

А.С. Масюк, Р.В. Нечипор, В.Є. Левицький
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ ПРИРОДИ ПОЛІМЕРУ І ХЛОРИДУ МЕТАЛУ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНОГО КОМПОЗИТУ

© Масюк А.С., Нечипор Р.В., Левицький В.Є., 2014

Встановлений вплив концентраційних чинників, природи хлориду металу, вмісту полівінілпіролідону на закономірності одержання модифікованих силікатів металів. Обґрунтовано умови та раціональні технологічні параметри сумісного осадження водорозчинних силікатів та полімерів під впливом хлоридів металів.

Ключові слова: сумісне осадження, модифікування, натрієве рідке скло, полівінілпіролідон, полімер-силікатний композит.

In the article the influence of the concentration factors, the nature of the metal chloride and polyvinylpyrrolidone content on the regularities of receiving the modified silicates of metals is ascertained. The conditions and rational technological parameters of compatible deposition of water-soluble silicates and polymers under the influence of metal chlorides are determined.

Key words: compatible deposition, modification, sodium liquid glass, polyvinylpyrrolidone, polymer-silicate composite.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Розробленню полімерних композиційних матеріалів з різноманітними наповнювачами в останні роки приділяється багато уваги, оскільки такі матеріали мають багато цінних експлуатаційних та технологічних властивостей: підвищену електропровідність та теплопровідність, здатність до намагнічування, низьку питому масу, еластичність, а також покращені фізико-механічні властивості. Хімічна природа наповнювача та полімерної матриці, геометрична форма наповнювача, його розмір та вміст, а також технологія наповнення і формування виробів переважно визначають властивості полімерних композиційних матеріалів [1]. Перспективними наповнювачами є нанорозмірні частинки металів та їхніх оксидів, а також металовмісні силікатні матеріали різної природи. У зв'язку з цим пошук раціональних напрямків їх синтезу є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Сьогодні використання як наповнювачів силікатних матеріалів широко застосовується у виробництві полімерних композиційних матеріалів [2]. Використовуються [3] як природні силікатні наповнювачі (монтморилоніт, каолін, воластоніт тощо), так і синтезовані. Синтез силікатних наповнювачів найраціональніше проводити на основі водорозчинних силікатів завдяки доступності сировини і технологічності процесу [4, 5]. Серед методів синтезу найпоширенішими є: золь-гель-метод, метод виморожування та осадження.

Поряд з цим підвищення технологічних і експлуатаційних властивостей полімерних композиційних матеріалів досягається лише у тому випадку, коли зберігається взаємодія компонентів композиту у процесі його експлуатації. А це, своєю чергою, можливе лише під час їхньої взаємодії на межі розподілу фаз [1]. Тому найбільшою проблемою, що виникає під час створення полімерних композиційних матеріалів, є низька сумісність наповнювача і полімерної матриці.

Серед методів підвищення сумісності між компонентами полімерних композиційних матеріалів широко використовуються методи, пов'язані з попереднім модифікуванням наповнювачів

неорганічної природи функціонально-активними високомолекулярними сполуками (ВМС) адсорбцією на поверхні дрібнодисперсних неорганічних частинок або ж внаслідок сумісного осадження дрібнодисперсних наповнювачів та функціонального-активних ВМС. Сумісне осадження порівняно з іншими способами модифікування дає змогу одержати полімер-силікатні композити, у яких високомолекулярний модифікатор рівномірно розподілений у силікатному каркасі. При цьому утворення хімічного зв'язку між наповнювачем і окремими функціональними групами полімеру призводить до високої адгезійної міцності, тоді як лише фізична взаємодія за допомогою ван-дер-альсівських або електростатичних сил супроводжується слабкою адгезією [6].

Мета роботи – встановити вплив полімерного модифікатора та осаджувача хлориду металу на закономірності одержання полімер-силікатного композиту (ПСК) сумісним осадженням з натрієвого рідкого скла.

Результати досліджень та їх обговорення. У цій роботі були проведені дослідження із встановлення впливу катіону металу хлориду та полімерного модифікатора на синтез високодисперсних модифікованих силікатів металів. Високодисперсні силікати одержували реакцією осадження з натрієвого рідкого скла під дією на нього хлоридів металів. Для синтезу використовували розчин натрієвого рідкого скла (Na-PC) та розчин хлориду відповідного металу: Cu, Ni, Co, Ba, Zn, Fe. Реакцію проводили за інтенсивного перемішування середовища, в результаті утворювався колоїдний осад силікату металу, залежно від типу катіону металу колір осаду змінювався. Після утворення осаду його промивали для видалення іонів Na^+ та Cl^- , далі проводили фільтрування розчину та висушування осаду до постійної маси за температури 80–90 °С. Встановлено, що оптимальний час проходження реакції осадження становить 40–60 хв.

На процес осадження силікатів металів з водорозчинних силікатів під дією хлоридів відповідних металів істотний вплив мають концентраційні чинники. Ці чинники істотно впливають на міжмолекулярні взаємодії у системі і визначають структуру продукту.

Для встановлення кількісних характеристик процесу були проведені потенціометричні, фотокolorиметричні та гравіметричні дослідження.

Залежність виходу високодисперсного силікату металу від співвідношення реагентів показано на рис. 1.

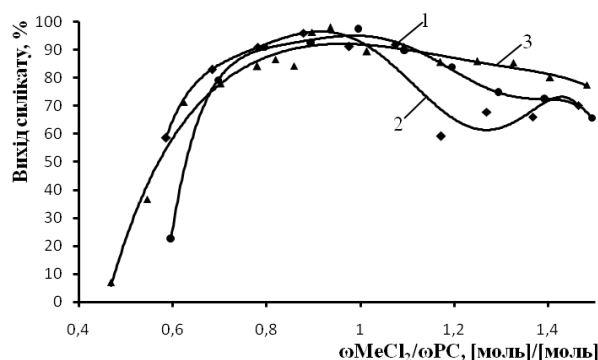


Рис. 1. Залежність виходу силікату металу від співвідношення реагентів (моль хлориду металу/моль натрієвого рідкого скла): 1 – NiCl_2 ; 2 – CuCl_2 ; 3 – CoCl_2

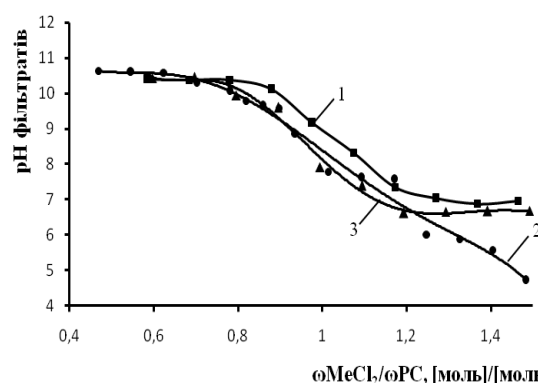


Рис. 2. Залежність pH-фільтрату силікату металу від співвідношення реагентів (моль хлориду металу/моль рідкого скла): 1 – NiCl_2 ; 2 – CuCl_2 ; 3 – CoCl_2

Як бачимо, залежність виходу силікату від співвідношення реагентів має екстремальний характер. Максимальний вихід для усіх систем спостерігається у діапазоні співвідношень 0,8–1 моль/моль і знаходиться у межах 95–98 % від теоретичного, що свідчить про утворення максимально можливої маси продукту і відповідно найраціональнішого використання компонентів. У той самий час природа катіону металу не дуже впливає на вихід силікату металу.

Ці закономірності були підтверджені також фотоколориметричними і потенціометричними дослідженнями фільтратів силікатів металів після їхнього осадження, промивання та фільтрування. Залежність рН-фільтрату силікату металу від співвідношення реагентів показано на рис. 2.

Як бачимо, зміна рН-фільтрату у межах заданого співвідношення реагентів має вигляд плавної кривої. При цьому стрибок рН відповідає максимуму на кривій залежності виходу силікату від співвідношення реагентів, що підтверджує характер взаємодій у коагуляційній системі. Так, зокрема, початок стрибка рН підтверджує утворення нерозчинного силікату металу.

Наближено про залишковий вміст іонів металів у фільтраті залежно від співвідношення компонентів можна зробити висновок на підставі фотоколориметричних досліджень (рис. 3).

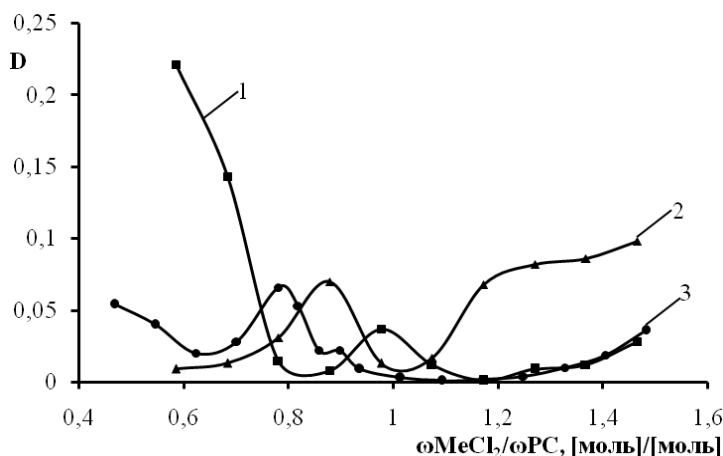


Рис. 3. Залежність оптичної густини фільтрату силікату металу від співвідношення реагентів (моль хлориду металу/моль рідкого скла) за довжини хвилі 440 нм:
1 – NiCl₂; 2 – CoCl₂; 3 – CuCl₂

Аналізуючи отримані дані (рис. 3), можна зробити висновок, що збільшення значень оптичної густини спостерігаються за співвідношень хлорид металу – рідке скло в діапазоні 1–1,5, що пов'язано із збільшенням вмісту хлориду металу у фільтрат. Також характерним для усіх залежностей є мінімальні значення оптичної густини за наближення співвідношення реагентів 0,8–1 моль/моль, які відповідають максимальному виходу продукту.

Доцільність використання функціонально-активних високомолекулярних сполук для модифікування силікатів металів підтверджується тим, що такі полімери містять активні групи та характеризуються високою здатністю до взаємодій з протоновмісними і високополярними молекулами, а також неорганічними полімерами та іонами. Як полімерний модифікатор використовувався поверхнево-активний полівінілпіролідон (ПВП), який має високу розчинність у розчинах реакційних компонентів. Для сумісного осадження полімерного модифікатора і силікатів металів проводили його попереднє розчинення у натрієвому рідкому склі або в розчині хлориду металу, причому концентрацію полімеру змінювали у межах від 0,05–0,4 осн.-моль/л.

Для встановлення повноти сумісного осадження ПВП з силікатом металу проведений кількісний аналіз ПВП у фільтратах. Залежність вмісту ПВП від початкової його концентрації і способу його введення показано на рис. 4.

Як бачимо із представлених залежностей (рис 4), за низьких концентрацій ПВП у початковому розчині спосіб його введення незначно впливає на повноту осадження, що може бути пов'язано з сильними міжмолекулярними взаємодіями у системі. У той самий час за збільшення концентрації ПВП повнота осадження зменшується, причому стрімкіше для ПВП, який попередньо розчиняли у Na-PC, що пояснюється зменшенням взаємодій у системі через збільшення вільних молекул полімеру. Встановлено, що концентрація ПВП 0,2 осн.-моль/л за попереднього його розчинення у натрієвому рідкому склі є оптимальною для забезпечення повноти осадження, а також ефективного модифікування одержаного високодисперсного силікату.

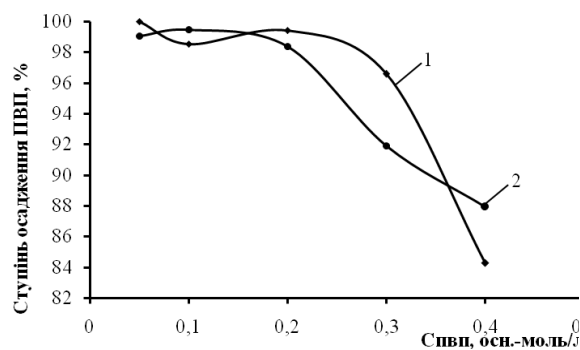


Рис. 4. Вплив способу введення та початкової концентрації ПВП на ступінь його осадження з купрум(II) силікатом

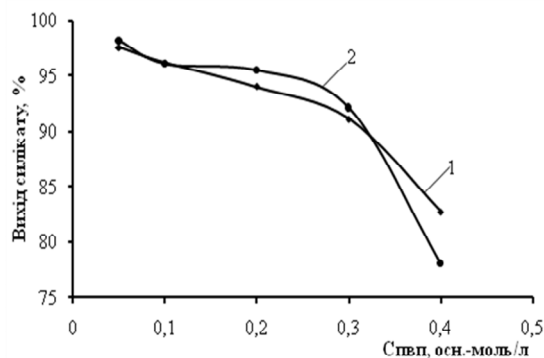


Рис. 5. Вплив способу введення та початкової концентрації ПВП на вихід купрум(II) силікату

ПВП попередньо розчинений: 1 – в Na-PC; 2 – в розчині хлориду купруму

Аналізуючи отриману залежність (рис. 5), бачимо, що за збільшення вмісту ПВП у системі вихід силікату зменшується, при цьому вплив способу введення ПВП на процес є незначним. Такий вплив ПВП може бути пояснений перерозподілом міжмолекулярних взаємодій у системі [7]. Так, у випадку розчинення ПВП у розчині хлориду металу, очевидно, утворюватиметься комплекс метал-полімер, а у випадку розчинення в Na-PC відбуваються конформаційні зміни макромолекул ПВП.

Для встановлення впливу природи хлориду металу на процес сумісного осадження був проведений кількісний аналіз фільтратів на вміст ПВП. Залежність вмісту ПВП у композиті від способу його введення та від природи хлориду металу показано на рис. 6

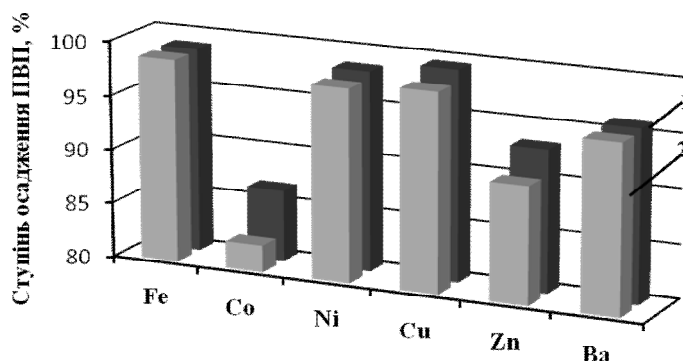


Рис. 6. Вплив способу введення ПВП (попередньо розчинений) в: 1 – Na-PC; 2 – розчині хлориду металу та природи хлориду металу на ступінь осадження ПВП в ПСК. $C_{\text{ПВП}} = 0,2$ осн.-моль/л,

Як показали результати (рис. 6), вплив типу катіону металу на процес сумісного осадження ПВП і силікату металу є незначним, за винятком кобальту хлориду та цинку хлориду. Таке відхилення, очевидно, можна пояснити особливістю взаємодії катіон металу – ПВП. При цьому повніше осадження спостерігається саме для систем, в яких ПВП попередньо розчиняли у натрієвому рідкому склі, що підтверджує результати гравіметричних досліджень.

Для встановлення впливу природи катіону металу на процес сумісного осадження також був визначений вихід силікату для досліджуваних систем. Залежність виходу силікату металу від способу введення ПВП наведена у таблиці.

**Вплив способу введення ПВП та природи хлориду металу
на вихід полімер-силікатного композиту**

Спосіб введення ПВП	Вихід силікату металу, %					
	Хлорид металу					
	FeCl ₃	CoCl ₂	NiCl ₂	CuCl ₂	ZnCl ₂	BaCl ₂
Без ПВП	93,14	94,82	92,23	98,69	93,34	91,29
ПВП попередньо розчинений у хлориді	87,82	78,40	87,25	95,47	88,90	49,77
ПВП попередньо розчинений у Na-PC	89,61	77,54	89,35	94,03	88,24	55,00

З одержаних результатів випливає, що вплив катіону металу на вихід силікату є незначний, за винятком BaCl₂. У той самий час присутність у системі ПВП зменшує вихід силікату у середньому на 5–10 %, що може бути пояснено взаємодією ПВП з компонентами системи, і, як наслідок, блокуванням їх реакційної здатності. При цьому спосіб введення ПВП у реакційне середовище не впливає на вихід силікату, що, очевидно, зумовлено наявністю взаємодії макромолекул ПВП як з Na-PC, так і з катіонами металів.

Висновки. Встановлені фізико-хімічні та технологічні закономірності одержання полімер-силікатних композитів внаслідок сумісного осадження полівінілпіролідону і натрієвого рідкого скла під дією хлоридів металів різної природи. Обґрунтовано, що концентрація водних розчинів натрієвого рідкого скла і хлориду металу повинна становити 10–15 % мас., а співвідношення MeCl_x/Na-PC [моль]/[моль] повинно бути в діапазоні 0,8–1. При цьому оптимальна тривалість процесу осадження за постійного перемішування становить 40–60 хв.

Виявлено вплив функційно-активного полівінілпіролідону на процес осадження. Встановлено, що розчинення ПВП слід проводити у розчині натрієвого рідкого скла, саме така черговість забезпечує максимальне співосадження полімеру і силікату, при цьому оптимальна концентрація полімеру у системі повинна становити ≈ 0.2 осн-моль/л. У цей самий час найменший ступінь осадження ПВП спостерігається під час використання катіонів кобальту та цинку, що зумовлено особливостями міжмолекулярних взаємодій компонентів.

Наявність у композиті рівномірно розподілених у силікатному каркасі функційноактивних груп полімерів істотно підвищує його технологічну сумісність з термопластами і реактопластами під час одержання композиційних матеріалів на їхній основі з комплексом необхідних технологічних і експлуатаційних властивостей.

1. Наполнители для композиционных материалов / пер. с англ.; под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 734 с. 2. Быков Е.А. Дегтярёв В.В. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов // Пластические массы. – 2006. – №1. – С. 32–36. 3. Микулёнок И.О. Классификация термопластических композиционных материалов и их наполнителей // Пластические массы. – 2012. – №9. – С. 29–38. 4. Айлер Р. К. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия: в 4 т. / Р. К. Айлер. – М.: Мир, 1982. – Т.1. – 416 с.; Т.2. – 710 с. 5. Levytskyj V., Kochubei V., Gancho A. Influence of the Silicate Modifier Nature on the Structure and Properties of Polycaproatamide // “Chemistry and Chemical Technology”. – 2013. – №2, V.7. – P.169–172. 6. Липатов Ю. С. Будущее полимерных композиций / Ю. С. Липатов. – К.: Наук. думка, 1984. – 135 с. 7. 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.