

М. Р. Чобіт, В. П. Васильєв, Ю. В. Панченко
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ОЛІЄЖИРОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

© Чобіт М. Р., Васильєв В. П., Панченко Ю. В., 2017

Одержано полімерні композиційні матеріали (ПКМ) на основі полістиролу та полівінілхлориду. Отримано ПКМ з такими модифікованими та немодифікованими наповнювачами: крейда, каолін, аеросил, діоксид титану, оксид алюмінію.

Досліджено кінетику модифікації мінеральних наповнювачів жировмісними відходами ТОВ "Нововолинський олійно-жировий комбінат", термомеханічні властивості, міцність на розрив та ударну в'язкість одержаних ПКМ. Синтезовані композити можуть бути використані у різноманітних галузях промисловості, наприклад, у машинобудуванні, авіації, під час виробництва пакувальних матеріалів тощо.

Ключові слова: полімерні композити, полістирол, полівінілхлорид, модифікація, мінеральні наповнювачі.

M. R. Chobit, V. P. Vasylyev, Yu. V. Panchenko

APPLICATION OF OIL AND FAT INDUSTRIAL WASTES FOR MODIFICATION OF THE FILLERS

© Chobit M. R., Vasylyev V. P., Panchenko Yu. V., 2017

After the execution of this work were derived polymeric composite materials (PCM) based on polystyrene and PVC. In the course of this work were obtained with PCM modified and unmodified fillers: chalk, kaolin, aerosil, titanium dioxide, aluminum oxide.

It kinetics modifications fat-containing waste mineral fillers of "Novovolynsky oil and fat factory", thermomechanical properties, tensile strength and toughness obtained of PCM. The synthesized composites can be used in various industries, such as engineering, aviation, production of packaging materials and more.

Key words: polymeric composites, polystyrene, polyvinyl chloride, modified, mineral filler.

Постановка проблеми. Олійно-жирова промисловість України виробляє широкий асортимент харчових жирів та олій різноманітного призначення. При цьому утворюються жировмісні відходи, які не можуть бути використані з харчовою метою. Через це актуальною є проблема пошуку нових шляхів використання таких відходів. У той самий час сучасна промисловість вимагає появи нових, у т.ч. полімерних композиційних матеріалів. Загальноприйнятим підходом для створення таких матеріалів є використання модифікованих мінеральних наповнювачів. Цікавою є спроба спільного вирішення цих двох проблем, тобто вивчення можливості використання відходів олієжирової промисловості для модифікації поверхні дисперсних мінеральних наповнювачів, які можна використовувати для створення нових полімерних композиційних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У промисловості для модифікації поверхні наповнювачів сьогодні широко використовують компатибілізатори для покращення міжфазної взаємодії для їх задовільної агрегації у полімерній матриці. Для цього використовують переважно

органічні кислоти (зокрема, насичені жирні кислоти) [1, 2] та їхні похідні, поліоксиетиленгліколь або деякі поверхнево-активні речовини, такі як четвертинні солі амонію [3, 4]. У той самий час застосування природних жирів, а також жировмісних відходів для модифікації мінеральних наповнювачів у науковій літературі не описане.

Раніше ми вже підтверджували можливість використання тригліцеридів жирних кислот (природних жирів) для модифікації поверхні крейди. [5]. Тому розширення асортименту дешевих та доступних модифікаторів для мінеральних наповнювачів є актуальним та важливим завданням.

Мета роботи – встановити можливості використання відходів олієжирового виробництва для модифікації дисперсних мінеральних наповнювачів та вивчити вплив таких наповнювачів на фізико-механічні властивості полімерних композиційних матеріалів.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Для модифікації використовували такі мінеральні наповнювачі: крейду, каолін, діоксид титану, аеросил, оксид алюмінію. Як модифікатор використовували жировмісні відходи ТОВ «Нововолинський олійно-жировий комбінат».

У склянку об'ємом 150 мл поміщали наповнювач і жир у співвідношенні 10:1 та дистильовану воду – у співвідношенні 25:1 до наповнювача. Суспензію за постійного перемішування магнітною мішалкою нагрівали до температури 50 °С та витримували протягом певного часу (0,5;1;1,5; 2 год). Отриману суміш фільтрували за допомогою фільтрувального паперу та просушували за температури 80 °С протягом 4–5 год. Ступінь модифікації наповнювача визначали гравіметричним методом, після випалювання модифікованих зразків за температури 500 °С до постійної ваги. Попередньо на немодифікованих зразках визначали вміст зв'язаної води, яка не випаровувалась за температури 80 °С.

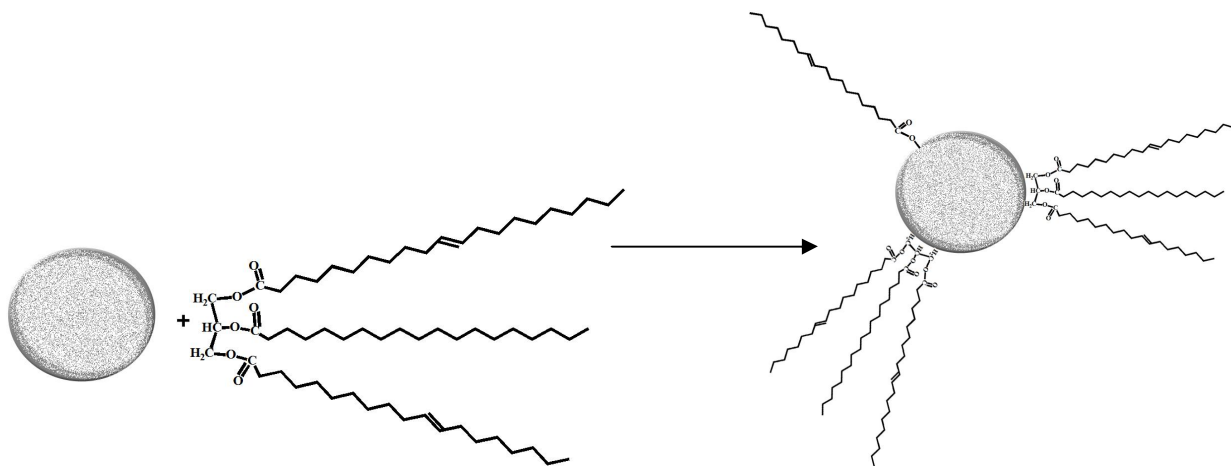


Рис. 1. Схематичне зображення процесу модифікації наповнювача

Для виготовлення композитів полімерним наповненням використовували стирол, очищений перегонкою під вакуумом. Суміш стиролу із наповнювачем (у співвідношенні стирол : наповнювач = 1 : 2,5) завантажували у скляну ампулу, яку після охолодження запаювали. Композит отримували термічною полімеризацією стиролу за температури 120 °С упродовж 3 діб, після чого розбивали ампулу і добували композит. Для визначення впливу модифікації наповнювачів на властивості композитів паралельно виготовляли стрижні з модифікованими та немодифікованими наповнювачами.

Під час виготовлення композиту полівінілхлориду (ПВХ) використовували наповнювач та пластизол у співвідношенні 1:2. Перемішування компонентів до однорідності відбувалося у ступці. Для надання композиту певної конфігурації застосовували металеву форму у вигляді лопатки. Форму злегка змащували силіконовою олією, наповнювали композиційною сумішшю та ставили під прес. Через 2–3 год форму переміщали у сушильну шафу і утримували за температури 120 °С протягом 3–4 год, потім знову поміщали під прес на 1–2 год. В подальшому готову лопатку перевіряли на розтяг та здійснювали термомеханічні дослідження.

Виконуючи термомеханічні дослідження, використовували частини стрижнів у вигляді таблеток завдовжки 3–4 мм та діаметром 6 мм. Термомеханічні дослідження проводили на приладі FVW R7/90. Для цього досліджуваний матеріал у вигляді таблетки розташовували горизонтально під циліндричною, знизу відшліфованою сталевую голкою з площею поперечного перерізу 1 мм², яку навантажували гирею 2 або 5 кг та встановлювали вертикально щодо зразка. Температура зростала у межах від 20 до 150 °С, залежно від виду наповнювача. Зі зростанням пластичності полімеру голка занурювалась всередину досліджуваного матеріалу. Випробування здійснювались за нагрівання за початкової температури 20–23 °С та зміни довжини $\Delta L=0$.

Для вивчення кінетики модифікації жиромісними відходами здійснювали модифікацію крейди марки ММС-2, аеросилу А150, діоксиду титану R-203, оксиду алюмінію, каоліну КР-1 у водному середовищі за температури 50 °С співвідношення жир : наповнювач = 1:10 та співвідношення наповнювач : вода = 1:25.

Кінетичні криві модифікації наповнювачів жиромісними відходами показано на рис. 2–6.

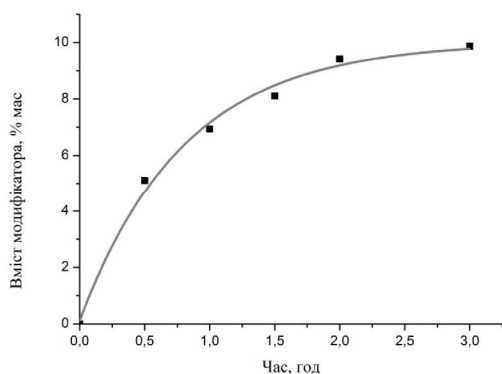


Рис. 2. Кінетична крива модифікації крейди жиромісними відходами

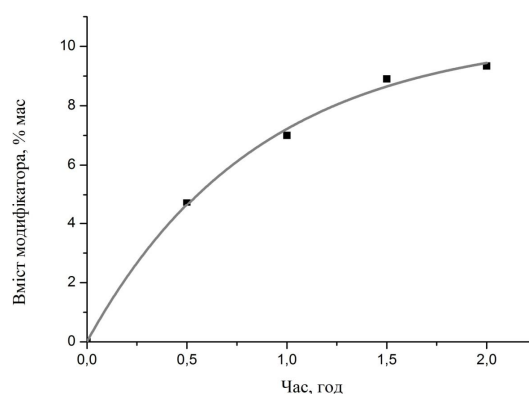


Рис. 3. Кінетична крива модифікації оксиду алюмінію жиромісними відходами

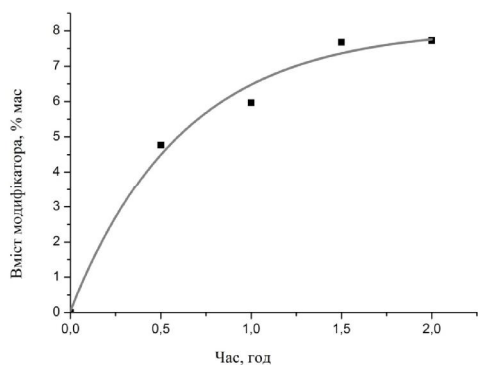


Рис. 4. Кінетична крива модифікації каоліну жиромісними відходами

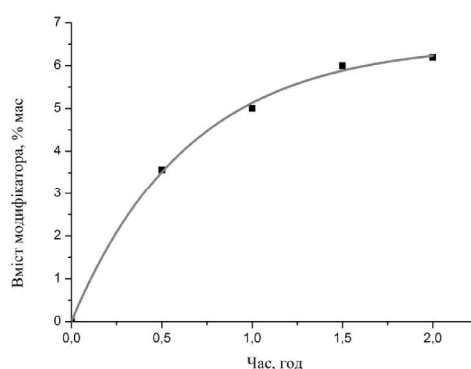


Рис. 5. Кінетична крива модифікації аеросилу жиромісними відходами

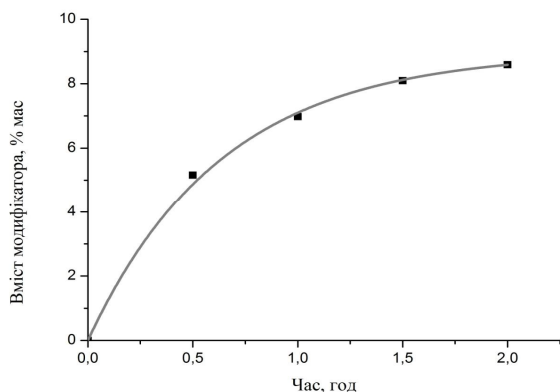


Рис. 6. Кінетична крива модифікації діоксиду титану жиромісними відходами

З рис. 2–6 бачимо, що кінетична крива модифікації має типову форму з виходом на плато через 2–3 год.

Процесом модифікації можна керувати, змінюючи час модифікації. При цьому одержують наповнювачі з різним ступенем модифікації. При цьому зі збільшенням швидкості модифікації наповнювачі можна розташовувати у ряд: аеросил – каолін – діоксид титану – оксид алюмінію – крейда. Таку різницю у швидкостях модифікації, мабуть, можна пояснити впливом поверхні наповнювача.

Досліджувались композити з однаковим ступенем наповнення, наповнені модифікованими та немодифікованими наповнювачами. Ступінь модифікації наповнювача – 5%. Термомеханічні криві одержаних композитів показані на рис. 7–11.

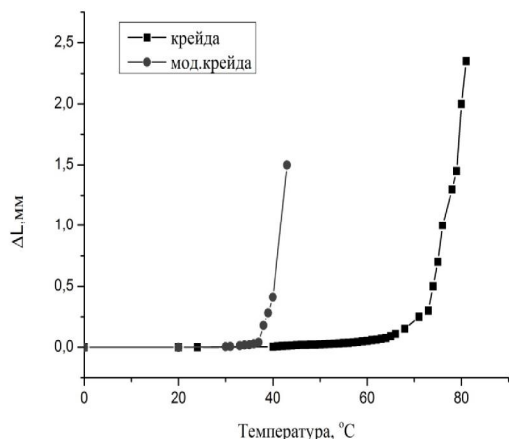


Рис. 7. Термомеханічні криві полімерних композитів на основі стиролу, наповнених немодифікованою та модифікованою крейдою

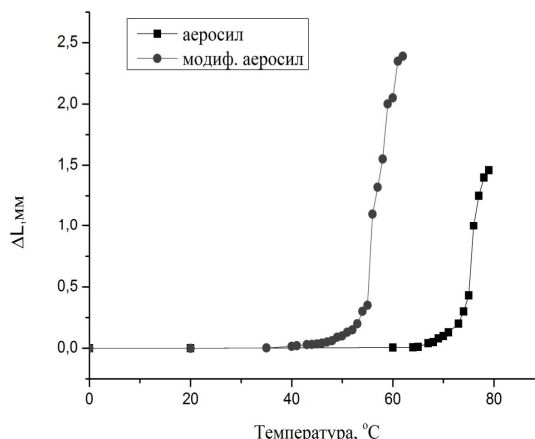


Рис. 8. Термомеханічні криві полімерних композитів на основі стиролу, наповнених модифікованим та немодифікованим аеросилом

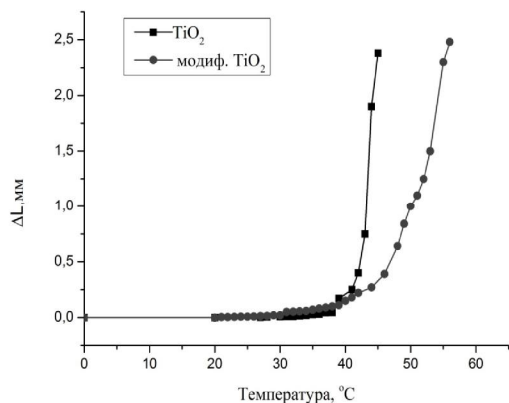


Рис. 9. Термомеханічні криві полімерних композитів на основі стиролу, наповнених модифікованим та немодифікованим діоксидом титану

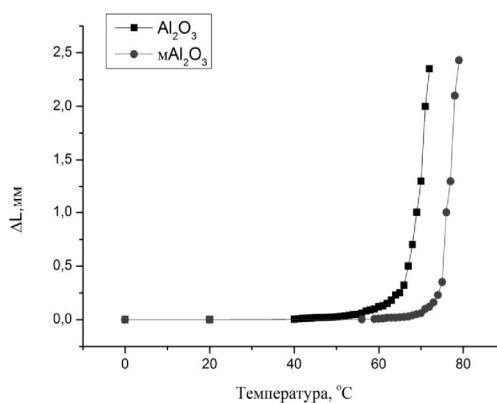


Рис. 10. Термомеханічні криві полімерних композитів на основі стиролу, наповнених модифікованим та немодифікованим оксидом алюмінію

З наведених рисунків бачимо, що за однакових ступеня модифікації та ступеня наповнення різні наповнювачі по-різному впливають на термомеханічні властивості композитів.

З рис. 7, 8. та 11 бачимо, що термомеханічна крива для композиту, наповненого модифікованою крейдою, аеросилом та каоліном, розташована у ділянці нижчих температур. Такі результати добре узгоджуються з раніше одержаними даними [5] з модифікації крейди соняшниковою олією. Такі композити доцільно використовувати для одержання виробів, які не експлуатуються за підвищених температур і для яких не потрібна підвищена теплостійкість, одночасно це уможливить їх переробку за нижчих температур, що знизить енергозатрати.

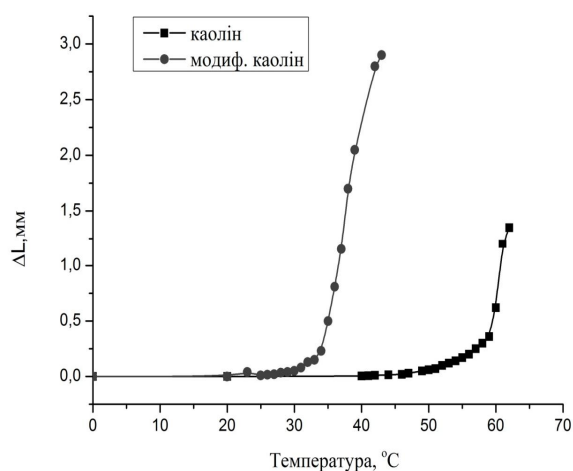


Рис. 11. Термомеханічні криві полімерних композитів на основі стиролу, наповнених модифікованим та немодифікованим каоліном

Для решти наповнювачів (рис. 9, 10) термомеханічні криві композитів, наповнених модифікованими наповнювачами, порівняно з немодифікованими, розташовані в області вищих температур. Використання таких наповнювачів дасть змогу одержувати вироби з підвищеною теплостійкістю, тобто їх можна буде використовувати за більших температур, порівняно з наповненими немодифікованими наповнювачами, без втрати їх механічних властивостей.

Для порівняння властивостей зразків матеріалів на основі полівінілхлориду з модифікованими та немодифікованими наповнювачами було проведено термомеханічні дослідження.

На рис. 12–16 зображені порівняльні криві модифікованих та немодифікованих зразків оксиду алюмінію та діоксиду титану.

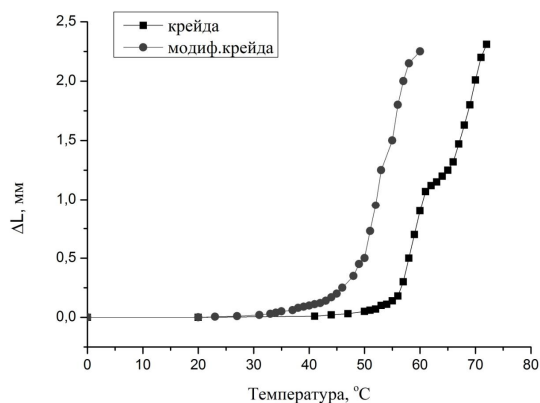


Рис. 12. Термомеханічні криві композитів на основі ПВХ модифікованою та немодифікованою крейдою

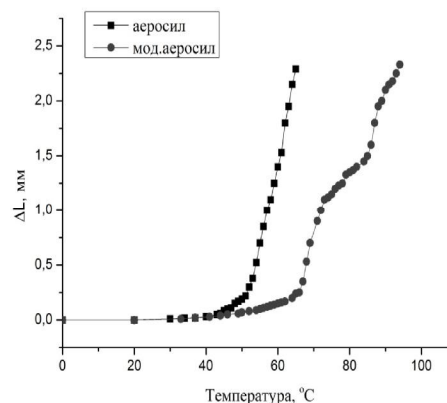


Рис. 13. Термомеханічні криві композитів на основі ПВХ модифікованим та немодифікованим аеросилом

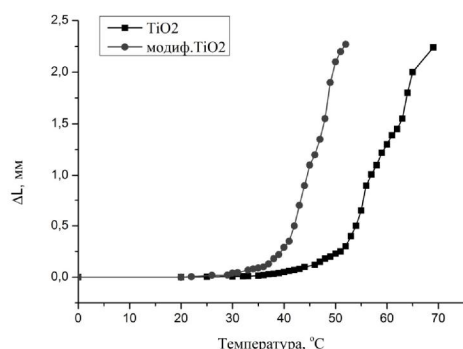


Рис. 14. Термомеханічні криві композитів на основі ПВХ модифікованим та немодифікованим діоксидом титану

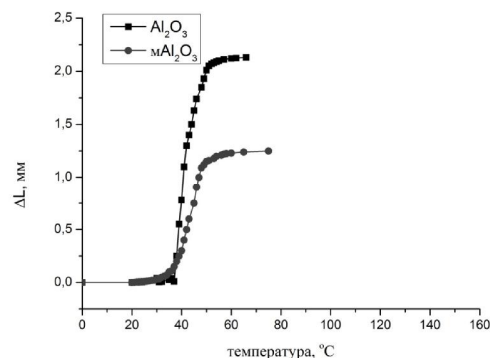


Рис. 15. Термомеханічні криві композитів на основі ПВХ модифікованим та немодифікованим оксидом алюмінію

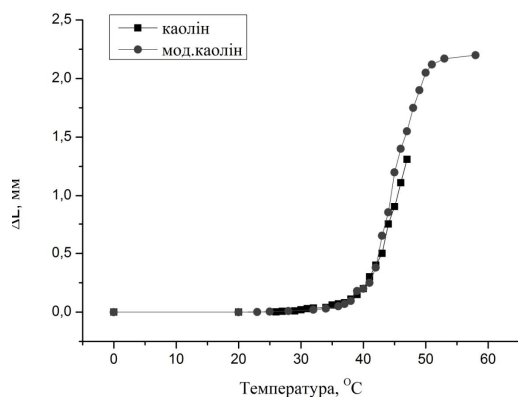


Рис. 16. Термомеханічні криві композитів на основі ПВХ модифікованим та немодифікованим каоліном

З рис. 12–16 бачимо, що за однакових співвідношень наповнення різні наповнювачі проявляють неоднакові термомеханічні властивості. Так, модифікація каоліну фактично не впливає на теплостійкість композицій на основі ПВХ, модифікація крейди та діоксиду титану зміщує термомеханічні криві у бік нижчих температур, а аеросилу та оксиду алюмінію – у бік вищих температур.

Композити на основі ПВХ з модифікованими та немодифікованими наповнювачами досліджувались на апараті Tira Test 2200. Визначались їх міцність на розрив та відносне видовження. Результати наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Міцність на розрив композитів на основі ПВХ

Наповнювач	Міцність на розрив, кН/м ²	Приріст міцності, %	Відносне видовження, %
Крейда немодифікована	267	-	25
Крейда модифікована	838	214	26
Каолін немодифікований	447	-	10
Каолін модифікований	943	122	37
Діоксид титану немодифікований	706	-	29
Діоксид титану модифікований	943	34	50
Оксид алюмінію немодифікований	396	-	16
Оксид алюмінію модифікований	783	97	34
Аеросил немодифікований	1141	-	23
Аеросил модифікований	2123	86	32

Як бачимо з даних, наведених у табл. 1, використання модифікованих наповнювачів призводить до значного покращення міцності композитів. Значення міцності на розрив під час застосування різних наповнювачів зростає на 34–214 %.

Визначення ударної в'язкості здійснювали для композитів на основі стиролу з такими мінеральними наповнювачами: крейда, аеросил, оксид алюмінію. Результати проведених досліджень наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Ударна в'язкість композитів на основі стиролу

Наповнювач	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Приріст ударної в'язкості, %
Крейда немодифікована	0,0073	-
Крейда модифікована	0,0150	109
Аеросил немодифікований	0,0069	-
Аеросил модифікований	0,0074	6,2
Оксид алюмінію немодифікований	0,0121	-
Оксид алюмінію модифікований	0,0154	26

Як бачимо з табл. 2, найбільші показники ударної в'язкості показали зразки композитів, наповнених модифікованою крейдою та модифікованим оксидом алюмінію. Приріст ударної в'язкості найбільший у крейди, а найменший – в аеросилу.

Висновки. В результаті проведених досліджень вперше була досліджена можливість модифікації дисперсних мінеральних наповнювачів: крейди, аеросилу, каоліну, діоксиду титану та оксиду алюмінію жиромісними відходами олійно-жирової промисловості, для використання модифікованих наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів. Під час дослідження кінетики модифікації показано, що повна сорбція жиру на наповнювач за температури 50 °С відбувається за 2–3 год. Ступінь модифікації наповнювача можна регулювати, змінюючи час процесу. Під час термохімічних досліджень показана відмінність властивостей полімерних

композиційних матеріалів на основі полістиролу та полівінілхлориду, наповнених модифікованими наповнювачами порівняно із немодифікованими. Для багатьох полімерних композицій термомеханічні криві зсуваються в бік вищих температур, тобто вироби, зроблені з таких композитів, можна використовувати за вищих температур без втрати їх механічних властивостей. Показано, що використання таких модифікованих наповнювачів покращує фізико-механічні властивості композитів, збільшуючи на їх основі ударну в'язкість, відносне видовження та міцність на розрив.

1. Schmid G. *Nanoparticles: from theory to application*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2010. – 522 p.
2. Domka, A. Wąsicki, M. K. *The microstructure and mechanical properties of new HDPE-chalk composites* // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2003. – No. 37. – P. 141–147.
3. Mahesh C., Kondapanaidu B., Govindarajulu K., Balakrishna V. murthy. “Experimental Investigation of Thermal and Mechanical Properties of Palmyra Fiber Reinforced Polyester Composites With and Without Chemical Treatment and Also Addition of Chalk Powder”. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*. V5(5):259-271. Nov 2013.
4. Domka L., Wąsicki A., Kozak M. *The microstructure and mechanical properties of new HDPE-chalk composites* // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 37 (2003). – P. 141–147.
5. Чобім М. Р., Васильєв В. П., Ком В. А. Модифікація крейди рослинними оліями // *ВІСНИК Національного університету “Львівська політехніка”*. – 2015. – № 812. – С. 438–443.