

ВПЛИВ ПРИРОДИ ФУНКЦІЙНОАКТИВНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ПРОЦЕС ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-ПЕРЕХОДУ ВОДОРОЗЧИННИХ СИЛІКАТІВ

© Ганчо А.В., Масюк А.С., Левицький В.Є., 2011

Проведено модифікацію натрієвого рідкого скла функційноактивними полімерами: полівінілпіролідон, полівінілбутиралем, полівініловим спиртом, натрієвою сіллю карбоксиметилцелюлози за золь-гель-технологією. Досліджені фізико-хімічні процеси під час зміни рН у водорозчинних силікатах залежно від природи полімеру. Встановлено вплив природи та концентрації осаджувача на процес золь-гель-переходу полімер-силікатних матеріалів.

Ключеві слова: полімер-силікатні наноккомпозити, золь-гель-перехід, натрієве рідке скло.

Using sol-gel technology changes have been made of liquid sodium glass by functionally-active polymers (polyvinylpyrrolidone polyvinilbutyral, polyvinyl alcohol, sodium salt of karboksymetyluedyulozy). The physic-chemical processes during the change of pH in water-soluble silicates, depending on the nature of polymer. Effect of the nature and concentration of precipitator in sol-gel transition of polymer-silicate materials are shown.

Key words: polymer-silicate nanocomposites, sol-gel transition, liquid sodium glass.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Розроблення сучасних полімер-неорганічних наноккомпозиційних матеріалів в останні роки набуває особливої ваги, оскільки їм притаманний комплекс цінних експлуатаційних властивостей. У зв'язку з цим пошук раціональних шляхів створення таких композитів є актуальним завданням.

З точки зору практичного застосування у найрізноманітніших галузях промисловості, поєднання полімерних та неорганічних компонентів із застосуванням золь-гель-технології є оптимальним під час утворення полімер-неорганічних наноккомпозиційних матеріалів. У цей самий час серед значної кількості полімерних матеріалів, що можуть бути використанні для цього, найперспективнішими є водо- та спиртоворозчинні полімери, які містять в своєму складі функційноактивні групи, зокрема полівінілпіролідон (ПВП), полівініловий спирт (ПВС), натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ), полівінілбутираль (ПВБ) та водні розчини рідкого скла, зокрема, натрієве рідке скло. При цьому багато властивостей, наприклад таких, як нанорозмірність, монодисперсність, хімічна стійкість, адсорбційні та фізико-механічні характеристики, а також спорідненість до інших полімерів, можна доволі легко регулювати зміною умов синтезу [1].

На золь-гель-процес під час сумісного осадження функційноактивних полімерів з водорозчинними силікатами мають істотний вплив концентраційні чинники, природа коагулянта та спосіб введення полімеру. Ці чинники значною мірою впливають на конформаційні перетворення макромолекул та міжмолекулярні взаємодії в системі. Направлений вибір природи та вмісту як коагулянта, так і полімеру, дає можливість регулювати золь-гель-процес, впливати на його фізико-хімічні закономірності, і, як наслідок, на властивості одержаних композиційних матеріалів [2].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Детальний аналіз останніх публікацій показав доцільність використання функційноактивних високомолекулярних сполук для модифікації водорозчинних силікатів [3–5]. Такі полімери, внаслідок того, що вони містять в своєму складі активні групи, характеризуються високою здатністю до взаємодії з протонівмісними і високополярними молекулами, а також полімерами та неорганічними йонами. Тому на початкових

стадіях золь-гель-процесу їх доцільно вводити безпосередньо у натрієве рідке скло (для водорозчинних полімерів) або ж в органічний коагулянт (для ліофільних полімерів). У той самий час, як було встановлено, золь-гель-процес в присутності ПВП слід проводити за попереднього розчинення полімеру у рідкому склі або в розчиннику (вода, кетони, аліфатичні спирти), а не в концентрованій кислоті [3].

В [1] зазначено, що ефективність осаджувача для досліджуваних систем зменшується у ряді мінеральних кислот – HCl , HNO_3 , H_2SO_4 та під час їх розведення. У зв'язку з цим як осаджувач доцільно використовувати концентровану соляну кислоту.

Як показали дослідження [6–8], збільшення модуля рідкого скла (n) в промисловому діапазоні значень (2,2–3,7) та його густини (концентрації) сприяє збільшенню частки високополімерних фракцій кремнійкисневих аніонів та ступеня їх полімеризації. Це, своєю чергою, за хімічного осадження призводить до одержання нанорозмірних частинок з високорозвиненими порами. У той самий час [8] вплив природи катіону на аніонну структуру показано на прикладі масово-молекулярного розподілу кремнійкисневих аніонів, який в калієвому рідкому склі, навіть за високих значень n , зміщений в бік олігомерних фракцій, а кількість полімерних утворень є значно меншою, ніж для натрієвого рідкого скла. Така відмінність може бути пояснена зменшенням йонної сили і збільшенням ефективного радіуса під час переходу від Na^+ до K^+ .

Мета роботи – встановити вплив природи полімеру, коагулянта та рН середовища на фізико-хімічні закономірності одержання полімер-силікатних матеріалів на основі натрієвого рідкого скла.

Результати досліджень та їх обговорення. У цій роботі проведені дослідження спрямовані на одержання модифікованих функційноактивними полімерами силікатів з їх водних розчинів за сумісної коагуляції. Досліджені процеси коагуляції полімер-силікатних утворень з розчину натрієвого рідкого скла ($C=1,0$ – $1,5$ моль/л, модуль $n=3,25$).

Одержання полімер-силікатних наноконпозиційних матеріалів у заданому концентраційному, рН та температурному інтервалі проводили так:

1. ПВБ або ПВП розчиняли в етиловому спирті. Далі до таких розчинів додавали кислоту і діяли ними на НРС. Концентрацію ПВБ в коагуляційній системі в розрахунку на 1 л системи змінювали від 0 до 0,55 осн-моль/л, а ПВП – від 0 до 0,45 осн-моль/л.

2. Під час нагрівання розчиняли ПВС у воді, після чого додавали HCl . Отриманий розчин додавали до НРС. Концентрацію ПВС змінювали від 0 до 2,9 осн-моль/л.

3. За допомогою Na-KMЦ або ПВП попередньо модифікували НРС, після чого на нього діяли HCl . Концентрацію Na-KMЦ змінювали від 0 до 0,23 осн-моль/л, а ПВП – від 0 до 0,39 осн-моль/л;

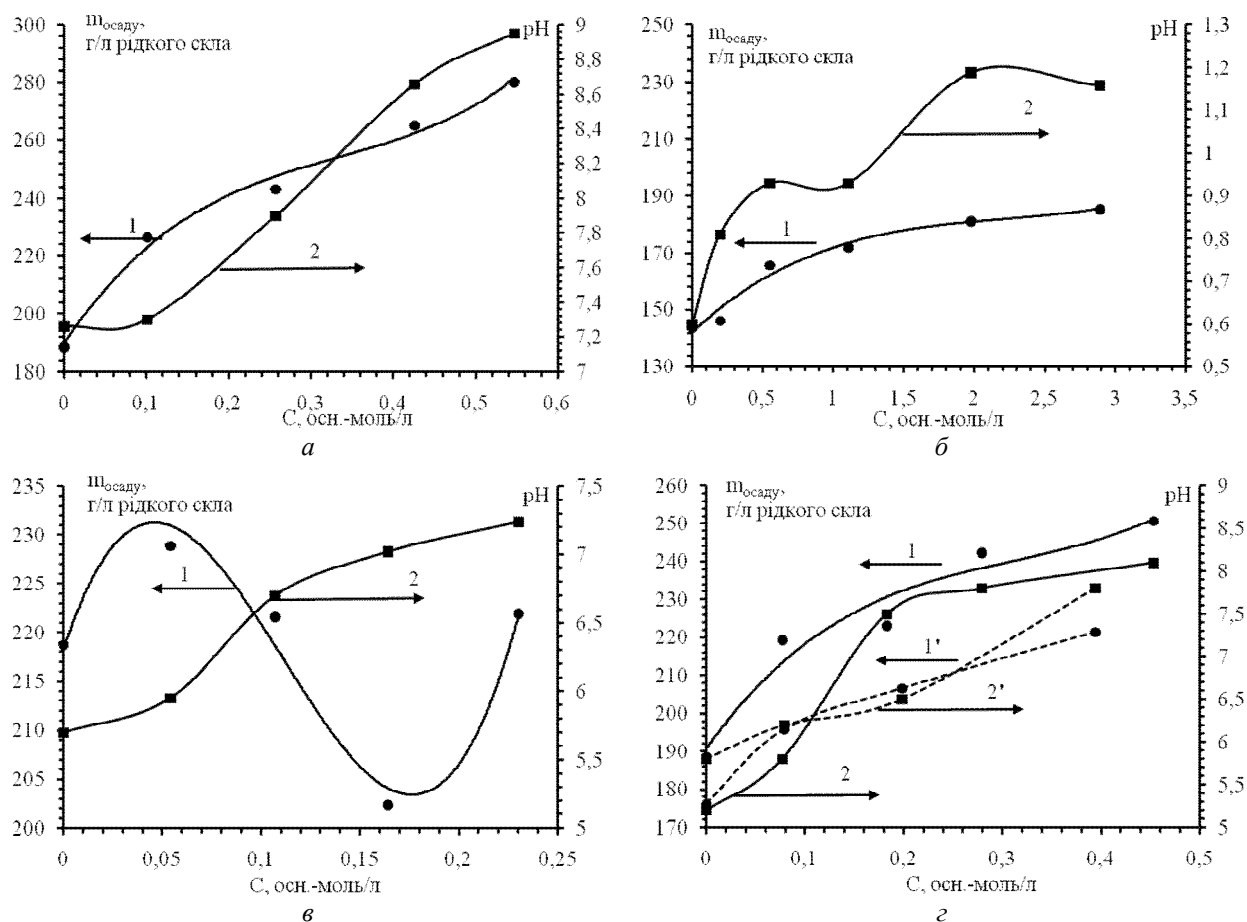
4. На розчин ПВП в НРС діяли ацетоном або бутанолом за об'ємного співвідношення НРС:ацетон або НРС:бутанол – 1:1, 1:2, 2:1. Через деякий час після додавання бутанолу в систему додатково вводили HCl . Концентрацію ПВП в системі змінювали від 0 до 1,85 осн-моль/л.

5. ПВБ розчиняли в ацетоні або бутанолі. Отриманими розчинами діяли на НРС. Об'ємне співвідношення НРС:ацетон або НРС:бутанол – 1:1, 1:2, 2:1, концентрація ПВБ в системі – від 0 до 1,45 осн-моль/л. Аналогічно до п. 4 у систему вводили додаткову кількість HCl .

Дрібнодисперсні осади, одержані в такий спосіб, ретельно фільтрували, вакуумували та промивали дистильованою водою. За дії ацетону як осаджувача промивання водою не допускається, оскільки у цьому випадку осади є водорозчинними. Вміст полімеру в розчині після осадження полімер-силікатного матеріалу визначали фотоколориметричним методом.

Слід зазначити, що в розчині НРС поряд з мономерними, йонними та нейтральними утвореннями кремнієвих кислот існують ще й полікремнієві кислоти з різним ступенем полімеризації. Співвідношення між мономерними та полімерними формами кислот змінюється залежно від концентрації та рН розчину НРС. Тому швидкість золь-гель-переходу кремнієвих кислот з розчину НРС переважно залежить від рН системи [3, 5, 7]. Проте експериментальні дані впливу рН на цей процес доволі суперечливі [8]. Мінімальне значення швидкості золь-гель-процесу відповідає області рН 2–3, за рН < 2–3 реакція прискорюється йонами H^+ , а за рН > 2–3 – гідроксил-йонами. Встановлено, що за рН ≈ 6 швидкість процесу приблизно на два порядки більша, ніж за рН 4.

У зв'язку з цим для встановлення кількісних характеристик процесу утворення полімер-силікатного матеріалу під час золь-гель-переходу були проведені потенціометричні та гравіметричні дослідження, результати яких показано на рисунку.



Залежність зміни маси осаду від концентрації полімеру в системі (1) та рН маточного розчину (2) натрієвого рідкого скла під час золь-гель-переходу:

А – ПВБ, об'ємна частка соляної кислоти в коагуляційній системі $c_{HCl} = 8,9 \%$;

б – ПВС, $c_{HCl} = 12,5 \%$; *в* – Na-КМЦ $c_{HCl} = 14,9 \%$;

г – ПВП попередньо введений в НРС (1' та 2'), $c_{HCl} = 12,7 \%$ та в спирті (1 та 2), $c_{HCl} = 8,4 \%$

Слід відзначити, що перехід золю в гель пов'язаний з утворенням тривимірних ланцюгів, що пронизують увесь об'єм золю. Поява вузлів просторової сітки супроводжується значним зростанням в'язкості, а також появою високоеластичності, граничного напруження зсуву та пружності, здатністю до збереження форми та втрати плинності під дією власної маси та малих навантажень.

Загалом зміна маси осаду залежно від концентрації полімеру та незалежно від його природи має криволінійний характер. У той самий час зміна рН маточного розчину у межах заданої концентрації полімеру має S-подібний вигляд. При цьому стрибок рН відповідає перегинові на кривій зміни маси. Так, для ПВБ такий перегин на кривій зміни маси спостерігається в діапазоні концентрацій полімеру 0,15–0,35 осн.-моль/л з відповідним стрибком рН за 7,5–8,5. Натомість для ПВС концентрація становить 1,3–2,0 осн.-моль/л, а зміна рН – 1,0–1,2. Поряд з цим в присутності ПВП повнота осадження в межах оптимальної концентрації полімеру 0,1–0,2 осн.-моль/л є значно ефективнішою у випадку попереднього введення полімеру в етанол, а не в НРС. Це може бути пояснено сумісною коагулюючою дією спирту та кислоти.

Дія органічних коагулянтів, таких як кетони та аліфатичні спирти, зводиться до розшарування силікатної системи в такий спосіб, що органічна фаза насичується силікатом, який фактично повністю переходить з водної фази. Встановлено, що ПВП та ПВБ за такого розшарування

знаходяться переважно в органічній фазі, а час, необхідний для гелеутворення, є значно меншим від дії ацетону порівняно з бутанолом. Встановлено, що незалежно від природи коагулянта, зміна маси осаду залежно від концентрації полімеру в таких системах має нелінійний характер. Зокрема, вплив природи коагулянта та концентрації полімеру на золь-гель-процес наведений в таблиці.

Вплив природи коагулянта та концентрації полімеру на золь-гель-процес

Полімер	Діапазон зміни характеристики	Об'ємне співвідношення НРС:коагулянт					
		НРС:ацетон			НРС:бутанол		
		1:1	1:2	2:1	1:1	1:2	2:1
ПВП	Концентрація полімеру, осн-моль/л	0–0,90	0–0,60	0–1,20	0–0,90	0–0,60	0–1,20
	Маса осаду, г/л НРС	305–880	645–865	560–880	215–325	210–295	215–275
ПВБ	Концентрація полімеру, осн-моль/л	0–0,70	0–0,45	0–0,95	0–0,70	0–0,45	0–0,95
	Маса осаду, г/л НРС	305–720	645–885	560–890	215–440	210–325	215–330

Встановлено, що розчинення ПВБ в органічній фазі забезпечує енергетично вигідніший перерозподіл під час гелеутворення. У цей самий час повнота осадження НРС в присутності як ПВБ, так і ПВП, залежно від об'ємного співвідношення розчин силікату натрію – бутанол зменшується в ряду 1:1, 1:2, 2:1. Поряд з цим для системи розчин силікату натрію – ацетон повнота осадження є більшою у випадку співвідношення 1:2 порівняно з 1:1.

Слід відзначити, що осадження натрієвого розчинного скла в присутності макромолекул полівінілпіролідону або полівінілбутиралу з утворенням нерозчинних у воді силікатних структур з рівномірним розподілом макромолекул полімеру досягається введенням додаткової кількості соляної кислоти на завершальних стадіях золь-гель-процесу.

Як бачимо, до найважливіших чинників, що впливають на розмір та структуру сформованих полімер-силікатних утворень, слід зарахувати рН. Загалом зменшення рН призводить до зменшення розміру частинок. У цей самий час ступінь дисоціації та концентрація кислоти, за допомогою якої досягають зміни рН, теж має вплив на швидкість утворення та форму частинок. Так, за зменшення сили кислоти зростає величина рН, що відповідає максимальній швидкості утворення, а відповідно і більшому розміру таких агрегатів.

Загалом одержаний наноконпозиційний полімер-силікатний матеріал утворений з сфероподібних монодисперсних частинок. Первинні частинки діаметром 10–50 нм формуються на початкових стадіях золь-гель-процесу із золю НРС та макромолекул полімеру. У подальшому утворюється кремнієвий скелет з рівномірно розподіленими полімерними включеннями [7–9]. Отже, сформований полімер-силікатний матеріал складається з утворень розміром 500–5000 нм, в структуру яких входять індивідуальні частинки діаметром ≈ 50 нм. Такі частинки утворені з тетраедрів SiO_4 , які орієнтовані в просторі у випадковий спосіб. Валентно-ненасичені атоми свіжоутвореної поверхні полімер-силікатного матеріалу, очевидно, є центрами хемосорбції різних молекул, внаслідок чого поверхня набуває функціонального (найчастіше гідроксильного) покриття [10].

Висновки. Проведено модифікацію водорозчинних силікатів функційноактивними полімерами за їх сумісного золь-гель-переходу. Показано, що на процес осадження мають вплив концентраційні чинники, природа коагулянта, рН, природа та спосіб введення полімеру в систему. Виявлено нелінійний характер залежності зміни маси осаду від концентрації полімеру незалежно від природи коагулянта. Встановлено, що за дії органічних коагулянтів на НРС в присутності ліофільних полімерів, зокрема ПВП та ПВБ, час, необхідний для гелеутворення є значно меншим за дії ацетону порівняно з бутанолом. Встановлено, що розчинення ПВБ в органічній фазі забезпечує енергетично вигідніший перерозподіл під час гелеутворення. А повнота осадження НРС в

присутності як ПВБ, так і ПВП, залежно від об'ємного співвідношення розчин силікату натрію – бутанол зменшується в ряду 1:1, 1:2, 2:1. У цей самий час для співвідношення розчин силікату натрію – ацетон повнота осадження є більшою у випадку 1:2 порівняно з 1:1. Встановлено, що процес осадження НРС в присутності макромолекул функційноактивних полімерів характеризується високою швидкістю з утворенням силікатних частинок з рівномірно розподіленими макромолекулами полімеру.

1. Ганчо А.В. Закономірності одержання полівінілпіролідон-силікатних матеріалів з водних розчинів / А.В. Ганчо, В.Є. Левицький // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2010. – № 667. – С. 448 – 451. 2. Ганчо А.В., Лудина І.В., Левицький 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. 3. 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. 4. Конторович С.И. О влиянии электролитов на поликонденсацию кремниевой кислоты и процесс синирезиса / С.И. Конторович, Л.Н. Соколова и др. // Коллоид. журн. – 1991. – Т.53, № 1. – С. 126–129. 5. 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. 6. Тихомирова И. Н. Влияние силикатного модуля жидкого стекла на свойства вяжущих материалов / И.Н. Тихомирова, Т. В. Скорина // Строительные материалы. – 2009. – №12. – 4 с. 7. Айлер Р.К. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – Ч.2. – 712 с. 8. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с. 9. Кириш Ю.Э. Поли-Н-винилпирролідон и другие поли-Н-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. – М.: Наука, 1988. – 252 с. 10. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.

УДК 668.395.6+678.029.5:669:666

В.В. Красінський, Й.М. Шаповал, К.І. Целюх
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ФІЗИЧНА МОДИФІКАЦІЯ НОВОЛАКОВИХ ФЕНОЛО- ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ ПОЛІМЕРНИМИ ДОДАТКАМИ

© Красінський В.В., Шаповал Й.М., Целюх К.І., 2011

Представлено метод фізичної модифікації новолакових феноло-формальдегідних смол. Досліджено фізико-механічні та теплофізичні характеристики новолакових смол, модифікованих полівінілпіролідон і полівінілбутиралем.

Ключові слова: феноло-формальдегідна смола, модифікація, полівінілпіролідон, адгезійні властивості, наповнювачі.

The method of physical modification novolac phenol-formaldehyde resin is presented. Investigate physico-mechanical and thermal characteristics phenol-formaldehyde resin, modified polyvinylpyrrolidone and butyral resin.

Key words: phenol-formaldehyde resin, modification, polyvinylpyrrolidone, adhesive properties, fillers.

Вступ. Феноло-формальдегідні смоли є основною складовою частиною багаточисленних клейових композицій, що мають комплекс виключно цікавих властивостей і широко вико-