

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**

МАСЮК АНДРІЙ СЕРГІЙОВИЧ



УДК 678(742.3+675+046.3)

**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА
ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ОСАДЖЕНИХ СИЛІКАТІВ**

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті "Львівська політехніка"
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Левицький Володимир Євстахович,
Національний університет "Львівська політехніка",
професор кафедри хімічної технології переробки пластмас

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Савченко Богдан Михайлович,
Київський національний університет технологій та
дизайну, професор кафедри прикладної екології,
технології полімерів та хімічних волокон

кандидат технічних наук, професор
Авраменко В'ячеслав Леонідович,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут», завідувач кафедри технології
пластичних мас і біологічно активних полімерів

Захист відбудеться 02 грудня 2016 року о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті "Львівська політехніка" (79013, м. Львів-13, пл. Св. Юра, 3/4, VIII н.к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий "28" жовтня 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07
доктор технічних наук, професор



Дзіняк Б.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сьогодні для розроблення сучасних технологій і їх ефективного впровадження виникає необхідність використання принципово нових матеріалів з необхідними специфічними властивостями. Підвищену увагу привертають термопластичні полімер-неорганічні (нано)композити на основі модифікованих неорганічних наповнювачів, зокрема силікатів, які мають необхідний для конкретного призначення унікальний комплекс експлуатаційних та технологічних характеристик.

Зазвичай, неорганічні наповнювачі для підвищення технологічної сумісності з полімерною матрицею, направлено регулювання технологічних і експлуатаційних властивостей полімерних композиційних матеріалів на їхній основі, попередньо піддають модифікуванню. Серед способів модифікування силікатних наповнювачів ефективним є фізико-хімічний метод, що ґрунтується на сумісному осадженні промислових водорозчинних силікатів і функційних поверхнево-активних полімерних модифікаторів під дією неорганічних кислот і (або) солей металів та забезпечує рівномірний розподіл модифікатора на поверхні і в об'ємі наповнювача. Для модифікування вбачається доцільним використання функційно-активних водорозчинних полімерів: полівінілового спирту (ПВС) і полівінілпіролідону (ПВП), які мають високу поверхневу активність і характеризуються високою здатністю до міжмолекулярних і міжфазних взаємодій.

Водночас, серед широкого кола полімерних матриць, які використовують для розроблення композиційних матеріалів конструкційного призначення, особливе місце займають термопласти різної природи, зокрема, полікапроамід (ПА-6) та поліпропілен (ПП).

Тому, розроблення технологічних і фізико-хімічних основ одержання та модифікування силікатних наповнювачів на основі натрієвого рідкого скла (Na-РС) та функційноактивних полімерних модифікаторів – ПВС та ПВП, а також одержання термопластичних, зокрема, полікапроамідних і поліпропіленових композиційних матеріалів на їхній основі є актуальним завданням, що має науковий та практичний інтерес.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи за напрямом кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка”, зокрема теми: “Розроблення термопластичних та термореактивних плівкових матеріалів на основі модифікованих полімер-неорганічних композитів” (№ держ. реєстр. 0114U005077).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає у розробленні технологічних і фізико-хімічних основ одержання модифікованих металовмісних полімер-силікатних матеріалів на основі водорозчинних функційноактивних полімерів та натрієвого рідкого скла під дією хлоридів металів різної природи з рівномірно розподіленими компонентами на молекулярному рівні та регульованими поверхневими характеристиками для одержання термопластичних композитів з підвищеними фізико-механічними та теплофізичними властивостями.

Для досягнення мети в роботі вирішували такі завдання:

- на підставі огляду науково-технічної літератури та патентних досліджень визначити раціональні технологічні напрями одержання полімерних композитів на основі модифікованих силікатних наповнювачів;
- встановити вплив природи хлоридів металів (кобальту, купрум, нікелю, феруму, барію, кальцію, цинку), співвідношення реагентів, рН, температури і концентрації вихідних компонентів на технологічні та фізико-хімічні закономірності осадження металовмісних силікатних матеріалів з водорозчинних силікатів;
- встановити чинники впливу на процес модифікування силікатних матеріалів залежно від природи (полівініловий спирт або полівінілпіролідон) та концентрації полімерного модифікатора і способу його введення у реакційне середовище;
- на підставі інструментальних методів досліджень (сканувальна електронна мікроскопія, ІЧ спектроскопія тощо) виявити вплив одержання та модифікування полімер-силікатних матеріалів на їх морфологію, елементний склад та властивості;
- розробити технологічні засади одержання композиційних матеріалів на основі поліпропілену і полікапроаміду та модифікованих металовмісних полімер-силікатних наповнювачів, а також литтєвих виробів на їхній основі, провести промислові випробування та запропонувати можливі напрями практичного використання розроблених матеріалів;
- встановити вплив металовмісного полімер-силікатного наповнювача на надмолекулярну структуру, фізико-механічні, теплофізичні та технологічні властивості наповнених термопластів;

Об'єкт дослідження: технологічні та фізико-хімічні закономірності одержання модифікованих металовмісних полімер-силікатних матеріалів та термопластичних композитів на їхній основі.

Предмет дослідження: розроблення модифікованих металовмісних полімер-силікатних наповнювачів та термопластичних композитів на їхній основі.

Методи дослідження. Експериментальні дані одержані з використанням сучасних методів досліджень та стандартних методик. Були використані методи сканувальної електронної мікроскопії, ІЧ спектроскопії, енергодисперсійного елементного аналізу, рентгенографічного аналізу, динамічно-механічного термічного аналізу, а також фотоколориметричні, потенціометричні, термомеханічні, фізико-механічні і теплофізичні дослідження. Експерименти проводилися з використанням лабораторних та промислових реакторів, змішувачів (МШЛ-1), екструдера «Cellier» типу Item-3017, термопластавтоматів (Toshiba 1S100E і Kuasy 260/100); результати оброблялися за допомогою спеціалізованих комп'ютерних програм: Microsoft office Excel, WAXSFIT Software тощо.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше розроблено фізико-хімічні та технологічні основи одержання модифікованих металовмісних полімер-силікатних матеріалів на основі Na-PC та функційноактивних полімерів і встановлено умови одержання матеріалів з рівномірним розподілом макромолекул ПВС і ПВП в їхній структурі та високою активністю поверхні.

На підставі виявленого впливу природи осаджувача – хлоридів металів, природи і способу введення полімерного модифікатора в систему, а також концентраційних чинників на процес одержання і властивості полімер-силікатного матеріалу встановлено, що ефективність одержання та модифікування полімер-силікатних матеріалів в значній мірі визначається перерозподілом міжмолекулярних взаємодій в системі і зростає під час введення ПВП в Na-PC, а ПВС – в розчин хлориду металу за концентрації полімеру в системі $\approx 0,15-0,25$ осн.-моль/л.

Інструментальними методами досліджень (сканувальна електронна мікроскопія, енергодисперсійний елементний, рентгенографічний та сорбційний аналізи, ІЧ спектроскопія) встановлено вплив ПВС і ПВП на морфологію і властивості розроблених металовмісних полімер-силікатних матеріалів. Виявлено, що введення полімерних модифікаторів сприяє збільшенню співвідношення O/Si в силікатному скелеті, що свідчить про перехід від тривимірних каркасних силікатів до простіших – ланцюгових, стрічкових, шаруватих, а також призводить до зміни поверхневих характеристик силікатних утворень внаслідок блокування їхніх силандіольних, силанольних і силоксанових груп функційними групами полімерного модифікатора.

Встановлено, що композити на основі ПП і ПА-6 та розробленого металовмісного полімер-силікатного наповнювача завдяки рівномірному розподілу модифікатора, направленому впливу на поверхневі властивості наповнювача та підвищеній технологічній сумісності між компонентами відзначаються збільшеним ступенем кристалічності на 15-22 % для ПА-6 та на 4-7 % для ПП, а також підвищеними технологічними (технологічна усадка, ПТР і водопоглинання) та експлуатаційними (теплостійкість за Віка, поверхнева твердість, міцність під час розривання, модуль пружності) властивостями.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені основи технологій одержання функціалізованих металовмісних полімер-силікатних матеріалів на основі Na-PC та ПВС або ПВП сумісним осадженням під дією хлоридів металів та одержання термопластичних поліпропіленових та полікапроамідних композитів конкретного призначення; розроблений тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії металовмісного полімер-силікатного матеріалу.

З використанням сучасних інструментальних методів досліджень обґрунтовані раціональні технологічні параметри процесу сумісного осадження Na-PC та ПВС або ПВП під дією хлоридів металів різної природи, що відповідають максимальному виходу полімер-силікатного матеріалу з високою ефективністю модифікування і направленим впливом на їх морфологію і властивості. Розроблені металовмісні полімер-силікатні матеріали характеризуються високим значенням площі активної поверхні $60 - 76 \text{ м}^2/\text{г}$ та кількості активних центрів сорбції за метиленовим синім $77 - 99 \cdot 10^{-6}$ моль/г.

Композиційні матеріали на основі модифікованих металовмісних полімер-силікатних наповнювачів і ПП або ПА-6 відзначаються покращеними технологічними (технологічна усадка, ПТР і водопоглинання), теплофізичними (теплостійкість за Віка зростає на 10-20 К, коефіцієнт лінійного теплового розширення зменшується у 3-5 разів) і фізико-механічними (зростають поверхнева

твердість на 30-35 %, міцність під час розтягування на 10-20%, модуль пружності на 20-30 %) властивостями.

Промисловими випробуваннями підтверджена технологічність і ефективність одержання (акт на виготовлення експериментальної партії металовмісного полімер-силікатного матеріалу на ТзОВ «Браш» від 17.10.2014) та використання модифікованих металовмісних силікатних матеріалів і термопластичних композитів на їхній основі (Ва-, Zn- вмісний полімер-силікатний термостабілізатор для полівінілхлоридних композицій (акт промислових випробувань на ТВ «СтрийАвто» від 02.12.2014)).

Особистий внесок дисертанта полягає в опрацюванні методик експерименту, самостійному проведенні теоретичних і експериментальних досліджень, обробленні та аналізі одержаних результатів, формулюванні основних висновків за результатами досліджень. Внесок автора в обґрунтуванні положень, що виносяться на захист, є вирішальним. Оформлення публікацій та доповідей проводилося у співпраці з науковим керівником роботи.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на VIII-th Ukrainian-Polish conference polymers of special applications (Буковель, 2014); The 2nd SEEPN Workshop on Polymer Science (Iasi, 2014); Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів “Актуальні задачі сучасних технологій” (Тернопіль, 2014); Міжнародній науково-технічній конференції “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів” (Львів, 2015); Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю “Наукова Україна” (Дніпропетровськ, 2015); XIII і XV науковій конференції «Львівські хімічні читання (Львів, 2011, 2015); II міжнародній науковій конференції “Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин” (APCTOS2) (Львів, 2015); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2015); Міжнародному молодіжному науковому форумі «Ломоносов-2015» (Москва, 2015), V Міжнародному молодіжному науковому форумі „Litteris et Artibus” ССТ-2015 (Львів, 2015), VII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Хімічні каразінські читання (Харків 2015); XVIII Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2016).

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано 30 наукових праць: 8 статей у наукових фахових виданнях України, з них 3 статті у виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз; 1 патент України на винахід, 1 розділ монографії, 1 патент України на корисну модель; 19 тез доповідей.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п'ятьох розділів, загальних висновків та списку використаної літератури. Матеріали роботи викладені на 180 сторінках друкованого тексту, містять 54 рисунки, 27 таблиць, 245 посилань на роботи вітчизняних та іноземних авторів, а також 3 додатки на 18 стор.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету, завдання досліджень, показано наукову новизну та практичне значення одержаних

результатів. Викладено основні положення, які виносяться на захист дисертації, дані про апробацію і публікацію результатів досліджень та структуру і обсяг дисертації.

У першому розділі проведено огляд науково-технічної та патентної літератури за темою дисертації. Детально досліджені сучасні уявлення про структуру і властивості полімерних композиційних матеріалів на основі силікатних наповнювачів. Розглянуто можливості одержання силікатних матеріалів модифікуванням водорозчинних силікатів додатками органічної і неорганічної природи. Виявлені раціональні напрями модифікування силікатних наповнювачів для створення полімерних композитів. Висвітлено технологічні і фізико-хімічні закономірності одержання металовмісних силікатних матеріалів. Проаналізовано вплив модифікованих силікатних наповнювачів на технологічні і експлуатаційні властивості полімерних композитів.

У другому розділі наведено основні характеристики вихідних матеріалів та методики проведення досліджень. Розроблено методики одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів завдяки сумісному осадженню натрієвого рідкого скла та полімерних модифікаторів (полівінілового спирту або полівінілпіролідону) під дією хлоридів металів різної природи (Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Ba). Процес модифікування проводили в реакторі з перемішуючим пристроєм та оболонкою для термостатування при постійному контролі рН. Для встановлення ефективності осадження та модифікування одержаних полімер-силікатних матеріалів використовували гравіметричний, потенціометричний та фотокolorиметричний методи досліджень. Для встановлення фізико-хімічних властивостей та морфології одержаних матеріалів використовували СЕМ, ІЧ спектроскопічний, сорбційний, енергодисперсійний елементний та потенціометричний методи аналізу. Композити на основі ПП та ПА-6 з розробленими металовмісними полімер-силікатними матеріалами готували змішуванням в лабораторному екструдері Cellier типу Item-3017. Морфологію розроблених композитів досліджували з допомогою рентгеноструктурного аналізу. Для встановлення технологічних і експлуатаційних властивостей композитів проводили фізико-механічні, пружно-деформаційні і теплофізичні дослідження.

У третьому розділі встановлено вплив технологічних і фізико-хімічних чинників на процес одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів сумісним осадженням натрієвого рідкого скла і полімерних функційноактивних модифікаторів під дією хлоридів металів різної природи.

На підставі проведених досліджень виявлено, що на процес одержання металовмісного полімер-силікатного матеріалу (ПСМ) мають вплив: концентраційні чинники, природа осаджувача, природа і спосіб введення полімерного модифікатора, рН середовища. Встановлено, що максимальний вихід металовмісного силікатного матеріалу незалежно від природи осаджувача спостерігається в діапазоні співвідношень 0,8-1 моль хлориду металу/моль рідкого скла і знаходиться в межах 95-98% від теоретичного.

На підставі гравіметричних досліджень встановлено вплив функційноактивних ПВС і ПВП та природи хлориду металу на ефективність одержання ПСМ (табл. 1). Виявлено, що введення модифікатора, незалежно від природи осаджувача (крім

барій хлориду), сприяє збільшенню ефективності одержання ПСМ, що пов'язано з однотипністю фізико-хімічних процесів які відбуваються в системі.

Таблиця 1

Вплив природи хлориду металу та способу введення модифікатора на ефективність одержання ПСМ ($C_{\text{пол.}} = 0,2$ осн.-моль/л)

Полімерний модифікатор	Спосіб введення	Хлорид металу				
		CuCl ₂	CoCl ₂	ZnCl ₂	BaCl ₂	FeCl ₃
		Ефективність одержання ПСМ, г/л Na-PC				
без модифікатора		194,9	184,7	178,6	167,1	181,9
ПВП	у розчин хлориду металу	276,5	251,4	234,4	148,9	268,2
	у Na-PC	279,7	254,5	234,7	165,3	272,5
ПВС	у розчин хлориду металу	229,1	211,1	175,6	159,1	229,8
	у Na-PC	218,4	196,6	181,9	149,2	234,1

Така відмінність, швидше за все, пов'язана з великим розміром йонів Ba²⁺ та можливістю утворення розчинного Ba(OH)₂. У цей же час, вплив ПВП на ефективність одержання полімер-силікатних матеріалів є більш вираженим, ніж ПВС. Встановлено, що зі збільшенням концентрації полімеру до 0,3-0,4 осн.-моль/л спостерігається збільшення ефективності одержання ПСМ. При цьому, зміна способу введення ПВП в реакційне середовище практично не впливає на ефективність одержання ПСМ. У цей же час, для ПВС із збільшенням його концентрації до 0,3-0,4 осн.-моль/л вища ефективність одержання ПСМ спостерігається під час його попереднього введення в розчин хлориду металу. Така особливість, очевидно, пов'язана з присутністю в натрієвому рідкому склі вільних йонів OH⁻, що сприяє частковому гідролізу ацетатних групи ПВС і, як наслідок, відбувається зниження його розчинності в реакційному середовищі. При цьому, частина макромолекул ПВС коагулює і осаджується у вигляді включень та в значно меншій мірі приймає участь у процесі модифікування.

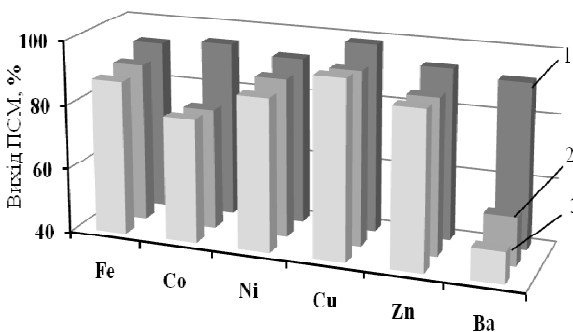


Рис.1 Вплив природи металу і модифікатора на вихід ПСМ: 1 – без модифікатора; 2 – ПВС; 3 – ПВП; $C_{\text{пол.}} = 0,2$ осн.-моль/л.

Найбільший вихід ПСМ (рис. 1) спостерігається для осаджувачів – NiCl₂ та CuCl₂, а найменший – для BaCl₂. В цілому, полімерні модифікатори зменшують вихід ПСМ на 5-10 %, що може бути обумовлено взаємодією ПВП та ПВС з компонентами системи, і як наслідок, зниженням їх реакційної здатності та набуттям поверхні силікатних частинок функціонального покриття і блокуванням процесів адсорбції аморфних частинок SiO₂ на їхній поверхні. Очевидно, в досліджуваних системах під час утворення полімер-силікатного матеріалу відбуваються два типи процесів: утворення

силікатних зародків за участі силанольних та силандіольних груп та катіонів металу; взаємодія завдяки водневим зв'язкам силікатних утворень між собою та з

макромолекулами ПВП та ПВС, тобто між функційними групами полімерів та силанольними і силосановими поверхневими групами сусідніх силікатних зародків.

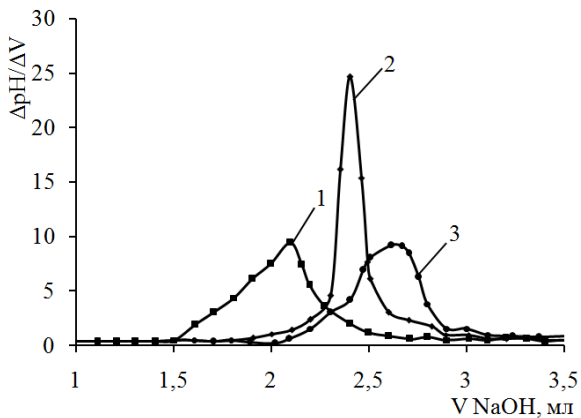


Рис. 2. Залежність $\Delta pH/\Delta V$ розчину від кількості доданого NaOH:

1 – розчин купрум хлориду; 2 – розчин купрум хлориду-ПВП; 3 – розчин купрум хлориду-ПВС; $C_{пол} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ осн.-моль/л; $C_{CuCl_2} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

ПВП дещо зменшує значення рН розчину Na-PC ($\Delta pH < 0,05$), а введення ПВС як до розчину Na-рідкого скла, так і до розчину осаджувача не впливає на значення рН.

На основі досліджень фільтратів отриманих металовмісних полімер-силікатних матеріалів встановлено вплив природи, концентрації і способу введення полімерних модифікаторів на ефективність модифікування E_m (рис. 3). Встановлено, що найбільша ефективність модифікування полівінілпіролідом спостерігається за його попереднього введення в Na-PC, а полівініловим спиртом – за його попереднього введення в розчин хлориду металу.

Збільшення концентрації модифікатора до 0,3-0,4 осн.-моль/л призводить до суттєвого зменшення ефективності модифікування: для ПВП на 5-15 %, а для ПВС за попереднього введення в Na-PC – на 15-30%.

Виявлено, що природа металу незначно впливає на ефективність модифікування ПСМ полівінілпіролідом (рис. 4 б), найменші значення спостерігаються для Co- та Zn-вмісних ПСМ – 82-86 та 90-93 % відповідно. У цей же час, для ПВС (рис. 4 а) ефективність модифікування в цілому є дещо нижчою, ніж для ПВП, при цьому введення модифікатора в розчин натрієвого рідкого скла зменшує ефективність модифікування на 10-20 % для всіх типів осаджувачів.

Активну участь полімерного модифікатора в перерозподілі міжмолекулярних взаємодій між компонентами реакційного середовища в процесі одержання металовмісних ПСМ підтверджують проведені спектроскопічні, фотоколориметричні і потенціометричні (рис. 2) дослідження систем полімер – хлорид металу. Введення полімерного модифікатора призводить до затримки рН-переходу, що, очевидно, свідчить про утворення комплексу полімер-купрум в системі. Виявлено, що введення ПВП в розчин хлориду металу призводить до деякого зниження значень рН системи і збільшення ефективності одержання ПСМ за нижчої ефективності модифікування. У цей же час,

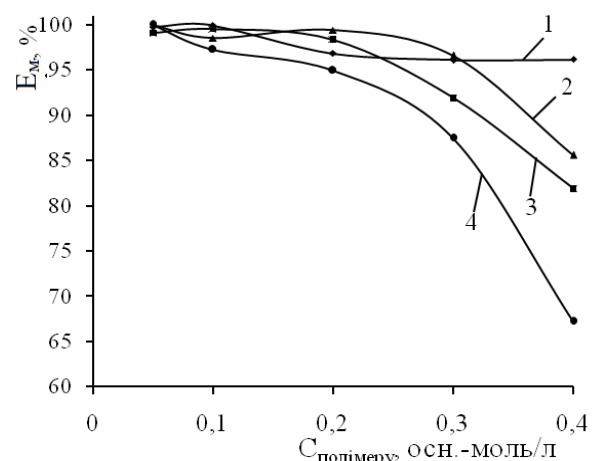


Рис. 3. Вплив концентрації полімеру (1, 4 – ПВС; 2, 3 – ПВП) та способу його введення (1, 3 – в розчин $CuCl_2$; 2, 4 – в Na-PC) на ефективність модифікування E_m Си-ПСМ.

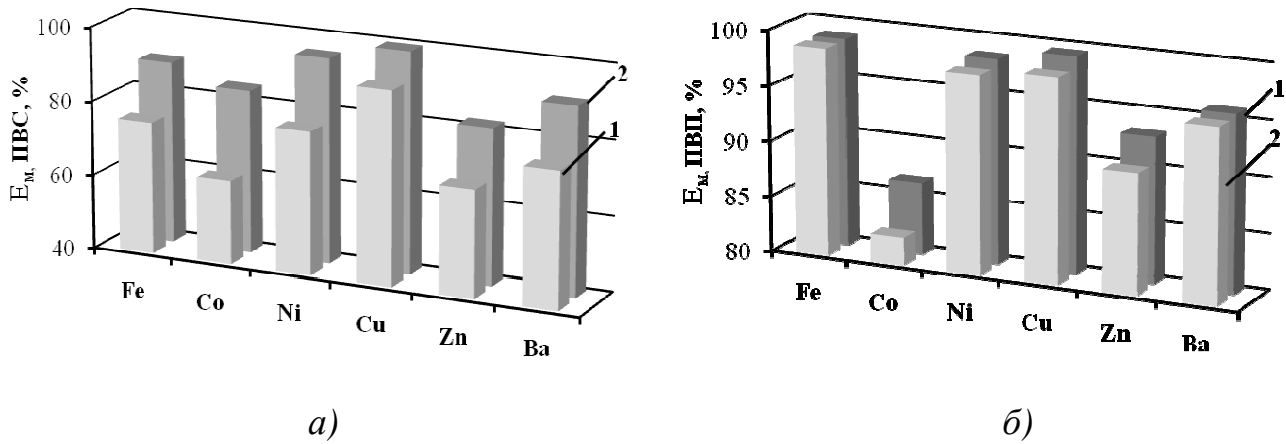


Рис. 4. Вплив природи металу на ефективність модифікування E_M ПСМ: а – ПВС; б - ПВП; (спосіб введення: 1 – в Na-PC; 2 – в розчин хлориду металу) $C_{пол.} = 0,2$ осн.-моль/л.

Очевидно, сумісне осадження Na-PC та ПВС або ПВП під дією хлоридів металів призводить до утворення матеріалу, в якому макромолекули полімерів внаслідок фізичних взаємодій з функційними силікатними групами рівномірно розподілені всередині силікатного каркасу, а не лише адсорбовані на поверхні. Це також підтверджують результати ІЧ спектроскопічних досліджень (рис. 5).

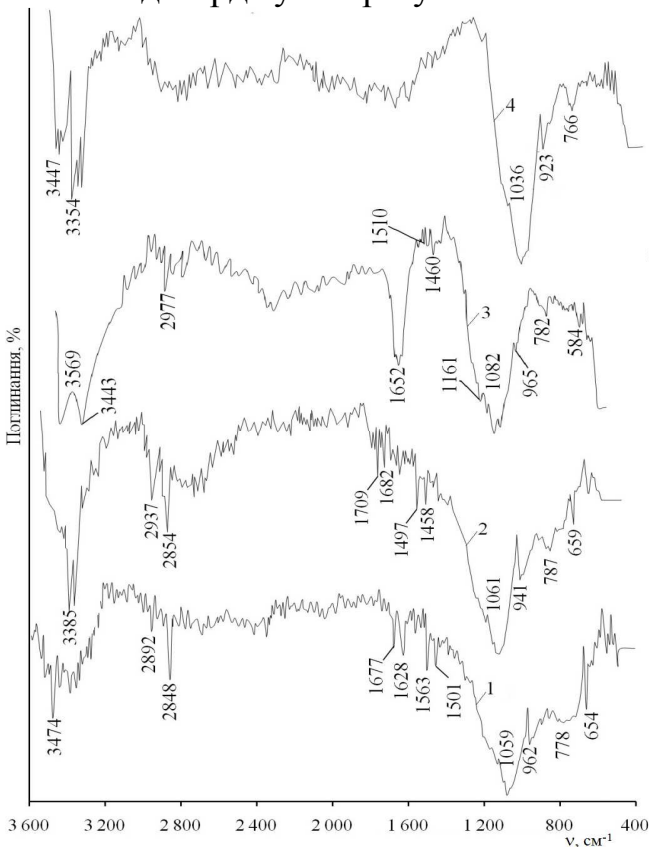


Рис. 5. ІЧ спектри поглинання Si-вмісних силікатних матеріалів з різною природою модифікатора: 1 – ПВП; 2 – ПВС; 3 – суміш ПВП та Si-силікатного матеріалу; 4 – без модифікатора.

міжмолекулярні взаємодії в системі.

Для всіх матеріалів, незалежно від природи модифікатора та металу, характерними є смуги поглинання з найбільшою інтенсивністю, що зумовлені внутрішніми основними коливаннями атомів в тетрадрах $[SiO_4]^-$, зв'язаних в силіцій-оксигеновий каркас та валентними асиметричними, симетричними та деформаційними коливаннями Si-O зв'язків в діапазоні $1100-900\text{ cm}^{-1}$, а також коливаннями зв'язків O-Si-O в діапазоні $800-600\text{ cm}^{-1}$. Для полімер-силікатних матеріалів виявлені зміщення типових смуг поглинання ПВП та ПВС: $-CH_2-$ $2840-2860\text{ cm}^{-1}$ та $1450-1550\text{ cm}^{-1}$, CH_3- 1458 cm^{-1} , C=O 1682 cm^{-1} , N-C=O 1628 cm^{-1} та C=O 1677 cm^{-1} , що свідчить про їх участь у процесі модифікування. У випадку фізичної суміші ПВП та силікатного матеріалу (рис. 5, крива 3) пік поглинання групи N-C=O (1652 cm^{-1}) є інтенсивніший, ніж для ПСМ, одержаного сумісним осадженням, що обумовлено наявністю «вільних» карбаматних груп ПВП і їх меншим впливом на міжмолекулярні взаємодії в системі. У цей же час, для полімер-силікатного

матеріалу, на відміну від не модифікованого, не спостерігається інтенсивних піків коливань гідроксильних груп гідратаційних оболонок в області $3200-3600 \text{ см}^{-1}$, що, швидше за все є наслідком перерозподілу міжмолекулярних взаємодій в системі за безпосередньої участі функційних груп макромолекул ПВП або ПВС і силіцій-оксигенового каркасу. Такі особливості взаємодій призводять до підвищення гідрофобності ПСМ, а, отже, і до підвищення його технологічної сумісності з полімерною матрицею під час одержання композиційних полімерних матеріалів.

На підставі виявлених фізико-хімічних закономірностей, встановленого впливу концентраційних чинників, природи і способу введення в реакційне середовище полімерного модифікатора і хлориду металу розроблено принципову технологічну схему виробництва металовмісних ПСМ і їх використання для одержання композитів залежно від природи полімерної матриці (згідно лінії I відбувається змішування термореактивних олігомерів та ПСМ; згідно II – змішування дисперсного термопластичного полімеру та ПСМ, після чого отриманий матеріал подається на гранулятор, згідно III – отриманий ПСМ зважують і упаковують) (рис. 6).

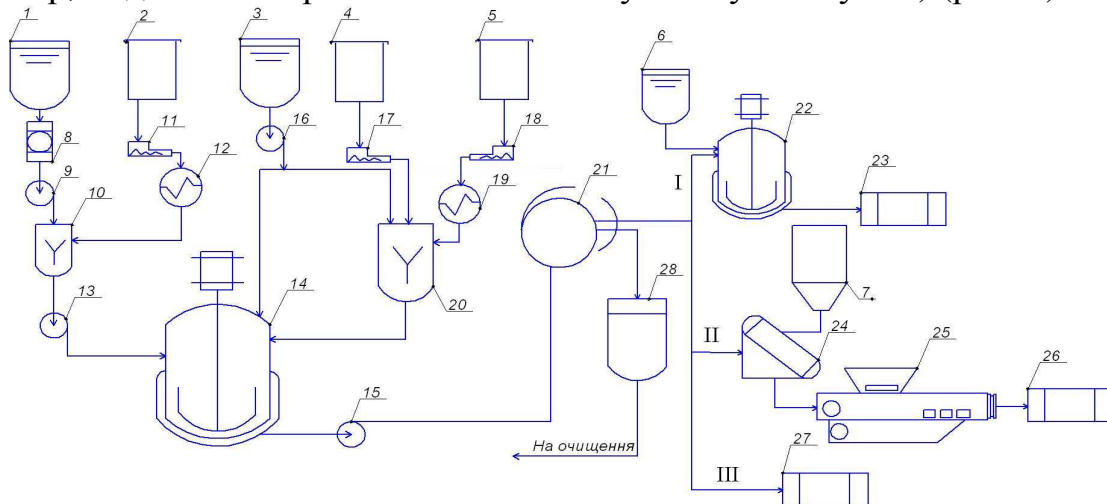


Рис. 6. Принципова технологічна схема одержання металовмісних ПСМ і композитів на їхній основі: 1-7 – ємності для зберігання Na-PC, ПВП, ПВС, води, хлориду металу, олігомеру і термопласту відповідно; 8 – фільтр; 9, 13, 15, 16 – помпи; 11, 17, 18 – транспортери; 12, 19 – вакуум-сушарки; 14 – реактор; 10, 20, 22 – змішувач; 21 – фільтрувальна центрифуга; 24 – змішувач барабанного типу; 25 – гранулятор; 23, 26, 27 – ємність для зберігання готового продукту; 28 – ємність для фільтрату.

Основними стадіями виробництва модифікованого ПСМ є: розчинення ПВП в Na-PC або розчинення ПВС в розчині хлориду металу за 293 К (для ПВП 0,5-0,6 год, для ПВС 1,5-2 год); модифікування (тривалість – 0,4-0,5 год, $C_{\text{пол}} = 0,2$ осн.-моль/л, $C_{\text{Na-PC}}$ і $C_{\text{MeCl}_x} = 10-15$ % мас., швидкість перемішування – 4000 об./год); центрифугування матеріалу (1700 об./хв) з подальшим сушінням (тривалість – 1-1,5 год за 333 – 343 К). Високу ефективність запропонованих технологічних підходів підтверджено проведеними промисловими випробуваннями на підставі розробленого тимчасового технологічного регламенту. Пріоритетність розроблених матеріалів підтверджено 2 патентами України на спосіб одержання металовмісних ПСМ.

У четвертому розділі проведений комплекс інструментальних досліджень для встановлення морфології та властивостей розроблених металовмісних полімер-силікатних матеріалів залежно від умов їх одержання і модифікування та природи

компонентів реакційного середовища.

На підставі скануючої електронної мікроскопії встановлено морфологічні особливості металовмісних полімер-силікатних матеріалів (рис. 7).

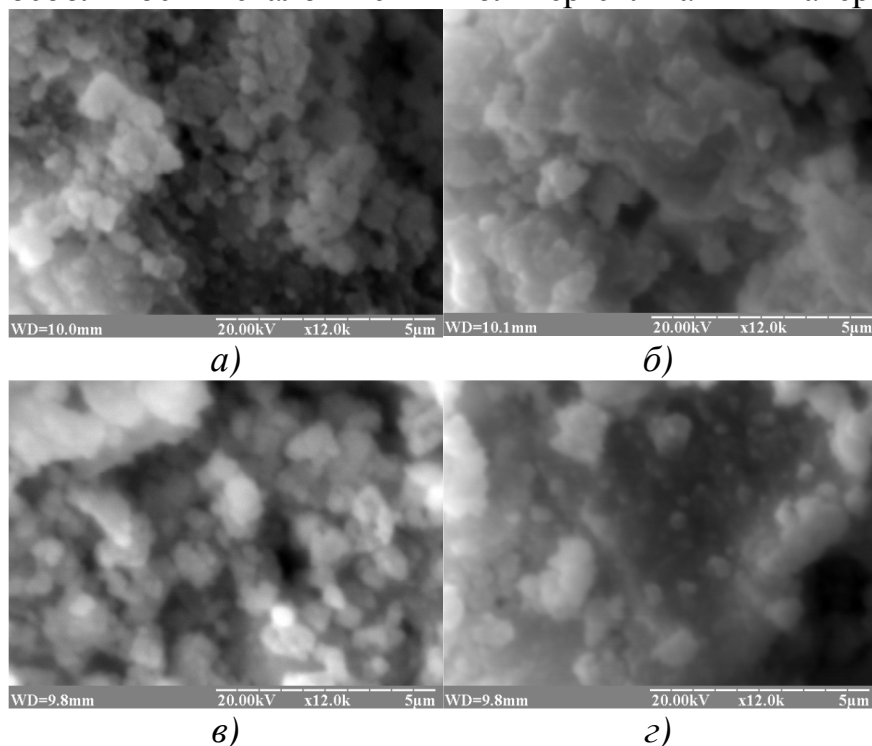


Рис. 7. СЕМ фотографії Си-силікатних матеріалів з різною природою модифікатора:

а) без модифікатора; б) ПВС; в) ПВП; з) суміш ПВП та Си – силікатного матеріалу.

Виявлено, що використання полімерного модифікатора призводить до підвищення однорідності частинок за розміром і формою.

Дрібнодисперсні частинки силікатного матеріалу без полімерного модифікатора характеризуються неправильною формою і їхній розмір є більшим на 20-30 %, ніж модифікованих, при

цьому, одержані ПСМ складаються із агломерованих частинок розміром 50-200 нм.

Слід відзначити, що використання полімерних модифікаторів впливає на елементний склад одержаних матеріалів (табл. 2).

Таблиця 2

Елементний склад металовмісних полімер-силікатних матеріалів

№	Тип ПСМ		Елемент				Співвідношення елементів	
			O	Si	Me		Me/Si-O	O/Si
	Модифікатор	Природа металу	Вміст у композиті, %					
1	–	Cu	57,95	27,30	14,75		0,17	2,12
2	ПВП		67,30	17,25	15,45		0,18	3,90
3	ПВС		65,64	25,28	9,08		0,09	2,59
4	–	Co	57,08	21,77	21,15		0,27	2,62
5	ПВП		71,26	18,63	10,11		0,11	3,82
6	ПВС		70,95	21,30	7,75		0,08	3,33
7	ПВС	Ba + Zn*	59,01	25,58	Ba	Zn	0,18	2,30
					0,08	15,33		
8	ПВС	Ba + Zn	71,15	20,84	2,49	5,52	0,08	3,41

*суміш Ba- та Zn-ПСМ

Виявлено збільшення співвідношення кисню до силіцію в модифікованих полівінілпіролідом та полівініловим спиртом матеріалах, що свідчить про перехід від тривимірних каркасних силікатів до простіших – ланцюгових, стрічкових,

шаруватих, що очевидно пов'язано із взаємодією ПВП та ПВС з ланцюгами росту силікатного каркасу та зменшенням їх реакційної здатності. У випадку матеріалів, одержаних фізичним змішуванням ПСМ з різною природою металу, спостерігається одержання частинок з переважанням у їхньому складі одного із металів та незначною присутністю іншого. Під час спільного осадження під дією одночасно двох осаджувачів метали в силікатному каркасі розподілені рівномірніше, і при цьому, завдяки направленому регулюванню вихідних параметрів (концентрація, спосіб змішування) виникає можливість створення необхідного співвідношення між металами в ПСМ залежно від цільового призначення.

Вплив модифікаторів на поверхневі характеристики металовмісних ПСМ підтверджений дослідженнями сорбції семи кислотно-основних індикаторів, які відрізняються природою функційних груп і значеннями pK_a та здатні адсорбуватись на поверхні ПСМ внаслідок фізичної взаємодії із кислотно-основними центрами. На підставі закономірностей сорбції виявлено, що здатність до сорбції досліджуваних матеріалів має специфічний селективний характер і визначається природою полімерного модифікатора і металу, зокрема питома площа активної поверхні (S_a) та кількість активних центрів (q_a) на ній зменшується у ряду $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ba^{2+}$. Виявлено, що як для модифікованих матеріалів, так і немодифікованих, найбільша активність проявляється щодо метиленового синього, а найнижча – бромкризолового пурпурного (табл. 3), у цей же час, сорбція метилового оранжевого не відбувається взагалі.

Таблиця 3

Кількість активних центрів металовмісного полімер-силікатного матеріалу

№ з/п	Індикатор	pK_a	Модифікатор	$q_a \cdot 10^6$, моль/г	
				Природа металу	
				Cu^{2+}	Ni^{2+}
1	Діамантовий зелений	1,3	–	8,64	1,37
			ПВП	7,84	1,09
			ПВС	5,00	0,85
2	Бромкризоловий пурпурний	6,4	–	1,71	0,66
			ПВП	0,88	0,50
			ПВС	1,17	0,44
3	Метиленовий синій	9,7	–	94,00	99,10
			ПВП	80,75	94,15
			ПВС	87,10	97,20

Використання полімерних модифікаторів – ПВП і ПВС призводить до зменшення кількості активних центрів, що швидше за все, пов'язано із блокуванням активних груп поверхні силікатних утворень (силандіольних, силанольних і силосанових) внаслідок взаємодії з функційними групами полімерного модифікатора. Для індикаторів з pK_a 4,2-12,8 вплив ПВП є відчутніший, ніж вплив ПВС. Така відмінність, очевидно, пов'язана із більшими конформаційними параметрами макромолекул ПВП та підвищеною здатністю до комплексоутворення.

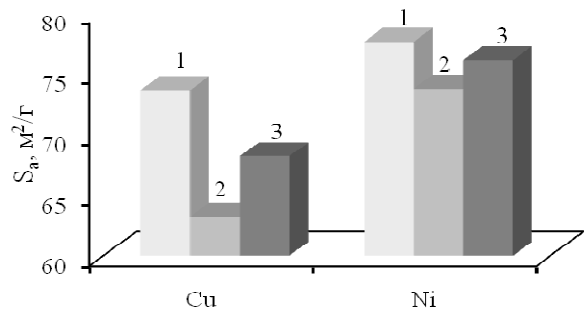


Рис. 8. Вплив полімерного модифікатора на питому площу активної поверхні S_a ПСМ: 1 – без модифікатора; 2 – ПВП; 3 – ПВС.

встановлено вплив металовмісного ПСМ на кінетичні закономірності тверднення ненасичених поліестерних смол, зокрема Zn- і Co-вмісні ПСМ призводять до сповільнення тверднення ненасичених поліестерних олігомерів, а Ni-, Cu-вмісні – до пришвидшення. На підставі дериватографічних і потенціометричних досліджень виявлено, що введення Ba-, Zn-вмісного ПСМ в полівінілхлоридні композити призводить до підвищення їх термостабільності завдяки взаємодії з продуктами термодеструкції ПВХ, що також підтверджено промисловими випробуваннями.

У п'ятому розділі розроблено основи технології одержання термопластичних композитів на основі поліпропілену і полікапроаміду та розроблених металовмісних ПСМ, які завдяки полімерному модифікатору відзначаються поверхневою активністю, регульованою гідрофобністю, підвищеною технологічною сумісністю з полімерною матрицею композитів. Виявлено вплив Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача (Ni-SH) на морфологію, технологічні та експлуатаційні властивості поліпропіленових і полікапроамідних композитів.

На підставі рентгеноструктурних досліджень встановлено вплив полімер-силікатного наповнювача на надмолекулярну структуру ПП та ПА-6 (рис. 9).

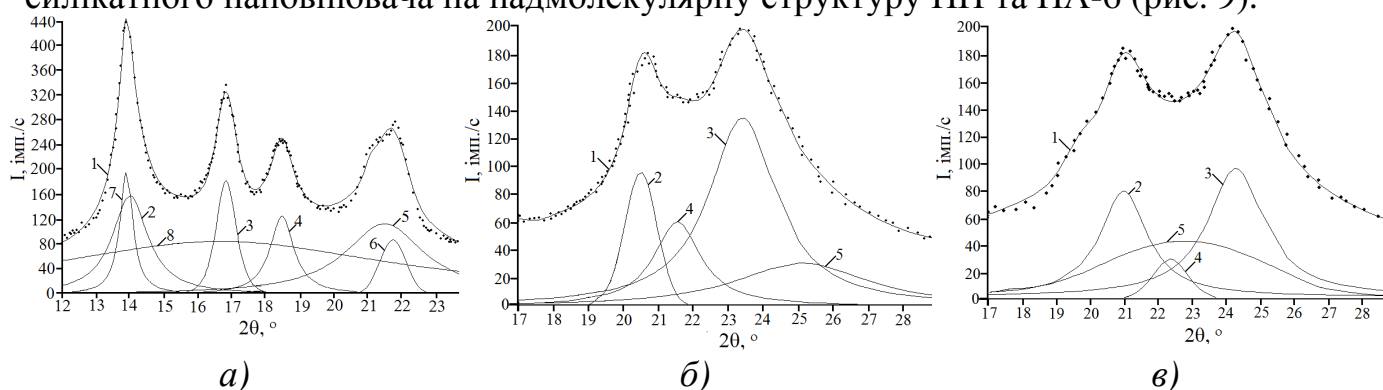


Рис. 9. Дифрактограми композитів на основі поліпропілену А10 (а) та полікапроаміду (б, в); наповнювач: а, б – Ni-SH, модифікований ПВС; в – Ni-SH, модифікований ПВП; 1 – апроксимаційна крива дифракції; а: 2, 3, 4, 5 – оптимізовані криві інтенсивності рефлексів α -фази; 6, 7 – β -фази, 8 – аморфної фази для ПП; б, в: 2, 3, 4, 5 – оптимізовані криві інтенсивності рефлексів площин (200) α -, (002) α -, γ - та аморфної фази для ПА-6.

Дифракційні рефлекси кристалічної фази наповненого ПП дещо відрізняються від ненаповненого, зокрема, зростає інтенсивність рефлексів площин α -фаз та

ширина піків і зменшується область аморфної фази. Очевидно, частинки наповнювача виступають додатковими центрами зародкоутворення кристалічної фази, що призводить до збільшення швидкості кристалізації і ступеня кристалічності (табл. 4).

Таблиця 4

Вплив полімер-силікатного наповнювача на ступінь кристалічності S_c та усереднений розмір кристалітів L_{hkl} розроблених композитів

Наповнювач	Полімер	ПА-6		ПП Moplen		ПП А10	
		S_c , %	L_{hkl} , Å	S_c , %	L_{hkl} , Å	S_c , %	L_{hkl} , Å
Без наповнювача		47,0	46,5	46,1	100,8	44,1	101,0
Ni-SH		61,5	47,1	49,9	87,3	48,3	93,3
Ni-SH, модифікований ПВС		66,5	35,8	52,5	90,3	–	–
Ni-SH, модифікований ПВП		69,8	37,8	–	–	–	–

Збільшення ширини піків інтенсивності рефлексів кристалічної фази пов'язано зі зменшенням розмірів надмолекулярних утворень внаслідок зростання швидкості кристалізації. Такі особливості впливу наповнювача пов'язані з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій макромолекул ПП, підсиленням фізико-хімічних взаємодій гідрофобного характеру між частинками модифікатора та макроланцюгами ПП внаслідок присутності макромолекул ПВС в полімер-силікатному наповнювачі та зміною топології укладання полімерних ланцюгів.

У цей же час, для композитів на основі наповненого ПА-6 зростання ступеня кристалічності є більш суттєвим. Це, очевидно, викликано тим, що присутність полярних силікатних функційних груп, карбаматних груп макромолекул ПВП та гідроксильних груп ПВС, збільшує можливість антипаралельного пакування ланцюгів ПА-6 та сприяє зростанню взаємодії за участі водневих зв'язків між амідними групами ПА-6 та функційними групами модифікаторів.

Встановлено, що природа наповнювача суттєво впливає на фізико-механічні властивості одержаних композитів: границю міцності під час розривання σ_p , відносне видовження під час розтягу ϵ_s , рівноважний модуль пружності $E_{пр}$, модуль високоеластичності $E_{вс}$, поверхневу твердість до F та після термообробки F_T , коефіцієнт структури K (табл. 5).

Значення границі міцності під час розривання та поверхневої твердості зростає як для наповненого ПП, так і для ПА-6, при цьому, найвищі значення спостерігаються під час використання модифікованих наповнювачів. Такі закономірності пов'язані зі змінами морфології матеріалів, зокрема, зменшенням перехідних областей в композиті внаслідок підвищеної технологічної сумісності між компонентами. Модуль пружності для розроблених композитів, який визначається невеликим зміщенням атомів, зміною міжатомних і міжмолекулярних відстаней та незначною деформацією валентних кутів, зростає під час введення наповнювача, особливо Ni-SH, модифікованого ПВС та ПВП, що, очевидно, можна пояснити зменшенням рухливості атомів і сегментів, внаслідок взаємодій модифікатор-полімерна матриця.

Вплив полімер-силікатного наповнювача на фізико-механічні властивості поліпропіленових та полікапроамідних композитів

Наповнювач	σ_p , МПа	ϵ_s , %	$E_{пр}$, МПа	$E_{ве}$, МПа	F, МПа	F_T , МПа	K
ПП Moplen							
Без наповнювача	41,2	66	1248	4496	195,7	213,4	5,66
Ni-SH	43,4	30	1568	5662	190,2	228,7	5,70
Ni-SH, модифікований ПВС	45,6	40	1677	7446	231,7	240,9	5,71
ПП А10							
Без наповнювача	38,5	61	1625	7266	176,1	237,1	6,19
Ni-SH	41,3	32	1540	9507	225,2	242,2	6,72
Ni-SH, модифікований ПВС	44,1	38	2153	9827	228,5	245,9	6,11
ПА-6							
Без наповнювача	58,4	221	2718	8228	328,5	357,4	9,50
Ni-SH	69,6	44	3134	9779	344,3	390,1	12,16
Ni-SH, модифікований ПВП	79,9	40	2953	8908	397,6	415,8	13,97
Ni-SH, модифікований ПВС	75,2	42	3469	10397	453,5	470,9	9,83

Розроблені композити відзначаються підвищеною теплостійкістю за Віка T_B (рис. 10) та зменшеним коефіцієнтом лінійного теплового розширення α_k (рис. 11).

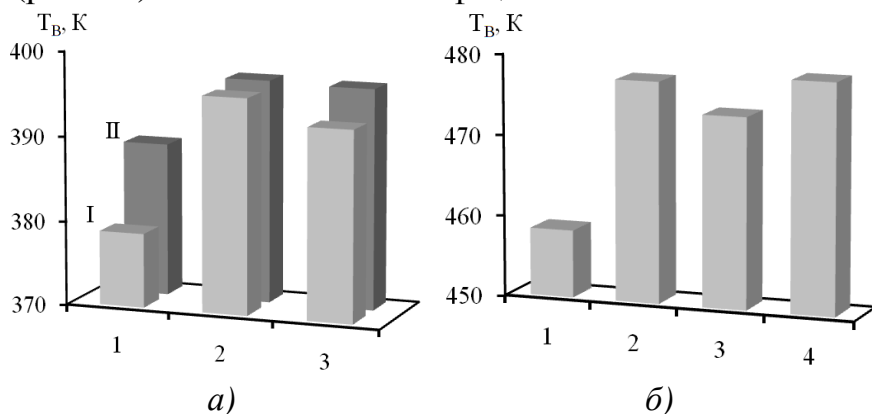


Рис. 10. Залежність теплостійкості за Віка (T_B): а – ПП (I – А10, II – Moplen) та б – ПА-6, від природи наповнювача: 1 – без наповнювача; 2 – Ni-SH; 3 – Ni-SH, модифікований ПВС; 4 – Ni-SH, модифікований ПВП.

Найбільше значення теплостійкості ПП характерне для композитів, з немодифікованим наповнювачем, а найменше – для ненаповнених полімерів. Для композиту на основі ПА-6, що наповнений Ni-SH, який модифікованим ПВП спостерігається найбільше значення T_B , що, очевидно, пов'язано з сильнішим характером міжмолекулярних взаємодій модифікатора – ПВП з макромолекулами ПА-6.

Виявлено, що розроблені композити відзначаються зниженим значенням коефіцієнта лінійного теплового розширення в 3-5 разів. При цьому, найменші значення α_k є характерними для композитів з немодифікованими наповнювачами. Такі особливості, насамперед, обумовлені змінами в граничних шарах на межі розділу наповнювач-термопластична матриця.

Композиційні матеріали на основі металовмісних полімер-силікатних наповнювачів і термопластичних ПП та ПА-6 відзначаються також підвищеними технологічними властивостями: зменшеною технологічною усадкою, зменшеним водопоглинанням, ПТР).

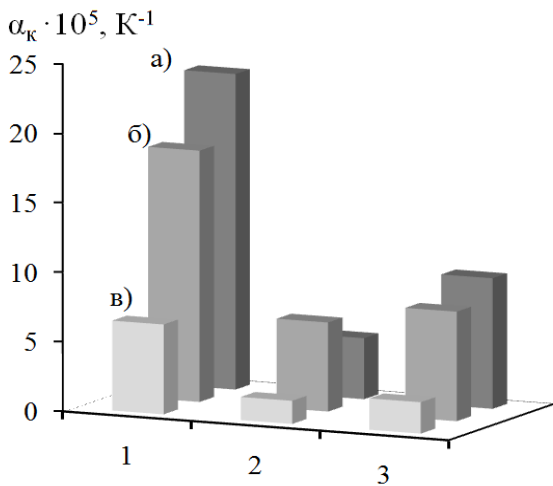


Рис. 11. Залежність коефіцієнта теплового розширення (α_k): а – ПП Морлен; б – ПП А10; в – ПА-6 від природи наповнювача: 1 – без наповнювача; 2 – Ni-SH; 3 – Ni-SH, модифікований ПВС; 4 – Ni-SH, модифікований ПВП.

Підвищені фізико-механічні, пружно-деформаційні, теплофізичні та технологічні властивості розроблених композитів передбачають їх ефективне використання для виготовлення виробів конструкційного призначення.

ВИСНОВКИ

1. Проведено теоретичне узагальнення та запропоновано нове вирішення наукової задачі щодо розроблення основ технології одержання модифікованих металовмісних ПСМ на основі Na-PC та полівінілового спирту або полівінілпіролідону завдяки їх сумісному осадженню під дією хлоридів металів різної природи для подальшого наповнення ними у в'язкотекучому стані ПП і ПА-6 та виготовлення з них виробів теплотехнічного та конструкційного призначення.

2. Встановлені фізико-хімічні та технологічні закономірності процесу одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів внаслідок сумісного осадження полівінілового спирту або полівінілпіролідону і натрієвого рідкого скла під дією хлоридів металів (Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Ba). Розроблена принципова технологічна схема і обґрунтовані норми технологічного режиму виробництва дрібнодисперсних модифікованих полімерами металовмісних силікатних матеріалів.

3. На підставі результатів гравіметричних, потенціометричних і фотоколориметричних досліджень виявлено, що найвища ефективність модифікування силікатних утворень водорозчинними полімерами спостерігається за концентрації водних розчинів Na-PC і хлоридів металів 10-15 % мас. та мольному співвідношенні $\text{MeCl}_x/\text{Na-PC} = 0,8-1$, при цьому оптимальна концентрація полімеру в системі становить $\approx 0,15-0,25$ осн.-моль/л.

4. Виявлено, що для забезпечення максимальної ефективності модифікування та одержання металовмісного полімер-силікатного матеріалу, розчинення ПВП слід проводити в розчині Na-PC, а ПВС – у розчині хлориду металу, що пов'язано з особливостями міжмолекулярних взаємодій між функційними групами компонентів системи. Використання полімерного модифікатора призводить до підвищення однорідності частинок за розміром і формою. Дрібнодисперсні частинки силікатного матеріалу без модифікатора характеризуються монолітністю і їхній розмір є більшим на 20-30 %, ніж модифікованих, при цьому полімер-силікатні матеріали складаються із агломерованих частинок розміром 50-200 нм.

5. На підставі результатів ІЧ спектроскопічних, потенціометричних та сорбційних досліджень встановлено, що процес одержання полімер-силікатного матеріалу супроводжується міжмолекулярними взаємодіями між активними силікатними групами (силандіольними, силанольними, силосановими) і функційними групами полімеру, що сприяє рівномірному розподілу макромолекул в

силіцій-оксигеновому каркасі. Виявлено, що міжмолекулярні взаємодії в значній мірі визначаються природою і концентрацією осаджувача та полімерного модифікатора. Запропоновано ймовірний механізм утворення металовмісних полімер-силікатних матеріалів, згідно якого відбуваються два типи процесів: утворення силікатних зародків за участі силанольних і силандіольних груп та катіонів металу; взаємодія завдяки водневим зв'язкам силікатних утворень між собою та з макромолекулами ПВП та ПВС, тобто між функційними групами полімерів та силанольними і силосановими поверхневими групами сусідніх силікатних зародків.

6. Використання полімерних модифікаторів, не залежно від природи металу, призводить до зниження кількості активних центрів та значення питомої площі активної поверхні силікатних утворень. Виявлено, що питома площа активної поверхні та кількість активних центрів на ній залежать від природи металу і зменшується у ряду $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ba^{2+}$. Значення питомої площі поверхні та кількості активних центрів відносно метиленового синього становлять 60-76 м²/г та 77-99·10⁻⁶ моль/г відповідно і залежать від природи модифікатора. Модифіковані матеріали відзначаються значно меншим значенням вологопоглинання, ніж не модифіковані.

7. Термометричними та віскозиметричними дослідженнями виявлено вплив металовмісного полімер-силікатного композиту на кінетичні закономірності тверднення ненасичених поліестерних смол: Zn-, Co-вмісні полімер-силікатні матеріали сповільнюють тверднення ненасичених поліестерних олігомерів, а Ni-, Cu-вмісні пришвидшують. На підставі дериватографічних і потенціометричних досліджень виявлено, що введення та Ba-, Zn-вмісного ПСМ в полівінілхлоридну композицію призводить до підвищення її термостабільності.

8. Розроблено основи технологій одержання у в'язкотекучому стані полімерних композиційних матеріалів на основі поліпропілену і полікапроаміду та металовмісних полімер-силікатних наповнювачів, що відзначаються підвищеною технологічною сумісністю компонентів. Встановлені режими та параметри переробки у виробі литтям під тиском розроблених композитів (температура зон для композитів на основі ПП – 483-488, 498-503, 513-518 К; на основі ПА-6 – 453-463, 473-483, 493-508 К, час пластикації 30-35 с).

9. Розроблені композити на основі ПА-6 та ПП відзначаються збільшеним ступенем кристалічності на 15-22 % та на 4-7 % відповідно і зменшеним усередненим розміром кристалітів. Значення границі міцності під час розривання композитів зростає на 10-20%, модуля пружності на 20-30 %, теплостійкості за Віка – на 10-20 К та поверхневої твердості – на 30-35 % і зменшується значення коефіцієнта лінійного теплового розширення у 3-5 разів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Масюк А. С. Закономірності одержання полімер-силікатних композитів з водорозчинних силікатів та полімерів / А. С. Масюк, В. Є. Левицький // Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2014. – №6/6 (72). – С. 29-33. (Index Copernicus, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory). (Особистий внесок дисертанта полягає у встановленні фізико-хімічних і технологічних закономірностей одержання ПСМ на основі натрієвого рідкого скла полівінілпіролідону і полівінілового спирту).

2. Levytskyi V. Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing

polymer-silicate materials and polyester composites on their basis / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Katruk, M. Bratychak / Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10. – No. 1. – P. 35-40. (SCOPUS). *(Внесок дисертанта полягає у встановленні закономірностей одержання, морфології і властивостей металовмісних ПСМ та поліестерних композитів на їхній основі).*

3. Чабан Н. Й. Термоліз і відновлення солей металів у присутності функційноактивних полімерів / Н. Й. Чабан, А. С. Масюк, В. Є. Левицький // Вісник НУ“ЛП”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів. – 2013. – № 761. – С. 397-403. *(Особистий внесок автора полягає у проведенні досліджень зі встановлення закономірностей взаємодії функційноактивних водорозчинних полімерів з солями металів).*

4. Масюк А.С. Вплив природи полімеру і хлориду металу на закономірності одержання полімер-силікатного композиту / А. С. Масюк, Р. В. Нечипор, В. Є. Левицький // Вісник НУ “ЛП”, Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів. – 2014. – № 787. – С. 429-434. *(Особистий внесок здобувача полягає у встановленні закономірностей одержання ПСМ залежно від природи металу та модифікатора).*

5. Масюк А.С. Фізико-хімічні закономірності модифікування водорозчинних силікатів полівінілпіролідом / А.С. Масюк, Д.С. Самойлюк, В.Є. Левицький // Хімічна промисловість України. – 2014. – №5 (124). – С 21-25. *(Дослідження фізико-хімічних і технологічних закономірностей модифікування Na-PC полівінілпіролідом).*

6. Масюк А. С. Вплив полівінілового спирту на закономірності одержання і морфологію Ва-Zn вмісних силікатних матеріалів / А. С. Масюк, В. Є. Левицький, М. В. Чекайло // Вісник НУ “ЛП”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів. – 2015. – №812. – С. 131-136. *(Внесок автора полягає у встановленні впливу полівінілового спирту на закономірності одержання і морфологію Ва-Zn вмісних ПСМ).*

7. Левицький В.Є. Морфологія і властивості полімер-силікатних композитів та поліестерних матеріалів на їхній основі / В.Є. Левицький, А.С. Масюк, Д.С. Самойлюк, Л.М. Білий, Т.В. Гуменецький // “Фізико-хімічна механіка матеріалів”. – 2016. – №. 1 – С. 21-27. *(Внесок автора полягає у встановленні морфології і властивостей ПСМ у взаємозв'язку з закономірностями їх одержання, і їх впливу на закономірності тверднення поліестерних смол).*

8. Масюк А. С. Сорбційні властивості дрібнодисперсних металовмісних полімер-силікатних матеріалів / А. С. Масюк, Д. С. Катрук, В. Є. Левицький / Scientific Journal «ScienceRise». – 2015. – №11/2(16). – С. 15-19. (Index Copernicus, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory). *(Внесок автора полягає у встановленні сорбційних властивостей ПСМ).*

9. Levytskyj V. Regularities of obtaining and properties polymer-silicate materials for filling thermoplastic composites / V. Levytskyj, A. Masyuk // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites, volume III, monografy edited by Junusz W. Sikora and Frantisek Greskovic Lublin. – 2015 – P. 192-200. *(Особистий внесок здобувача полягає у встановленні фізико-хімічних закономірностей одержання металовмісних ПСМ).*

10. Пат. 104819 Україна, МПК С01В 33/20 С09С 3/10 С08L 29/00 С08L 39/00 Спосіб одержання органофільного наповнювача / Левицький В. Є., Масюк А. С.; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №u201506693 заявл. 06.07.2015., опуб. 25.02.2016. Бюл. №4. *(Внесок здобувача полягає в проведенні модифікування ПСМ функційними полімерами та розробленні формули винаходу).*

11. Пат. 111379 Україна, МПК С01В 33/20 С08К 3/34 Спосіб одержання осаджених силікатів металів / Левицький В. Є., Масюк А. С.; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №a201404208 заявл. 18.04.2014., опуб. 25.04.2016., Бюл. №8. *(Особистий внесок здобувача полягає в розробленні технології одержання металовмісних ПСМ та розробленні формули винаходу).*

12. Ганчо А. В. Закономірності одержання полімер-силікатних нанокompозитів за золь-гель технологією / А. В. Ганчо, А. С. Масюк, В. Є. Левицький // XIII наукова конференція «Львівські хімічні читання», 28 травня-1 червня 2011р.: тези допов. – Львів, 2014. – НС17.

13. Масюк А. С. Технологические особенности получения силикатов металлов в присутствии полимерных модификаторов / А. С. Масюк, Ю. М. Жуковська, В. Є. Левицький // Матеріали Міжнародного молодіжного наукового форуму «Ломоносов-2014» / [Електронний ресурс] URL: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/index.htm.

14. Масюк А. С. Полімер-силікатні композити на основі водорозчинних силікатів та полімерів / А. С. Масюк, Ю. М. Жуковська, В. Є. Левицький // VII Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”, 19-24 травня 2014р.: тези допов. – Львів, 2014. – С.184.

15. Masyuk A. Regularities of the modified polymer-silicate materials production / A. Masyuk, R. Nechypor, V. Levytskyj // VIII Ukrainian-Polish conference polymers of special applications, October 01-04 2014: Abstract of reports. – Bukovel, 2014. – P.83.

16. Levytskyj V. Functional polymer-silicate composites and methods of their obtaining / V. Levytskyj, Yu. Laruk, A. Masyuk, D. Samoiliuk // VIII Ukrainian- Polish conference polymers of special applications, October 01-04 2014: Abs. of rep. – Bukovel, 2014. – P.74.

17. Masyuk A. Methods of obtaining and properties of functional polymer-silicate composites/ A. Masyuk, V. Levytskyj // The 2nd CEEP Workshop on Polymer Science, October 24-25 2014.: Abstract of reports. – Iasi, Romania, 2014. – P.177-180.

18. Масюк А. С. Морфологія і властивості термопластичних композитів на основі полімер-силікатних наповнювачів / А.С. Масюк, Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // Наук.-техн. конф. Молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій», 19–20 грудня 2014р.: зб. тез допов. – Тернопіль. – С. 58.

19. Levytskyi V. Thermoplastic and thermoset composites based on modified polymer-silicate fillers / V. Levytskyi, Yu. Laruk, A. Masyuk, D. Katruk // Міжнародна науково-технічна конференція “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”, 18-19 лютого 2015р.: тези доп. – Львів, 2015. – С. 12.

20. Masyuk A. Regularities of obtaining polymer-silicate materials for filling polymer composites / A. Masyuk, M. Chekaylo, V. Levytskyi // Міжнародна науково-технічна конференція “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”, 18-19 лютого 2015р.: тези доп. – Львів, 2015. – С. 21.

21. Масюк А. С. Морфологічні особливості полімер-силікатних композитів / А. С., Масюк В. Є. Левицький // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015" (ХКЧ'15), 20-22 квітня 2015р.: тези допов. – Харків, 2015. – С. 223.

22. Masyuk A. S. Polymer-silicate materials as fillers of polymer composites / A. S. Masyuk, V. Ye Levytskyi // Матеріали Міжнародного молодіжного наукового форуму «Ломоносов-2015» / [Електронний ресурс] URL: http://lomonosov-su.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7110.htm.

23. Нечипор Р. В. Закономірності модифікування силікатних матеріалів водорозчинними полімерами / Р. В. Нечипор, А. С. Масюк, В. Є. Левицький // XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання-2015”, 24-27 травня 2015 р.: зб. тез допов. – Львів, 2015. – Т6. – С. 333.

24. Масюк А. С. Закономірності одержання модифікованих Zn-Ba вмісних полімер-силікатних матеріалів / А. С. Масюк, В. Є. Левицький // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”, 27-29 квітня 2015 р.: тези допов. – Дніпропетровськ, 2015. – Том 4, С. 105.

25. Масюк А. С. Морфологічні особливості металовмісних полімер-силікатних матеріалів / А. С. Масюк, Р. В. Нечипор, В. Є. Левицький // Всеукраїнська студентська наукова конференція з міжнародною участю “Наукова Україна”, 25 травня 2015 р.: зб. тез допов. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 332.

26. Масюк А. С. Полімер-силікатні композити та поліестерні матеріали на їхній основі / А. С. Масюк, Д. С. Самойлюк, В. Є. Левицький // II міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин», 5-7 листопада 2015 р.: зб. тез допов. – Львів, 2015. – С. 67.

27. Masyuk A. Sorption Properties of Metal-containing Polymer-Silicate Fillers / A. Masyuk, V. Levytskyi // V Міжнародний молодіжний науковий форум „Litteris et Artibus”, 26-28 листопада 2015 р.: матеріали форуму. – Львів, 2015. – С. 388-389.

28. Масюк А. С. Вплив полімер-силікатного наповнювача на морфологію і властивості термопластів / А. С. Масюк, М. А. Долінко, Х. В. Левицька // XVIII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії», 17-20 травня 2016.: зб. тез допов. – Одеса, 2016. – С. 65.

29. Масюк А. С. Вплив природи металу на особливості синтезу і властивості полімер-силікатних композитів / А. С. Масюк, В. Є. Левицький // Восьма міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості» 16-21 травня 2016р.: зб. тез допов. – Львів, 2016. – С.171.

30. Масюк А. С. Поліамідні і поліпропіленові композити з полімер-силікатним наповнювачем: морфологія і властивості / А. С. Масюк, В. Є. Левицький // «Актуальні питання сучасної науки», 03-04 червня 2016 р.: зб. тез допов. – Одеса, 2016. – С. 35-40.

АНОТАЦІЯ

Масюк А.С. Основи технологій одержання полімерних композитів на основі модифікованих осаджених силікатів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2016.

Дисертаційна робота присвячена розробленню металовмісних полімер-силікатних матеріалів з регульованими поверхневими характеристиками та термопластичних композитів на їхній основі з підвищеними технологічними і експлуатаційними властивостями. У роботі встановлено фізико-хімічні та технологічні закономірності одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів внаслідок сумісного осадження полівінілового спирту або полівінілпіролідону і натрієвого рідкого скла під дією хлоридів металів різної природи. Виявлено чинники впливу на процес одержання та модифікування металовмісних полімер-силікатних матеріалів, їх морфологію, елементний склад та властивості залежно від способу введення і природи полімерного модифікатора та хлориду металу. Розроблено технологію одержання композиційних матеріалів на основі промислових термопластів – поліпропілену і полікапроаміду та модифікованих металовмісних полімер-силікатних наповнювачів.

Розроблені композити на основі ПА-6 та ПП відзначаються збільшеним ступенем кристалічності на 15-22 % для ПА-6 та на 4-7 % для ПП і зменшеним усередненим

розміром кристалітів. Значення границі міцності під час розривання композитів зростає на 10-20%, модуля пружності на 20-30 %, теплостійкості за Віка – на 10-20 К та поверхневої твердості – на 30-35 % і зменшується значення коефіцієнта лінійного теплового розширення у 3-5 разів. У цей же час, використання модифікованих наповнювачів зменшує значення технологічної усадки та водопоглинання розроблених композитів.

Ключові слова: полівініловий спирт, полівінілпіролідон, натрієве рідке скло, модифікування, композит, поліпропілен, полікапроамід.

АННОТАЦІЯ

Масюк А.С. Основы технологий получения полимерных композитов на основе модифицированных осажденных силикатов. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - технология полимерных и композиционных материалов. - Национальный университет «Львівська політехніка» МОН України, Львов, 2016.

В диссертационной работе разработаны физико-химические и технологические основы получения модифицированных металлосодержащих полимер-силикатных материалов совместимым осаждением натриевого жидкого стекла и функционально активных полимерных модификаторов: поливинилпирролидона и поливинилового спирта под действием хлоридов металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Ba). Полученные материалы были использованы для наполнения поликапроамидных и полипропиленовых композитов.

Установлено влияние природы осадителя – хлоридов металлов, природы и способа введения полимерного модификатора в систему, а также концентрационных факторов на процесс получения и свойства полимер-силикатного материала. Установлено, что эффективность получения и модифицирования полимер-силикатных материалов в значительной степени определяется перераспределением межмолекулярных взаимодействий в системе и возрастает при введении ПВП в Na-PC, а ПВС – в раствор хлорида металла. Оптимальная концентрация водных растворов Na-PC и хлоридов металлов составляет – 10-15% масс., а мольное соотношение $MeCl_x/Na-PC = 0,8-1$. При образовании полимер-силикатного материала происходят два типа процессов: образование силикатных зародышей при участии силанольных и силандиольных групп и катионов металла; взаимодействие по водородным связям силикатных образований между собой и с макромолекулами ПВП и ПВС.

Инструментальными методами исследований (сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный элементный, рентгенографический и сорбционный анализы, ИК спектроскопия) установлено влияние ПВС и ПВП на морфологию и свойства разработанных металлосодержащих ПСМ. Выявлено, что введение полимерных модификаторов способствует увеличению соотношения O/Si в силикатном скелете, что свидетельствует о переходе от трехмерных каркасных силикатов к простым – цепным, ленточным, слоистым, а также приводит к изменению поверхностных характеристик силикатных образований вследствие блокирования их силандиольных, силанольных и силоксановых групп функциональными группами модификатора. Разработанные металлосодержащие ПСМ характеризуются высокими значениями площади активной поверхности 60-76 м²/г и количества активных центров сорбции по метиленовому синему $77-99 \cdot 10^{-6}$ моль/г, и уменьшается в ряде $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ba^{2+}$, при этом модифицированные ПСМ отмечают

значительно меньшим значением влагопоглощения, чем немодифицированные. При этом, мелкодисперсные частицы силикатного материала без полимерного модификатора характеризуются неправильной формой и их размер больше на 20-30%, чем модифицированных, полимер-силикатные материалы состоят из агломерированных частиц размером 50-200 нм. На основании термометрических и вискозиметрических исследований установлено влияние металлосодержащих ПСМ на кинетические особенности отверждения ненасыщенных полиэфирных смол, в частности Zn- и Co-содержащие ПСМ приводят к замедлению отверждения ненасыщенных полиэфирных олигомеров, а Ni- и Cu-содержащие – к ускорению.

Установлено, что композиты на основе ПП и ПА-6 и металлосодержащего полимер-силикатного наполнителя благодаря равномерному распределению модификатора, направленному влиянию на поверхностные свойства наполнителя и повышенной технологической совместимости между компонентами имеют: увеличенную степень кристалличности на 15-22% для ПА-6 и на 4-7% для ПП и уменьшенный усредненный размер кристаллитов. Они имеют необходимые технологические (технологическая усадка, ПТР и водопоглощение) и повышенные эксплуатационные (возрастают теплостойкость по Вика на 10-20 К, поверхностная твердость на 30-35%, прочность при разрыве на 10-20%, модуль упругости на 20-30% и снижается коэффициент линейного теплового расширения в 3-5 раз) свойства.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, натриевое жидкое стекло, модификация, композит, полипропилен, поликапроамид.

SUMMARY

Masyuk A.S. Basics of technologies of obtaining polymer composites based on modified precipitated silicates. – On the rights of manuscript.

PhD thesis (technical sciences) by specialty 05.17.06 - technology of polymer and composite materials. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2016.

The thesis is devoted to development of metal-containing polymer-silicate materials with adjustable surface properties and thermoplastic composites with high technology and performance properties on their base. Physicochemical and technological regularities of obtaining metal-containing polymer-silicate materials due to coprecipitation of polyvinyl alcohol or polyvinylpyrrolidone and sodium silicate under the influence of metal chlorides of different nature were established in the paper. The factors of influence on the process of obtaining and modifying metal-containing polymer-silicate materials, their morphology, element composition and properties in depending on the mode of adding and the nature of the polymer modifier and metal chloride have been investigated. The technology of obtaining composite materials based on industrial thermoplastic – polypropylene and polyamide-6 and modified metal-containing polymer-silicate fillers was developed.

Composites based on PA-6 and PP have increased the degree of crystallinity on 15-22% for PA-6 and 4-7% for PP and reduced averaged crystallite size. The values of ultimate tensile strength at breaking for developed composites are growing by 10-20% modulus of elasticity by 20-30%, Vicat softening temperature by 10-20 K, surface hardness by 30-35% and coefficient of linear thermal expansion decreases by 3-5 times. The use of modified fillers reduces the value of technological shrinkage and water absorption of the composites.

Keywords: polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, sodium water glass, modification, composite, polypropylene, polyamid-6.