

М. Р. Чобіт, В. П. Васильєв, В. А. Кот
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

МОДИФІКАЦІЯ КРЕЙДИ РОСЛИННИМИ ОЛІЯМИ

© Чобіт М. Р., Васильєв В. П., Кот В. А., 2015

Досліджено процеси модифікації крейди рослинними жирами для одержання полімерних композиційних матеріалів. Процес гідрофобізації також можна застосувати у будівельній галузі. Як модифікатор використовували соняшкову олію, якої може накопичуватись значна кількість на підприємствах харчової промисловості. Досліджено кінетику модифікації наповнювача в різних за природою середовищах. Проведено фізико-механічні дослідження одержаних полімерних композитів, які показали збільшення ударної в'язкості та добрі пластифікуючі властивості, що покращує експлуатаційні властивості матеріалів.

Ключові слова: полімерні композитні матеріали, модифікація крейди, рослинна олія.

The processes of modification chalk by vegetable fats, to obtain polymeric composites were investigated. Hydrophobic process can be used in the construction industry too. How modifier was used sunflower oil, which can accumulate a significant amount in the food industry. The kinetics of filler modification in various natural environments were investigated. Physical-mechanical analysis of obtained polymer composites that shown an increase in impact strength and good plasticizing properties, which leads to improved performance properties, was conducted.

Key words: polymer composites, modification of chalk, vegetable oil.

Постановка проблеми. Розвиток промисловості вимагає створення нових полімерних матеріалів з наперед заданими властивостями. Необхідних властивостей найлегше досягають створенням наповнених полімерних (композиційних) матеріалів. Значною перевагою полімерних композиційних матеріалів порівняно з традиційно використовуваними матеріалами є: застосування дешевої сировини, яка має потужну базу, економія полімерного зв'язуючого, покращення технологічних і споживчих властивостей матеріалів.

Але можливості композиційних матеріалів обмежуються протиріччями між механічними властивостями і поверхневими енергіями наповнювача і полімерної матриці. Перше з них призводить до виникнення напружень у міжфазних шарах, а друге – до агрегації твердих частинок. Обидва ці явища призводять до значного зниження експлуатаційних властивостей матеріалів. Тому сьогодні для одержання композиційних матеріалів використовують тільки модифіковані наповнювачі. Тобто актуальність цієї проблеми полягає у розширенні асортименту наповнювачів як пошуком нових, так і модифікацією вже відомих.

Одночасно на підприємствах харчової промисловості та громадського харчування після смаження різних продуктів утворюється велика кількість пересмаженої рослинної олії, яка не придатна для подальшого використання у харчуванні. У зв'язку із цим цікаво дослідити можливість використання відпрацьованої рослинної олії для модифікації поверхні дисперсних мінеральних наповнювачів (крейди) з метою подальшого застосування для наповнення полімерних композитів. Крім того, таку крейду можна випробувати як наповнювач з пониженим водопоглиненням для застосування в будівельній галузі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сьогодні для гідрофобізації поверхні мінеральних наповнювачів та покращення міжфазних взаємодій для задовільної агрегації в полімерній матриці поширені компатибілізатори. Для цього використовують переважно органічні кислоти (зокрема насичені жирні кислоти) [1, 2] та їхні похідні, поліоксиетиленгліколь або деякі поверхнево-активні речовини, такі як четвертинні солі амонію [3].

Використання тригліцеридів жирних кислот (природних жирів) для модифікації мінеральних наповнювачів у науковій літературі не описано.

Мета. Розглянуто модифікацію будівельної крейди рослинними оліями з метою регулювання її поверхневих властивостей, досліджено властивості модифікованої крейди та можливості використання її як наповнювача для одержання полімерних композитних матеріалів.

Експериментальна частина. Для дослідження процесу модифікації зразків було використано будівельну крейду КМС-2 та рослинну олію. Як модель відпрацьованої рослинної олії використовували соняшникову рафіновану олію “Чумак”.

У посуд завантажували наважки карбонату кальцію та дистильовану воду об’ємом 25 см³, потім додавали рослинну олію. Одержану суспензію перемішували за допомогою магнітної мішалки. Після закінчення процесу модифікації реакційну суміш відфільтровували. Одержаний осад двічі промивали гексаном для видалення олії, що не адсорбувалась, після чого зразок просушували на повітрі до постійної маси.

Визначали ступінь модифікації наповнювача гравіметричним методом за вмістом органічної складової у досліджуваному зразку, прокалюючи його у муфельній печі протягом 5 годин при температурі 500 °С. Температуру прокалювання було вибрано, враховуючи, що при нагріванні починаючи з 600 °С, відбувається інтенсивний розклад карбонату кальцію. Цей метод застосували через труднощі під час визначення кількості сорбованої олії прямим методом за приростом ваги зразка субстрату. Відомо, що крейда (карбонат кальцію) може містити близько 0,2–0,3 % зв’язаної і незв’язаної вологи, причому її вміст суттєво залежить від зовнішніх умов (відносна вологість, температура). Крім того, модифікація також може привести до зміни цього показника. Тому важко контролювана зміна маси зразка за рахунок адсорбованої вологи може перевищувати кількість прищепленого модифікатора, тобто ваговий метод має дуже велику похибку. Використання елементного методу аналізу також неприйнятне, оскільки зразок спалюється при температурі 800°С, що вище температури розкладу субстрату.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проведені на приладі “SPECORD M-80” в інтервалі спектра пропускання 3800-600 см⁻¹. Для дослідження було обрано зразок крейди немодифікованої, зразок крейди, модифікованої у водному середовищі та середовищі гексану, а також зразок соняшникової олії.

Ударну в’язкість полімерних композитів, наповнених крейдою, визначали за ГОСТ 9454-78. Для цих досліджень використовували композити полівінілхлориду (ПВХ) та полістиролу, наповнених зразками крейди (ступінь наповнення 40 % мас.). Термомеханічні дослідження композитів проводили на приладі FVW R7/90.

Результати і обговорення. Було досліджено ступінь модифікації від часу перемішування у водному середовищі з 3 % кількістю олії від маси наповнювача. На рис. 1 наведено кінетику модифікації крейди соняшnikовою олією. Як видно, кінетична крива має типовий вигляд ізотерми адсорбції.

Аналогічну модифікацію з вмістом рослинної олії 3 % проводили в середовищі гексану. Результати цих дослідів наведено на рис. 2.

Було синтезовано зразки з вмістом олії 3 % і 5 %, які перемішували протягом 30 хв. у водному середовищі та середовищі гексану. На рис. 3 зображено порівняльну характеристику ефективності модифікації залежно від реакційного середовища.

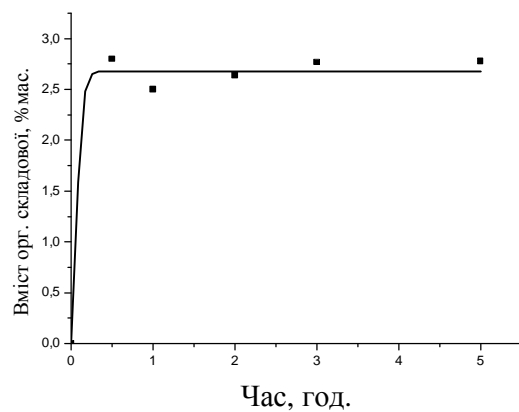


Рис. 1. Кінетика модифікації крейди соняшниковою олією у водному середовищі

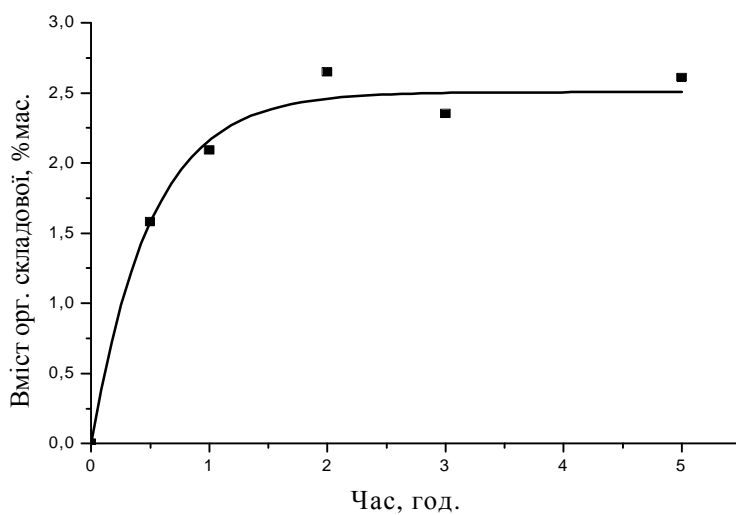


Рис. 2. Кінетика модифікації крейди у середовищі гексану

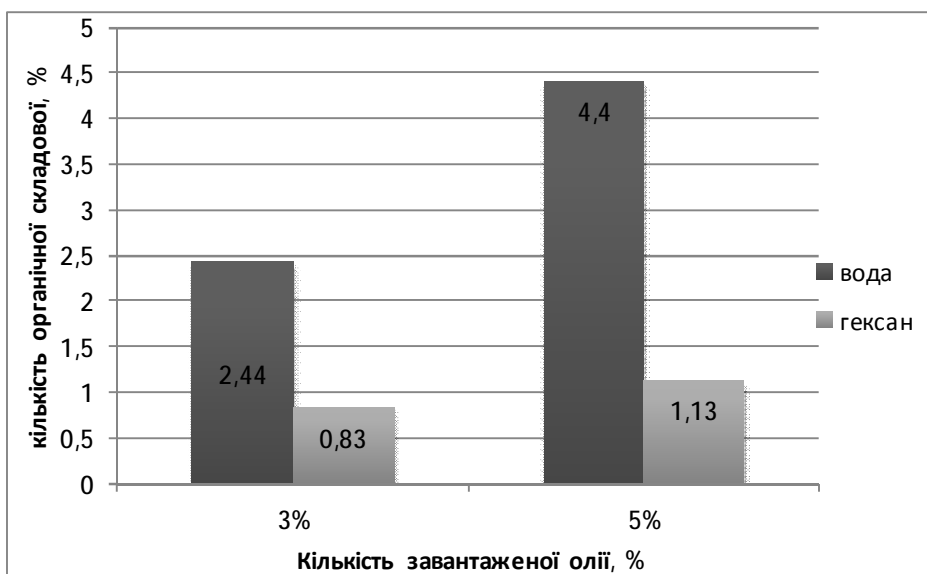


Рис. 3. Порівняльна характеристика ефективності модифікації залежно від реакційного середовища (час модифікації 30 хв)

Як видно з цих даних, модифікація поверхні у водному середовищі проходить значно швидше та ефективніше, ніж в органічному. Ймовірно, це відбувається внаслідок нерозчинності олії у водному середовищі, тобто відсутності впливу дифузії реагентів у розчині та внаслідок більшого концентрування олії на поверхні наповнювача.

Для підтвердження модифікації було одержано ІЧ-спектри зразків крейди. Із спектрограми зразка вихідної крейди видно, що є зсув частоти CO_3^{2-} іону в вищій бік (1436 см^{-1}), котрий демонструє відмінність немодифікованої крейди від кальциту (частота пропускання іону CO_3^{2-} становить 1430 см^{-1}). Крім того, слабка смуга при частоті 1080 см^{-1} свідчить на користь арагоніту, а також плече 850 см^{-1} на смузі 880 см^{-1} . Оскільки смуга поглинання 720 см^{-1} не розділена на 715 см^{-1} і 730 см^{-1} , то це свідчить про присутність кальциту. На ІЧ-спектрі зразка соняшникової олії чітко помітні смуги поглинання в області 3010 см^{-1} та 970 см^{-1} , що свідчить про наявність зв'язку $\text{C}=\text{C}$. Також присутнє поглинання карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$ з частотою 1744 см^{-1} . Вищенаведені смуги поглинання відповідають ненасиченим фрагментам та карбонільним групам вищих карбонових кислот, що входять до складу тригліцеридів соняшникової олії. У модифікованого зразка крейди разом з наявністю смуг поглинання крейди – суміші кальциту і арагоніту – з'являється поглинання карбонільної групи з частотою 1744 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$) і 1190 см^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}$). Наведені частоти характерні для поглинання зв'язку $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ естерної групи залишків карбонових кислот, що входять до складу тригліцеридів. Смуги поглинання в області 3010 см^{-1} 970 см^{-1} свідчать про наявність подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ фрагментів молекул ненасичених карбонових кислот соняшникової олії. Смуга $\nu \text{C} = \text{C}$ $1620\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$ перекрита широкою смугою поглинання крейди. Наведені дані чітко свідчать про модифікацію поверхні CaCO_3 рослинною олією.

Ударна в'язкість одержаних зразків становить: для композиту з вихідною крейдою – $7,5 \text{ кДж/м}^2$, для композиту з крейдою, модифікованою у водному середовищі – $8,8 \text{ кДж/м}^2$, для композиту з крейдою, модифікованою у середовищі гексану – $10,5 \text{ кДж/м}^2$. Приріст ударної в'язкості композитів з модифікованою крейдою відносно немодифікованої становить: для композиту, в якому використовували крейду, модифіковану у водному середовищі – 17 %, для композиту, в якому використовували крейду, модифіковану у середовищі гексану – 40 %. Покращення фізико-механічних характеристик композитів, наповнених крейдою, модифікованою соняшниковою олією, можна пояснити кращою сумісністю модифікованої поверхні із гідрофобною полімерною матрицею.

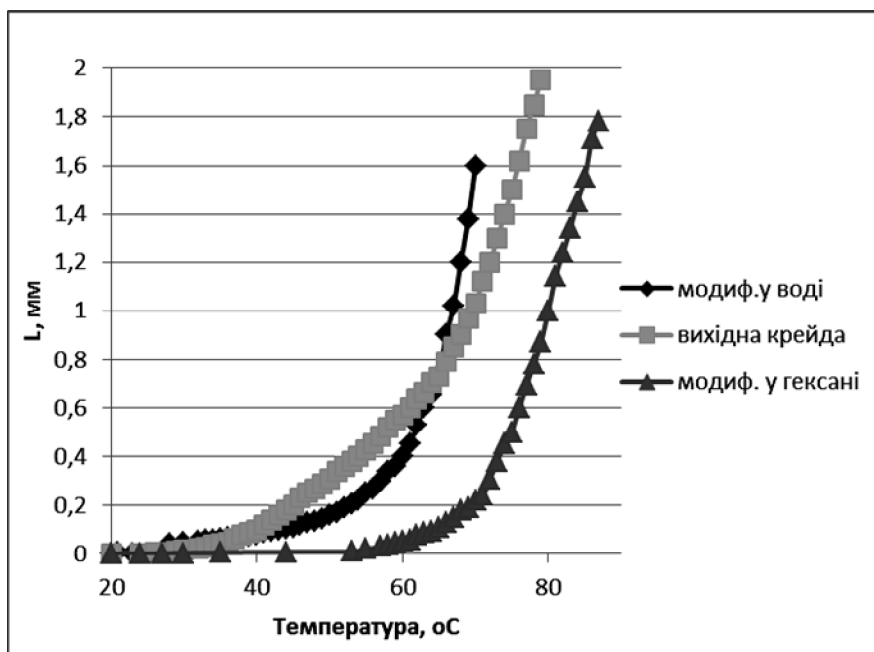


Рис. 4. Термомеханічні криві полімерних композитів на основі ПВХ, наповнених гідрофобізованою та негідрофобізованою крейдою

На рис. 4 зображено термомеханічні криві одержаних полімерних композитів. Як видно з рисунка, форма термомеханічної кривої при використанні немодифікованої крейди має доволі розмиту границю переходу полімеру у в'язкотекучий стан. За використання модифікованої крейди цей перехід є чіткішим. Крім цього, він зміщений у бік вищих температур, що особливо проявляється для крейди, модифікованої в гексані. Це означає, що виріб з такого композиту можна експлуатувати при вищих температурах і при цьому він краще зберігатиме свою форму, ніж аналогічний, наповнений немодифікованою крейдою.

Також було одержано композити методом полімеризаційного наповнення. Для цього в ампулу завантажили суміш наповнювача та стиролу, після чого ампулу запаляли та нагрівали при температурі 100 °С протягом 15 год для повного затвердіння. Як наповнювачі використовували: 1) немодифіковану крейду; 2) крейду, модифіковану 5 % олії у водному середовищі; 3) крейду, модифіковану 7 % олії у водному середовищі. Одержані зразки було використано для термомеханічних досліджень. На рис. 5 зображено термомеханічні криві одержаних зразків.

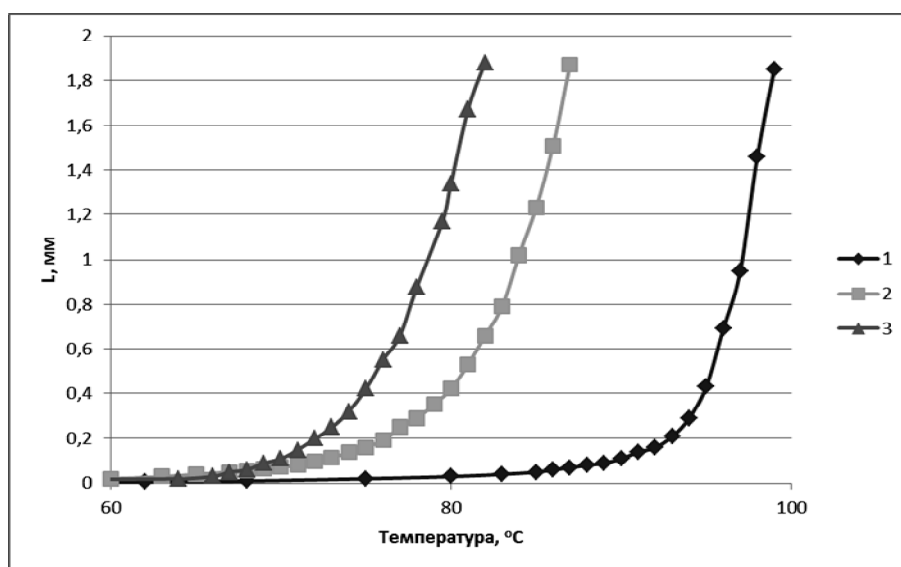


Рис. 5. Термомеханічні криві полімерних композитів полістиролу з наповнювачами: 1 – немодифікована крейда; 2 – крейда, модифікована 5 % олії у водному середовищі; 3 – крейда, модифікована 7 % олії у водному середовищі

Відомо, що полістирол, який є аморфним полімером, має великий недолік – він є дуже крихким, має низьку ударну в'язкість. З кривих, наведених на рис. 5, видно, що крейда з гідрофобізованою поверхнею є добрим пластифікуючим агентом для полістиролу, причому процесом пластифікації можна керувати, змінюючи кількість олії, взятої для модифікації вихідної крейди. Пластифікація композиту призведе до підвищення його ударної в'язкості, зменшення крихкості. Крім того, за результатами аналізу термомеханічних кривих видно, що композит, наповнений гідрофобізованою крейдою, порівняно із аналогічним з немодифікованою може перероблятися в області нижчих температур, що дасть змогу знизити енергозатрати під час перероблення таких композитів.

Висновки. Отже, результати проведених досліджень підтверджують можливість використання рослинних жирів для поверхневої модифікації крейди та подальшого застосування її для одержання композитів. У роботі досліджено особливості кінетики гідрофобізації крейди соняшниковою олією. Наявність на поверхні крейди соняшникової олії підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Модифіковану олією крейду випробувано як наповнювач в полімерних композитах. У композиті на основі ПВХ модифікація крейди призводить до суттєвого зростання показника

ударної в'язкості та підвищує теплостійкість матеріалу. В композитах на основі полістиролу гідрофобізована крейда демонструє добрі пластифікуючі властивості.

1. Schmid G. *Nanoparticles: from theory to application*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2010. – 522 p. 2. 241L. Domka, A. Wąsicki, M. K. *The microstructure and mechanical properties of new HDPE-chalk composites // Physicochemical Problems of Mineral Processing*. № 37, 2003. p. 141–147. 3. C. Mahesh, B. Kondapanaidu, K. Govindarajulu, V. Balakrishna murthy. “*Experimental Investigation of Thermal and Mechanical Properties of Palmyra Fiber Reinforced Polyester Composites With and Without Chemical Treatment and Also Addition of Chalk Powder*”. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*. V5(5):259-271 Nov 2013. 4. Domka L., Wąsicki A., Kozak M. *The microstructure and mechanical properties of new HDPE-chalk composites // Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 37 (2003) p. 141–147.

УДК 678: 541.64

М. В. Ференс, Н. Г. Носова, Н. В. Фігурка, С. М. Варваренко,
В. Ф. Кір'янчук, С. А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ФЛУОРЕСЦЕЇНОВІСНІ КОПОЛІЕСТЕРИ ГЛУТАМІНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ПОЛІЕТЕРДЮЛІВ

© Ференс М. В., Носова Н. Г., Фігурка Н. В., Варваренко С. М., Кір'янчук В. Ф., Воронов С. А., 2015

Створено методики синтезу та синтезовано амфіфільні поліестерні-псевдополі-амінокислоти з флуоресцентними властивостями за рахунок ковалентного приєднання відповідних фрагментів до макромолекул, оптимізовано вміст флуоресцентних фрагментів у макромолекулі. Комплекс властивостей одержаних кополіестерів, таких як здатність понижати поверхневий натяг водних розчинів, утворювати стабільні міцелярні розчини, солюбілізувати водонерозчинні сполуки та здатність до флуоресценції дають змогу використовувати їх як полімерну основу для нових засобів доставки ліків -тераностиків.

Ключові слова: кополіестер, реакція Стегліха, флуоресцеїн.

The synthesis techniques of hybrid macromolecules of amphiphilic polyester materials (pseudo-poly(amino acid)) were developed. Pseudo-poly(amino acid)s with fluorescence properties were obtained via covalent attachment of corresponding fragments in the macromolecule structure. Optimization of fluorescence fragments content in the macromolecules was conducted. A complex of properties of the obtained copolyesters, such as the ability to reduce the surface tension of aqueous solutions, to form stable micellar solutions, to solubilize water-insoluble compounds, and their fluorescent capacity, allows for using them as a polymer base for new drug carriers, namely the theranostics.

Key words: copolyester, Steglich reaction, fluorescein.

Постановка проблеми. Полімерні дисперсні системи, які забезпечують адресне лікування певних захворювань, зокрема раку, а також створюють можливість візуального контролю умов і швидкості вивільнення ліків, стали відомими в останні декілька років за назвою “тераностики”.