

DOI: 10.15587/2313-8416.2015.53489

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕР-СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

© А. С. Масюк, Д. С. Катрук, В. Є. Левицький

Досліджено сорбційні властивості металовмісних полімер-силікатних матеріалів щодо різних кислот-основних індикаторів. Визначено вплив природи металу і полімерного модифікатора (полівінілового спирту та полівінілпіролідону) на кількість активних центрів та питому площу активної поверхні таких матеріалів. Встановлено значення вологопоглинання для модифікованих та не модифікованих силікатних наповнювачів. Виявлено вплив Ni-вмісних полімер-силікатних наповнювачів на швидкість тверднення поліестерних композицій

Ключові слова: полімер-силікатний наповнювач, модифікатор, полівінілпіролідон, полівініловий спирт, сорбція, індикатори, вологопоглинання, поліестерна смола

Sorption properties of metal-containing polymer-silicate materials on regarding to different acid-base indicators have been investigated. The effect of the nature of metal and polymer modifier (polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone) on the amount of active centers and specific active surface area of such material was determined. Moisture absorption of modified and not modified silicate fillers was founded. The effect of Ni-containing polymer-silicate fillers on the speed of curing of polyester compositions was determined

Keywords: polymer-silicate filler, modifier, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol, sorption, indicators, moisture absorption, polyester resin

1. Вступ

Дедалі більшого значення для всіх галузей господарства набувають полімерні композиційні матеріали, для яких є характерним наповнювач з комплексом властивостей: кислотно-основний баланс поверхні, селективна сорбційна здатність нанорозмірності, технологічна сумісність з матрицею полімеру тощо [1]. Із значної кількості наповнювачів, що використовують для створення полімерних композитів, достатньо добре зарекомендували себе силікатні матеріали різної природи: на основі колоїдного силіцію діоксиду та шаруватих глин [2]. Зокрема, доцільно використовувати силікатні наповнювачі одержані на основі натрієвого рідкого скла та солей металів, що дозволяє отримати металовмісні силікатні матеріали з широким спектром можливого застосування. Під час створення композитів виникає проблема забезпечення достатньої технологічної сумісності наповнювача та полімерної матриці, зниження якої призводить до погіршення фізико-механічних властивостей. Переважно проводять попереднє модифікування наповнювачів полімерних композиційних матеріалів фізичними або хімічними методами сполуками різної природи.

2. Постановка проблеми

Розроблення та дослідження модифікованих наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів є одним з пріоритетних напрямів розвитку технології полімерних та композиційних матеріалів. Першочерговою проблемою, яка постає при створенні таких матеріалів, є забезпечення технологічної сумісності неорганічного наповнювача до полімерної матриці, що дозволяє не тільки надати спеціальні характеристики таким композитам, а й призводить до покращення їхніх фізико-механічних та теплофізичних властивостей.

Очевидно, важливою характеристикою таких модифікованих наповнювачів є сорбційні властивості їхньої поверхні: кількість активних центрів q_a та значення питомої площі активної поверхні S_a , що безпосередньо пов'язані з процесом їх одержання та модифікування, а також природою модифікатора [3].

У зв'язку з цим, метою даної роботи є встановлення закономірностей впливу способу одержання металовмісних полімер-силікатних наповнювачів та природи полімерного модифікатора на їхні сорбційні властивості.

3. Літературний огляд

Для створення полімерних композиційних матеріалів доцільно використовувати металовмісні полімер-силікатні наповнювачі, які одержані сумісним осадженням натрієвого рідкого скла (Na-PC) та водорозчинних функційноактивних полімерів під дією хлоридів металів різної природи (Cu, Ni, Ba, Co, Zn, Fe).

Більшість методів модифікування наповнювачів включають або адсорбцію поверхнево-активних речовин різної природи, або хімічні взаємодії з поверхневими групами дрібнодисперсного силікатного наповнювача [4]. Зазвичай, ці методи відзначаються трудомісткістю, багатостадійністю і використанням специфічних модифікаторів та умов модифікування [5]. У цей же час, метод модифікування, що включає спільне осадження водорозчинних силікатів і функційних полімерних модифікаторів з водного розчину позбавлений цих недоліків [6]. При цьому макромолекули модифікатора рівномірно розподілені в силікатному каркасі. Функційноактивні полімери, що виступають модифікаторами, не тільки підвищують технологічну сумісність наповнювача з полімерною матрицею композиту, а й дозволяють направлено регулювати властивості наповнювачів. Для модифікування водорозчинних силікатів вбачається доціль-

ним використання таких водорозчинних поверхнево-активних функційних полімерів, як полівініловий спирт (ПВС) та полівінілпіролідон (ПВП), за допомогою яких можна направлено впливати на фізико-хімічні і технологічні закономірності процесу модифікування та морфологію і властивості модифікованих матеріалів.

4. Матеріали та методи досліджень сорбційних характеристик полімер-силікатних наповнювачів

У зв'язку з фізико-хімічними закономірностями процесу одержання металовмісних полімер-силікатних наповнювачів (МПСН) використовували два методи їх одержання: перший – попередньо готували розчин ПВП у Na-PC, на який діяли розчинами хлоридів металів; другий – готували розчини хлоридів металів з розчиненням в них ПВС, якими діяли на Na-PC [7]. Одержаний дрібнодисперсний наповнювач фільтрували, вакуумували та ретельно промивали дистильованою водою, після чого сушили у вакуум-сушарці за 90 °С.

Для встановлення сорбційних характеристик даних матеріалів, був обраний ряд індикаторів (діамантовий зелений, бромфеноловий синій, бромкризоловий пурпурний, метиленовий синій, індигокармін, метиловий оранжевий), які відрізняються природою функційних груп, а також величиною рК_a [8]. Сорбційну здатність матеріалів визначали фотоколориметрично на КФК-2. Концентрація індикаторів у водному або водно-спиртовому розчині становила (0,2–5,0)·10⁻⁴ М, а маса досліджуваних зразків 0,25 г. Матеріал перемішували в розчині індикатора впродовж 1 год за 25±1 °С, після чого розчин центрифугували і проводили вимірювання оптичної густини.

Для визначення вологопоглинання силікатних наповнювачів використовували пари насиченого розчину натрію гідрофосфату з постійним значенням відносної вологості 95 %.

Для дослідження впливу полімер-силікатного наповнювача на швидкість тверднення поліестерних смол були використані ненасичені поліестерні смоли марок Estromal 11.LM-02 та Estromal A023. Дослідження впливу полімер-силікатного наповнювача на закономірності тверднення ненасичених поліестерних смол проводили за зміною в'язкості поліестерних композитів на Rheomat-30 за постійної швидкості зсуву 28,5 сек⁻¹. Для цього дозовану кількість досліджуваної композиції поміщали у вимірювальну комірку, що складалась із системи коаксіальних циліндрів.

5. Результати досліджень сорбційних властивостей металовмісних полімер-силікатних наповнювачів та їх обговорення

Для встановлення поверхневих характеристик металовмісних полімер-силікатних матеріалів були проведені дослідження сорбції індикатора – метиленового синього, який здатний адсорбуватись на їхній

поверхні внаслідок фізичної взаємодії із кислотними центрами. На підставі одержаних результатів можна стверджувати, що здатність до сорбції досліджуваних матеріалів має специфічний селективний характер і швидше за все, визначається природою металу (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив природи металу на значення питомої площі активної поверхні S_a та кількості активних центрів q_a МПСН

№	Природа металу	$q_a \cdot 10^6$, моль/г	S_a , м ² /г
1	Cu ²⁺	94,0	73,59
2	Ba ²⁺	77,8	60,94
3	Al ³⁺	94,6	74,06
4	Ni ²⁺	99,1	77,58
5	Zn ²⁺	96,4	75,46
6	Fe ³⁺	96,2	75,31
7	Co ²⁺	85,4	66,85

Виявлено, що найменші значення питомої площі активної поверхні та кількості активних центрів спостерігаються для систем, в яких осаджувачем виступали хлориди барію та кобальту. Така відмінність, швидше за все, пов'язана із особливостями будови поверхні таких матеріалів, а у випадку хлориду барію також з можливістю утворення розчинного Ba(OH)₂ у реакційному середовищі і стеричними перешкодами, що пов'язані з великим розміром катіону Ba²⁺. У цей же час, вплив валентності металу на сорбційну здатність металовмісних силікатних наповнювачів не спостерігається, що, очевидно, підтверджує фізико-хімічну однорідність поверхні таких матеріалів.

Встановлено, що кількість активних центрів сорбції модифікованих МПСН суттєво залежить від природи індикатора (табл. 2).

Як у випадку модифікованих матеріалів, так і не модифікованих найбільша активність проявляється щодо метиленового синього та діамантового зеленого, а найнижча – бромкризолового пурпурного. В той же час, сорбція метилового оранжевого такими матеріалами не відбувається взагалі. При цьому, використання полімерних модифікаторів призводить до зменшення кількості активних центрів на поверхні, за винятком бромфенолового синього. Така закономірність, швидше за все, пов'язана із блокуванням активних поверхневих груп силікатних утворень внаслідок взаємодії з функційними групами полімерного модифікатора.

Слід відмітити, що для більшості індикаторів вплив ПВП є відчутніший, ніж для ПВС. Така відмінність, очевидно, пов'язана із більшими конформаційними параметрами макромолекул ПВП та наявністю карбаматних груп.

Встановлено, що природа модифікатора також впливає на значення питомої площі активної поверхні металовмісних полімер-силікатних наповнювачів (рис. 1).

Таблиця 2

Вплив природи індикатора і полімерного модифікатора на кількість активних центрів Cu-вмісного полімер-силікатного наповнювача

№	Індикатор	pKa	Модифікатор	$q_a \cdot 10^6$, моль/г
1	Діамантовий зелений	1,3	–	8,64
			ПВП	7,84
			ПВС	5,00
2	Бромфеноловий синій	4,2	–	6,36
			ПВП	6,63
			ПВС	–
3	Бромкризоловий пурпурний	6,4	–	1,71
			ПВП	0,88
			ПВС	1,17
4	Метиленовий синій	9,7	–	94,00
			ПВП	80,75
			ПВС	87,10
5	Індигокармін	12,8	–	2,28
			ПВП	0,55
			ПВС	1,58

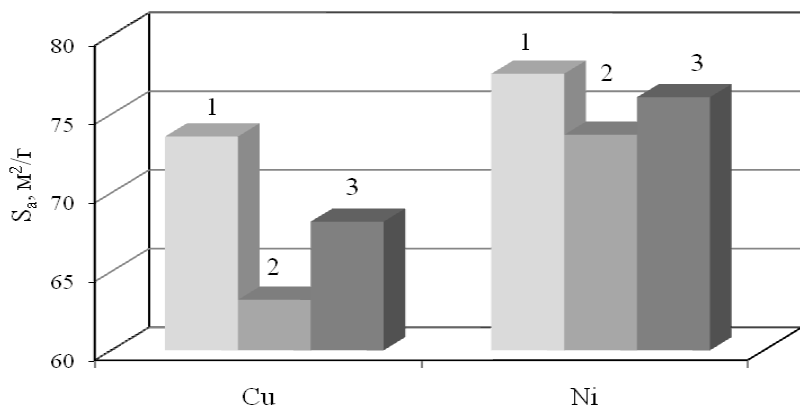


Рис. 1. Вплив полімерного модифікатора на значення питомої площі активної поверхні: 1 – без модифікатора; 2 – модифікатор ПВП; 3 – модифікатор ПВС

Виявлено, що модифікування призводить до зменшення значення площі активної поверхні відносно метиленового синього не залежно від природи металу, в той же час, модифікуюча дія полівінілпіролідону виражена сильніше.

Встановлені закономірності впливу природи модифікатора та металу на поверхневі характеристики МПСН в деякій мірі підтверджуються результатами проведених досліджень з встановлення значення вологопоглинання, які наведені на рис. 2.

На підставі отриманих даних можна зробити висновок, що одержані матеріали характеризуються розвинутою поверхнею. Слід також відзначити, що модифіковані силікатні наповнювачі відзначаються знач-

но меншим значенням вологопоглинання, ніж не модифіковані. Це підтверджує блокування макромолекулами ПВС і ПВП поверхневих груп силікатних утворень та зменшення пористості дрібнодисперсних частинок.

При цьому, природа металу по-різному впливає на значення вологопоглинання, так найменше значення вологопоглинання спостерігається для систем в яких осаджувачем виступав хлорид барію, що пов'язано з особливостями взаємодії металу з Na-PC під час реакції утворення металовмісних полімер-силікатних матеріалів.

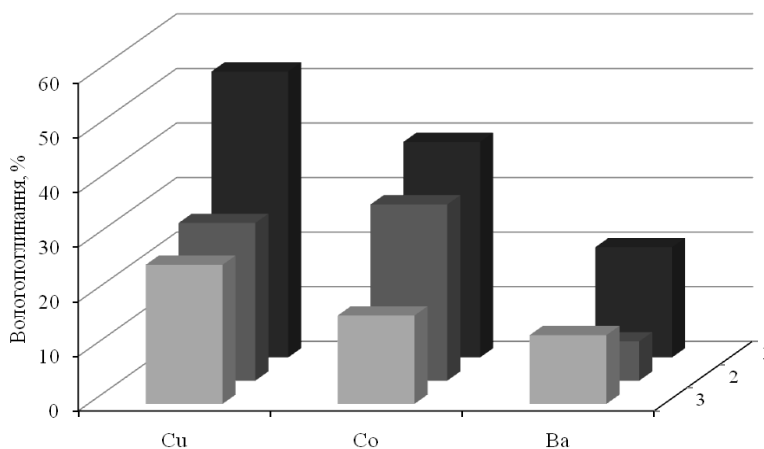


Рис. 2. Вплив природи металу та модифікатора на значення вологопоглинання МПСН: 1 – без модифікатора; 2 – модифікатор ПВС; 3 – модифікатор ПВП

Отримані наповнювачі можуть бути використані для створення композиційних матеріалів на основі ненасичених поліестерних смол, що широко використовуються в різноманітних галузях сучасної техніки. Тому доцільним є встановлення взаємозв'язку характеристик таких наповнювачів та їхнього впливу на процес тверднення поліестерних композицій (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив природи модифікатора на фізико-хімічні властивості Ni-вмісних полімер-силікатних наповнювачів

№	Модифікатор	$q_a \cdot 10^6$, моль/г	S_a , м ² /г	τ^* , сек	
				Estromal 11LM-02	Estromal A023
1	–	99,10	77,58	1390	470
2	ПВС	97,20	76,09	1050	418
3	ПВП	94,15	73,70	735	385

Примітка: * – час досягнення в'язкості композиції 50 Па·с

Як бачимо, введення в поліестерну композицію Ni-вмісних полімер-силікатних наповнювачів у кількості 2 % мас. призводить до пришвидшення процесу тверднення (час тверднення композицій без наповнювача: Estromal 11LM-02 – 2040 сек, Estromal A023 – 725 сек). При цьому, у випадку модифікування полімерами вплив наповнювача зростає, у той же час вплив ПВП є більш відчутнішим, ніж ПВС, що підтверджує отримані вище закономірності. Така відмінність, швидше за все, пов'язана із більшою реакційною здатністю карбаматних функційних груп ПВП.

6. Висновки

У даній роботі встановлено вплив полімерного модифікатора та природи металу на сорбційні характеристики металовмісних полімер-силікатних матеріалів. Виявлено, що питома площа активної поверхні та кількість активних центрів на ній залежать від природи металу: найбільші значення цих показників спостерігаються для Ni²⁺, а найменші для Ba²⁺ та Co²⁺.

У цей же час, використання полімерних модифікаторів, не залежно від природи металу та індикатора, призводить до зниження кількості активних центрів та питомої площі активної поверхні, що пов'язано із блокуванням активних груп поверхні силікатних утворень внаслідок взаємодії з функційними групами полімерного модифікатора.

Модифіковані силікатні наповнювачі відзначаються значно меншим значенням вологопоглинання, ніж не модифіковані, що пов'язано з зростанням їхньої гідрофобності під впливом макроланцюгів модифікатора, що забезпечить підвищену технологічну сумісність силікатних наповнювачів до полімерної матриці під час створення композиційних матеріалів.

Встановлено, що введення Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача до поліестерних композицій, призводить до пришвидшення їх тверднен-

ня, при цьому полімерні модифікатори сприяють зростанню швидкості цього процесу.

Література

1. Чвалун, С. Н. Полимер-силикатные наноконпозиции: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ [Текст] / С. Н. Чвалун, Л. А. Новокшопова, А. П. Коробко, П. Н. Бревнов // Российский химический журнал российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 52–57.
2. García, M. Polymer – inorganic nanocomposites, influence of colloidal silica [Text] / M. García. – Netherlands, 2004. – 188 p. – Available at: http://doc.utwente.nl/41477/1/thesis_Garcia-Curiel.pdf
3. Воронин, Е. Ф. Особенности адсорбционных взаимодействий на поверхности агрегированного нанокремнезёма [Текст] / Е. Ф. Воронин, Л. В. Носач, Е. М. Пахлов // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – 2007. – Т. 1. – С. 264–285.
4. Billingham, J. Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: an in situ study using ATR-FTIR [Text] / J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood // Vibrational Spectroscopy. – 1997. – Vol. 14, Issue 1. – P. 19–34. doi: 10.1016/s0924-2031(96)00074-4
5. Ray, S. S. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing [Text] / S. S. Ray, M. Okamoto // Progress in Polymer Science. – 2003. – Vol. 28, Issue 11. – P. 1539–1641. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002
6. Ганчо, А. В. Фізико-хімічні закономірності формування полівінілпіролідон-силікатних наноконпозиційних матеріалів [Текст] / А. В. Ганчо, В. Є. Левицький, О. В. Суберляк // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 6. – С. 55–59.
7. Масюк, А. С. Закономірності одержання полімер-силікатних композитів з водорозчинних силікатів та полімерів [Текст] / А. С. Масюк, В. Є. Левицький // Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 6, № 6 (72). – С. 29–33. doi: 10.15587/1729-4061.2014.30870
8. Бишоп, Э. Индикаторы [Текст] / Э. Бишоп. – Москва: «Мир», 1976. – 496 с.

References

1. Chvalun, S. N., Novokshonova, L. A., Korobko, A. P., Brevnov, P. N. (2008). Polymer-silikatnye nanokompozity: fiziko-himicheskie aspekty sinteza polimerizaciej in situ. Rossijskij himicheskij zhurnal zhurnal rossijskogo himicheskogo obshhestva im. D. I. Mendeleeva, LII (5), 52–57.
2. García M. (2004). Polymer – inorganic nanocomposites, influence of colloidal silica. Netherlands, 188. http://doc.utwente.nl/41477/1/thesis_Garcia-Curiel.pdf
3. Voronin, E. F., Nosach, L. V., Pahlov, E. M. (2007). Peculiarities of adsorption interactions on the surface of the aggregate nanosilica. Physical chemistry of nanomaterials and supramolecular structures, 1, 264–285.
4. Billingham, J., Breen, C., Yarwood, J. (1997). Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: An in situ study using ATR-FTIR. Vibrational Spectroscopy, 14 (1), 19–34. doi: 10.1016/s0924-2031(96)00074-4
5. Ray, S. S., Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, 28 (11), 1539–1641. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002
6. Gancho, A. V., Levytskyi, V. Ye., Suberliak, O. V. (2010). Physico-chemical regularities of formation of poly-

vinyl-silicate nanocomposite materials. Questions of chemistry and chemical engineering, 6, 55–59.

7. Masyuk, A. S., Levytskyi, V. Ye. (2014). Regularities of obtaining of polymer-silicate composites from water-

soluble silicates and polymers. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6/6 (72), 29–33. doi: 10.15587/1729-4061.2014.30870

8. Bishop, E. (1976). Indicators. Moscow: «Мир», 496.

Дата надходження рукопису 15.10.2015

Масюк Андрій Сергійович, аспірант, кафедра хімічної технології переробки пластмас, Національний університет “Львівська політехніка”, вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

E-mail: masyukas@gmail.com

Катрук Діана Сергіївна, аспірант, кафедра хімічної технології переробки пластмас, Національний університет “Львівська політехніка”, вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

E-mail: SamoiliukD@gmail.com

Левицький Володимир Євстахович, доктор технічних наук, професор, кафедра хімічної технології переробки пластмас, Національний університет “Львівська політехніка”, вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

E-mail: vlevytskyj@gmail.com

УДК 620.2:664.8.037.5

DOI: 10.15587/2313-8416.2015.53106

ФОРМУВАННЯ ТОВАРОЗНАВЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТА РОЗШИРЕННЯ ТОВАРНОГО АСОРТИМЕНТУ ПРОДУКТІВ ІЗ ДИКОРΟΣЛИХ ЯГІД

© Д. М. Одарченко, М. С. Одарченко, Т. В. Карбівнича, З. П. Карпенко

Обґрунтовано прийоми та параметри отримання оборотних фаз дикорослих ягід та надано їм товарознавчу характеристику. Досліджено криоскопічні та оптичні властивості рідкої фази. На основі визначення споживних властивостей рідкої та твердої фаз із ягід запропоновано шляхи їх застосування. У якості методу експрес-аналізу дикорослих ягід та продуктів їх переробки, запропоновано використання електрофізичної методики

Ключові слова: рідка фаза, товарознавчі характеристики, фазова оборотність, заморожування-центрифугування, функціонально-технологічні властивості

The methods and main parameters for the receipt of reversible phases of wild-growing berries are substantiated and its merchandizing characteristics are studied. Cryoscopic and optical properties of solid phase are studied. Based on the determination of the consumer properties of liquid and solid phases from berries the possible ways for their application in food technologies are suggested. It is also determined that electrophysical method can work as the method of express-analysis during the expertise of fresh wild-growing berries and products after their processing

Keywords: solid phase, merchandising characteristics, phase reversibility, refrigeration-centrifugation, functional-technological properties

1. Вступ

Розвиток промислового виробництва харчових продуктів висуває на перше місце необхідність створення ресурсозберігаючих технологій, які дозволяють більш ефективно використовувати потенціал харчової сировини та нових підходів в оцінці її якості, формуванні споживних властивостей. Аналіз існуючого ринку продовольчих товарів України свідчить про те, що з кожним роком зростає питома вага різних видів напівфабрикатів, серед яких суттєве місце належить замороженим [1].

Дикорослі ягоди мають короткий термін зберігання, що визначає необхідність дослідження способів їх консервування для забезпечення населення даним видом сировини протягом року [2]. Багаторічним світовим науковим і практичним досвідом встановлено, що одним з найбільш доступних і оптимальних способів збереження харчової та біологічної

цінності плодів, ягід і овочів є низькотемпературне заморожування [3]. Однак для ягід після холодильного зберігання і розморожування характерні істотні втрати соку і, як наслідок, погіршення їх функціонально-технологічних властивостей. Поряд з цим, визначення та контроль їх якості, безпечності за допомогою стандартних методів експертизи не дозволяє в повній мірі оцінити рівень якості такої харчової продукції через низку чинників: селективність, необхідність технічно складного обладнання та спеціально підготовлених кадрів для його обслуговування, спеціалізованих лабораторій та ін.

2. Постановка проблеми

Потенціал використання цінних ягід для виробництва напівфабрикатів залишається невичерпним враховуючи їх товарознавчі показники і функціонально-технологічні властивості. У зв'язку з цим фор-