

заряду є найвищим для зразка сплаву з епоксидним покриттям, яке включає композицію модифікованого фосфатного та кальцієвмісного нетоксичних пігментів. Додавання вказаних інгібіторів не погіршує бар'єрні властивості непошкодженого епоксидного покриття. Запропонована інгібувальна композиція може бути перспективною заміною стронцію хромату в антикорозійних ґрунтувальних покриттях на алюмінієвих сплавах.

1. Z. Szklarska-Smialowska. Pitting corrosion of aluminium. *Corrosion Science*, 41 (1999) 1743–1753. 2. J. R. Scully, T. O. Knight, R. G. Buchheit, D. E. Peebles. Electrochemical Characteristics of Al_2Cu , Al_3Ta , and Al_3Zr Intermetallic Phases and Their Relevancy to the Localized Corrosion of Al Alloys *Corrosion Science*, 35 (1993) 185–194. 3. R. L. Cook, Jr. and S. R. Taylor. Pigment-Derived Inhibitors for Aluminum Alloy 2024-T3. *Corrosion*, 56 (2000) 321–333. 4. R. L. Cook, Jr. and S. R. Taylor. Pigment-Derived Inhibitors for Aluminum Alloy 2024-T3. *Corrosion*, 56 (2000) 321–333. 5. Acid rain. A review of the phenomenon in EEC and Europe. A report prepared for the Commission of the European Communities. Brussels and Luxemburg, 1983. 6. R. Levie. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements, *Electrochimica Acta*. 10 (1965) 113–130. 7. R. D. Armstrong, R. A. Burnham. The effect of roughness on the impedance of the interface between a solid electrolyte and a blocking electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 72 (1976). – P. 257–266. 8. Z. Kerner, T. Pajkosy. Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1998. – 448. – P. 139–142.

УДК 678.746.222:532.695:746.523

А.В. Ганчо, В.В. Кочубей, О.П. Михайлова
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

© Ганчо А.В., Кочубей В.В., Михайлова О.П., 2011

Проведено дослідження термоокисної деструкції полімер-силікатних матеріалів, одержаних внаслідок сумісного золь-гель-переходу натрієвого рідкого скла та полівінілпіролідону, а також за допомогою суміщення у твердому стані полівінілпіролідону та осажденного рідкого скла. Встановлено, що інтенсивна втрата маси зразків внаслідок термоокисної деструкції спостерігається в області температур 210–600 °C.

Ключові слова: полівінілпіролідон-силікатний матеріал, термоокисна деструкція, золь-гель-перехід

Thermooxidative destruction of polymer-silicate materials are studied. Such materials was synthesized using a compatible sol-gel transition of sodium water glass and polyvinylpyrrolidone and using the combination in the solid state polyvinylpyrrolidone and precipitated liquid glass. Found that intensive weight loss of samples due to thermooxidative destruction observed in the temperature 210–600 °C.

Key words: polyvinylpyrrolidone-silicate material, thermooxidative destruction, sol-gel transition.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімер-силікатні матеріали традиційно привертають велику увагу дослідників у зв'язку з широким спектром їх використання. Тому створення таких матеріалів за допомогою поєднання властивостей полімерної та неорганічної складової є актуальним завданням.

З погляду простоти створення, поєднання полімерних та неорганічних компонентів можливе внаслідок золь-гель-переходу силікатної складової у присутності полімеру та без нього. В останньому випадку подальше введення полімеру в систему забезпечується його суміщенням у твердому стані з дрібнодисперсним осадженим натрієвим рідким склом. Дериватографічні дослідження таких полімер-силікатних матеріалів дають змогу оцінити вплив способу введення полімеру на ступінь його взаємодії із силікатними утвореннями, а також одержати кінетичні параметри, що описують термоокисну деструкцію таких матеріалів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Як показали дослідження [1–3], серед значної кількості матеріалів, що можуть бути використані для створення полімер-силікатних композитів із застосуванням золь-гель-технології, найперспективнішими є такі, що містять функційноактивні групи.

Полівінілпіролідон (ПВП) завдяки наявності в своєму складі активних кабаматних груп, проявляє високу здатність до комплексоутворення, зокрема, за взаємодії з полярними молекулами, неорганічними полімерами та йонами. Тому його взаємодія з функційноактивними силікатними групами можлива на початкових стадіях золь-гель-процесу, тобто за безпосереднього введення ПВП в натрієве рідке скло (НРС), або ж внаслідок його суміщення у твердому стані з осадженим рідким склом [4, 5]. Детальний аналіз подібних систем дає змогу з'ясувати закономірності структуроутворення та встановити оптимальні параметри синтезу.

Зокрема, термогравіметричний аналіз є одним із сучасних інструментальних методів аналізу, що дає можливість з високою точністю та відтворюваністю говорити про термічну стабільність таких полімер-силікатних матеріалів. Поряд з цим, використовуючи результати дериватографічних досліджень, можна оцінити взаємодію окремих функційних груп за певних температур [6, 7].

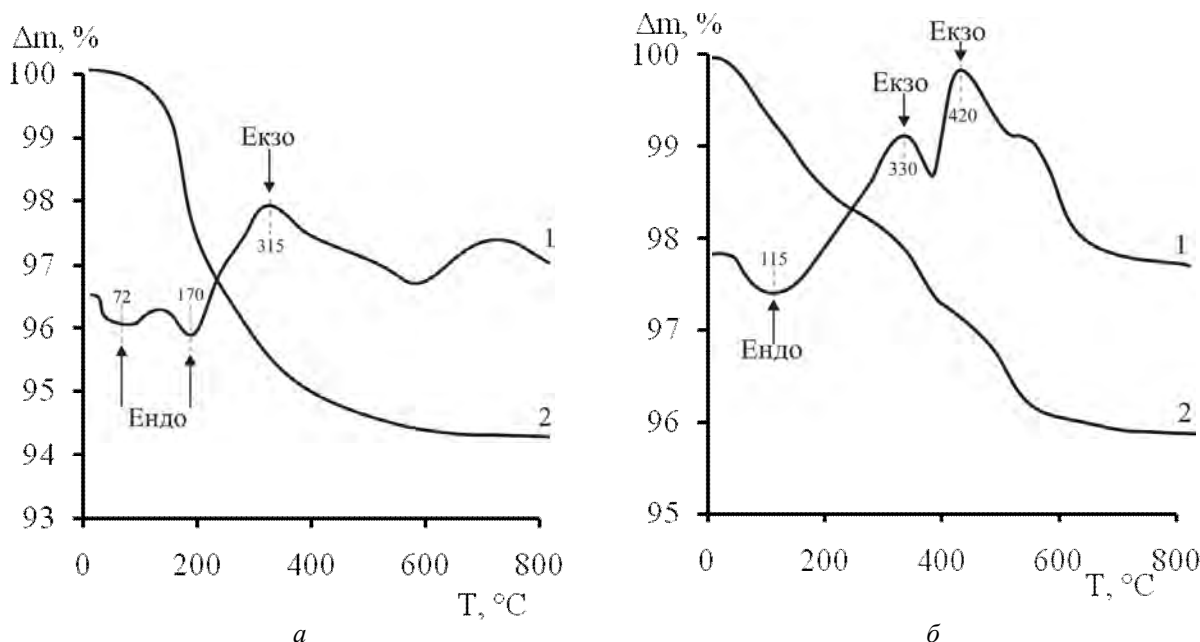
Мета роботи – здійснити детальний порівняльний аналіз теплових процесів, що відбуваються під час термоокисної деструкції композиту, одержаного сумісним осадженням ПВП та НРС, із матеріалом, одержаним суміщенням у твердому стані ПВП та осащеного НРС.

Результати досліджень та їх обговорення. У цій роботі проведені порівняльні дериватографічні дослідження полівінілпіролідон-силікатних матеріалів, одержаних внаслідок сумісного золь-гель-переходу ПВП і НРС (система **I**), та за допомогою суміщення в твердому стані ПВП і осащеного НРС (система **II**). Сумісне осадження ПВП та НРС за золь-гель-технологією проводили згідно з умовами, що були досліджені у [1, 4]. Вміст ПВП в полівінілпіролідон-силікатному матеріалі (системи **I** та **II**) є однаковим і становить $\approx 3\%$.

Термічну стійкість зразків досліджували на дериватографі Q-1500 D системи «Паулі-Паулік-Ердей» в атмосфері повітря у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ в діапазоні температур $20\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Маса зразків становила 400 мг, чутливість за шкалою термогравіметричного аналізу (ТГ) становила 50 мг, за шкалою диференційного термічного аналізу (ДТА) – 250 мкВ. Еталонна речовина – Al_2O_3 . Перед проведенням термогравіметричних досліджень зразки систем **I** та **II** сушили у розрідженій атмосфері (вакуум 0,1 атм.) за температури $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 5 год.

Під час переходу золю в гідро- та ксерогель з утворенням наноконпозиційного полівінілпіролідон-силікатного матеріалу відбувається формування індивідуальних монодрібнодисперсних частинок. Із золю НРС та макромолекул полімеру на початкових стадіях золь-гель-процесу формуються частинки діаметром близько 50–100 нм, а в подальшому такі частинки агломеруються, при цьому, очевидно, утворюється кремнієвий скелет гідрогелю з рівномірно розподіленими полімерними включеннями [5].

Для кращого розуміння відмінностей між структурою полівінілпіролідон-силікатних матеріалів систем **I** та **II** був проведений дериватографічний аналіз відповідних зразків. Результати термогравіметричних досліджень показано на рисунку.



Дериватограми полівінілпіролідон-силікатних матеріалів: а – одержаного внаслідок сумісного золь-гель-переходу ПВП та НРС (система I); б – одержаного за допомогою суміщення в твердому стані ПВП та осажденного НРС (система II): 1 – крива ДТА, 2 – крива ТГ

Як бачимо, вигляд термограм систем I та II істотно відрізняються між собою, що, своєю чергою, свідчить про різний механізм термолізу зразків. В області низьких температур 20–220 °C на кривій ДТА системи I (рис. (а)) спостерігається поява двох ендотермічних ефектів. Перший з них проявляється в діапазоні температур 20–125 °C та супроводжується незначною втратою маси на кривій ТГ ($\Delta m=0,5\%$), що відповідає виділенню фізично зв'язаної води. Другий ендоефект існує в області температур 125–220 °C і, очевидно, пов'язаний з вивільненням молекул води ($\Delta m=2,8\%$), що знаходяться у вигляді включень у силікатному клатраті (каркасно-зв'язана вода).

У той самий час для зразка II (рис. (б)) втрата маси у діапазоні температур 20–210 °C становить $\Delta m=1,6\%$ та супроводжується появою одного ендоефекту на кривій ДТА.

За результатами комплексного термогравіметричного та диференційного термічного аналізу обох зразків можна зробити висновок, що система I характеризується більшим вмістом води. Це, очевидно, пов'язано із здатністю ПВП брати участь в реакціях комплексоутворення, зокрема утворювати гідратні комплекси.

У цей самий час за переходу золю в гель утворені силікатні частинки захоплюють молекули води, частина з яких знаходиться на поверхні, а решта міцно зв'язана в силіцієвий каркас. Тому таке взаємне підсилення здатності як ПВП, так і утворених силікатів сорбувати воду, і призводить до того, що за сумісного осадження ПВП і НРС вміст води є більшим порівняно з системою II.

Інтенсивна втрата маси зразків внаслідок термоокисної деструкції ПВП відбувається в області температур 210–600 °C. Вигляд кривих ДТА систем I та II у цьому температурному інтервалі істотно відрізняються між собою, що свідчить про різний механізм термолізу зразків. Зокрема, як бачимо, на кривій ДТА термограми системи I (рис. (а)) в температурному діапазоні 120–570 °C спостерігається поява одного екзотермічного ефекту з максимумом за температури 315 °C. При цьому втрата маси становить $\Delta m=2,6\%$.

Одночасно на кривій ДТА термограми системи II (рис. (б)) присутні два яскраво виражені екзотермічні ефекти, що, своєю чергою, свідчить про інтенсивніший перебіг термоокисної деструкції в області високих температур цієї системи порівняно з системою I. Перший екзотермічний ефект проявляється в температурному діапазоні 210–375 °C з максимумом за температури 330 °C та втратою маси $\Delta m=1,3\%$. Другий екзоефект спостерігається в області температур 375–600 °C з максимумом – 420 °C і втратою маси – $\Delta m=1,4\%$.

Висновки. Результати проведених досліджень свідчать про різний механізм термолізу ПВП – силікатного матеріалу, одержаного внаслідок сумісного золь-гель-переходу ПВП та НРС, і матеріалу на основі механічної суміші ПВП з осадженим НРС. Встановлено, що інтенсивна втрата маси зразків внаслідок термоокисної деструкції спостерігається в області температур 210–600 °С. При цьому для полімер-силікатного матеріалу, одержаного суміщенням полімеру у твердому стані та осадженого НРС, яскраво виражені два гострі екзотермічні ефекти за температури 330 та 420 °С. Натомість, для матеріалу, одержаного сумісним золь-гель-переходом ПВП та НРС, в цій області температур спостерігається один широкий екзотермічний ефект за температури 315 °С. Очевидно, що сумісне осадження НРС та ПВП під дією кислоти призводить до утворення ПВП-силікатного матеріалу, в якому макромолекули ПВП рівномірно розподілені всередині структури, а не лише адсорбовані на поверхні.

1. Ганчо А.В. Фізико-хімічні закономірності формування полівінілпіролідон-силікатних наноконпозиційних матеріалів / А.В. Ганчо, В.Є. Левицький, О.В. Суберляк // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2010. – № 6. – С.55 – 60. 2. Тарасевич Ю.И. Гидрофильные центры на поверхности кремнезема, модифицированного из газовой и жидкой фаз / Ю.И. Тарасевич, С.В. Бондаренко и др. // *Коллоид. журн.* – 2001. – Т.63, № 2. – С. 249–253. 3. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. – М.: Мир, 1967.— 398 с. 4. Ганчо А.В., Лудина И.В., Левицкий В.Е. Физико-химические процессы в водорастворимых силикатах под воздействием поливинилпирролидона в кислой среде // *Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2010”*. – М., 2010. – С.217. 5. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с. 6. Егунов В.П. Введение в термический анализ: монография. — Самара: 1996. — 270 с. 7. Уэндландт У. Термические методы анализа = *Thermal Methods of Analysis* / пер. с англ.; под ред. В.А. Степанова и В.А. Берштейна. – М.: Мир, 1978. — 526 с.