0,25	122,21	1,18	0,18	
PVA 088-20:МПС=12:1					
1	1	236,25	2,29	1,29	0,91
2	0,5	160,17	1,555	0,555	
3	0,25	128,9	1,25	0,25	
PVA 088-20 : МПС = 12:1 з тетраборатом натрію					
1	1	243,2	2,36	1,36	0,98
2	0,5	166,34	1,615	0,615	
3	0,25	131,85	1,28	0,28	

* Час витікання чистого розчинника (кислий буферний розчин) – 103 с.

Таблиця 3

Реологічні властивості розчинів композицій (рН = 7,9)

№ з/п	С, г/100 мл	t, с	$\eta_{\text{відн}}$	$\eta_{\text{пит}}$	$[\eta]$
PVA 088-20					
1	1	236,17	2,26	1,26	0,645
2	0,5	153,62	1,47	0,47	
3	0,25	146,3	1,4	0,4	
PVA 088-20 : МПС = 12:1					
1	1	247,67	2,37	1,37	0,97
2	0,5	167,2	1,6	0,6	
3	0,25	131,6	1,26	0,26	
PVA 088-20 : МПС = 12:1 з тетраборатом натрію					
1	1	256,03	2,45	1,45	1,055
2	0,5	169,3	1,62	0,62	
3	0,25	132,72	1,27	0,27	

* Час витікання чистого розчинника (лужний буферний розчин) – 104,5 с.

З метою визначення проникності та ступеня структурування плівок на основі модифікованого ПВС досліджували їх водопоглинання у холодній воді. Результати досліджень подано у табл. 4.

Без термообробки усі плівки на основі модифікованого ПВС розчиняються у воді незалежно від рН середовища, у якому вони одержані. Після термообробки за 150 °С впродовж 30 хв плівки на

основі модифікованого ПВС тільки набрякають у воді, але не розчиняються. З табл. 4 бачимо, що найнижчим водопоглинанням відзначаються плівки складу ПВС:МПС=12:1, одержані у кислому середовищі, що добре корелює з результатами досліджень механічної міцності плівок [14]. Причому водопоглинання плівок, одержаних у кислому середовищі, у 2,5 раза нижче, ніж плівок, одержаних в нейтральному середовищі. Плівки на основі композицій, одержаних у лужному середовищі, також відзначаються зниженим водопоглинанням, але після термообробки вони дещо жовтіють, що може свідчити про часткову деструкцію ПВС. Також варто відзначити, що плівки на основі ПВС, модифікованого МПС характеризуються нижчим водопоглинанням, ніж плівки на основі ПВС, модифікованого чистим ММТ. Тому оптимальним середовищем для одержання структурованих плівок на основі модифікованого ПВС є кислий буферний розчин, а модифікатором є МПС у співвідношенні ПВС:МПС=12:1 (за кількістю елементарних ланок ПВС до ПВП).

Таблиця 4

Водопоглинання плівок на основі модифікованого ПВС залежно від рН-середовища (термообробка за 150 °С)

Склад композиції	Водопоглинання за 24 год, % мас.		
	pH=7	pH=4.4	pH=7.9
ПВС:МПС=16:1	219,66	82,56	86,15
ПВС:МПС=12:1	186,26	76,23	83,23
ПВС:МПС=8:1	196,85	80,51	90,17
ПВС:ММТ=16:1	185,03	136,24	208,71
ПВС:ММТ=12:1	292,84	120,07	269,56
ПВС:ММТ=8:1	130,69	105,72	124,66

Висновок. Отже, експериментальними дослідженнями встановлено, що монтморилоніт-полівінілпіролідона суміш істотно впливає на в'язкісні характеристики розчину полівінілового спирту за умови їх змішування в ультразвуковому полі. Композиції зі слідами тетраборату натрію у водному розчині відзначаються найвищими показниками в'язкості. Також на в'язкість розроблених композицій великий вплив чинить рН-середовище, зокрема композиції, одержані у слабколужному середовищі, мають вищі значення відносної в'язкості, ніж композиції одержані в нейтральному та кислому середовищах. Одночасно механічні властивості та водостійкість плівок, одержаних в кислому середовищі, є найвищими. Оптимальною з погляду міцності та водостійкості є композиція складу ПВС:МПС=12:1, і, оскільки залежно від вмісту МПС та рН середовища характеристики плівок на основі ПВС можна регулювати у широких межах, це передбачає розширення сфери їхнього застосування.

1. Tayser Sumer Gaaz., Abu Bakar Sulong., Majid Niaz Akhtar / *Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites / Molecules.* – 2015. – P. 1984
2. Гаврилюк Н. А., Приходько Г. П., Картель М. Т. Одержання та властивості нанокмполімерів на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками (Огляд) / *Поверхность.* – 2014. – С. 204–240.
3. Помогайло А. Д. // *Високомолек. соед.* – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1318.
4. *Polymer-Clay-Nanocomposites / Ed. By Pinnavaia TJ, Beall G. New York: Wiley, 2000.*
5. *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modelong. ACS Symp. Ser. 804 / Ed. By Krishnamoorti R., Vaia R.A. Washington. DC.: Am. Chem. Soc., 2001.*
6. Kryszewski M. *Nanointercalates – novel class of materials with promising properties // Synthetic Metals.* – 2000. – Vol. 109. – P. 47–54.
7. Нугматуллина А. И. *Свойства динамических термоэластопластов, содержащих модифицированный полипропилен и слоистый наполнитель / Нугматуллина А. И., Вольфсон С. И., Охотина Н. А., Шалдыбина М. С. // Вестн. Казан. технол. ун-та.* – 2010. – № 9. – 329–333 // *Технология полимерных материалов.* – 2011. – № 03.
8. *Влияние низкочастотной вибрации на свойства смесей полипропилен/монтмориллонит / Deng Chang, Lai Li-hui, Xu Jing, Shen Kai-zhi // Gaofenzi cailiao kexue*

уи gongcheng = *Polymer Materials Science & Engineering*. – 2006. – № 5. – С. 178–181. – Технология полимерных материалов (Пластмассы. Ионообменные материалы). – 2009. – № 04. 9. Zhou, Li-juan. Исследование фотоокислительной деструкции нанокмпозиций полипропилен / органо-монтмориллонит / Zhou Li-juan, Zhao Ying, Yang Ming-shu, Wang Du-jin, Xu Duan-fu // *Guangrixie уи guangxi fenxi* = *Spectroscopy and Spectral Analysis*. – 2010. – № 1. – С. 109–113. – Химия высокомолекулярных соединений. – 2010. – № 08. 10. Zou, En-guang. Влияние высокомолекулярного диспергирующего агента на свойства композитного материала монтмориллонит/полипропилен / Zou En-guang, Wang Jian // *Daqing shiyou хиеуан хиебао* = *Journal of Daqing Petroleum Institute*. – 2009. – No. 1. – С. 56–59. – Технология полимерных материалов (Пластмассы. Ионообменные материалы). – 2011. – № 05. 11. Heilmann A., Hamann C. // *Progr. Colloid Polym. Sci.* – 1991. – Vol. 85. – P. 102–112. 12. Han Bing, Cheng Aimin, Ji Gending, Wu ShiShan, Shen Jian (Research Center of Surface and Interface Chemistry and Engineering Technology, Nanjing University, Nanjing 210093, People's Republic of China) Влияние органофильного монтмориллонита на свойства нанокмпозитов полиуретан-монтмориллонит. *Effect of organophilic montmorillonite on polyurethane/montmorillonite nanocomposites* *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – 91, No. 4. – С. 2536–2542. 13. 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. 14. 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.