

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

*На правах рукопису*

**МАСЮК АНДРІЙ СЕРГІЙОВИЧ**

УДК 678(742.3+675+046.3)

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

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

**Дисертація**

на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник

Левицький Володимир Євстахович

доктор технічних наук, професор

*Ідентичність всіх примірників дисертації*

**ЗАСВІДЧУЮ:**

*Вчений секретар спеціалізованої*

*вченої ради Д 35.052.07*

\_\_\_\_\_ /**Б.О. Дзіняк**/

Львів – 2016

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ.....</b>	<b>5</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЧНІ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ОДЕРЖАННЯ ТА МОДИФІКУВАННЯ СИЛІКАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ І ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ.....</b>	<b>13</b>
1.1. Закономірності одержання, властивості і використання модифікованих водорозчинних силікатів.....	15
1.1.1. Модифікування водорозчинних силікатів додатками неорганічної природи.....	16
1.1.2. Модифікування водорозчинних силікатів додатками органічної природи.....	19
1.2. Технологічні особливості одержання і властивості металовмісних модифікованих силікатних матеріалів.....	24
1.2.1. Закономірності одержання металовмісних силікатних матеріалів.....	24
1.2.2. Методи модифікування металовмісних силікатних наповнювачів.....	27
1.3. Особливості створення полімерних композиційних матеріалів на основі силікатних наповнювачів, їхні властивості та сфери використання.....	36
<b>РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....</b>	<b>43</b>
2.1. Вихідні речовини та їх властивості.....	43
2.2. Методики експериментів.....	45
2.2.1. Методика одержання металовмісного полімер-силікатного матеріалу на основі водорозчинних полімерів і силікатів.....	45
2.2.2. Методика одержання наповнених термопластичних композитів.....	46
2.2.3. Методика визначення виходу полімер-силікатного матеріалу.....	47
2.2.4. Методика визначення ефективності модифікування ПСМ.....	47
2.2.5. Методика проведення потенціометричних досліджень.....	48

2.2.6. Методика визначення поверхневих характеристик ПСМ.....	49
2.2.7. Методика визначення виділення гідроген хлориду під час термодеструкції ПВХ.....	50
2.2.8. Методика одержання зразків для випробувань.....	50
2.2.9. Методика визначення фізико-механічних показників.....	51
2.2.10. Методика визначення ступеня кристалічності та розмірів кристалітів.....	51
2.2.11. Термомеханічний аналіз зразків полімерних композиційних матеріалів.....	53
2.2.12. Методика визначення поверхневої твердості та пружно-деформаційних властивостей.....	53
2.2.13. Методика визначення технологічної усадки зразків та анізотропії усадки.....	54
2.2.14. Стандартні методики інструментальних досліджень.....	54
2.2.15. Методика статистичної обробки результатів досліджень.....	56
<b>РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЧНІ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ.....</b>	<b>57</b>
3.1. Особливості взаємодій в системі натрієве рідке скло - хлорид металу.	58
3.2. Особливості взаємодій макромолекул ПВП і ПВС із солями металів і натрієвим рідким склом.....	62
3.3. Вплив природи хлориду металу, полімерного модифікатора та способу його введення і концентрації на особливості одержання ПСМ.....	71
3.4. Розроблення принципової технологічної схеми виробництва металовмісних полімер-силікатних матеріалів.....	80
<b>РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ.....</b>	<b>85</b>
4.1. Морфологічні особливості металовмісних полімер-силікатних матеріалів.....	85
4.2. Сорбційні властивості металовмісних ПСМ.....	101

4.3. Особливості властивостей композитів на основі функціоналізованих ПСМ і термореактивних та термопластичних матриць.....	106
4.3.1. Вплив металовмісних ПСМ на закономірності тверднення поліестерних композицій.....	106
4.3.2. Вплив металовмісних ПСМ на термостійкість ПВХ композицій.	109
<b>РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ МЕТАЛОВМІСНОГО ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНОГО МАТЕРІАЛУ НАДМОЛЕКУЛЯРНУ СТРУКТУРУ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТІВ.....</b>	<b>115</b>
5.1. Вплив природи силікатного наповнювача на надмолекулярну структуру ПП та ПА-6.....	115
5.1.1. Морфологічні особливості ПКМ на основі поліпропілену та металовмісного полімер-силікатного наповнювача.....	116
5.1.2. Морфологічні особливості ПКМ на основі полікапроаміду та металовмісного полімер-силікатного наповнювача.....	122
5.2 Вплив природи металовмісного полімер-силікатного наповнювача на технологічні та експлуатаційні властивості ПП та ПА-6.....	126
5.2.1. Фізико-механічні властивості композитів на основі ПП та ПА-6...	126
5.2.2. Пружно-деформаційні властивості композитів на основі ПП і ПА-6.....	131
5.2.3. Теплофізичні властивості композитів на основі ПП та ПА-6.....	135
5.2.4. Технологічні властивості композитів на основі ПП та ПА-6.....	139
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>145</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>148</b>
<b>ДОДАТКИ.....</b>	<b>181</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

ПКМ	–	полімерний композиційний матеріал
ПСМ	–	полімер-силікатний матеріал
Na-PC	–	натрієве рідке скло (силікат натрію)
ПП	–	поліпропілен
ПА-6	–	полікапроамід
ПВП	–	полівінілпіролідон
ПВС	–	полівініловий спирт
Ni-SH	–	нікель-вмісний силікатний наповнювач
ПТР	–	показник текучості розтопу, г/10 хв
n	–	модуль Na-PC
$E_m$	–	ефективність модифікування полімер-силікатних матеріалів, %
a	–	анізотропія усадки
W	–	водопоглинання, %
$L_{hkl}$	–	середній розмір кристалітів, Å
$\sigma_p$	–	границя міцності під час розривання, МПа
$\varepsilon_p$	–	відносне видовження під час розривання, %
F	–	поверхнева твердість, МПа
$U_{\parallel}$	–	технологічна усадка вдовж напрямку течії
$U_{\perp}$	–	технологічна усадка перпендикулярно до напрямку течії
$\alpha_k$	–	коефіцієнт лінійного теплового розширення, $K^{-1}$
$T_B$	–	теплостійкість за Віка, К
$S_k$	–	ступінь кристалічності, %
$E_{пр}$	–	модуль пружності, МПа

## ВСТУП

**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-PC) 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, купруму, 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 литєвих 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 фотокolorиметричні, 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 силосанових 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 функціоналізованих металовмісних полімер-силікатних матеріалів на основі Na-PC та PVC 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 PVC 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  $77 - 99 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г}$ .

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 (Ba-, Zn- вмісний полімер-силікатний термостабілізатор для полівінілхлоридних композицій (акт промислових випробувань на ТДВ «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 CEEPW 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.

## РОЗДІЛ 1

### ТЕХНОЛОГІЧНІ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ОДЕРЖАННЯ ТА МОДИФІКУВАННЯ СИЛКАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ І ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

Один з найперспективніших напрямів у полімерному матеріалознавстві останніх років – розроблення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) та полімерних нанокомпозитів [1]. Такі матеріали складаються із неперервної полімерної матриці, в якій рівномірно розподілена дискретна чи перервна фаза наповнювача. Властивості полімерних композиційних матеріалів визначаються властивостями полімерної матриці й наповнювача, їх вмістом у композиті, характером розподілу наповнювача в матриці, природою взаємодії на межі "полімер – наповнювач". При цьому, наповнювач покращуючи певні властивості композиту може одночасно погіршувати інші його властивості. Тому в кожному конкретному випадку під час вибору типу, концентрації та способу поверхневого модифікування наповнювача, зокрема і силкатного, необхідно ретельно збалансувати ефекти, зумовлені присутністю в складі композиту наповнювача та інших компонентів [2]. За механізмом впливу на властивості ПКМ наповнювачі поділяють на три типи [3]:

1. Інертні (крейда, мармур, доломіт, барит тощо), застосування яких обумовлено здешевленням кінцевого продукту, коли допустимі певні погіршення властивостей композиту порівняно з чистим полімером [4].

2. Активні, покращені технологічні властивості яких визначаються "природно зумовленими" чинниками: формою частинок, рівнем їх анізотропності, а також фізико-хімічними характеристиками поверхні частинок стосовно конкретних полімерів (тальк, воластоніт, каолін, слюда тощо) [5, 6].

3. Функціоналізовані поверхнево-модифіковані наповнювачі. Модифікування таких наповнювачів здійснюють органічними апретами або неорганічними сполуками, після чого наповнювачі мають спеціальні властивості, що

дозволяють доповнювати, повністю або частково замінювати відповідні технологічні добавки [7].

До наповнювачів ПКМ ставляться такі загальні вимоги [8]: сумісність з полімерною матрицею; здатність диспергуватись у матриці з утворенням композиту однорідної структури; висока змочуваність розтопом або розчином полімеру; термічна, механічна і хімічна стійкість під час приготування композиту, а також під час зберігання і експлуатації виробів; відсутність істотного погіршення здатності до переробки композиту; з вибухо- і пожежобезпеки; невисока вартість. Специфічні ж вимоги, які ставлять до наповнювачів, залежать від прогнозованих властивостей одержуваних ПКМ.

## 1.1. Закономірності одержання, властивості і використання модифікованих водорозчинних силікатів

Поняття «рідке скло» включає в себе водні лужні розчини силікатів, незалежно від природи катіона металу, концентрації кремнезему, його полімерної будови і способу одержання таких розчинів. Розчинне скло (РС) отримують розчиненням кремнезему у воді, в лугах, а також розчиненням порошків гідратованих або безводних лужних силікатів [9]. Рідке скло може бути калієве, натрієве, літієве, а також на основі четвертинного амонію або інших сильних органічних основ; найбільше поширення має натрієве і калієве рідке скло [10].

Лужні силікатні системи відрізняються компонентним складом у широкому діапазоні та характеризуються різними лужністю, природою компонентів (включаючи органічні), наявністю мономерних та високо полімерних силікат-аніонів, присутністю в системі колоїдного кремнезему різних форм, агрегатним станом. Інтерес до таких продуктів значно зріс в останні роки; він визначається широким спектром їх цінних властивостей: екологічною чистотою виробництва і застосування, негорючістю і нетоксичністю, а також у багатьох випадках дешевизною і доступністю вихідної сировини та відносною простотою технології їх виробництва [9, 11]. Структура і властивості матеріалів на основі РС залежать від методів їх синтезу, умов структурування вихідних розчинів, і навіть за однакового хімічного складу можуть відрізнятися [12, 13].

У роботах [9-11] приділена увага специфічній особливості силікатних систем – зміні хімічного складу під дією фізико-хімічних чинників. Наприклад, зменшення основності від високоосновних систем до золів  $\text{SiO}_2$  призводить до зміни їхніх властивостей, які пов'язані з принциповими змінами фізико-хімічної природи розчинів, зокрема, з появою в системі полімерного кремнезему в колоїдній формі.

У той же час, РС реагує на незначні зміни в системі: температури середовища, концентрації CO<sub>2</sub>, часу витримки та інші. Одним із напрямів регулювання властивостей РС скла та надання йому необхідних характеристик є його модифікування додатками органічної і неорганічної природи [14]. Під модифікуванням розуміють зміну структури лужних розчинів і продуктів їх конденсації введенням в РС додатків –модифікаторів. Як наслідок – зміна технологічних властивостей РС: в'язкості, поверхневого натягу, адгезійних властивостей, кінетичних характеристик тверднення, водостійкості конденсаційних продуктів тощо. Такий ефект може бути досягнутий введенням модифікаторів як на стадії виготовлення, так і в готовий розчин РС. Додаток для модифікування може виступати і отверджувачем композиції на основі рідкого скла [10, 11].

### **1.1.1. Модифікування водорозчинних силікатів додатками неорганічної природи**

Для модифікування рідкого скла серед широкого кола неорганічних додатків найбільш часто використовують метали, а також їхні оксиди та солі. Наприклад, автори [15] використовують РС для створення утеплювачів на основі лужно-силікатних піноматеріалів, які отримують холодним і гарячим спіненням рідкого скла або твердих лужно-силікатних гідрогелей. Основна перевага таких матеріалів – можливість досягнення низьких значень уявної густини (до 60 кг/м<sup>3</sup>) і водостійкості, а також відносно легке регулювання процесів спінення. Основна проблема під час одержання таких матеріалів – необхідність підвищення водостійкості кінцевого продукту. Для її вирішення використовують модифікатори кислотного характеру (солі дво- і тривалентних металів або тверду кремнієву кислоту), дія яких ґрунтується на підвищенні ступеня полімеризації силікатної матриці.

Значно ефективніші, хоча і дорожчі, модифікатори, які містять склоутворювачі: бор, алюміній і цинк [16, 17]. Модифікатори вводили [16] в РС



у вигляді водорозчинних сполук, які стійкі в лужному середовищі (ортоборат амонію, алюмінат натрію і гідроксид тетраамінцинку), що дозволило отримати квазігомогенні гідрогелі. На основі модифікованого цинком РС було розроблено високоефективний утеплювач «Мікропор-Z» [18], що характеризується підвищеними водостійкістю (коефіцієнт розм'якшення у воді до 0,99) і міцністю під час стискання (1,5-5,0 МПа) при дуже низькій (для матеріалу холодного спінювання) густині (150-220 кг/м<sup>3</sup>). Іншим варіантом модифікаторів, які використовують для створення теплоізоляційних матеріалів на основі РС є солі лужних металів [19].

Для модифікування рідкого скла використовували [20] солі нікелю, кобальту і титану. Модифікований ксерогель був отриманий із водного розчину Na-PC додаванням до нього солей металів TiC<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiSO<sub>4</sub> і CoSO<sub>4</sub> з наступним висушуванням за 325-330 К. Виявлено, що кобальт в структурі рідкого скла прагне оточити себе атомами кисню, що перешкоджає утворенню оксиген-силікатного каркасу із тетраедрів. Подібне модифікування проводили алюмінієм [20], при цьому колоїдний діоксид силіцію модифікували додаванням йонів Al під час утворення поверхні колоїдного SiO<sub>2</sub> з рідкого скла.

Також використання знайшли модифікатори кислотного характеру, зокрема фторсилікати натрію і калію [22-24]. Основна їх перевага в тому, що під час розкладу крім зв'язування лугу, вони виділяють кремнієву кислоту, що суттєво згущує систему в процесі тверднення.

У ливарній справі широке застосування як кислий модифікатор РС знаходить CO<sub>2</sub> [25-27]. Під час модифікування виробу, одержані на основі суміші піску і невеликої кількості рідкого скла, піддаються продуванню вуглекислим газом впродовж 0,5-2 хвилин. Поряд з CO<sub>2</sub> використовують мікрохвильове оброблення композиції [28], що забезпечує скорочення часу тверднення і підвищення механічних властивостей композитів.

Як модифікатори РС широко використовуються сполуки кальцію [29-34]. Застосування кальційвмісних речовин під час модифікування РС дозволяє

отримувати склади з найрізноманітнішими технологічними властивостями, усуваючи такі фундаментальні недоліки немодифікованого рідкого скла як відсутність здатності до об'ємного тверднення і низьку водостійкість. Зокрема, за допомогою оброблення поверхні кремнійорганічними рідинами вирішено проблему введення в високомодульне рідке скло портландцементу, що суттєво збільшило водостійкість композицій на основі РС [35]. Зокрема, на основі РС модифікованого кальційвмісним мінералом – ватерітом створено нове біоактивне покриття з можливістю вивільнення розчинних видів кремнезему [36].

Серед інших модифікаторів РС часто використовують солі Ва [37, 38] для ефективних композиційних матеріалів, призначених для захисту від гамма-нейтронного і радіаційного випромінювання. Також використовують солі Ні [39] для отримання високодисперсного пігменту; а солі Со, Сг [40] та АІ [41] – для отримання наповнювачів полімерів та олігомерів. Одержано матеріали на основі РС, модифікованого солями Сu, Аg, Zr, Zn і Mn [42]. Відзначається, що вони мають комплекс специфічних властивостей і можуть бути використані як дезактиватори (для секвестрування металів, хімікатів і пестицидів з водного середовища), як дезінфектанти (для видалення бактерій, грибків і вірусів з водного середовища), і як мікробіциди (для знищення грибків, бактерій), як антимікробні активні інгредієнти в детергентах і детоксикантах шкідливих газів. У роботі [43] визначено кількісні характеристики ближнього порядку (координаційні числа, радіуси координаційних сфер) ксерогелей на основі РС до і після їх модифікування солями Со, Ні, Ті, і Fe.

Досліджено [44] можливість застосування ксерогелей кремнезему, отриманих з модифікованого Na-PC для компонентів піротехнічних засобів. Для модифікування Na-PC були використані нітрати натрію і калію, які виконували функції виколювачів і окислювачів.

Природні силікати теж використовуються для модифікування РС, зокрема, для отримання композиційних матеріалів використовували [45] наповнювачі-

модифікатори, що мають в своїй структурі катіони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Додатки з природних силікатів сприяли коагуляції РС за оптимального вмісту до 20 % мас. У той же час, відзначається [46] модифікування РС дисперсними порошками з мінералів із структурою сендвіча, які містять катіони  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Al}^{3+}$ , що призводить до зміни залишкової міцності композитів; а також нанопорошками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [47].

Отже, використання для модифікування РС додатків неорганічної природи призводить до фізико-хімічних змін в силіціймісних системах які супроводжуються структурними перетвореннями, що суттєво розширює сфери використання силікатних матеріалів.

### **1.1.2. Модифікування водорозчинних силікатів додатками органічної природи**

Крім неорганічних додатків для модифікування РС широкого використання набувають додатки органічної природи.

Кремнійорганічні модифікатори РС використовують для виготовлення силікатного полімербетону (СПБ) [48]. Введенням спеціальних органо-силікатних додатків, таких як тетрафурфурилоксисилан, можна досягти значного збільшення щільності та міцності силікатної матриці в агресивних середовищах завдяки зміцненню контактів між силікатними глобулами сполучного гелю і лужним компонентом «прищепленням» фуранового радикала [49]. Введення до складу СПБ 0,3% тетрафурфурилоксисилану збільшує міцність і щільність матеріалу приблизно на 50% [50].

Розглянуто [51] процес модифікування Na-PC амінами аліфатичного та ароматичного ряду: триетилентетраміном, гексаметилендіаміном, аніліном, N,N'-диметиланіліном. Процес модифікування супроводжувався утворенням двох шарів: верхній шар (приблизно 1 – 5% від загальної маси) був сумішшю лугу, води і модифікатора, а нижній шар – модифіковане РС. На основі модифікованого амінами Na-PC розроблено фасадний органосилікатний

лакофарбовий матеріал. Виявлено, що покриття на основі Na-PC, модифікованого триетилентетраміном, має вищі фізико-механічні показники порівняно з іншими амінами.

Проведені комплексні кінетичні дослідження реакції омилення естерів дикарбонових кислот і гліколей в середовищі силікату натрію показали можливість використання даних естерів як затверджувачів рідкого скла [52]. Омилення естерів відбувається повільно, і призводить до оптимального співвідношення швидкостей полімероутворення і фазорозподілу, що сприяє одержанню плівки з високими фізико-механічними показниками. Цими ж авторами [53, 54] досліджувалось тверднення модифікованого амінами Na-PC смолами П-7М і ЕМК в кількості 5% від вмісту сухого залишку. Виявлено, що введення твердників змінює фізико-механічні властивості покриттів та збільшує водостійкість покриття в 2 рази. Карбоксильні групи, що утворилися під час омилення естерів, які входять до складу композиту, можуть взаємодіяти з вільними катіонами лужних і лужноземельних металів і, таким чином, підвищувати адгезію між плівкою і підкладкою, а також з пігментами та наповнювачами, підвищуючи атмосферостійкість і стійкість до помолу.

Як модифікатори PC використано карбамід і бутадієнстирольний латекс СКС-65-ГП [55]. Карбамід використовували для підвищення стабільності силікатних фарб під час їх зберігання. Бутадієнстирольний латекс додавали в кількості до 20 %, після чого одержаний матеріал змішували з неорганічними наповнювачами і пігментами – каоліном, крейдою, тальком,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ .

Властивості бінарних композицій синтетичних латексів і колоїдного кремнезему, а також гібридних плівок на їхній суттєво залежать від вмісту кремнезему [56]. Модифікаторами були полістирольний, полібутадієновий і карбоксилатний латекси. Найвищі показники міцності модифікованих плівок отримані за вмісту 1-2 % мас. кремнезему до маси полімеру. У той же час, розроблений спосіб модифікування калієвого, натрієвого, літієвого і калій-літієвого рідкого скла з модулем 2,8-5,2 похідними бутадієн-стирольних,

стирол-акрилових, ацетат-акрилових кополімерів або поліакрилових кислот у кількості 0,1-10 % мас. у широкому діапазоні температур 20-90 °С [57]. Даний спосіб забезпечує отримання модифікованих РС, які можуть бути використані для створення терморегулюючих покриттів з високими експлуатаційними властивостями в умовах жорсткого електронного, протонного і ультрафіолетового опромінення, а також різкого коливання температур від - 150 до +150 °С.

Звернена увага [58, 59] на технологічні чинники підвищення експлуатаційних властивостей модифікованих полімер-силіктних захисних покриттів. Встановлено [58], що за одночасного збільшення вмісту повітресхоплюючого (метилсиліконат натрію) і полімерного пластифікуючого (суперпластифікатор С-3) додатків в кількості 3% кожного до маси рідкого скла життєздатність суміші збільшилася до 2,5 годин за збереження на нормативному рівні фізико-хімічних, міцнісних, антикорозійних властивостей покриття. Термін зберігання композицій на основі РС і карбідо-формальдегідних олігомерів [59] зріс з 4-5 місяців до 9-10 місяців.

Також для модифікування РС використовують полімерні модифікатори на основі поліізоціанатних похідних [60]. Залежно від рецептурно-технологічних чинників приготування зв'язних властивості змінюються в широкому діапазоні: щільність – від 0,1-0,6 г/см<sup>3</sup> до 1,0-1,3 г/см<sup>3</sup>; міцність під час стиснення – від 2-8 МПа до 40-100 МПа; теплостійкість за Віка – від 190 до 270 °С. Технологічні властивості (в'язкість, час гелеутворення і тверднення) також змінюються в широкому діапазоні і можуть бути адаптовані під різні технології виготовлення композитів.

Для одержання водостійких теплоізоляційних матеріалів проводять модифікування РС такими полімерами, як поліакриламід [61], карбоксиметилцелюлоза [62] та поліуретан [63]. Крім того, в роботах [64, 65] показана можливість одержання теплоізоляційних матеріалів на основі

поліізоціанатів та Na-PC, в яких наповнювачем є полікремнієва кислота, що утворюється під час хімічної реакції в системі.

На модифікування PC полімерними водними дисперсіями на основі акрилових і вінілацетат-акрилових кополімерів з температурою склування від +5 до -36 °C звернена увага в роботі [66]. Відзначається, що пряме введення модифікатора в PC у кількості від 1 до 10% мас. призводило до миттєвого випадання полімерної фази. У зв'язку з цим, коагуляцію попереджували спрямованим попереднім модифікуванням PC введенням колоїдного агента в кількості від 0,5 до 1%. Завдяки модифікуванню одержували плівки, які відзначаються помітною еластичністю, причому, чим вищий вміст полімерної дисперсії і менша температура склування полімеру, тим плівка еластичніша.

Розроблено гідрофобне покриття на основі модифікованого силікату натрію, яке одержували методом заміни розчинника [67]. Як модифікатор використовували гексаметилдисилоксан або триметилхлорсилан. У цей же час, аерогель на основі рідкого скла модифікованого меркаптопропілтриметокси-силаном [68] використовують для адсорбції йонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$ .

Силікат-полімерні системи рідке скло – PVC використовують [69] як основу для водорозчинної змащувально-охолоджувальної рідини (ЗОР) під час шліфування металів. Встановлено, що компонентний і кількісний склад таких ЗОР впливає на їхні фізико-хімічні властивості. Крім того, змащувальні характеристики подібних систем, на основі поліакриламиду та рідкого скла підтверджені патентами [70, 71], де також відзначено, що одержані ЗОР не токсичні, легко змиваються водою і екологічно безпечні. Під час модифікування PC  $\epsilon$ -капролактамом [72] відбувається гідроліз  $\epsilon$ -капролактаму з утворенням Na-солі  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти, виділення полікремнієвої кислоти, на поверхні якої сорбується Na-сіль  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти і  $\epsilon$ -капролактаму. Внаслідок такого модифікування в реакційній системі з'являються додаткові реакційноздатні групи щодо ізоціанатів, а саме  $\text{NH}_2$ - групи.

Композиції на основі водорозчинних силікатів та полімерів дозволяють підвищити нафтовіддачу геологічних пластів і витіснення нафти з важкодоступних зон пластів [73]. Зокрема, розроблено [74] оптимальний склад силікатно-полімерного гелю, що має великий час початку гелеутворення і високу міцність та витримує значні градієнти тиску.

Модифіковані силікатні матеріали, що одержані на основі водорозчинних силікатів та цілого ряду полімерів, також можуть бути використані, як медичні матеріали нового покоління. Так, на основі золю полікремніевої кислоти і ПВП розроблено [75] нерозчинне у фізіологічних умовах гідрогелеве покриття з іммобілізованим трипсином (75,6%) для ран. Такий матеріал відзначається стабільністю під час зберігання та  $\gamma$ -стерилізації. Процес одержання матеріалів на основі водорозчинних силікатів та ліофільних полімерів досліджено в роботах [76, 77], що присвячені формуванню самоорганізованих шаруватих мезоструктурованих термочутливих плівок з чергуванням шарів кремнезем-гідрогель поліізопропілакриламід. Показана можливість контролю товщини кожного з шарів під час синтезу та їхню значну термосенсорну здатність. Розроблені гібридні матеріали на основі ПВС та рідкого скла з подальшим утворенням аерогелю у вигляді порошку [78]. Такий матеріал піддають впливу тиску та температури для одержання аерогелю, який характеризується високою пористістю (60-90% від загального об'єму) з розмірами пор 17-20 нм, що дозволяє використовувати його як ефективний каталізатор. У цей же час, монолітні макропористі композити одержують заморожуванням з розділенням фаз системи РС – поліакрилова кислота [79].

Модифікування РС органічними, зокрема полімерними, додатками відзначається багатогранністю способів, різноманітністю модифікаторів і широким спектром використання модифікованих силікатних матеріалів.

## 1.2. Технологічні особливості одержання і властивості металовмісних модифікованих силікатних матеріалів

### 1.2.1. Закономірності одержання металовмісних силікатних матеріалів

У даний час існує велика кількість способів одержання силікатів металів з різних метал- і силіційвмісних сполук: гідротермальний (автоклавний) синтез гідросилікатів металів, розплавні методи отримання воластоніту, синтез прямими твердофазними реакціями за підвищених температур. Відомий спосіб отримання муліту [80], в якому суміш оксидів або гідроксидів перед термообробкою піддають механічній активізації обробленням у планетарному млині, а термооброблення проводять за 1150-1300 °С впродовж 4-20 год.

Кремнійорганічні сполуки, зокрема тетраетоксилан, також застосовуються для отримання силікатів металів, наприклад силікату магнію [81]. У роботі [82] силікат купруму отримують змішуванням тетраетилортосилікату (ТЕОС), води, етанолу і купруму нітрату. Молярні співвідношення етанолу до ТЕОС і ТЕОС до води 4:1 і 11,67:1, відповідно, концентрація купруму нітрату розраховувалася, щоб 30 % маси композиту в перерахунку становив оксид купруму. Виявлено, що купруму метасилікат має формулу  $Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$ , що відповідає структурі діоптазу з термічною стабільністю за температур до 600 °С. Автори [83] використовують прекурсор кремнезему – 3-амінопропілсилантріол для синтезу ортосилікатів Cu, Mg, Zn, Cd, які відзначаються кристалічною будовою. Використання кремнійорганічних вихідних продуктів забезпечує отримання силікатів підвищеної чистоти; проте кремнійорганічні вихідні продукти мають високу вартість та пожежо- і вибухонебезпечні.

Серед існуючих способів отримання силікатів з неорганічних складових більшою мірою досліджено процеси високотемпературного і гідротермального (автоклавного) синтезу, зокрема для одержання силікату кальцію [84-86]. Відома технологія одержання силікату металу [87], осадженням з РС мінеральною кислотою в комплексі з розчинною сіллю, наприклад HCl і  $MgCl_2$



з подальшою гідротермальною обробкою за 100-350 °С. Керамічними методами за 800-1000 °С отримано силікати марганцю, кобальту та феруму з структурою піроксену [88], а авторами [89] гідротермальним синтезом одержані нанотрубки силікатів кобальту і марганцю з хризотиловою структурою. Розроблений метод синтезу силікату алюмінію типу морденіт [90]; метод ґрунтується на кристалізації метакаоліну в розчині силікату натрію за 150 °С впродовж 14 годин. Недоліком даних технології є необхідність високих температур і тисків.

Перспективнішим способом одержання силікатів металів є синтез, який ґрунтується на взаємодії вихідних компонентів у водному середовищі за звичайних умов, а дешевшою сировиною є рідке скло. У цей же час, процеси гідрохімічного синтезу силікатів металів вивчені недостатньо. Взаємодія між РС і розчинними солями та гідроксидами металів відзначається складними явищами. Погляди різних дослідників як на проходження реакції, так і на кінцеві її продукти дуже різноманітні. На думку одних, осади, одержувані під час змішування РС з солями металів, представляють собою або прості силікати, або складні силікати, що утворилися з простого силікату і розчинної солі металу. На думку інших, отримувані осади являють собою суміш різних силікатів, гідроксидів важких металів і колоїдного кремнезему. На утворення продуктів реакції впливають природа реагуючих компонентів, концентрація розчинів, порядок змішування, температура тощо [10].

Існує спосіб синтезу силікатів кальцію з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [91], призначених для виготовлення гумотехнічних виробів, що працюють в середовищі повітря, окиснювачів та інших агресивних середовищ. Для одержання порошку магнію гідросилікату [81], як вихідні компоненти використовували  $\text{Na-PC}$  з модулем 1,5; 2; 2,5 і 3, та  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з концентрацією 1 моль/л. Співвідношення  $\text{MgCl}_2$ :рідке скло (об. ч.) становить 1:0,33; 1:0,5; 1:1, 1:2 і 1:3. Результати хімічного аналізу показали, що незалежно від величини модуля РС, до їхнього складу входять магній силікат та частково вільний  $\text{SiO}_2$ . Слід зазначити, що вміст  $\text{SiO}_2$  зростає із збільшенням величини модуля рідкого скла завдяки вільному  $\text{SiO}_2$ . Такої тенденції стосовно  $\text{MgO}$  не спостерігається, оскільки його

вміст коливається в межах 20-27 %. Це дає змогу стверджувати, що склад гідросилікату певною мірою є постійним ( $\text{SiO}_2:\text{MgO}=2,0-2,5$ ). Також показано [92], що порошок оптимального складу, який характеризується мінімальною густиною, отримано у випадку, коли співвідношення компонентів становило 1:1, а модуль РС – 2, склад порошку при цьому наближається до монофазного.

Цікавим є спосіб синтезу силікатних полімерних сполук на основі Al і  $\text{SiO}_2$  з дегідроксильованих алюмосилікатних глин (метакаолін) і силікату натрію конденсацією в сильно лужному середовищі [93]. За співвідношення Si:Al-1:2 утворюється неорганічний полімер із Si-O-Al з тривимірною структурою з заряд-компенсуючими позитивними йонами, такими як Na. Полімер твердне за кімнатної температури та має міцність під час стикання 48,1 МПа, твердість за Моосом >7 і твердість за Віккерсом близько 54.

Детально досліджено особливості утворення силікатів кадмію та цинку під час очищення стічних вод від цих металів [94, 95]. Виявлено, що найкращим осаджуючим агентом для металів є натрієве рідке скло. З отриманих термодинамічних даних [96] випливає, що під час взаємодії силікату натрію з йонами  $\text{Cd}^{2+}$  продуктом реакції осадження за 6,0-8,2 рН є силікат кадмію, а не гідроксид.

Виявлено [97], що додавання незначної кількості йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  в комбінованому вигляді збільшує міцність утвореного силікату приблизно в 3 рази, а максимальна міцність гелю силікату була досягнута у 8 разів швидше. Досліджено особливості одержання силікатів кальцію в системах  $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$  [98]. Виявлено що синтезовані силікати кальцію рентгеноаморфні, при цьому в системі  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$  відзначається значне утворення кальциту  $\text{CaCO}_3$ . У той же час, в роботі [99] виявлено, що максимальний вихід осаджених гідросилікатів спостерігається у випадку, коли  $\text{CaCl}_2$  вводиться в реагуючу суміш з коефіцієнтом надлишку 1,1-1,15 від стехіометрично необхідного у вигляді 15% розчину. Як відзначається в роботі [39], був отриманий нікель силікат осадженням з натрію силікату з використанням нікель (II) сульфату. Одержані продукти мали відносно низьку

об'ємну густину і високу сорбційну ємність відносно води, дибутилфталату і парафінової олії. Отриманий матеріал пропонується використовувати як зелений пігмент, що має високу активність і задовільну дисперсність. Авторами [42] приведено дані за результатами одержання силікатів Cu, Ag, Zr, Zn і Mn; синтез проводили змішуванням солей металів (хлоридів, сульфатів і нітратів) і розчину силікату натрію за звичайних умов і за 70<sup>0</sup>С, в деяких варіантах способу використовували підкислювачі HCl і HNO<sub>3</sub>. Виявлено, що використання підкислювачів призводить до суттєвого зниження співвідношення оксид силіцію/метал. Також одержано силікат алюмінію внаслідок взаємодії сульфату алюмінію з силікатом натрію [41].

### **1.2.2. Методи модифікування металовмісних силікатних наповнювачів**

Вивчення поверхневих хімічних реакцій на твердих тілах являє великий інтерес для вирішення проблем адсорбції, каталізу, адгезії, наповнювання полімерних матеріалів, приготування пластичних мастил тощо [7]. Зміна хімічної природи поверхні силікатного матеріалу проведенням поверхневих хімічних реакцій призводить до зміни адсорбційної активності як для полярних, так і для неполярних молекул. Гідрофобні властивості модифікованих поверхонь пояснюються або зменшенням кількості структурних –ОН груп або сильним ослабленням потенціалу дисперсійних сил притягання.

Для наповнення полімерних композиційних матеріалів широко використовують такі силікатні наповнювачі, як наноглини. Для створення ПКМ на основі органоглин використовують такі шаруваті природні неорганічні структури як монтморилоніт, гекторит, вермикуліт, каолін, сапоніт тощо [100, 101]. Природні глини відзначаються непостійністю властивостей, на які має вплив тип і чистота наноглини, а також розмірами частинок [102]. Серед наноглин найчастіше використовують шаруватий алюмосилікат монтморилоніт (ММТ). Ширина пластин ММТ становить 70-150 нм, товщина приблизно 1 нм. ПКМ на основі шаруватих силікатів прийнято розділяти на три основні типи,

залежно від природи вихідних компонентів та умов і способу синтезу [103]. Першим є традиційний мікрокомпозит, в якому частинки зберігають вихідні розміри (кілька мкм). Такий композит одержують за умови, коли полімер не проникає між шари силікату. Другий – матеріал з інтеркальованою структурою, утворюється, якщо полімер проникає в міжшаровий простір. У другому випадку відбувається збільшення міжшарової відстані, проте зберігається упорядкована шарувата структура. Третій тип ексфольований наноккомпозит, у випадку якого відбувається розшарування силікату на окремі шари з товщиною приблизно 1 нм і диспергування їх у полімерній матриці. Зовнішня і внутрішня поверхня шаруватих силікатів гідрофільна і полярна. Це полегшує змочування і проникнення в міжплощинний простір як низько-, так і високомолекулярних сполук, що містять полярні групи; також ефективно здійснюється інтеркаляція шаруватих силікатів речовинами, до складу яких входять естерні групи [104, 105] завдяки їх специфічним взаємодіям з катіонами і гідроксильними групами на поверхні силікатних пластин. У цей же час, полярність силікатної поверхні ускладнює взаємодію шаруватих силікатів з неполярними і слабополярними полімерами (поліолефіни, полістирол тощо) і перешкоджає рівномірному розподілу пластин силікату в полімерній матриці. У такому випадку для отримання полімер-силікатного наноккомпозиту необхідно створити умови для диспергування глини в полімері. Для цього глини попередньо модифікують різними способами:

- 1) іонним обміном катіонів глини на органічні катіони [106], зокрема у роботі [107], вивчено процеси адсорбції різних типів органічних катіонів (алкілдиметилбензиламоній хлориду, диалкілдиметиламоній хлориду, цетилтриметиламоній хлориду, гідроксиетиламоній метасульфату (ді)олеїнової кислоти) на шаруватих силікатах і показано, що за концентрацій органічних катіонів нижче катіонної обмінної ємності відбувається хемосорбція, а за більших концентрацій – надеквівалентна фізична адсорбція. Четвертинні амонієві сполуки з алкільними радикалами до  $C_{18}$  адсорбуються на зовнішній

поверхні і здатні проникати в міжшаровий простір шаруватих силікатів, а олігомерні полікатіони тільки на зовнішній поверхні;

2) адсорбцією на поверхні глини ПВС [108], поліакриламід [109], ПВП [110], ПЕГ [111] та інших полімерів [112], алкілкетонів (ацетону, метилетилкетону, диетилкетону), метилметакрилату [113], акрилонітрилу [114] і інших сполук, що утворюють комплекси з поверхнею глини або обмінними катіонами;

3) адсорбцією аніонів, зокрема поліакрилатів, на бічних гранях силікатних пластин, що стає можливим за  $\text{pH} < 5$  завдяки протонуванню розташованих на бічних гранях гідроксильних груп ( $\text{Al-OH} \rightarrow \text{Al-OH}_2^+$ ) [115];

4) прищепленням на поверхню глини органосиланів з утворенням зв'язків  $\text{Si-O-Si}$ , наприклад 3-амінопропіл(триетокси)силану [116];

5) введенням органічних молекул, здатних до ван-дер-ваальсової або йон-дипольної взаємодії з поверхнею глини, наприклад алкіламонієвих катіонів. Наприклад у роботі [117] розглянуто можливість органічного модифікування синтетичного чистого та з введеними йонами натрію гіроліту.

Серед альтернативних способів модифікування силікатів слід виділити механохімічний, зокрема, реалізовано одностадійний механо-хімічний спосіб синтезу органомодифікованого силікату магнію з суміші гідроксиду магнію, діоксиду силіцію, фториду літію і гексадецилтриметиламоній броміду та модифікатора – метил-3-піроксихінолінметилсульфату, який характеризується технологічністю та економічністю [118]. Отримано модифікований ММТ нового типу з підвищеною термостабільністю завдяки послідовному подвійному модифікуванню [119]. Спочатку ММТ модифікують антипіреном – резорцинол дифосфатом, а потім N-олеїл-триметиламонійом. Розроблений новий спосіб модифікування монтморилоніту [120], який полягає в обробленні природного монтморилоніту під дією ультразвуку еквімолярними кількостями  $\epsilon$ -капролактаму і поліфторованими спиртами в етанолі, після чого висушену реакційну масу піддають олігомеризації. Робота [121] присвячена проблемам одержання модифікованих гідроколоїдних адгезивів для біомедичного

використання. У цьому випадку як модифікатори шаруватих алюмосилікатів використовуються рідкокристалічні полімери. Ці компоненти допомагають створити бажану морфологію багатокомпонентного адгезиву, регулювати реологічні властивості еластомерних композицій під час переробки та використання, збільшувати сорбцію вологи і включати в свою структуру активні препарати з наступним дозованим виходом під час аплікації, зокрема такого антибактеріального агента, як солі срібла.

Хоча підбір поверхнево-активних речовин (ПАР) як модифікаторів силікатів вимагає знання особливостей структури і індивідуальний для кожного матричного полімеру, найчастіше використовують катіонні ПАР з кількістю атомів карбону від 6 до 20, наприклад первинні, вторинні і третинні аміни, переведені в четвертинну форму. Зокрема, найпростіші алкіламонієві катіони  $\text{Me}_4\text{N}^+$  і алкіламіни  $\text{MeNH}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NH}$  та  $\text{Me}_3\text{N}$  ефективно витісняють йони  $\text{Na}^+$  з ММТ, роблячи поверхню глинистого мінералу органофільною [122], що забезпечує її сумісність з макромолекулами полімерної матриці. При цьому зі збільшенням органофільності адсорбція води глиною зменшується. Коли міжплощинні катіони металів після йонного обміну заміщуються на більш об'ємні органічні катіони, відбувається збільшення міжшарової відстані, про що можна судити за зсувом в малокутову область положення базальних рефлексів на дифрактограмах глини [123]. Модифікування шаруватих силікатів адсорбцією ПАР на їх поверхні призводить також до руйнування структурної ієрархії глини, утвореної внаслідок злипання окремих кристалітів силікату. При цьому кількість силікатних пластин в пакеті зменшується. ПАР, що включають один аліфатичний ланцюг або мають плоску будову молекул, такі як н-бутиламін, анілін, піридин, поглинаються глиною, утворюючи один або два адсорбційних шари з паралельною орієнтацією ланцюгів (або циклів) щодо площини силікатних пластин і збільшуючи міжплощинну відстань на  $\sim 0,6$  нм. Зокрема, у роботі [124] доведено, що за збільшення довжини гідрофобної частини під час адсорбції алкіламонійних солей шаруватим силікатом відбувається формування подвійного шару органічних катіонів, що призводить до значного покращення

адсорбційних властивостей. Амінопірідини [125], полівінілпіридин [126], поліанілін [127] та ацетонітрил також сорбуються на шаруватих силікатах одним шаром, розсуваючи силікатні шари на 0,5-0,6 нм. А під час сорбції монтморилонітом насичених парів амінів можливе виникнення третього адсорбційного шару зі збільшенням відстані між силікатними пластинами на 1,2 нм [128]. Схожим чином поведуться поліфункціональні сполуки, наприклад аміномаляна, амінокапронова і амінолауринова кислоти в кількостях, що не перевищують ЕКО глини, сорбуються на ММТ, розсуваючи пластинки глини на 0,6 нм, а взяті в надлишку на 1,2 нм [129]. Внаслідок йонообмінної сорбції катіонів  $Me_4N^+$  і  $Et_4N^+$  з коротким аліфатичним ланцюгом міжплощинна відстань збільшується всього на  $\sim 0.5$  нм, проте з подовженням аліфатичного ланцюга ПАР за однакової кількості адсорбованих молекул зростає більш суттєво [130]. Саме характер пакування молекул модифікатора в міжшаровому просторі визначає відстань між силікатними пластинами, органофільність міжшарових просторів глини та структуру ПКМ.

Серед інших силікатних матеріалів для одержання ПКМ широке використання знайшов дрібнодисперсний кремнезем ( $SiO_2$ ). На властивості поверхні кремнезему великий вплив має поверхня пор всередині частинок, оскільки вона становить більшу частину сумарної поверхні. Її властивості можуть також в деяких випадках відрізнятися від властивостей зовнішньої поверхні. Крім фізичних властивостей (адсорбція, капілярна конденсація) у вузьких порах змінюються і хімічні властивості [131]. Однією з особливостей силікагелю на основі  $SiO_2$  є наявність гідроксильної поверхні. Гідроксильні групи не можна віднести ні до сильно основних, ні до сильно кислотних, вони мають  $pK_a=6$  і ізоелектричну точку за  $pH = 2$ . Гідроксильована поверхня гідрофільна і сорбує вологу, адсорбовані молекули води можуть бути термічно десорбовані за 100-200  $^{\circ}C$ . Після нагрівання силікагелю за даної температури поверхня залишається покритою приблизно 5,5 груп  $-OH$  на  $nm^2$  [132]. Добре відома взаємодія  $SiO_2$  з різними сполуками, зокрема детально вивчені реакції із спиртами [133]. Крім того, активно здійснюється модифікування силікагелю за

допомогою кремнійорганічних сполук з широким спектром функціональних груп [134, 135]. У модифікуванні можуть брати участь як гідрофільні силанольні групи, що знаходяться на зовнішній поверхні, так і розташовані в глибших шарах матеріалу, а також і силоксанові групи. Зокрема, за даними роботи [136] вони вступають в реакцію з метанолом. Проте, основне значення під час модифікування мають поверхневі гідрофільні силанольні групи. Вони доступніші, порівняно з групами, що знаходяться в глибоких шарах, а також більш активні і легше вступають в хімічні реакції, ніж силоксанові, так як протон силанольної групи має слабокислий характер і здатний вступати в реакції обміну [131]. Можливість здійснення таких взаємодій відкриває широкі перспективи для одержання матеріалів із заданою функціональністю і гідрофобними властивостями. Отримання матеріалу з такими властивостями може бути досягнуто модифікуванням реагентами, що мають гідрофобні групи [137]. Зокрема, в роботі [138] завдяки модифікуванню кремнезему бензилхлоридметилсиланом отримано матеріал, який має гідрофобні властивості. Виявлено, що модифікування відбувається за вільними силанольними групами силікагелю, а прищеплені групи стабільні до 450 °C. Під час подальшого нагрівання відбувається деструкція функціонального шару з відновленням силанольних груп. У цей же час, у роботах [139, 140] показано, що в умовах інтенсивного перемішування можна здійснювати адсорбційне модифікування високодисперсного кремнезему без використання рідкої фази. Встановлено, що конформація адсорбційного шару полімерів на поверхні кремнезему визначається переважно двома чинниками: будовою макромолекул (лінійна чи розгалужена) та наявністю активних груп. Зокрема, макромолекули ПВП і ПВС під час утворення моношару розташовуються на поверхні практично плоско, а молекули полістиролу у вигляді пухких приплюснених клубків. Відомий метод модифікування нанодисперсного SiO<sub>2</sub> полівінілпіролідом під час спільної механічної активації [141]. З аналізу сумішей ПВП з SiO<sub>2</sub> до і після механічної активації можна припустити, що в композитах SiO<sub>2</sub>+5% ПВП, полімер і SiO<sub>2</sub> пов'язані між собою за допомогою



молекул абсорбційної води. Молекули води утворюють водневі зв'язки з основними центрами на поверхні  $\text{SiO}_2$  та активними атомами кисню ПВП завдяки неподіленій парі електронів:  $\text{SiO}_2$ -вода-ПВП. За молярного співвідношення полімер: $\text{SiO}_2 > 1:10$  істотних змін характеристичних смуг компонентів композиту не відбувається. Ці дані дозволяють припустити, що зв'язок полімеру з  $\text{SiO}_2$  переважно здійснюється ван-дер-ваальсовими силами. Досліджено також механохімічну взаємодію  $\text{SiO}_2$  з органічними кислотами [142]. Показано, що для одно-, багатоосновних і ароматичних кислот молекули абсорбційної води  $\text{SiO}_2$  виступають зв'язною ланкою між носієм і мономерними молекулами кислот, а у випадку гідроксикислот взаємодіють як основні, так і кислотні поверхневі центри. За іншим способом модифікування високодисперсного  $\text{SiO}_2$  [143] та  $\text{TiO}_2$  [144] полівінілпіролідом проводять у водному середовищі.

Одержано [145] підтвердження утворення міцних фізичних зв'язків у водних розчинах між частинками  $\text{SiO}_2$  та макромолекулами ПВП під час використання методу електронно-кінетичної звукової амплітуди. Зменшення величини динамічної мобільності частинок зі збільшенням концентрації полімеру вказує на адсорбційне зв'язування макромолекул нейоногенного ПВП поверхнею частинок аеросилу. Встановлено, що товщина адсорбційного шару становить 2 нм, що свідчить про надзвичайно сильні адсорбційні взаємодії макромолекул ПВП з поверхнею  $\text{SiO}_2$ . У цей же час, виявлено [146-148], що електронодонорні молекули, зокрема ПВП та ПЕО, в умовах рідкої фази взаємодіють з поверхнею кремнезему з утворенням моношарового покриття, а протолітичні молекули схильні крім того до латеральних взаємодій (2-4-ізобутилфенілпропіонова кислота) або утворення поверхневих кластерів (низькомолекулярні сахариди, поліоли). Ще один спосіб модифікування  $\text{SiO}_2$  включає [149] адсорбцію хітозану з його водного розчину, при цьому попередньо поверхню кремнезему активують реакційноздатним кополімером (малеїнового ангідриду, трет-бутилпероксиметилмалеїнату та вінільного мономеру: стиролу, 1-октену та октилметакрилату), а після адсорбції хітозану

термостатують за 353-368 К. Модифікований кремнезем може бути використаний для фільтрування безалкогольних напоїв та пива у харчовій промисловості. Розроблено спосіб отримання гідрофобного орґанофільного кремнезему [150], завдяки його модифікуванню силіційорґанічними сполуками під час механічного перемішування за підвищених температур. У цей же час, у роботі [151] суспензію осадженого  $\text{SiO}_2$  перед сушінням модифікують етилгідридсилоксановою оливою в кількості 5-20 мас. % від кількості кремнезему, завдяки чому підвищується ступінь гідрофобності і знижується злежуваність продукту. За іншим варіантом [152] одержують  $\text{SiO}_2$ , модифікований сульфокислотними групами. Проводилися дослідження [153] високодисперсних кремнеземів, які отримані в середовищі орґанічного розчинника (метанолу, етанолу чи суміші метанолу з водою) для переробки еластомерів. Як модифікатори використовували меркаптосилани і тетрасульфіді.

Дослідженню впливу модифікаторів на фізико-хімічні властивості осадженого кремнезему приділено багато уваги [154-156]. Зокрема, підтверджено, що модифікування призводить до зміни гідрофільного характеру поверхні силікату [157]. Проведені трибологічні дослідження силікатних частинок [158], які показали, що вони підвищують протизношувальну здатність і зменшують коефіцієнт тертя мастильного матеріалу, тому їх доцільно використовувати як добавки до мастил. Модифікований кремнезем також знайшов використання в Li-ion батареях [159], модифікування проводили сухим методом з використанням 7 різних силанів з різною природою функційних груп. Виявлено, що гель на основі модифікованого кремнезему збільшує питому провідність гелевих електролітів приблизно на два порядки порівняно з немодифікованим і у 3,5 порядків порівняно з ненаповненим гелем.

Серед методів модифікування силікатних матеріалів мають місце методи, які ґрунтуються на дії неорґанічних речовин (активаторів). Зокрема, наведені результати досліджень фізико-механічних властивостей та структурних особливостей базальтових волокон, активованих водними розчинами NaOH

[160]. Встановлено, що оброблення лугом призводить до збільшення у волокні Si-O-Si та Si-Na зв'язків. Наявність реакційноздатного зв'язку Si-Na дозволяє ефективніше здійснювати апретування волокон та отримувати базальтопластики з підвищеними фізико-механічними властивостями [161, 162].

Під час модифікування силікатних матеріалів, які в своїй структурі містять силанольні, силандіольні, силоксанові групи, а також атоми металів, суттєве значення мають характер їх молекулярних взаємодій з молекулами модифікатора, сорбційні явища, зміна їх структурних характеристик залежно від природи модифікатора тощо. При цьому, можливе поверхневе модифікування та проникнення молекул модифікатора в об'єм силікатного матеріалу. Слід відзначити, що під час модифікування твердих силікатних матеріалів, зокрема шаруватих алюмосилікатних глин, дисперсного і колоїдного кремнезему, виникають труднощі у рівномірному розподілі модифікатора на поверхні і, особливо, в об'ємі силікатного матеріалу. Поряд з цим, модифікування органічними речовинами, зокрема полімерами, призводить до змін поверхневих характеристик силікатних матеріалів і суттєвого підвищення їх гідрофобності.

### **1.3. Особливості створення полімерних композиційних матеріалів на основі силікатних наповнювачів, їхні властивості та сфери використання**

Як відомо, полімерні композиційні матеріали складаються із неперервної полімерної матриці, в якій розподілені дискретні частинки наповнювача [163]. Залежно від геометричної форми наповнювача, полімерні композиційні матеріали можуть містити дрібнозернисті, шаруваті або волокнисті наповнювачі, при цьому форма наповнювача буде мати суттєвий вплив на властивості кінцевого композиту [164]. За хімічною природою полімерної матриці ПКМ можуть бути на основі термореактивних ВМС (поліестерних, епоксидних чи фенол-формальдегідних смол тощо) або термопластичних полімерів (поліамідів, поліолефінів, полівінілхлориду тощо).

Хімічна природа наповнювача та полімерної матриці, її структура, геометрична форма наповнювача, його розмір та вміст, а також технологія наповнення і формування виробів, переважно визначають властивості ПКМ. Підвищення механічних і теплофізичних властивостей ПКМ досягається лише в тому випадку, коли зберігаються взаємодії компонентів композиту під час його експлуатації. А це, в свою чергу, можливе лише під час їх взаємодії на межі розподілу фаз [165]. Полімерні композиційні матеріали отримують багатьма методами [104, 166], серед яких виділяють три основних: полімеризацією *in situ* [167], змішуванням в розчині [168] і в розплаві полімеру [169].

Метод полімеризації *in situ* полягає в попередньому введенні в структуру наповнювача мономеру і подальшу полімеризацію всередині структури. Реакція полімеризації може бути ініційована нагріванням, випромінюванням або ініціатором. Наприклад, у роботі [170] розглянута можливість одержання композитів методом воднодисперсійної полімеризації, в яких вміст  $\text{SiO}_2$  може бути від 2 до 50 мас. %.

Одержання ПКМ методом змішування в розчині відбувається у дві стадії. Полімер заміщає попередньо введений в структуру наповнювача розчинник.

Однак, у промисловому виробництві композитів цей метод практично не використовується. Основна проблема його застосування – підбір відповідних розчинників для певних полімерів, у той же час, використовувані розчинники зазвичай дорогі і токсичні.

Найбільш поширений метод отримання полімер-силікатного композиту – змішування в розплаві. Цей метод має ряд істотних переваг порівняно з іншими, оскільки він є екологічно чистий (відсутній органічний розчинник), простіший у технологічному відношенні (використання стандартного промислового устаткування та відсутність додаткових стадій), а також економічніший.

Практично усі методи отримання композитів супроводжуються глибокими взаємодіями наповнювача з матрицею [171] та частинок наповнювача між собою [172], особливо в міжфазних областях. При цьому, утворення хімічного зв'язку між атомами наповнювача і функціональними групами полімеру призводить до високої адгезійної міцності, тоді як лише фізична взаємодія за допомогою ван-дер-ваальсових або електростатичних сил супроводжується слабкою адгезією.

Велика увага, що приділяється вивченню поверхонь розділу в композитах: саме внутрішні поверхні контакту різнорідних складових (а точніше, перехідна область, в межах якої відбуваються фізико-хімічні і механічні взаємодії між ними) відіграють особливу, а часто і визначальну роль в одержанні матеріалу з необхідним комплексом властивостей. Перехідну область розглядають як особливу складову нанокompозиту, яка має специфічні властивості, що відмінні від властивостей як матриці, так і наповнювача. Введення навіть невеликої кількості модифікованого наповнювача викликає істотні зміни в надмолекулярній структурі полімеру [173]. Глибина структурних змін залежить від концентрації частинок наповнювача, які можуть бути вузлами флуктуаційної сітки.

Структурна модель полімерних композиційних матеріалів включає 3 компоненти: а) полімерну матрицю; б) частинки наповнювача; в) граничний

шар. Граничний шар відзначається складною структурою, в яку входять як адсорбований приповерхневий шар з особливими властивостями, так і цілий ряд перехідних шарів, властивості і структура яких змінюються при віддаленні від поверхні частинки наповнювача і відрізняються від властивостей матриці. При цьому, частинки наповнювача можуть також утворювати сітку в полімерній матриці завдяки взаємодії між собою або завдяки злиттю адсорбційних шарів полімеру. Ймовірність утворення такої сітки зростає за збільшення вмісту наповнювача та анізотропії частинок [174].

Широкого використання набули полімерні композиційні матеріали з наповнювачами на основі шаруватих силікатів. Досліджено вплив таких наповнювачів на весь спектр властивостей ПКМ: механічних [175], фізико-хімічних [176], триботехнічних [177] теплофізичних [178, 179], електричних [180], бар'єрних [181] тощо. Зокрема, наповнений модифікованим монтморилонітом ПА-6 (4,7% мас.) характеризується збільшеним модулем пружності з 1,11 до 1,87 ГПа та міцністю під час згтнання з 68,6 до 97,2 МПа, а також зменшеним коефіцієнтом лінійного теплового розширення [182]. Слід зазначити, що збільшення межі міцності і модуля пружності не супроводжується зміною ударної в'язкості матеріалу. Коефіцієнт теплового розширення зменшується при додаванні невеликої кількості наповнювача, оскільки шари силікатних частинок погано деформуються і перешкоджають тепловому розширенню [104]. Відзначено [183] вплив форми силікатних шарів на коефіцієнт теплового розширення (зменшення від  $3,6 \cdot 10^{-5}$  до  $1,55 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) для ПКМ на основі поліаміду-6 і ОММ (10 % мас). У роботі [184] відзначено, що наповнений до 7,5% мас. ПА-6 має підвищений модуль Юнга. Такий же характер зміни модуля Юнга спостерігається для композитів на основі ПП та модифікованого малеїновим ангідридом силікатного наповнювача [185]. Досліди, що проведені із сумішами поліетилен високої густини – поліамід 6 з вмістом 2 - 20% мас. силікату, показали, що у композитів збільшується частка  $\gamma$ -кристалізації, що збільшує модуль і міцність під час розтягування [186]. Для ПЕТ нанокompозитів [187], одержаних полімеризацією in-situ з подальшою

екструзією через філь'єру капілярного реометра, за збільшення вмісту органоглини до 3% мас. міцність лінійно збільшилася з 46 до 71 МПа, а модуль з 2,21 до 4,10 ГПа. У роботі [188] відзначено, що композити на основі ПП характеризуються збільшенням модуля Юнга від 1490 до 3460 МПа і збільшення граничного навантаження від 33 до 44 МПа. У ПКМ на основі поліпропілену і слюди, отриманого змішуванням в розтопі [189], спостерігається збільшення міцності під час розривання на ~ 25-30% та модуля пружності на 45-50%, а також збільшення діелектричної міцності. Проведені дослідження з створення ПКМ на основі поліетилену високого тиску і органомодифікованого монтморилоніту (ОММ) [190]. Композит ПЕВТ-монтморилоніт має помітно гірший комплекс властивостей порівняно з композитом ПЕВТ-ОММ. Введення 4,0% мас. ОММ дозволило на 20° С збільшити температуру експлуатації ПЕВТ та в 1,5 рази збільшити його модуль пружності без зміни деформаційних характеристик. Отримані практичні результати впливу наповнювачів на механічні властивості ПКМ дозволяють розробити теоретичні засади оцінки впливу силікатних наповнювачів, зокрема, в роботі [191] проведено теоретичну оцінку впливу силікатного наповнювача на модуль пружності ПКМ на основі ПЕВТ.

Створенню ПКМ на основі термореактивних зв'язних та силікатних наповнювачів також приділено багато уваги [192] Зокрема, у роботі [193] виявлено вплив гідросилікатів перехідних металів на властивості ПКМ на основі смоли ЕД-20. А в роботі [194] вивчено вплив природних силікатів: діопсиду, воластоніту і цеоліту на швидкість тверднення ненасичених поліестерних смол. Виявлено, що діопсид і воластоніт прискорюють тверднення поліестерних смол, а цеоліт інгібує процес. У той же час, наповнювачі дозволяють зменшити усадку готових матеріалів з 8 до 3 % і значно зменшити вартість. Виявлено вплив силікатних наповнювачів і на фізико-механічні властивості ПКМ на основі термореактивних матриць. Наприклад, у роботі [195] були розглянуті епоксидні нанокompозити наповнені SiO<sub>2</sub>, зокрема, виявлено, що модуль Юнга, напруження під час розтягування і

гранична міцність більшості наноккомпозитів з жорсткими наночастинками лінійно зростає зі збільшенням вмісту частинок. Досліджено вплив наповнення ненасиченої поліестерної смоли воластонітом на основні фізико-механічні та експлуатаційні властивості композиційного матеріалу [196]. Введення в поліестерну смолу силікатного наповнювача дозволило на 8~26% підвищити міцність, збільшити температурний інтервал її експлуатації до 180 °С і знизити усадку на 3-5%.

Силікатні наповнювачі використовують в ПКМ на основі каучуків та гум [197-201]. Зокрема, автори [202] для наповнення гум на основі СКІ-3 використовували модифікований воластоніт, що призводить до підвищення температури механічного склування і модуля пружності в склоподібному стані. Виявлено [203], що гідросилікати перехідних металів (Cu, Co, Ni) в складі еластомерних композицій впливають на процеси формування просторової структури вулканізацій, що помітно знижує умовну міцність, а силікат кобальту проявляє промотуючу дію на процеси вулканізації під час використання пероксидних пришвидшувачів вулканізації. Досліджено [204], що вулканізовані силікатні каучуки з невеликими добавками модифікованих шаруватих силікатів мають вище значення міцності і значно більше видовження під час розривання.

Цікавим є дослідження впливу Na-PC як активного наповнювача полімерних систем [205], виявилось що Na-PC може утворювати стабільні емульсії з розчинами деяких полімерів, наприклад з розчинами хлорсульфованого поліетилену. Мікроемульсії, що утворюються з розбавлених полімерних розчинів, формують матеріал, в якому велика частина водорозчинного силікату виявляється капсульованою всередині полімерної матриці та іммобілізована.

Виявлено що ПКМ на основі силікатних наповнювачів відзначаються покращеними бар'єрними властивостями, зокрема волого- та газопроникністю [206, 207]. Коефіцієнт дифузії для різних молекул рідин і газів у ПКМ зменшується в кілька разів, порівняно з ненаповненими полімерами. Зокрема,



відзначено [208], що полімер-силікатний композит на основі полііміду з 2 % мас. шаруватого силікату відзначається зниженим значенням вологопроникності на 60% і зменшеним коефіцієнтом лінійного теплового розширення на 25%.

Відзначається значне підвищення триботехнічних характеристик композитів на основі ПТФЕ [209], зокрема, наповнених серпентином [210]: зниження швидкості масового зношування в 1000 разів у композиції що містить 5 мас. % серпентину та зниження коефіцієнту тертя. А введення поряд з силікатним наповнювачем наношпінелі магнію дозволило значно підвищити зносостійкість матеріалу (до 2500 разів) за збереження високих значень деформаційно-міцнісних характеристик [211].

Додавання силікатних наповнювачів дозволяє також регулювати електричні властивості ПКМ. Виявлено вплив концентрації наночастинок  $\text{SiO}_2$  на електропровідність ЕД-20 в температурному інтервалі 285-450 К [212]. Встановлено, що у в'язкотекучому стані за високих температур кількість носіїв струму різного походження зростає із збільшенням концентрації наночастинок  $\text{SiO}_2$ . У роботі [213] відзначено, що ПКМ, який одержаний на основі поліетиленоксиду і Лі-монтморилоніту (60 % мас.), має підвищену стабільність йонної електропровідності за 10-55  $^{\circ}\text{C}$ , яка становить  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , що дає можливість їхнього використання як електролітних матеріалів.

Слід відзначити, що вплив силікатних наповнювачів на термостійкість полімерів вивчений достатньо добре [214-216]. У цей же час, важливою характеристикою ПКМ є їх здатність до горіння та пожежобезпека, особливо в галузі будівництва [217]. Виявлено, що силікатні наповнювачі можуть надавати ПКМ бар'єрного ефекту [218], а фізико-хімічні процеси, що відбуваються у ПКМ під час горіння широко описані в роботах [219-222]. Зокрема, дослідження горючості ПКМ на основі ПА-6 і ОММ (5% мас.) [223] показали, що швидкість тепловиділення композиту – 800  $\text{кВт/м}^2$  майже 2 рази нижча, ніж у вихідного ПА-6 (1500  $\text{кВт/м}^2$ ). Аналогічні дані були отримані для ПКМ на основі поліпропілену і поліетилену з вмістом ОММ – 10% мас.

Отже, проведений огляд науково-технічної літератури показав, що силікатні матеріали широко застосовуються як наповнювачі у виробництві полімерних композиційних матеріалів [1, 8, 101, 163, 165]. При цьому, використання знайшли як природні силікатні наповнювачі (монтморилоніт, кремнезем, воластоніт тощо) [6, 165, 196], так і синтезовані [118, 154, 203]. Для синтезу силікатних наповнювачів доцільно використовувати багатотоннажні водорозчинні силікати, що, насамперед, обумовлено доступністю вітчизняної вихідної сировини, техніко-економічними показниками, технологічністю процесу та можливістю одержання широкого спектру різноманітних функціональних матеріалів введенням в них додатків органічної та неорганічної природи [9, 10, 14, 35].

Поряд з цим, підвищення технологічних і експлуатаційних властивостей полімерних композиційних матеріалів досягається лише за підвищеної технологічної сумісності компонентів як під час перероблення, так і під час експлуатації [156, 171, 172]. Серед методів підвищення сумісності між компонентами полімерних композиційних матеріалів широко використовуються ті, що пов'язані з попереднім модифікуванням силікатних наповнювачів функційноактивними високомолекулярними сполуками [7, 134, 138, 149]. Більшість методів модифікування включають або адсорбцію поверхнево-активних речовин різної природи, або хімічні взаємодії з поверхневими групами дрібнодисперсного силікату. Проте, ці методи відзначаються трудомісткістю, багатостадійністю та використанням специфічних модифікаторів та умов модифікування [105, 107, 128, 134]. У цей же час, метод модифікування, що включає сумісне осадження водорозчинних силікатів і функційноактивних полімерних модифікаторів з водного розчину позбавлений цих недоліків. Композиційні полімерні матеріали на основі модифікованих силікатних наповнювачів та полімерних матриць різної природи відзначаються підвищеними фізико-механічними [175, 184, 185], теплофізичними [178, 179, 214], електричними [180, 189, 212], бар'єрними [181, 207, 218] та іншими властивостями.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

#### 2.1. Вихідні речовини та їх властивості

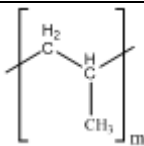
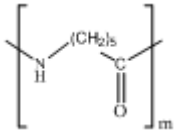
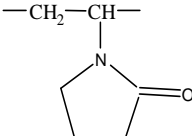
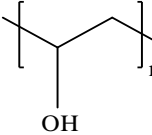
Для розроблення полімерних композиційних матеріалів використовували термопласти різної природи: поліпропілен марок А10 і Morlen HF501N та полікапроамід марки 6-210/310.

Для модифікування силікатних матеріалів були використані водорозчинні функційно- і поверхнево-активні полімери з різною природою функційних груп: полівініловий спирт марки 16/1 (ВО «Азот») та полівінілпіролідон (AppliChem GmbH).

Характеристики використаних полімерних матеріалів наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Характеристики полімерні матеріали використаних у роботі

Матеріал	Формула	ММ, г/моль	$\rho_{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	$n^{20}$
Полімерні матриці				
Поліпропілен (ПП)		$12,5 \cdot 10^4$	910	1,50
Полікапроамід (ПА-6)		$1,1 \cdot 10^4$	1130	1,52
Полімерні модифікатори				
Полівінілпіролідон (ПВП)		$28 \cdot 10^3$	1190	1,50
Полівініловий спирт (ПВС)		$69 \cdot 10^3$	1270	1,50-1,53

Для одержання модифікованих силікатних наповнювачів використовували натрієве рідке скло ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ ), яке являє собою в'язку рідину від світло-

жовтого до жовто-коричневого кольору з густиною 1300-1800 кг/м<sup>3</sup> і модулем 2,8, а також хлориди металів різної природи, характеристики яких наведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

## Характеристики хлоридів металів

Природа хлориду металу	Брутто формула	Зовнішній вигляд	М, г/моль	ρ, г/см <sup>3</sup>	Розчинність у воді, г/л
Купрум хлорид дигідрат	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	зеленувато-голубі кристали	170,4	3,38	770
Кобальт хлорид гексагідрат	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	червоно-фіолетові кристали	237,9	1,92	529
Нікель хлорид гексагідрат	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	кристали трав'янисто-зеленого кольору	237,7	1,90	213
Ферум (III) хлорид гексагідрат	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	жовто-червоні кристали	270,2	1,82	920
Цинк хлорид	$\text{ZnCl}_2$	білі гігроскопічні кристали	136,3	2,90	432
Барій хлорид дигідрат	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Білі кристали	208,2	3,85	362

## 2.2. Методики експериментів

### 2.2.1. Методика одержання металовмісного полімер-силікатного матеріалу на основі водорозчинних полімерів і силікатів

Для одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів використовували промисловий водорозчинний силікат – натрієве рідке скло, водорозчинні функційно- і поверхнево-активні полімерні модифікатори – ПВС і ПВП та хлориди металів (ч.д.а.) різної природи (Cu, Co, Ni, Ba, Fe, Zn).

Неочищене Na-PC, що містить механічні домішки сажі, колоїдні частинки SiO<sub>2</sub> та Si, очищали за допомогою фільтрування на фільтрі типу Ф.2.2.6.05, згідно ГОСТ 28544-90 за 293–303 К.

Полімерні модифікатори ПВП або ПВС перед використанням сушили. Для цього використовували вакуум-сушарку марки 2В-15.

Одержання ПСМ проводили двома способами: згідно 1 – проводили попереднє розчинення полімерів у розчині Na-PC впродовж 30-50 хв, після цього на розчин Na-PC і ПВС або Na-PC і ПВП діяли розчином хлориду металу в заданому концентраційному інтервалі ( $C_{\text{пол}}=0,05-0,4$  осн.-моль/л,  $C_{\text{Na-PC}}=C_{\text{MeCl}_x}=10-15\%$  мас.); згідно 2 – проводили попереднє розчинення полімерів у розчині хлориду металу впродовж 30-40 хв, після цього на розчин Na-PC діяли розчином хлориду металу і ПВС або хлориду металу і ПВП. Інтенсивне перемішування реакційної системи проводили впродовж 15-20 хв. Після цього в'язкість системи зменшували додаванням 50 мл дистильованої води за перемішування впродовж 5-10 хв. Під час одержання біметалевих ПСМ готували розчин двох хлоридів металів за рівного мольного співвідношення. Під час використання хлоридної кислоти як співосаджувача її попередньо змішували з розчином відповідного хлориду.

Отриманий внаслідок реакції осадження колоїдний розчин фільтрували використовуючи фільтр типу Ф.2.2.6.05, при цьому осад промивали дистильованою водою до повного видалення йонів Cl<sup>-</sup> та Na<sup>+</sup> у матеріалі. Далі осад сушили у вакуум-сушарці типу 2В-151 за 318–323 К впродовж 5-6 год до постійної маси.

## 2.2.2. Методика одержання наповнених термопластичних композитів

Для одержання полімерних композитів на основі промислових термопластів з металовмісним полімер-силікатним наповнювачем попередньо змішували сипучі компоненти у необхідному співвідношенні в змішувачі барабанного типу МШЛ-1 (опудрення гранульованого термопласту полімер-силікатним наповнювачем) впродовж 15-20 хв. Після одержання механічної суміші проводили її сушіння: для ПП – 2,0-3,0 год. та для ПА-6 – 8,0-10,0 год. у повітряній вакуум-сушарці типу 2В-131 за 363 К (тиск для ПА-6 - 2,5 кПа).

Далі проводили гомогенізацію сіміші змішуванням у в'язкотекучому стані компонентів на лабораторному екструдері Cellier, який обладнаний шнеком довжиною 700 мм і діаметром 25 мм, з наступним витисканням та охолодженням матеріалу у вигляді прутка. Швидкість обертання шнека екструдера – 10-15 об/хв. Температура зон екструдера для ПКМ на основі ПП (марка А10 та Morlen HF501N) становила 478-488, 493-503, 508-518 К, для композитів на основі ПА-6 (марка ПА-6 210/310, ОСТ 6-06-С9-93) – 453-463, 473-483, 493-508 К. Задане значення температури підтримувалося з точністю  $\pm 1,0$  К за допомогою двоканальних мікропроцесорних регуляторів РЕ-202. Одержаний екструдат подрібнювали на дробарці зубчатого типу ДДЗ-8.

Умови приготування ПКМ зведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Основні стадії та умови приготування ПКМ на основі ПП та ПА-6

№ з/п	Основні стадії		Умови приготування	
			ПП	ПА-6
1	Опудрення наповнювачом гранул термопласту у змішувачі з наступним підсушуванням механічної суміші	$\tau_{\text{опудр.}}$ , хв.:	10-15	
		$T_{\text{опудр.}}$ , К:	293	
		$\tau_{\text{суш.}}$ , год.:	2,0-3,0	8,0-10,0
		$T_{\text{суш.}}$ , К:	363	
		$P_{\text{суш.}}$ , кПа:	101,3	2,5

2	Гомогенізація компонентів на лабораторному екструдері Cellier	Температура зон матеріального циліндра: ПП: 478-488, 495-503, 508-518 К; ПА-6:458-468, 478-488, 498-508 К
---	---	---

Гранулят використовували для лиття під тиском на термопластавтоматі KUASY 25-32/2 дослідних зразків. Вміст полімер-силікатного наповнювача в дослідних зразках композитів становив 2-10 % мас.

### 2.2.3. Методика визначення виходу полімер-силікатного матеріалу

Полімер-силікатний матеріал одержували згідно методики (п. 2.2.1).

Після сушіння у вакуум-сушарці марки 2В-151 ПСМ поміщали для охолодження в ексікатор з  $\text{CaCl}_2$ . Охолодження проводили впродовж 1,5-2,0 год. Після доведення температури матеріалу до кімнатної визначали його масу, використовуючи ваги Radwag ХА 110/Х. Вихід полімер-силікатного матеріалу розраховували за формулою:

$$\text{Вихід}_{\text{ПСМ}} = \frac{m_{\text{практичне}}}{m_{\text{теоретичне}}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де  $m_{\text{практичне}}$  – визначена маса полімер-силікатного матеріалу, г;

$m_{\text{теоретичне}}$  – теоретична маса полімер-силікатного матеріалу, розрахована на основі стехіометрії рівняння реакції, г.

### 2.2.4. Методика визначення ефективності модифікування ПСМ

Для визначення вмісту полімерних модифікаторів проводили фотоколориметричні дослідження фільтратів одержаних полімер-силікатних матеріалів. Готували стандартні розчин комплексів ПВП та ПВС з йодом в заданому діапазоні концентрації –  $5 \cdot 10^{-4}$ - $3,5 \cdot 10^{-3}$  осн.-моль/л, проводили вимірювання їх оптичної густини та будували калібрувальний графік. Далі проводили вимірювання оптичної густини комплексів ПВП та ПВС з йодом у

фільтраті і визначали вміст полімеру. Як розчин порівняння використовували дистильовану воду. Вимірювання проводили на фотоколориметрі КФК - 2 МП в діапазоні довжин світла  $\lambda = 590$  нм з використанням кювети з базовим числом  $2 \cdot 10^{-2}$  м

Ефективність модифікування  $E_M$  визначали за формулою:

$$E_M = \frac{m_{\text{пол.пoch.}} - m_{\text{пол.кін.}}}{m_{\text{пол.пoch.}}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

де,  $m_{\text{пол.пoch.}}$  – початкова маса полімерного модифікатора в реакційному середовищі, г;  $m_{\text{пол.кін.}}$  – маса полімерного модифікатора в фільтраті, який не прийняв участь у процесі модифікування, г.

### 2.2.5. Методика проведення потенціометричних досліджень.

Для проведення потенціометричних досліджень використовували лабораторний рН-метр марки рН-150МИ, електрод якого попередньо заповняли насиченим розчином КСІ і перед початком вимірювань насичували йонами водню, для чого його витримували в 0,1Н НСІ впродовж 12 год. Після чого проводили калібрування приладу за значенням рН буферних розчинів.

Для запобігання впливу температури на рН використовували автоматичний температурний компенсатор ТКА-5 з опором 1290-1840 Ом. Для проведення досліджень готували розчин натрієвого рідкого скла з концентрацією 0,1 моль/л, та розчину хлориду з концентрацією 0,1 моль/л. Також готувалися розчини натрієвого рідкого скла та хлориду металу, в яких попередньо були розчинені ПВП і ПВС з концентрацією 0,2·осн.-моль/л. Давали час витримки для вирівнювання концентрації речовин по всьому об'єму розчину. Після цього проводили титрування розчину рідкого скла розчином хлориду металу, кожену нову порцію додавали в кількості 0,1 мл. Після додавання чергової порції розчину хлориду металу перемішували середовище скляною паличкою і чекали встановлення стабільних показів рН-метра. Також проводили вимірювання значення рН фільтратів одержаних ПСМ.



### 2.2.6. Методика визначення поверхневих характеристик ПСМ

Для встановлення фізико-хімічних властивостей поверхні отриманих матеріалів був використаний ряд індикаторів, які відрізняються природою функційних груп та величиною рК<sub>a</sub> (діамантовий зелений, бромфеноловий синій, бромкризоловий пурпурний, тимоловий синій, метиленовий синій, індигокармін, метиловий оранжевий) і здатні сорбуватись на поверхні полімер-силікатних матеріалів.

Сорбційну здатність матеріалів визначали на фотоколориметрі КФК-2. Концентрація індикаторів у водному або водно-спиртовому розчині становила  $(0,2-5,0) \cdot 10^{-4}$  М. ПСМ масою 0,5 г перемішували в розчині індикатора впродовж 1 год., після чого дисперсію центрифугували і проводили вимірювання оптичної густини розчину індикатора.

Кількість активних центрів ( $q$ ) визначали за формулою:

$$q = c \cdot V \cdot ((D_1 - D_0) / a_1 - (D_2 - D_0) / a_2) / D_0 \quad (2.3)$$

де  $q$  - кількість активних центрів, моль/г;

$c$  – концентрація розчину індикатора, моль/л;

$V$  – об'єм розчину індикатора, л;

$a_1, a_2$  – наважки матеріалу в досліді і холостій пробі, г; ( $a_1 = a_2$ )

$D_1, D_2, D_0$  – оптична густина холостого розчину, розчину індикатора до і після сорбції відповідно.

Площу активної поверхні ПСМ визначали на підставі сорбції індикатора – метиленового синього, який здатний сорбуватись завдяки взаємодії з кислотними центрами поверхні.

Питому площу активної поверхні розраховували за формулою:

$$S = \nu \cdot S_{mc} \cdot N_A / m_{псм} \quad (2.4)$$

де  $S$  - питома площу активної поверхні, м<sup>2</sup>/г;

$\nu$  – кількість сорбованого поверхнею ПСМ метиленового синього, моль;

$S_{mc}$  – площа одної сорбованої молекули метиленового синього ( $130 \text{ \AA}^2$ );

$m_{псм}$  – маса наважки ПСМ, г.

Сорбційне вологопоглинання ПСМ визначали за формулою:

$$W = \frac{m_{\text{вол.}} - m_{\text{сух.}}}{m_{\text{сух.}}} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де  $m_{\text{вол.}}$  – маса ПСМ після вологопоглинання, г;  $m_{\text{сух.}}$  – маса сухого ПСМ, г.

Вологопоглинання ПСМ проводили впродовж 24 год в посудині над розчином натрій дигідрофосфату із сталою вологістю середовища 98 %.

### **2.2.7. Методика визначення виділення гідроген хлориду під час термодеструкції ПВХ**

Дослідження виділення гідроген хлориду за високої температури композитів на основі ПВХ проводили згідно EN ISO 182-2:1999.

Зразки для досліджень вирізали з листів товщиною 0,5 мм на квадрати, довжина сторін яких становила приблизно 2 мм.

Досліджуваний ПВХ матеріал поміщали в пробірку так, щоб вона була заповнена на 50 мм. Кожну пробірку струшували, щоб частинки не утворювали компактної маси або не прилипали до стінок. Масляну баню розігрівали до 453 К. Пробірку занурювали в неї до рівня верхнього краю зразка.

З допомогою аргону HCl, що виділявся внаслідок термодеструкції ПВХ пропускали через 0,1 молярний розчин NaCl. Кількість виділеного HCl, а отже і ступінь деструкції ПВХ, оцінювали за зміною рН розчину.

### **2.2.8. Методика одержання зразків для випробувань**

Перед формуванням виробів проводили сушіння одержаного грануляту розроблених композитів. Виготовлення стандартних зразків з гранульованого матеріалу для проведення фізико-механічних, теплофізичних та інших випробувань проводили методом лиття під тиском на литтєвій машині марки KUASY 25-32/2. Температура зон матеріального циліндру литтєвої машини: для ПКМ 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.

### 2.2.9. Методика визначення фізико-механічних показників

Фізико-механічні властивості зразків: границю міцності під час розривання, границю текучості під час розтягування, відносне видовження під час розривання визначали згідно ISO 527-1,-2, використовуючи розривну машину TIRA Test 2200. Метод ґрунтується на розтягуванні досліджуваного зразка з визначеною швидкістю деформації. Для дослідження використовували стандартні зразки.

Визначали товщину, ширину та висоту зразка в трьох місцях і з отриманих значень обчислювали поперечний переріз зразка.

Під час дослідження вимірювали навантаження та видовження зразка: безперервно, в момент досягнення границі текучості та в момент руйнування зразка. Значення міцності під час розривання ( $\sigma_p$ ) та відносне видовження під час максимального навантаження ( $\varepsilon_{op}$ ) обчислювали згідно формул:

$$\sigma_p = \frac{F_p}{A_0}; \quad (2.6)$$

де  $F_p$  – навантаження під час якого зразок зруйнувався, Н;  $A_0$  – початковий поперечний переріз зразка, мм<sup>2</sup>.

$$\varepsilon_{op} = \frac{\Delta l_{ep}}{l_0} \cdot 100; \quad (2.7)$$

де  $\Delta l_{ep}$  – зміна розрахункової довжини зразка в момент досягнення максимального навантаження, мм;  $l_0$  – початкова розрахункова довжина зразка, мм.

### 2.2.10. Методика визначення ступеня кристалічності та розмірів кристалітів

Ступінь кристалічності, а також середні розміри кристалітів і відстані між кристалітами досліджуваних ПКМ визначали використовуючи метод рентгенівського аналізу дифракції. Рентгеноструктурні дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 з опроміненням лампою з Cu-анодом і Ni-

фільтром (довжина опромінювального світла  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418$  нм). Параметри роботи лампи були наступні:  $U = 40$  кВ,  $I = 30$  мА. Дослідження проводилися в області кутів  $2\theta$  від  $6^\circ$  до  $58^\circ$  з кроком  $0,1^\circ$ , час вимірювання імпульсів 8 с.

Результати досліджень обробляли в програмному середовищі WAXSFIT [224], за допомогою якого проведена апроксимація експериментальної кривої дифракції, яка відповідає зміні інтенсивності розсіювання рентгенівських променів (імп./с), залежно від кута дифракції  $2\theta, ^\circ$ . Апроксимацію проводили з використанням методу згладжування Савицького-Голя та функції Pearson VII. Застосування цього програмного забезпечення дозволило визначити положення кристалічних піків, а також оптимізувати процес розкладу дифракційної кривої на складові.

У програмі обчислення значень ступеня кристалічності  $S_k$  здійснене за Вундерліхом:

$$S = \frac{I_k}{I_k + k \cdot I_a} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

де  $I_k$  та  $I_a$  – поле під рефлексом, яке відноситься до кристалічної та аморфної фази відповідно;  $k$  – коефіцієнт пропорційності, який враховує явище поляризації і ефекту Лоренца (коефіцієнт Томпсона-Лоренца), температурні зміни та різниці густини аморфної фази (з бази програми).

Середні розміри кристалітів для кристалічної фази обчислювали згідно формули:

$$L_{hkl} = \frac{k \cdot l}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}, \quad (2.9)$$

де:  $k$  – стала Шеррера, яка рівна від 0,9 до 1,0;  $\lambda$  – довжина хвилі поглинутого випромінювання, 0,15418 нм;  $\theta$  – кут прогину, рад;  $\beta$  – ширина дифракційної хвилі в половині її висоти, рад.

### 2.2.11. Термомеханічний аналіз зразків полімерних композиційних матеріалів

Термомеханічні криві знімали на консистометрі Хепплера за допомогою визначення деформації зразка у вигляді таблетки товщиною 4 мм зі зміною температури при дії на шток площею 23,7 мм<sup>2</sup> навантаження 5,0 кг. Початкова температура досліджень 293 К. Наступні виміри деформованості проводили через кожні 0,1-0,5 °С. Швидкість нагрівання  $\approx 0,5$  °/хв. Деформованість зразків  $\varepsilon$  визначали за формулою:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{h} \cdot 100\% = \frac{l - l_0}{h} \cdot 100\%, \quad (2.10)$$

де  $l_0$  – покази індикатора без навантаження;  $l$  – покази індикатора після 10 с витримки під навантаженням;  $h$  – висота таблетки, мм.

### 2.2.12. Методика визначення поверхневої твердості та пружно-деформаційних властивостей

Поверхневу твердість зразків за конічною точкою текучості визначали на консистометрі Хепплера при 293 К вдавлюючи в зразок полімеру сталевий конус з кутом загострення  $58^{\circ} 08'$  під вантажем 5,0 кг впродовж 60 с. Конічну точку текучості (поверхневу твердість  $F$ ) (Н/м<sup>2</sup>) обчислювали за формулою:

$$F = \frac{4 \cdot G}{\pi \cdot S^2}, \quad (2.11)$$

де  $G$  – навантаження, Н;  $S$  – глибина проникнення, мм.

Пружно-деформаційні властивості визначали згідно методики [225] використовуючи модуль-деформаційний принцип розрахунку. Метод заснований на введенні конусоподібного індентора під навантаженням в дослідний зразок. Початкове навантаження становило 120 Н, залишкове – 30 Н, а товщина зразка не менше 5 мм. Вимірювали покази індикатора (глибину занурення індентора) після 1 с, 5 с і 1, 3, 12, 15 хв прикладення навантаження та 1 с, 3 с після зняття основного навантаження.

### 2.2.13. Методика визначення технологічної усадки зразків та анізотропії усадки

Розрахункову усадку визначали порівнюючи за 293 К розмір відформованого зразка-лопатки з розмірами форми згідно ГОСТ 18616-80. Зразки випробовувалися не раніше, ніж через 16 год. з моменту їх виготовлення. Випробування проводилися не менш, ніж на п'яти зразках, які були одержані послідовно формуванням в одному гнізді форми. Розміри зразків вимірювали штангенциркулем з точністю до 0,01 мм.

Розрахункову усадку обчислювали за формулою:

$$Y = \frac{l_{\phi} - l_{\text{в}}}{l_{\phi}} \cdot 100\%, \quad (2.12)$$

де  $l_{\phi}$  – розмір формуючої порожнини за 293 К;

$l_{\text{в}}$  – розмір виробу за 293 К.

Анізотропію усадки визначали за формулою:

$$a_y = \frac{Y_{\parallel}}{Y_{\perp}} \cdot 100\%, \quad (2.13)$$

де  $Y_{\parallel}$  – усадка вздовж напрямку течії;  $Y_{\perp}$  – усадка в напрямку, перпендикулярному напрямку течії.

### 2.2.14. Стандартні методики інструментальних досліджень

Під час виконання роботи були використані такі стандартні методики інструментальних досліджень:

- методика проведення ІЧ спектроскопічних досліджень:

модифікований металовмісні силікатні матеріали досліджували ІЧ спектрами пропускання в інтервалі 400-4000  $\text{см}^{-1}$  на приладі “SPECORD 70”.

- методика скандувальної електронної мікроскопії та енергодисперсійного елементного аналізу:

сканувальну електронну мікроскопію та енергодисперсійний елементний аналіз одержаних матеріалів проводили на растровому електронному

мікроскопі РЕМ-106И, використовуючи зразки з мідним напиленням, для визначення елементного складу використовували ЕДРС детектор EDAX .

- теплостійкість за Віка на повітрі визначали згідно ISO 306.

- методика проведення термогравіметричних досліджень:

термогравіметричний аналіз проводили на термогравіметричному аналізаторі LEGO TGA 701. Термоліз проводили у динамічному режимі зі швидкістю нагріву 3К/хв в атмосфері повітря. Маса зразка становила 100 мг. Вимірювання проводили в діапазоні 373-973 К. Як еталонну речовину використовували бензойну кислоту.

- методика визначення показника текучості розтопу:

визначення показника текучості розтопу (ПТР) розроблених термопластичних композитів проводили на віскозиметрі капілярного типу “ИИРТ-М” (ISO 1133-1) з використанням вантажів (21,18 Н) та стандартного капіляру діаметром  $2,095 \pm 0,005$  мм. Перед початком випробувань екструзійну камеру термостатували впродовж 15 хв за температури 463 К для ПП та 503 К для ПА-6, яка регулювалась за допомогою двоканального мікропроцесорного електричного регулятора РЕ-202 з точністю  $\pm 0,4$  К.

ПТР розраховували за формулою:

$$ПТР = 600 \cdot \frac{m}{t}, \quad (2.14)$$

де  $m$  – маса екструдату, г;

$t$  – час витікання екструдату, с.

- методика визначення водопоглинання полімерних зразків:

Перед визначенням водопоглинання зразки висушували у термошафі до постійної маси за  $378 \pm 3$  К. Після підсушування їх охолоджували в ексикаторі з хлоридом кальцію і зважували кожний з точністю до 0,001 г. Водопоглинання у холодній воді проводили згідно ГОСТ 4650-80.

### 2.2.15. Методика статистичної обробки результатів досліджень

Для визначення та одержання величини, яка була б найбільш наближеною до точного значення, визначали величину стандартного відхилення результатів вимірювань по 5-10 дослідженнях за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \sum x^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x)^2}{N-1}} \quad (2.15)$$

де  $x$  – середньоарифметичне значення величини;  $x_i$  – окреме значення величини;  $N$  – кількість окремих показників, що входять у розрахунок.

Для визначення достовірності дослідних даних визначали коефіцієнт варіації за формулою:

$$V = \frac{S}{x} \cdot 100\% \quad (2.16)$$

Результати досліджень вважали достовірними, якщо значення коефіцієнта варіації було менше 10 %. Розрахунки проводили в програмі Microsoft Excel версії 2013 з графічним відображенням результатів

.



## РОЗДІЛ 3

### ТЕХНОЛОГІЧНІ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Сьогодні створення нових полімер-неорганічних наноконпозиційних матеріалів набуло особливої ваги, оскільки їм притаманний комплекс цінних властивостей. Для розроблення сучасних технологій, які б мали застосування в найрізноманітніших галузях, виникає необхідність використання принципово нових матеріалів із специфічними властивостями. Серед таких матеріалів підвищеною увагою користуються полімер-неорганічні наноконпозити на основі силікатного наповнювача, а також нанорозмірних металів.

У зв'язку з цим, актуальним є пошук раціональних напрямів створення таких наноконпозитів, дослідження фізико-хімічних закономірностей процесів, що відбуваються під час модифікування функційноактивними полімерами водорозчинних силікатів металів та солей металів під час їхнього сумісного осадження. А це, в свою чергу, дає можливість спрямованого регулювання комплексу технологічних і експлуатаційних властивостей металовмісних полімер-силікатних матеріалів.

На процес сумісного осадження функційноактивних полімерів і силікатів металів з водорозчинних силікатів і хлоридів відповідних металів суттєвий вплив мають концентраційні чинники, співвідношення реагентів, рН середовища, природа та спосіб введення полімеру [34, 40, 230]. Ці чинники суттєво впливають на конформаційні перетворення макромолекул та на міжмолекулярні взаємодії в системі. Направлений вибір природи та вмісту полімеру дає можливість регулювати процес осадження, впливати на його фізико-хімічні закономірності, і як наслідок, на властивості одержаних полімер-силікатних матеріалів.

### 3.1. Особливості взаємодій в системі натрієве рідке скло - хлорид металу

Для встановлення фізико-хімічних особливостей і кількісних характеристик процесу утворення полімер-силікатного матеріалу під час осадження Na-PC під дією хлоридів металів були проведені потенціометричні, фотоколориметричні, гравіметричні і віскозиметричні дослідження систем Na-PC-хлорид металу.

На підставі результатів гравіметричних досліджень встановлено залежність виходу металовмісного силікатного матеріалу від співвідношення реагентів (рис. 3.1).

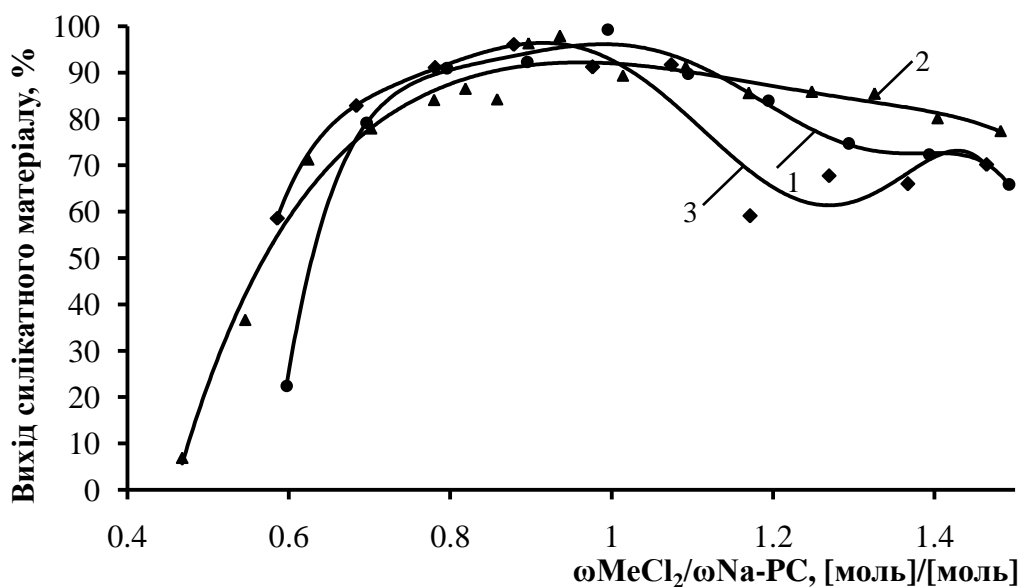


Рис 3.1. Залежність виходу силікатного матеріалу від співвідношення реагентів:

1 – NiCl<sub>2</sub>; 2 – CuCl<sub>2</sub>; 3 – CoCl<sub>2</sub>.

Загалом, крива зміни виходу силікатних матеріалів залежно від співвідношення реагентів для всіх типів осаджувачів має екстремальний характер (рис. 3.1). При низькій концентрації хлориду металу осадження силікатного матеріалу не відбувається повною мірою, тобто осаджується тільки частина металовмісного силікатного матеріалу, в той час, як аморфний SiO<sub>2</sub> і частина натрій силікату залишається у вихідному розчині. При збільшенні вмісту хлоридів, навпаки у вихідному розчині залишається надлишок хлориду

відповідного металу. 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, що свідчить про високу ефективність одержання металовмісних силікатних матеріалів і раціональне використання компонентів.

Дані закономірності були підтверджені також фотоколориметричними і потенціометричними дослідженнями фільтратів одержаних силікатних матеріалів після їхнього осадження, промивання та фільтрування. Залежність рН фільтрату силікатного матеріалу від співвідношення реагентів наведена на рис. 3.2.

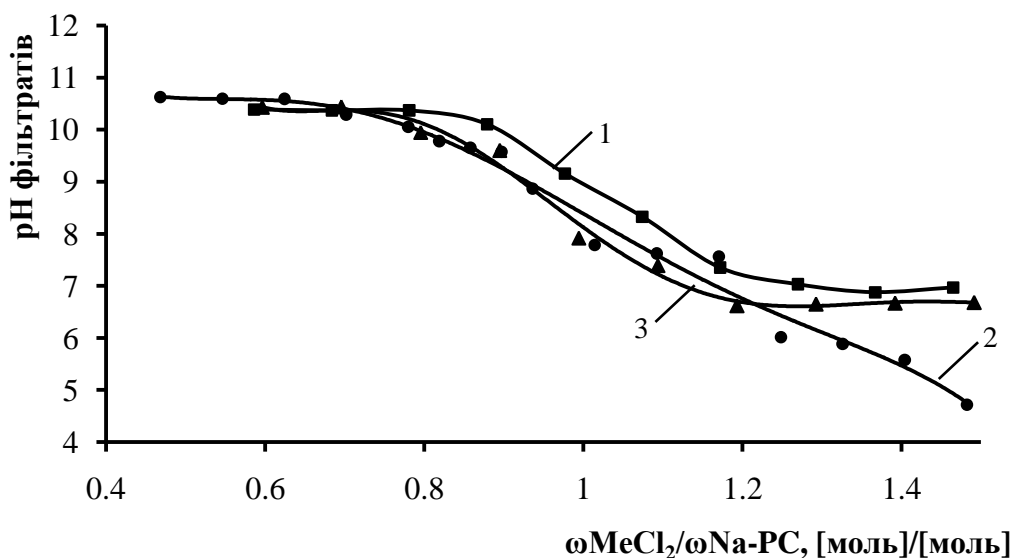


Рис 3.2. Залежність рН фільтратів силікатних матеріалів від співвідношення реагентів: 1 – NiCl<sub>2</sub>; 2 – CuCl<sub>2</sub>; 3 – CoCl<sub>2</sub>.

Як бачимо, крива зміни значення рН фільтрату в межах заданого співвідношення реагентів має плавний характер. При цьому, значення співвідношення реагентів, що відповідає переходу рН в нейтральну область співпадає з максимумом на кривій виходу силікатного матеріалу. Така залежність підтверджує характер фізико-хімічних взаємодій в реакційній системі. Зокрема, початок переходу рН з лужної в кислу область підтверджує

утворення нерозчинного силікатного матеріалу з Na-PC і відсутність початкових реагентів в системі.

Наближено про залишковий вміст йонів металів та Na-PC у фільтраті залежно від співвідношення компонентів можна зробити припущення на підставі результатів фотоколориметричних досліджень (рис. 3.3-3.5)

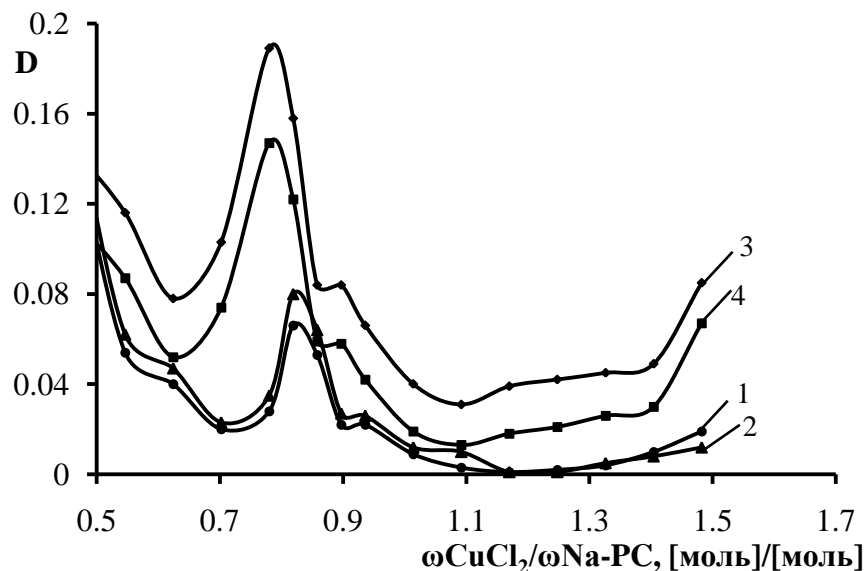


Рис. 3.3. Залежність оптичної густини фільтрату від співвідношення реагентів за різної довжини хвилі: 1 – 440 нм; 2 – 400 нм; 3 – 340 нм; 4 – 315 нм.

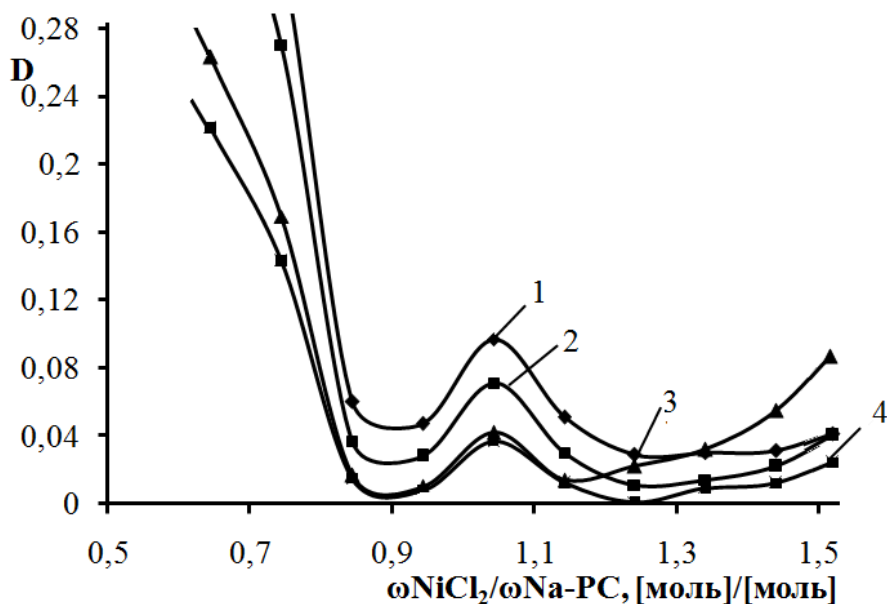


Рис. 3.4. Залежність оптичної густини фільтрату від співвідношення реагентів за різної довжини хвилі: 1 – 315 нм; 2 – 340 нм; 3 – 400 нм; 4 – 440 нм.

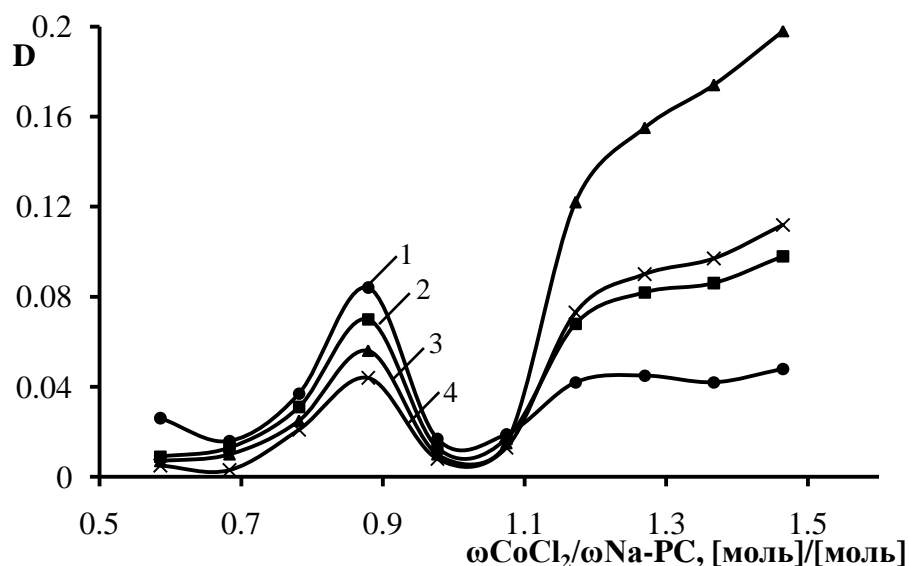


Рис. 3.5. Залежність оптичної густини розчину від співвідношення реагентів за різної довжини хвилі: 1 – 400 нм; 2 – 440 нм; 3 – 470 нм; 4 – 540 нм.

Як видно з одержаних залежностей, мінімуми поглинання для всіх типів осаджувачів і у всьому діапазоні довжин хвиль спостерігаються за співвідношень хлорид металу/Na-PC  $\cong$  1 моль/моль, що, очевидно, обумовлено відсутністю у фільтраті вихідних компонентів і колоїдних частинок силікатного матеріалу. Такі закономірності підтверджують повноту проходження реакції і максимальну ефективність одержання металовмісного силікатного матеріалу. У цей же час, зростання оптичної густини фільтратів при значеннях співвідношення реагентів близьких до максимального виходу свідчить про наявність в фільтраті аморфних частинок  $SiO_2$ , що при заданій концентрації реагентів та значенні рН не сорбуються на поверхні силікатного матеріалу а утворюють стійкий колоїдний розчин.

На підставі віскозиметричних досліджень встановлено, що з технологічної точки зору оптимальна концентрація Na-PC і хлоридів металів знаходиться в межах 10-15 % мас. При подальшому збільшенні концентрації в'язкість системи сильно зростає, що утруднює перемішування, забезпечення повноти проходження реакції і бажаної дисперсності отриманих частинок.

### **3.2. Особливості взаємодій макромолекул ПВП і ПВС із солями металів і натрієвим рідким склом**

Доцільність використання функційноактивних високомолекулярних сполук для модифікування силікатних матеріалів підтверджується тим, що такі полімери містять в своєму складі активні функційні групи та характеризуються високою здатністю до взаємодій з протонвмісними і високополярними молекулами, а також неорганічними поверхнями та йонами.

Крім того, встановлено, що з позиції найбільш раціонального використання вихідних матеріалів, технологічності одержання, а також ефективності одержання ПСМ, в якості функційноактивного полімерного модифікатора доцільним є використання полівінілпіролідону та полівінілового спирту. Вони, порівняно з іншими полімерами, швидко розчиняються в натрієвому рідкому склі та розчинах хлоридів металів, при цьому забезпечують повніше та швидше осадження силікатного матеріалу. Крім того, як показали аналітичні дослідження, ПВП і ПВС в більшій мірі, порівняно з іншими полімерами, включаються в структуру осаджених силікатних матеріалів [226]. Тому для встановлення технологічних засад одержання ПСМ в присутності ПВП і ПВС подальші дослідження спрямовані на вивчення технологічних та фізико-хімічних чинників під час сумісного осадження водорозчинних силікатів та полімерів під дією хлоридів металів.

На процесі модифікування металовмісних силікатних матеріалів під час сумісного осадження Na-PC з водорозчинними високомолекулярними модифікаторами, найбільший вплив мають такі чинники, як рН середовища, співвідношення реагентів, природа хлориду металу та полімеру, спосіб введення та концентрація полімерного модифікатора. Ці чинники в значній мірі визначають конформацію макромолекул модифікаторів та міжмолекулярні взаємодії в системі. Направлений вибір природи і вмісту хлориду металу та полімеру дає можливість регулювати процес осадження, ефективність взаємодії ПВП і ПВС з водорозчинними силікатами, впливати на механізм утворення

полімер-силікатних матеріалів і, відповідно, на їхні властивості. Таке модифікування силікатних матеріалів призводить до утворення композиційних матеріалів з прогнозованими специфічними властивостями, зокрема з підвищеною спорідненістю до компонентів полімерних композиційних матеріалів та активною поверхнею, під час їхнього використання як наповнювачів для полімерних композитів.

Активну участь полімерного модифікатора в перерозподілі міжмолекулярних взаємодій між компонентами реакційного середовища під час одержання металовмісних ПСМ підтверджують проведені фотоколориметричні і потенціометричні дослідження систем полімер – хлорид металу (рис. 3.6, 3.7) [227].

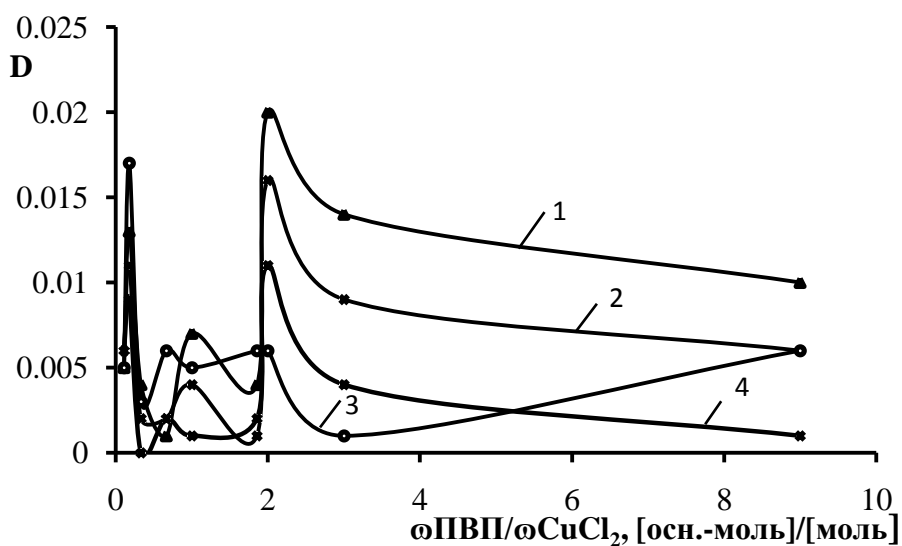


Рис. 3.6. Залежність оптичної густини розчину ПВП – купрум хлорид від співвідношення реагентів за різної довжини хвилі:

1 – 400 нм; 2 – 440 нм; 3 – 490 нм; 4 – 540 нм.

Як видно з залежностей, наведених на рис. 3.6 і 3.7, максимум поглинання у всьому діапазоні довжин хвиль падаючого світла припадає на співвідношення реагентів в діапазоні від 0,1-0,5, що пояснюється високою здатністю ПВП до комплексоутворення, а також в діапазоні  $\sim 2,0$  що підтверджує утворення комплексу ПВП - купрум з координаційним числом 2. Утворення комплексів ПВП-Си призводить до зв'язування йонів купруму і зниження виходу Си-вмісного полімер-силікатного матеріалу, а також зменшує ефективність модифікування, внаслідок блокування функційних груп ПВП.

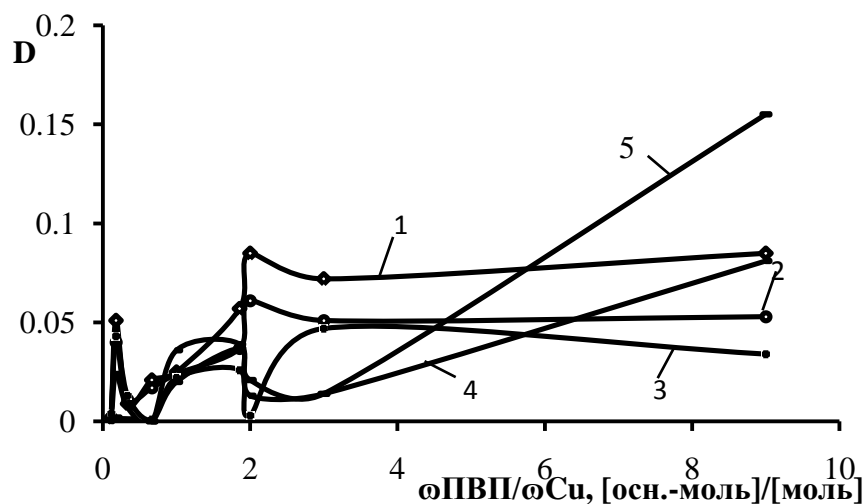


Рис. 3.7. Залежність оптичної густини розчину ПВП – купрум хлорид від співвідношення реагентів при різній довжині хвилі:

1 – 315 нм; 2 – 340 нм; 3 – 590 нм; 4 – 670 нм; 5 – 750 нм.

Слід відзначити, що найменші значення оптичної густини таких систем спостерігаються у діапазоні видимого світла (450-540 нм).

Встановлені особливості міжмолекулярних взаємодій полімерних модифікаторів і купрум хлориду в досліджуваних системах підтверджують результати потенціометричних досліджень, які наведені на рис. 3.8. і 3.9.

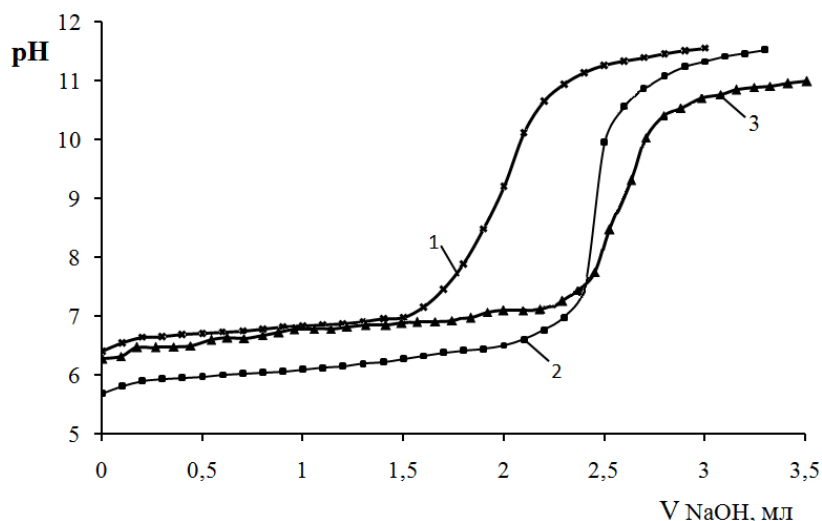


Рис. 3.8. Залежність рН розчину  $\text{CuCl}_2$  від кількості доданого  $\text{NaOH}$ :

1 – розчин  $\text{CuCl}_2$ ; 2 – розчин  $\text{CuCl}_2$ -ПВП; 3 – розчин  $\text{CuCl}_2$ -ПВС;

$C_{\text{пол}}=2,5 \cdot 10^{-3}$  осн.-моль/л;  $C_{\text{CuCl}_2}=1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.



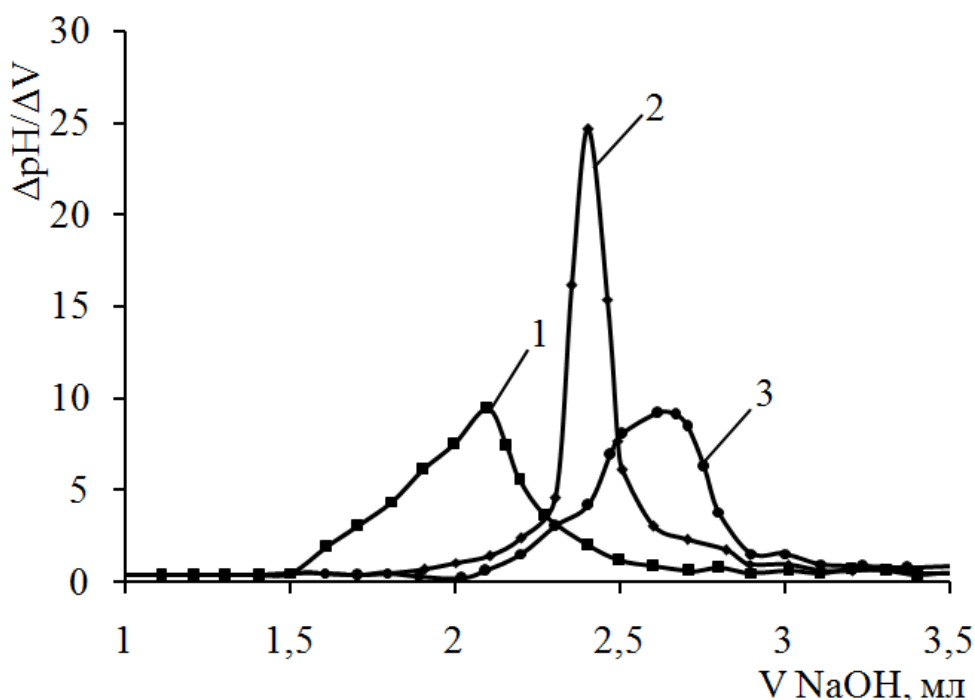


Рис. 3.9. Залежність  $\Delta pH/\Delta V$  розчину  $CuCl_2$  від кількості доданого  $NaOH$ .

1 – розчин  $CuCl_2$ ; 2 – розчин  $CuCl_2$ -ПВП; 3 – розчин  $CuCl_2$ -ПВС;

$$C_{пол} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ осн.-моль/л; } C_{CuCl_2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Найменше початкове значення рН має розчин з ПВП (крива 2), оскільки ПВП у воді проявляє властивості слабкої кислоти [228]. Навколо сегментів ПВП утворюються гідратні оболонки, в яких внаслідок водневих зв'язків між молекулами води і карбаматними групами ПВП відбувається перерозподіл електронної густини з подальшим можливим утворенням позитивно заряджених іонів гідроксонію  $H_3O^+$ . У цей же час, додавання ПВС практично не впливає на початкове значення рН розчину  $CuCl_2$ .

Встановлено, що введення полімерного модифікатора призводить до затримки рН-переходу з кислої в лужну область, що, очевидно, свідчить про утворення стійких комплексів полімер-купрум в системі. При цьому, найбільша швидкість зростання значення рН спостерігається для системи з ПВП, що свідчить про сильніший характер взаємодії  $Cu$  з ПВП, ніж з ПВС. У цей же час, зміна рН розчину купрум хлориду (крива 1) має плавний характер і

підтверджує процес утворення гідроксиду купруму без складних міжмолекулярних і адсорбційних процесів в системі.

Слід відзначити, що Na-PC бере активну участь у перерозподілі міжмолекулярних взаємодій в системі ПВП – купрум (рис. 3.10, 3.11) [229].

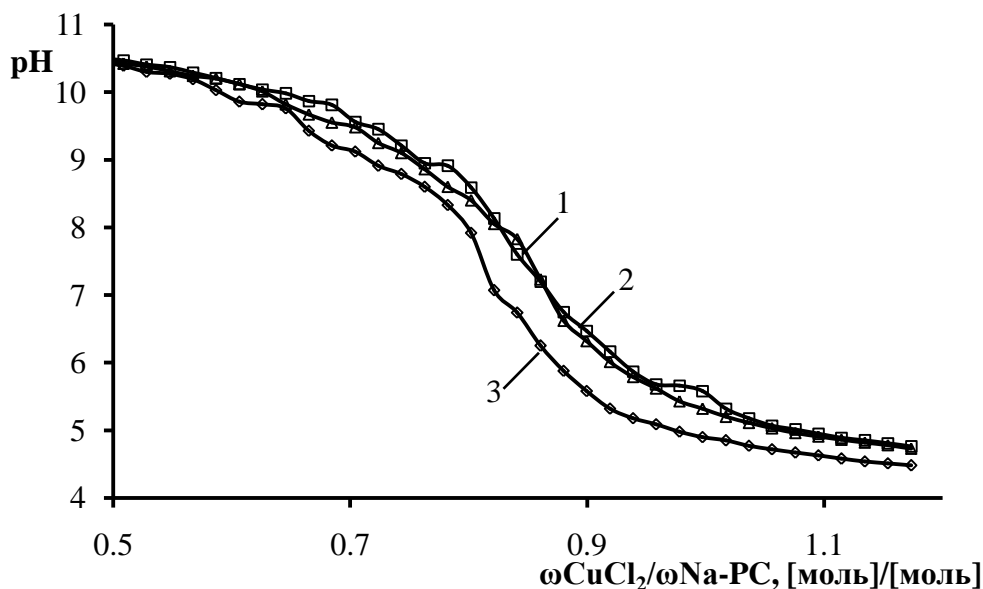


Рис. 3.10. Залежність pH розчину Na-PC від співвідношення реагентів і способу введення ПВП: 1 – ПВП в розчині Na-PC; 2 – ПВП в розчині хлориду; 3 – без ПВП;  $C_{\text{ПВП}} = 0,1 \cdot \text{осн.} \cdot \text{моль/л}$ ;  $C_{\text{CuCl}_2} = 20 \text{ \% мас.}$ ;  $C_{\text{Na-PC}} = 5 \cdot \text{\% мас.}$

Як видно із наведених залежностей, ПВП в присутності Na-PC сповільнює перехід pH до нейтральної області, що можна пояснити взаємодією функційноактивного ПВП з компонентами системи. У цей же час, потенціометрична крива, для системи з ПВП, який попередньо розчинений в рідкому склі, має стрімкіший характер, тоді як розчинення ПВП в купрум хлориді призводить до повільнішої зміни pH. Така відмінність підтверджує утворенням комплексу ПВП з йонами купруму, який під дією Na-PC і зміни pH частково руйнується.

Як бачимо (рис. 3.11), найбільша швидкість зростання значень pH спостерігається для системи без ПВП, тобто перехід pH з лужної в кислу область знаходиться у вузькому діапазоні доданого  $\text{CuCl}_2$ .

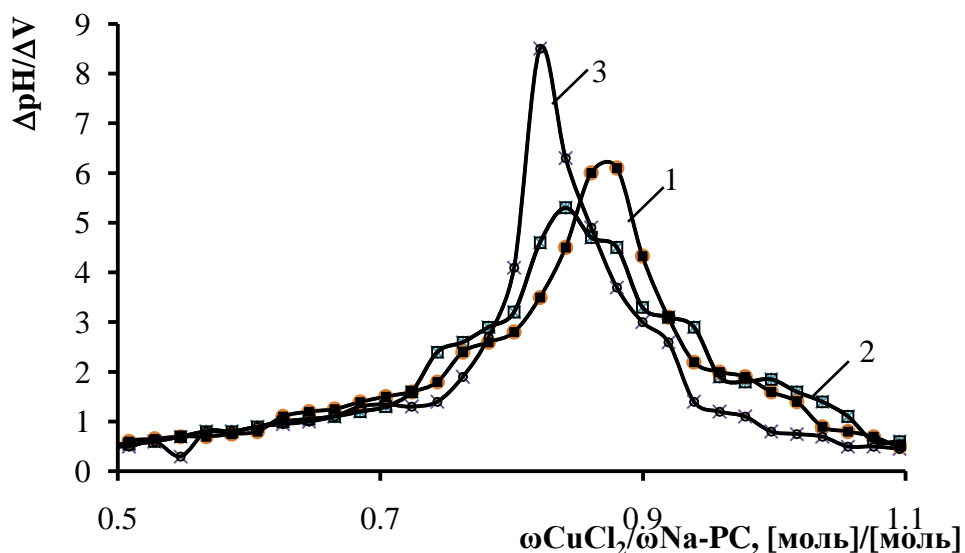


Рис. 3.11. Залежність  $\Delta pH/\Delta V$  розчину Na-PC від співвідношення реагентів і способу введення ПВП: 1 – ПВП в розчині Na-PC; 2 – ПВП в розчині хлориду; 3 – без ПВП;  $C_{\text{ПВП}} = 0,1 \cdot \text{осн.} \cdot \text{моль/л}$ ;  $C_{\text{CuCl}_2} = 20 \% \text{ мас.}$ ;  $C_{\text{Na-PC}} = 5 \% \text{ мас.}$

У той же час, незалежно від способу введення, ПВП зменшує швидкість зростання рН в системі Na-PC - CuCl<sub>2</sub>, що, очевидно, пов'язано із взаємодією ПВП як з купрумом (крива 2), де пік виражений найменш характерно, що пов'язано з утворенням комплексу, так і з Na-PC (крива 3).

При використанні як осаджувача кобальт хлориду (рис. 3.12, 3.13), на відміну від купрум хлориду, спостерігається дещо інша картина – для системи, коли ПВП був попередньо введений в Na-PC, залежність характеризується тими ж закономірностями, що й для CuCl<sub>2</sub>, а для системи, де ПВП розчинений в розчині хлориду, спостерігається стрімкіше зменшення значення рН.

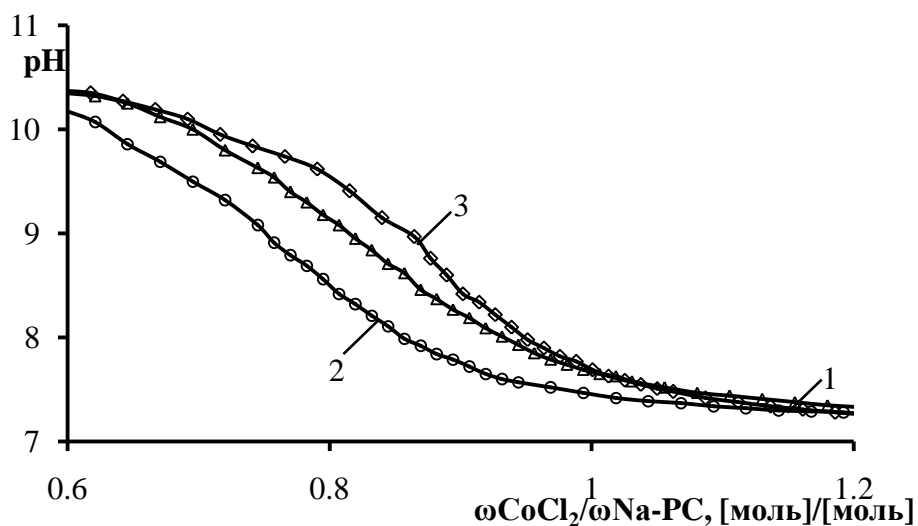


Рис. 3.12. Залежність рН розчину Na-PC від співвідношення реагентів і способу введення ПВП: 1 – ПВП в розчині Na-PC; 2 – ПВП в розчині хлориду; 3 – без ПВП;  $C_{\text{ПВП}} = 0,1 \cdot \text{осн.} \cdot \text{моль/л}$ ;  $C_{\text{CoCl}_2} = 20 \text{ \% мас.}$ ;  $C_{\text{Na-PC}} = 5 \cdot \text{\% мас.}$

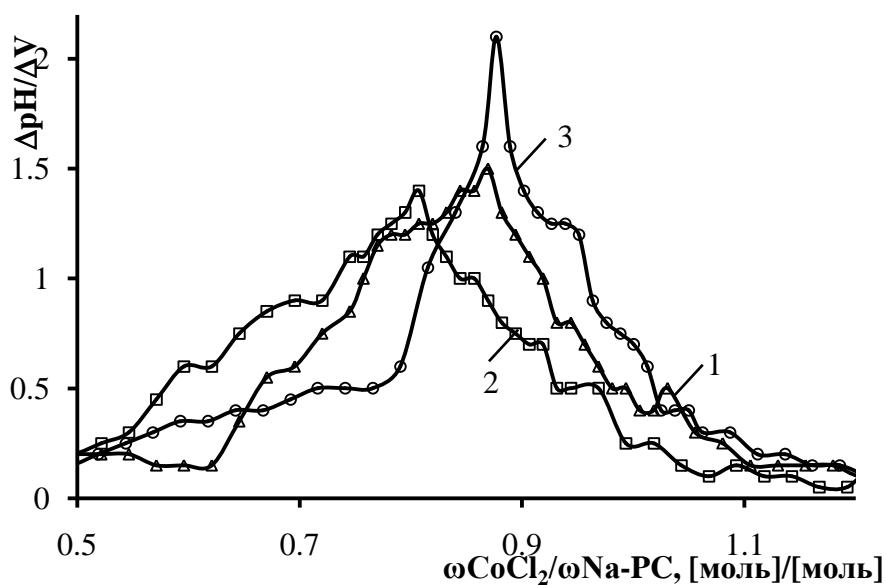


Рис. 3.13. Залежність  $\Delta p\text{H}/\Delta V$  розчину Na-PC від співвідношення реагентів: 1 – ПВП в розчині Na-PC; 2 – ПВП в розчині хлориду; 3 – без ПВП;  $C_{\text{ПВП}} = 0,1 \cdot \text{осн.} \cdot \text{моль/л}$ ;  $C_{\text{CoCl}_2} = 20 \text{ \% мас.}$ ;  $C_{\text{Na-PC}} = 5 \cdot \text{\% мас.}$

Такі особливості зміни рН під час використання осаджувача –  $\text{CoCl}_2$ , свідчать про слабшу комплексотвірну здатність кобальту порівняно з купрумом. Слід також відзначити, що в даній системі вплив ПВП є менш

відчутним, ніж у випадку Na-PC-CuCl<sub>2</sub>, що пов'язано з меншою стійкістю комплексу Со-ПВП.

Вплив на формування металовмісних полімер-силікатних матеріалів матиме рН середовища [10, 11, 42]. У зв'язку з цим, були проведені дослідження з встановлення впливу водорозчинних полімерних модифікаторів на значення рН розчинів хлоридів металів, хлоридної кислоти як співосаджувача та Na-PC. Одержані результати наведені на рис. 3.14.

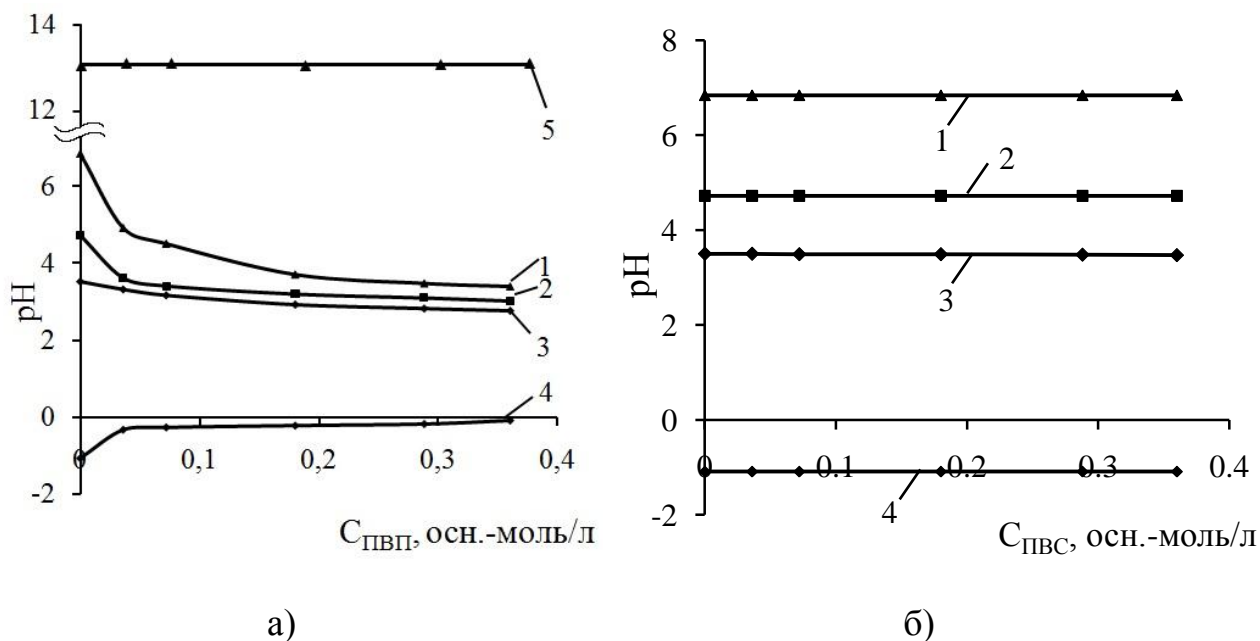


Рис. 3.14. Вплив ПВП (а) та ПВС (б) на рН розчинів хлоридів та Na-PC:

1 – BaCl<sub>2</sub>; 2 – CoCl<sub>2</sub>; 3 – CuCl<sub>2</sub>; 4 – HCl; 5 – Na-PC.

Під час розчинення ПВП у концентрованій HCl спостерігається незначна зміна рН (<0,3) в усьому діапазоні концентрацій ПВП, що свідчить про часткове зв'язування йонів H<sup>+</sup> внаслідок реакцій протонування та комплексоутворення. Тобто, в області рН<2 має місце протонування карбонільної групи із збільшенням часткового позитивного заряду на атомі карбону. Під час додавання ПВП до розчинів хлоридів металів має місце значна зміна рН при низьких концентраціях ПВП, особливо для BaCl<sub>2</sub>. Знижене значення рН розчинів ПВП в хлоридах буде сприяти частковому золь-гель переходу Na-PC і нерівномірному розподілу металу в силіцій-оксигеновому каркасі. У цей же час, встановлено, що додавання ПВС як до розчину Na-PC,

так і до розчину хлоридів металів та хлоридної кислоти не змінює значення їхнього рН. У цей же час, ПВП дещо зменшує значення рН Na-рідкого скла ( $\Delta\text{pH} < 0,05$ ). Слід відзначити, що високомодульне Na-PC складається з ланцюгових або шаруватих утворень, які при фізичній взаємодії з макромолекулами водорозчинного полімеру можуть призводити до коагуляції системи без нейтралізації гідроксильних йонів, а значить, і зміни рН. У свою чергу, йони в розчинах лужних силікатів включають угруповання, що багатократно повторюються, на основі йонів типу  $[\text{Si}_m(\text{OH})_{3-m}^{m-1}]_n$ , де  $n=1\div 8$ , причому значення  $m$  залежить від рН і концентрації розчину [9, 10].

Отже, міжмолекулярні взаємодії в складній багатокомпонентній системі Na-PC–полімерний модифікатор–хлорид металу в значній мірі визначаються рН середовища, природою і концентрацією компонентів системи, а також черговістю їх введення. Слід відзначити, що для ПВС-вмісних систем на відміну від ПВП-вмісних черговість введення компонентів має більший вплив на характер міжмолекулярних взаємодій.

### 3.3. Вплив природи хлориду металу, полімерного модифікатора та способу його введення і концентрації на особливості одержання ПСМ

Для одержання полімер-силікатних матеріалів був обраний ряд хлоридів металів з різною природою катіону (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba) [230, 231]. Для встановлення впливу природи металу на процес сумісного осадження Na-PC та функційноактивних полімерних модифікаторів – ПВС і ПВП на підставі гравіметричних досліджень було визначено вихід ПСМ (рис. 3.15, рис. 3.16).

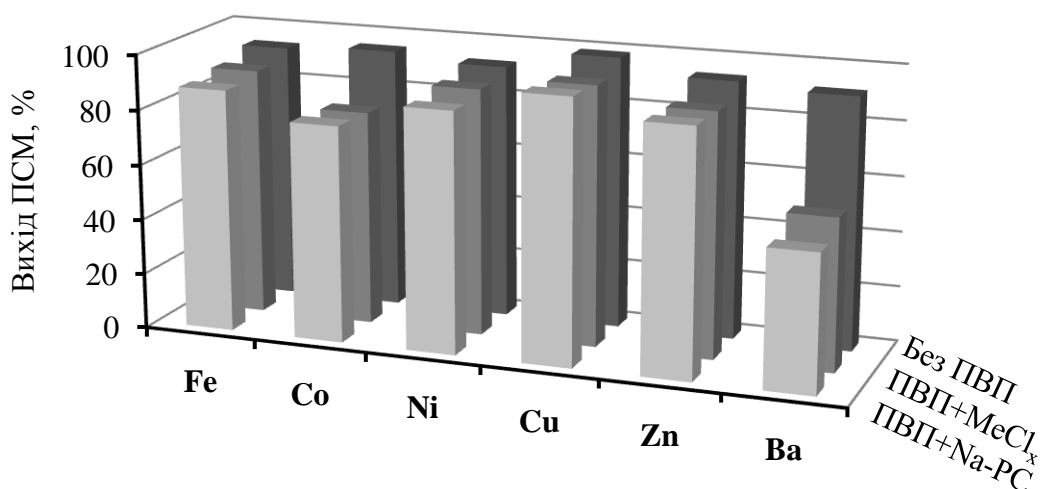


Рис. 3.15. Вплив природи металу та способу введення ПВП на вихід металовмісних ПСМ;  $C_{\text{ПВП}}=0,2$  осн.-моль/л.

Виявлено, що вплив природи катіону металу на вихід ПСМ в присутності ПВП є незначний, за винятком Ba, що, очевидно, пов'язано з сильнішою взаємодією  $\text{Ba}^{2+}$  та ПВП порівняно з іншими металами. У цей же час, введення ПВП дещо зменшує вихід ПСМ (на 5-10 %), що обумовлено взаємодією ПВП з компонентами системи, і, як наслідок, зменшення їх реакційної здатності, набуттям поверхні силікатних частинок функціонального покриття і блокуванням процесів адсорбції аморфних частинок  $\text{SiO}_2$  на їхній поверхні [10, 11]. При цьому, спосіб введення ПВП в реакційне середовище майже не впливає на вихід ПСМ, що, очевидно, обумовлено однотипністю фізико-хімічних взаємодій макромолекул ПВП, як з Na-PC, так і з катіонами металів.

Під час модифікування силікатних матеріалів полівініловим спиртом спостерігається схожа картина, проте вихід ПСМ в цілому менший, ніж для ПВП (рис 3.16).

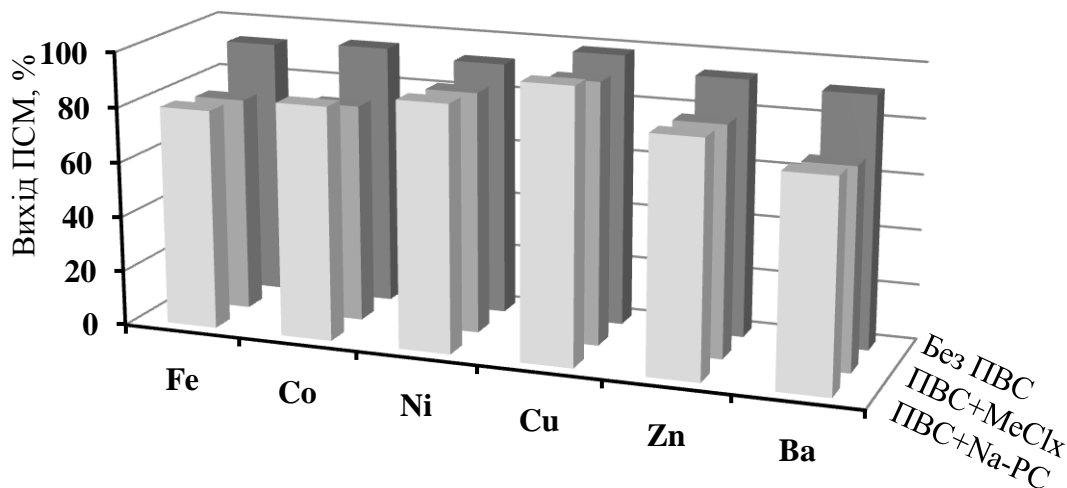


Рис. 3.16. Вплив природи металу та способу введення ПВС на вихід ПСМ;  
 $C_{\text{ПВС}}=0,2$  осн.-моль/л.

У цей же час, вплив природи металу під час модифікування полівініловим спиртом менш відчутний ніж для ПВП. Така особливість пов'язана із значно слабшим характером взаємодій ПВС з компонентами системи порівняно з ПВП. При цьому, найбільший вихід ПСМ під час використання полімерних модифікаторів спостерігається для осаджувачів –  $\text{NiCl}_2$  та  $\text{CuCl}_2$ , а найменший – для  $\text{BaCl}_2$ .

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 силоксановими поверхневими групами сусідніх силікатних зародків.



На підставі гравіметричних досліджень встановлено вплив полімерних модифікаторів ПВС і ПВП, а також природи осаджувача на ефективність одержання полімер-силікатних матеріалів (табл. 3.1., табл. 3.2).

Таблиця 3.1

Вплив природи осаджувача та способу введення полівінілпіролідону на ефективність одержання ПСМ ( $C_{\text{ПВП}} = 0,2$  осн.-моль/л)

Спосіб введення полімерного модифікатора	Осаджувач				
	CuCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>
	Ефективність одержання ПСМ, г/л рідкого скла				
без модифікатора	194,9	184,7	178,6	167,1	181,9
у розчин хлориду металу	276,5	251,4	234,4	148,9	268,2
у Na-PC	279,7	254,5	234,3	165,4	272,5

Слід відзначити, що введення полімерного модифікатора – ПВП і ПВС в реакційне середовище, незалежно від природи хлориду металу, сприяє збільшенню ефективності одержання ПСМ, за винятком – BaCl<sub>2</sub>.

Таблиця 3.2

Вплив природи осаджувача та та способу введення полівінілового спирту на ефективність одержання ПСМ ( $C_{\text{ПВС}} = 0,2$  осн.-моль/л)

Спосіб введення полімерного модифікатора	Осаджувач						
	CuCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub> + BaCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> + BaCl <sub>2</sub> (HCl)
	Ефективність одержання ПСМ, г/л рідкого скла						
без модифікатора	194,9	184,7	178,6	167,1	181,9	170,3	156,2
у розчин хлориду металу	229,1	211,1	179,6	159,1	229,8	177,5	148,9
у Na-PC	218,4	196,6	181,9	149,2	234,1	173,0	–

Така відмінність, швидше за все, пов'язана з великим розміром йонів Ba<sup>2+</sup> і сильнішою взаємодією йонів Ba<sup>2+</sup> з макромолекулами ПВС та ПВП завдяки

утворенню в системі розчинного гідроксиду барію. При цьому, вплив ПВП на ефективність одержання ПСМ є більшим, ніж для ПВС.

Встановлено, що значний вплив на ефективність процесу одержання ПСМ має природа осаджувача, незалежно від природи і способу введення полімерного модифікатора. Найбільші значення ефективності одержання ПСМ спостерігаються під час використання осаджувачів –  $\text{CuCl}_2$  і  $\text{FeCl}_3$ , а найменші –  $\text{ZnCl}_2$  і  $\text{BaCl}_2$ .

Встановлено вплив концентрації полімерних модифікаторів на ефективність одержання  $\text{Cu}$ -вмісних ПСМ (рис. 3.17).

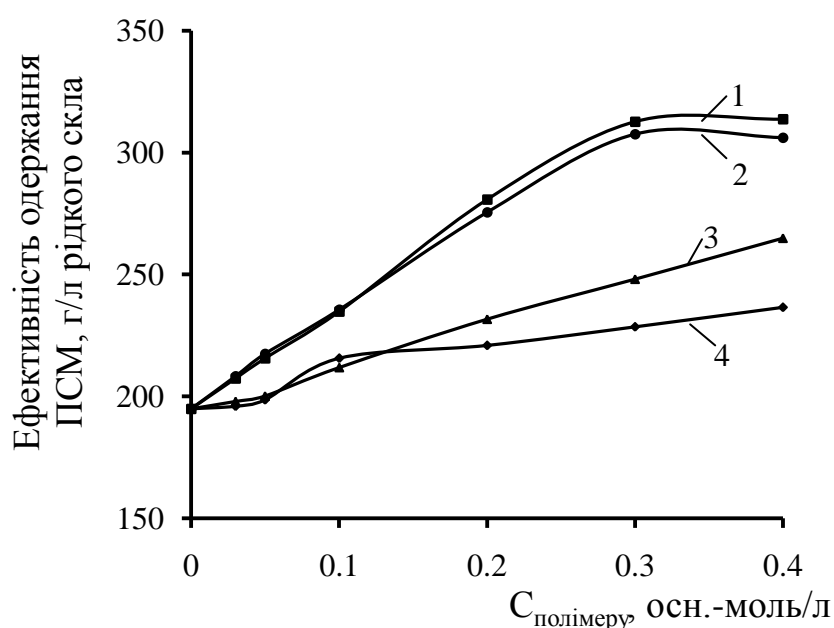


Рис. 3.17. Залежність ефективності одержання  $\text{Cu}$ -вмісних ПСМ від концентрації ПВП (1, 2) та ПВС (3, 4); при введенні полімеру в  $\text{Na-PC}$  (1, 4) та в розчин  $\text{CuCl}_2$  (2, 3).

Виявлено, що зі збільшенням концентрації полімеру в системі до 0,3-0,4 осн.-моль/л спостерігається збільшення ефективності одержання  $\text{Cu}$ -вмісних 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.

На підставі фотоколориметричних досліджень фільтратів отриманих металовмісних полімер-силікатних матеріалів встановлено вплив природи, концентрації і способу введення полімерних модифікаторів на ефективність модифікування  $E_m$  (рис. 3.18).

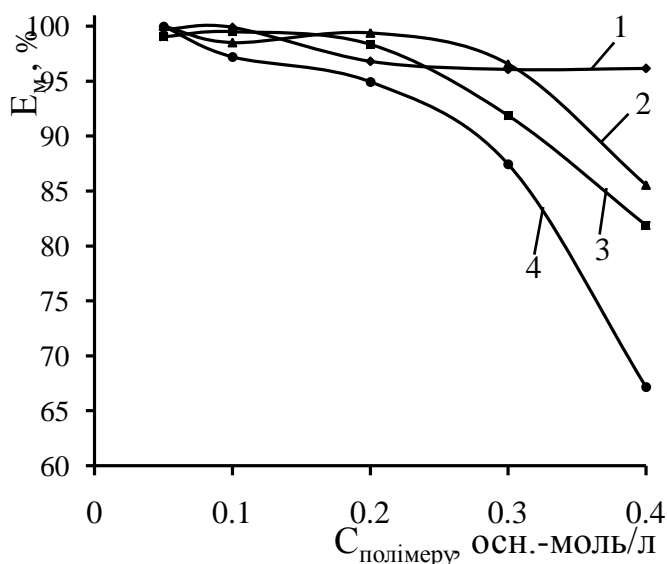


Рис. 3.18. Вплив концентрації модифікатора (1, 4 – ПВС; 2, 3 – ПВП) та способу його введення (1, 3 – в розчин  $\text{CuCl}_2$ ; 2, 4 – в  $\text{Na-PC}$ ) на ефективність модифікування  $E_m$  ПСМ.

Встановлено, що найбільша ефективність модифікування полівінілпіролідом спостерігається за його попереднього введення в  $\text{Na-PC}$ , а полівініловим спиртом – за його попереднього введення в розчин хлориду металу. Введення ПВП призводить до зниження значень рН системи, яка містить хлорид металу. При цьому, зниження значення рН, ймовірно, призводить до збільшення ефективності одержання ПСМ при меншій ефективності модифікування. При цьому, 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  $\text{Na-PC}$  – на 15-30%. Така особливість, очевидно, пов'язана з присутністю в натрієвому рідкому склі вільних іонів  $\text{OH}^-$ , 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.

Одержані закономірності також підтверджуються потенціометричними дослідженнями фільтратів одержаних Cu-вмісних ПСМ (рис. 3.19).

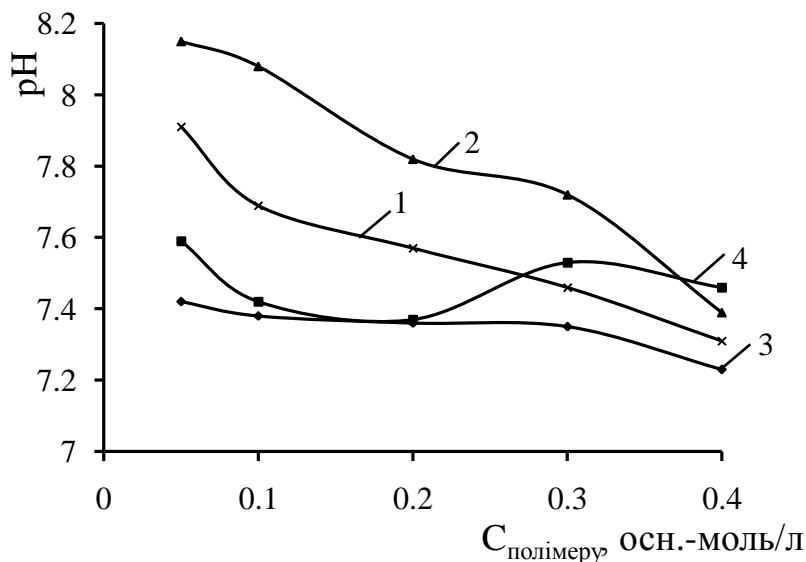


Рис. 3.19. Залежність значення рН фільтратів ПСМ від концентрації модифікатора: (1, 4 – ПВС; 2, 3 – ПВП) та способу його введення (1, 2 – розчин  $\text{CuCl}_2$ ; 3, 4 – в  $\text{Na-PC}$ )

Зменшення ефективності модифікування полівінілпіролідом підтверджується збільшенням концентрації ПВП у фільтраті, що призводить до зменшення значення рН (криві 2, 3). Цей ефект у більшій мірі спостерігається під час попереднього розчинення ПВП в розчині купрум хлориду. Під час модифікування полівініловим спиртом зменшення значення рН обумовлене, очевидно, збільшенням кількості непрореагованого хлориду металу, зокрема купрум хлориду, який не вступає в реакцію одержання ПСМ в повній мірі.

Як бачимо (рис 3.20), вплив способу введення ПВП не значно впливає на ефективність модифікування ПСМ для усіх типів осаджувачів. При цьому, найменші значення спостерігаються для Со- та Zn- вмісних ПСМ – 82-86 та 90-93 % відповідно.

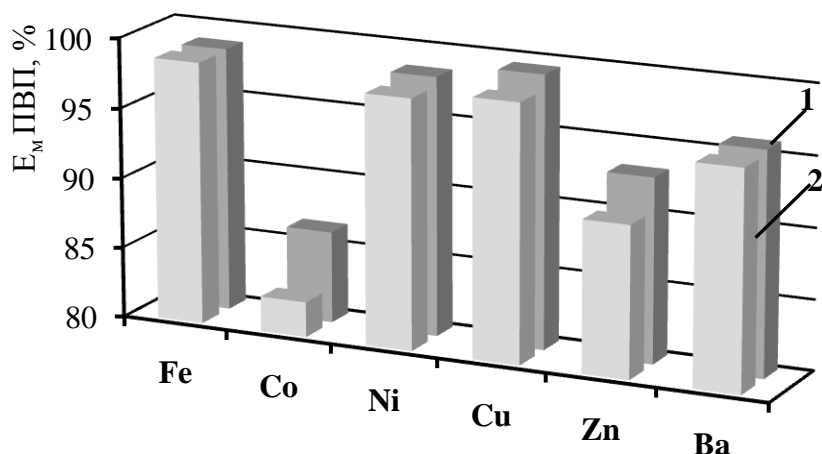


Рис. 3.20. Вплив способу введення ПВП (1 – в Na-PC; 2 – в розчин хлориду металу) та природи металу на ефективність модифікування  $E_M$  ПСМ;

$$C_{\text{ПВП}} = 0,2 \text{ осн.-моль/л.}$$

У цей же час, для ПВС (рис. 3. 21) 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.

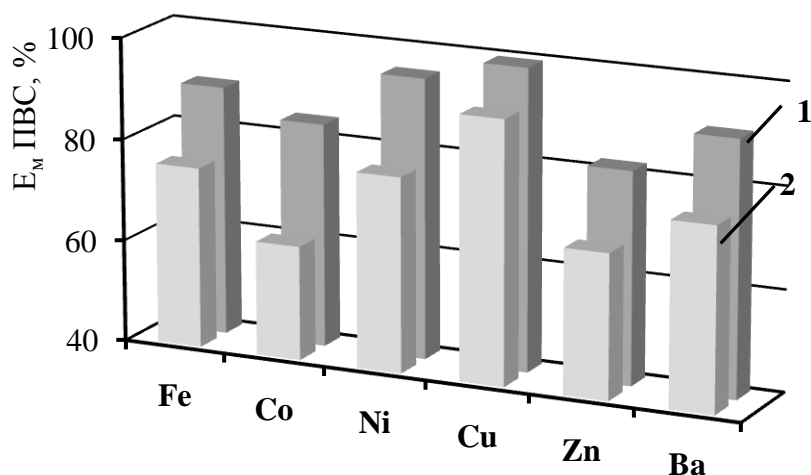


Рис. 3.21. Вплив способу введення ПВС (1 – в розчин хлориду металу; 2 – Na-PC) та природи металу на ефективність модифікування  $E_M$  ПСМ;

$$C_{\text{ПВС}} = 0,2 \text{ осн.-моль/л.}$$

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 [239], 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.

Цікавим з точки зору технології одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів є використання поряд з хлоридами металів як осаджувачів також і хлоридної кислоти. Відомо, що хлоридна кислота забезпечує золь-гель перехід як водорозчинних силікатів, так їх суміші з полімерами у водному розчині [44, 226]. Такий спосіб одержання силікатних матеріалів забезпечить проходження двох паралельних процесів: утворення металовмісного силікатного матеріалу під дією хлориду металу та утворення гелю полісилікатної кислоти під дією HCl; що призведе до формування силікатних утворень з іншими властивостями. Вплив хлоридної кислоти на ефективність одержання ПСМ наведено на рис 3.21.

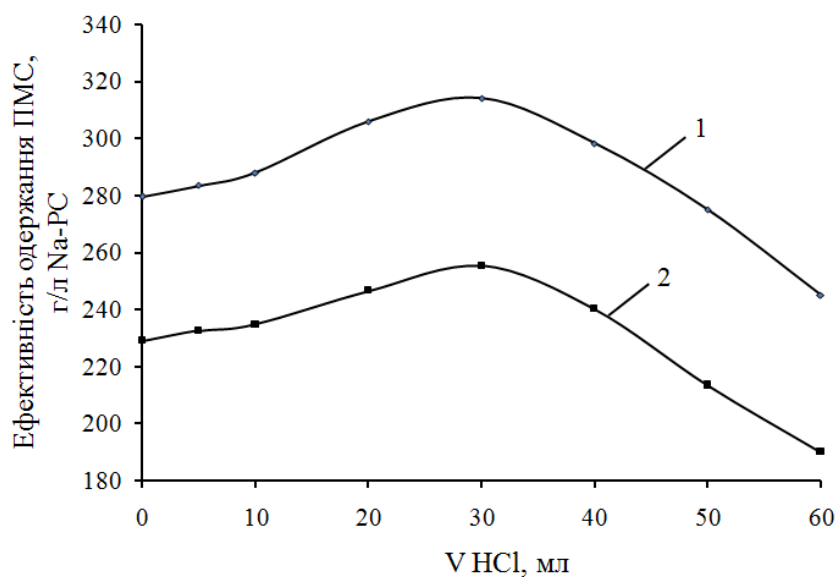


Рис. 3.22. Залежність ефективності одержання Cu-вмісних ПСМ від вмісту доданої хлоридної кислоти і природи модифікатора: 1 – ПВП; 2 – ПВС.

Як бачимо (рис. 3.22), ефективність одержання Cu-вмісних ПСМ проходить через максимум за вмісту хлоридної кислоти 25-35 мл на 1 л Na-PC. Така закономірність пов'язана з тим, що при невеликому вмісті хлоридної кислоти паралельно з реакцією осадження силікатного матеріалу відбувається осадження амофного  $\text{SiO}_2$  у вигляді полісилікатної кислоти [44]. У цей же час, за надлишкового вмісту хлоридної кислоти швидкість реакції формування гелю силікатної кислоти стає переважаючою і утворення металовмісного силікату металу не відбувається. Встановлено, що природа полімерного модифікатора не впливає на характер кривих залежностей ефективності одержання Cu-вмісних ПСМ від вмісту хлоридної кислоти, що свідчить про однотипність процесів взаємодії ПВП-НСІ та ПВС-НСІ.

Виявлено вплив співосаджувача – хлоридної кислоти на ефективність модифікування ПСМ (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Вплив хлоридної кислоти як співосаджувача на ефективність модифікування ПСМ ( $C_{\text{пол.}} = 0,2$  осн.-моль/л.)

Полімерний модифікатор	Осаджувач		
	$\text{CuCl}_2/(\text{CuCl}_2+\text{HCl})$	$\text{NiCl}_2/(\text{NiCl}_2+\text{HCl})$	$\text{BaCl}_2/(\text{BaCl}_2+\text{HCl})$
	Ефективність модифікування, %		
ПВП	99,3/99,1	98,4/99,4	95,9/97,6
ПВС	99,4/99,6	95,1/98,5	90,3/93,6

Як бачимо, використання хлоридної кислоти як співосаджувача дещо підвищує ефективність модифікування ПСМ. Така особливість, очевидно, пов'язана з особливістю проходження золь-гель переходу водорозчинних силікатів – утворенню гелю полісилікатної кислоти у всьому реакційному об'ємі.

У даному розділі виявлені фізико-хімічні та технологічні закономірності процесу одержання металовмісних ПСМ внаслідок сумісного осадження ПВС або ПВП і Na-PC під дією хлоридів металів різної природи і вплив чинників на ефективність одержання і модифікування силікатних утворень.

### 3.4. Розроблення принципової технологічної схеми виробництва металовмісних полімер-силікатних матеріалів

На підставі проведених досліджень розроблено принципову технологічну схему виробництва дрібнодисперсних металовмісних полімер-силікатних матеріалів, модифікованих водорозчинними ПВП та ПВС та композитів на їхній основі. Розроблена принципова технологічна схема наведена на рис. 3.23.

Згідно розробленої технологічної схеми одержання металовмісних ПСМ запропоновано два варіанти процесу залежно від природи полімерного модифікатора (ПВП або ПВС). У змішувач 10, що обладнаний лопатевою мішалкою, з ємності 1 подають помпою 9 попередньо очищене за допомогою фільтру 8 від механічних домішок Na-PC. Туди ж з ємності 2 транспортером 11 подають висушений у сушарці 12 ПВП. Процес розчинення ПВП в рідкому склі здійснюють за 293-298 К впродовж 20 хв. Паралельно в змішувачі 20 проводять розчинення хлориду металу в дистильованій воді. Після цього в реактор 14 об'ємом 1,5 м<sup>3</sup>, що обладнаний якірною мішалкою, подають помпою 13 розчин ПВП в рідкому склі. Далі в реактор із змішувача 20, де попередньо був розчинений хлорид металу з ємності 4, однією порцією завантажується розчин хлориду металу. Процес осадження проводять впродовж 0,4-0,5 год,  $C_{\text{пол}}=0,2$  осн.-моль/л,  $C_{\text{Na-PC}}$  і  $C_{\text{MeClx}}=10-15\%$ , швидкість перемішування 4000 об./год. У випадку використання ПВС, у змішувач 20 із ємності 5 транспортером 18 подають попередньо висушений в сушарці 19 ПВС та проводять одночасно процес розчинення ПВС та хлориду металу, після повного розчинення розчин ПВС-хлориду металу однією порцією завантажується в реактор 14. При цьому розчинення ПВП в натрієвому рідкому склі не проводять.

Після осадження в реактор з ємності 3 подають дистильовану воду, а швидкість мішалки зменшують до 1200 об./год. Отриманий таким чином колоїдний розчин перемішують ще 10-15 хв., після чого його вивантажують в центрифугу. Центрифугування проводять на фільтрувальній центрифусі 21



типу АГ-800 (1700 об./хв.) зі скребковим зніманням осаду та промиванням водою. Після закінчення центрифугування порошок полімер-силікатного матеріалу подають на сушіння а фільтрат у ємність 28.

Сушіння здійснюють на барабанній сушарці 26, що відповідає вимогам ГОСТ 12.2.003-74 й виготовлена зі сталі марки 40Х (тривалість – 1-1,5 год за 333 – 343 К). Одержаний після сушіння дрібнодисперсний матеріал залежно від подальшого практичного використання і природи полімерної матриці може бути направлений на три лінії: згідно I – у змішувач 22, де відбувається змішування термореактивних олігомерів та ПСМ; згідно II – у змішувач барабанного типу 24, де відбувається змішування дисперсного термопластичного полімеру та ПСМ, після чого отриманий матеріал подається на гранулятор 25; згідно III – отриманий наповнювач зважують на вагах типу РН-10 Ц 134 згідно з ТУ 25- 06-5-75 і пакують у поліетиленові мішки.

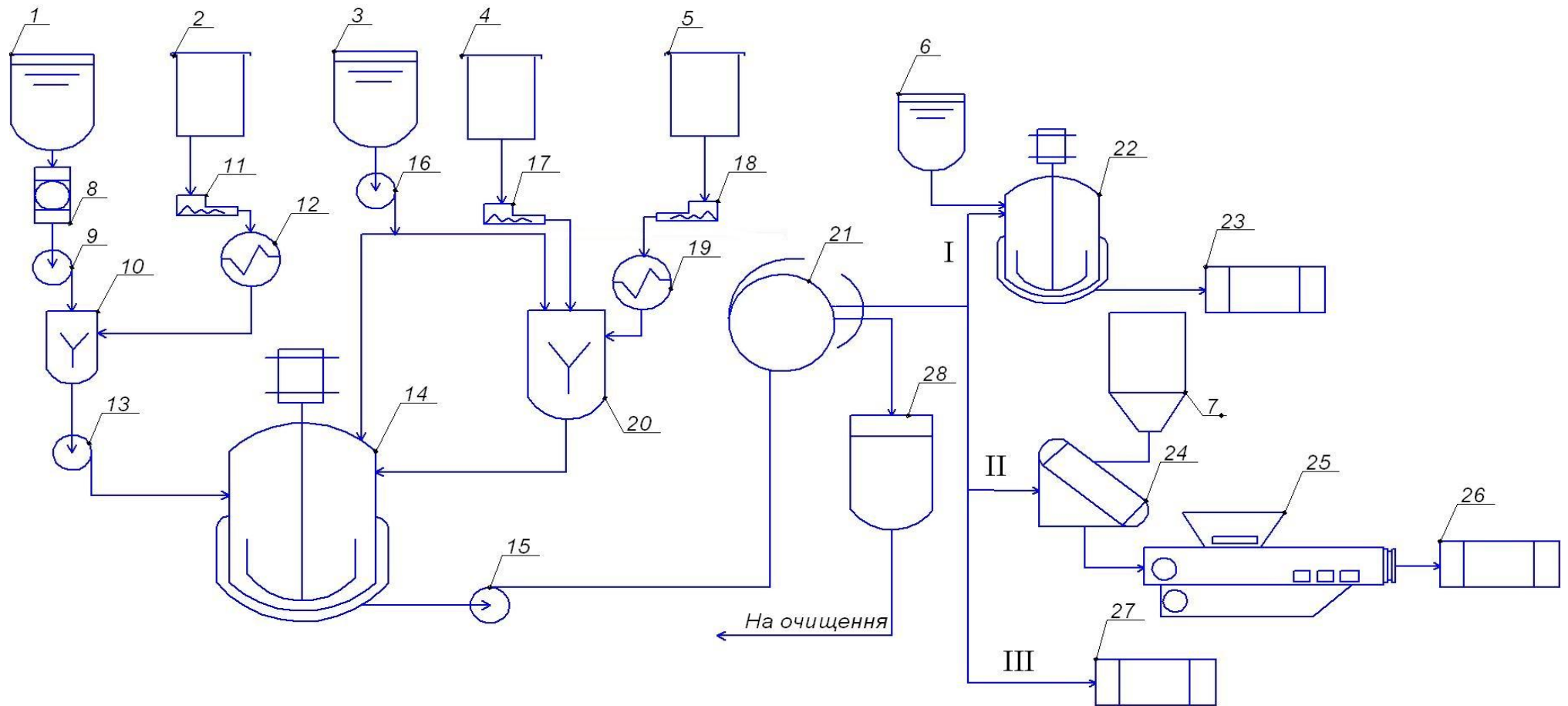


Рис. 3.23. Принципова технологічна схема одержання металовмісних ПСМ і композитів на їхній основі: 1-7 – ємності для зберігання Na-PC, ПВП, води, хлориду металу, ПВС, олігомеру і термопласту відповідно; 8 – фільтр; 9, 13, 15, 16 – помпи; 11, 17, 18 – транспортери; 12, 19 – вакуум-сушарки; 14 – реактор; 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.

Для проведення процесу за розробленою принциповою технологічною схемою встановлені норми технологічного режиму, які наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

## Норми технологічного режиму одержання ПСМ

Найменування операції	Тривалість, год	Температура, К	Тиск, МПа
Очищення натрієвого рідкого скла	0,5-1,0	293-303	0,1
Сушіння полівінілового спирту	2-3	323-333	0,1
Сушіння полівінілпіролідону	2-3	323-333	0,1
Розчинення ПВП в натрієвому рідкому склі	0,25-0,3	293-303	0,1
Розчинення хлоридів металів	0,3-0,5	313-315	0,1
Розчинення ПВС в розчині хлоридів металів	3-4	333-335	0,1
Одержання полімер-силікатного композиту	0,25-0,5	293-298	0,1
Промивання композиту дистильованою водою	0,25	293-298	0,1
Центрифугування з багаторазовим промиванням	0,5-1,0	293-298	0,1
Сушіння під вакуумом	0,5-1,0	338-343	0,01
Пакування	0,25	293-298	0,1

Високу ефективність запропонованих технологічних підходів підтверджено проведеними промисловими випробуваннями (акт на виготовлення експериментальної партії металовмісного полімер-силікатного матеріалу на ТзОВ «Браш» від 17.10.2014). Пріоритетність розроблених матеріалів підтверджено 2 патентами України на спосіб одержання металовмісних ПСМ [232, 233].

На підставі результатів проведених досліджень розроблені основи технологій одержання функціоналізованих металовмісних полімер-силікатних матеріалів на основі Na-PC та ПВС або ПВП сумісним осадженням під дією хлоридів металів; розроблений тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії металовмісного полімер-силікатного матеріалу.

Встановлено, що на процес сумісного осадження функційноактивних полімерів та Na-PC мають вплив: концентраційні чинники, природа осаджувача, рН, природа та спосіб введення полімерного модифікатора в систему. Обґрунтовано, що концентрація водних розчинів натрієвого рідкого скла і хлориду металу повинна становити 10-15% мас., а співвідношення  $MeCl_x/Na-PC$  [моль]/[моль] повинно бути в межах 0,8-1.

Виявлено нелінійний характер залежності зміни ефективності одержання ПСМ від концентрації полімеру незалежно від природи осаджувача – хлориди металів і співосаджувача – хлоридна кислота. Встановлено, що процес осадження Na-PC в присутності макромолекул функційноактивних полімерів характеризується високою швидкістю з утворенням силікатних частинок із рівномірно розподіленими макромолекулами полімеру.

Виявлено, що для забезпечення максимальної ефективності модифікування, ефективності одержання та виходу металовмісного полімер-силікатного матеріалу, розчинення ПВП слід проводити в розчині Na-PC, а ПВС – у розчині хлориду металу. У цей же час, найменша ефективність модифікування спостерігається за використання хлоридів кобальту та цинку, що обумовлено особливостями міжмолекулярних взаємодій компонентів.

Розроблена принципова технологічна схема і норми технологічного режиму виробництва дрібнодисперсних металовмісних полімер-силікатних матеріалів, обґрунтовано умови та раціональні технологічні параметри процесу

## РОЗДІЛ 4

### СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Встановлені технологічні і фізико-хімічні закономірності процесу одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів внаслідок сумісного осадження полівінілового спирту або полівінілпіролідону і натрієвого рідкого скла під дією хлоридів металів різної природи та хлоридної кислоти відкривають можливості ціленаправленого регулювання властивостей та структури одержаних матеріалів. Для підтвердження отриманих закономірностей був проведений комплекс інструментальних досліджень з встановлення морфології та властивостей полімер-силікатних матеріалів залежно від умов їх одержання [234, 235].

#### 4.1. Морфологічні особливості металовмісних полімер-силікатних матеріалів

Очевидно, сумісне осадження Na-PC та ПВС або ПВП під дією хлоридів металів та хлоридної кислоти призводить до утворення матеріалу, в якому макромолекули полімерів внаслідок фізико-хімічних взаємодій з функційними силікатними групами рівномірно розподілені всередині силікатного каркасу, а не лише адсорбовані на поверхні. Це у деякій мірі підтверджують результати ІЧ спектроскопічних досліджень (рис 4.1).

Для всіх матеріалів, не залежно від природи модифікатора та металу, характерними є смуги поглинання з найбільшою інтенсивністю, що зумовлені внутрішніми основними коливаннями атомів в тетрадрах  $[\text{SiO}_4]^-$ , зв'язаних в силіцій-оксигеновий каркас та валентними асиметричними, симетричними та деформаційними коливаннями Si-O зв'язків в діапазоні  $1100\text{-}900\text{ см}^{-1}$ , а також коливаннями зв'язків O-Si-O в діапазоні  $800\text{-}600\text{ см}^{-1}$  [236]. Для полімер-силікатних матеріалів виявлені зміщення типових смуг поглинання ПВП та

ПВС:  $-\text{CH}_2-$  2840-2860  $\text{cm}^{-1}$  та 1450-1550  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3-$  1458  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  1682  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{N}-\text{C}=\text{O}$  1628  $\text{cm}^{-1}$  та  $\text{C}=\text{O}$  1677  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про їх безпосередню участь у процесі модифікування.

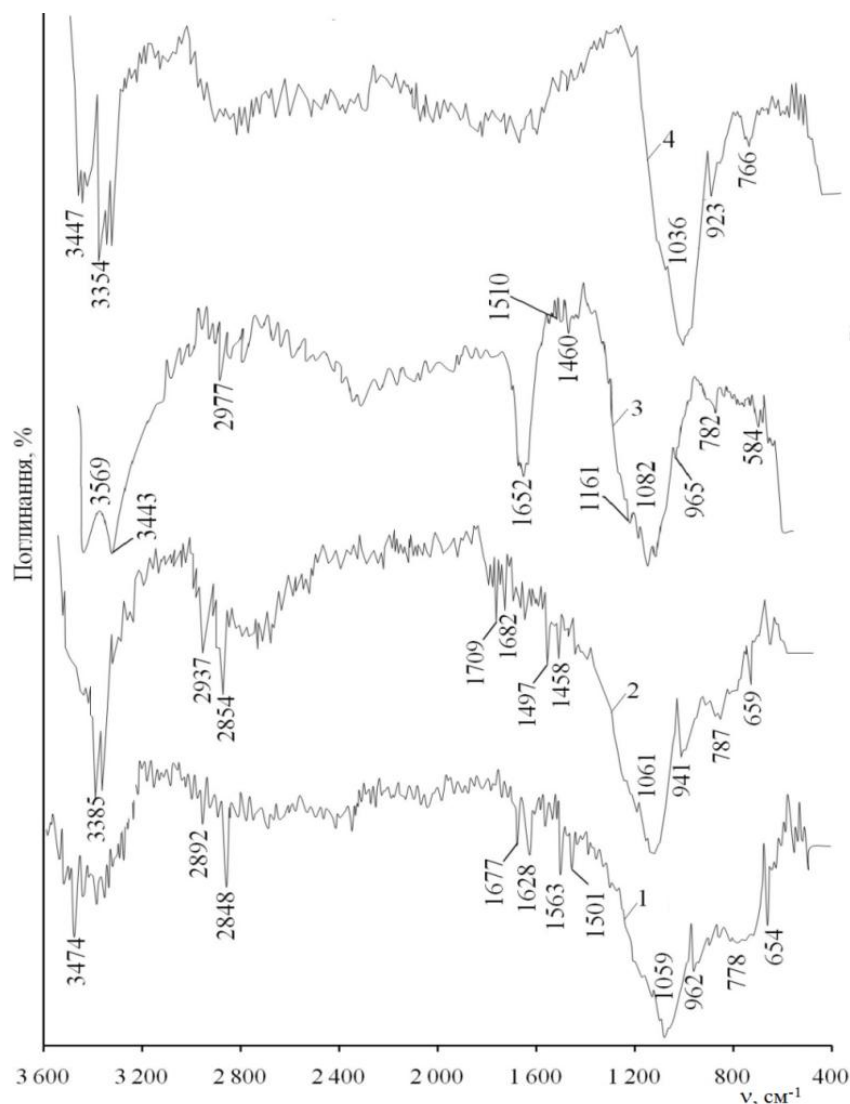


Рис. 4.1. ІЧ спектри поглинання Si- силікатних матеріалів з різною природою модифікатора: 1 – ПВП; 2 – ПВС; 3 – суміш ПВП та Si-силікатного матеріалу; 4 – без модифікатора.

У випадку фізичної суміші ПВП та силікатного матеріалу (рис. 4.1, крива 3) пік поглинання групи  $\text{N}-\text{C}=\text{O}$  (1652  $\text{cm}^{-1}$ ) 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 скануючої електронної мікроскопії встановлено морфологічні особливості металовмісних полімер-силікатних матеріалів (рис. 4. 2).

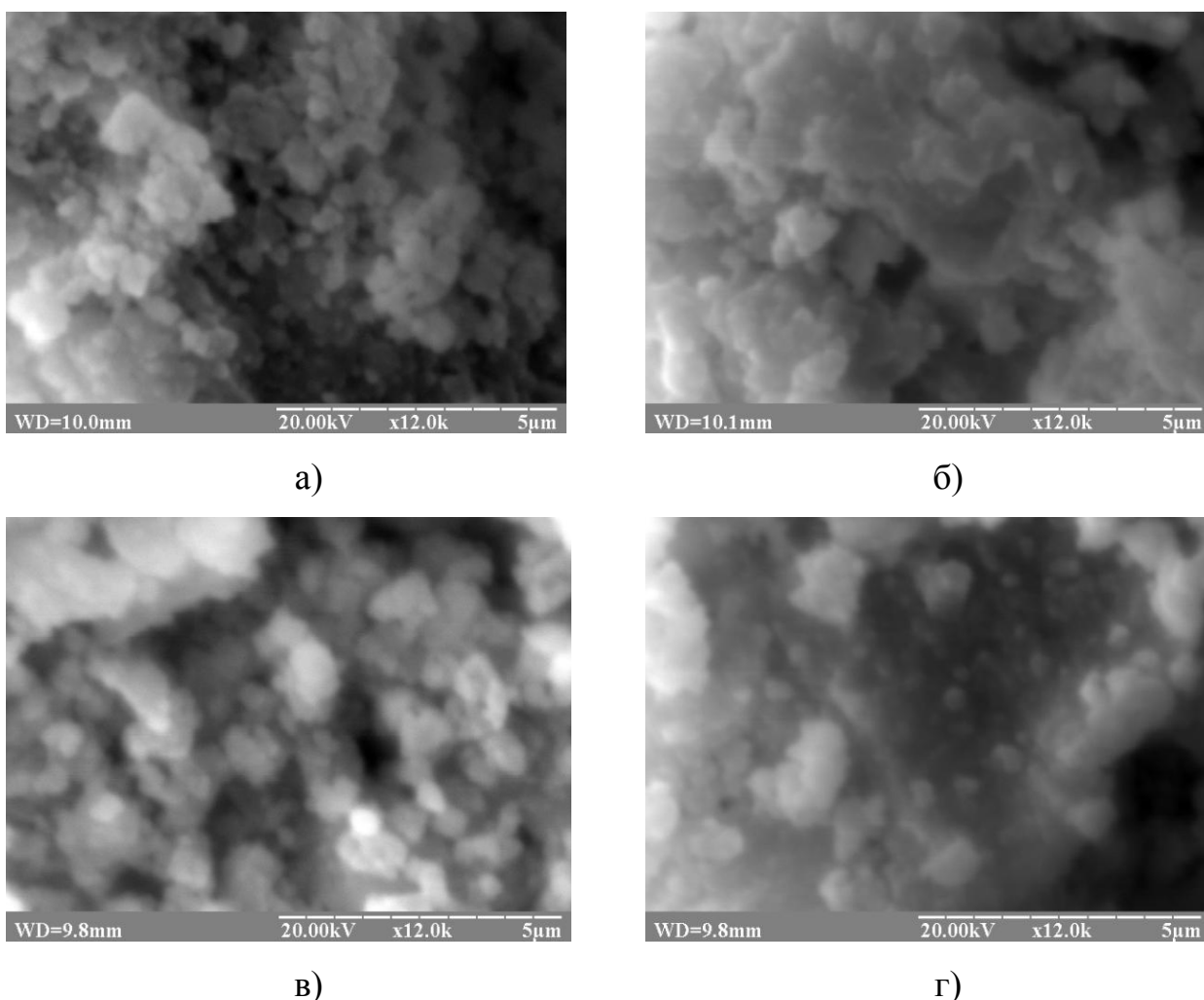


Рис. 4.2. СЕМ фотографії Cu-силікатних матеріалів з різною природою модифікатора: а – без модифікатора; б – ПВС; в – ПВП; г – суміш ПВП та Cu-силікатного матеріалу.

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.

Для розроблення полімерних композиційних матеріалів спеціального призначення виникає необхідність поєднання двох або більше металів в металовмісному силікатному матеріалі. Зокрема одержані біметалеві Ва-, Zn-вмісні силікатні матеріали були використані для розроблення ПВХ композицій з підвищеною термостабільністю (Ва-, Zn- вмісний полімер-силікатний термостабілізатор для полівінілхлоридних композицій, акт промислових випробувань на ТДВ «СтрийАвто» від 02.12.2014). Тому, доцільним є встановлення закономірностей впливу полімерного модифікатора та способу одержання біметалевих полімер-силікатних матеріалів на їх властивості і структуру [237].

Для встановлення впливу способу одержання біметалевих полімер-силікатних матеріалів проведено ІЧ спектроскопічні дослідження Ва-, Zn-силікатних матеріалів, які одержані різними способами (рис. 4.3).

Отримані ІЧ спектри поглинання свідчать про те, що спосіб одержання впливає на структуру металовмісних силікатних матеріалів. Так, у випадку суміші Ва- та Zn-вмісних силікатних матеріалів з'являються інтенсивні піки поглинання –  $1432\text{ см}^{-1}$  та  $836\text{ см}^{-1}$ , що відповідають карбонатам і свідчать про поглинання зразками атмосферного  $\text{CO}_2$  під час їхнього змішування та диспергування.

У цей же час, інтенсивний пік який відповідає за деформаційні коливання групи ОН для сумісно осаджених Ва-,Zn- силікатних матеріалів є менший, ніж у випадку змішаних, така особливість біметалевих ПСМ підтверджує утворення одноріднішої поверхні і зменшення поглинання капілярної вологи.



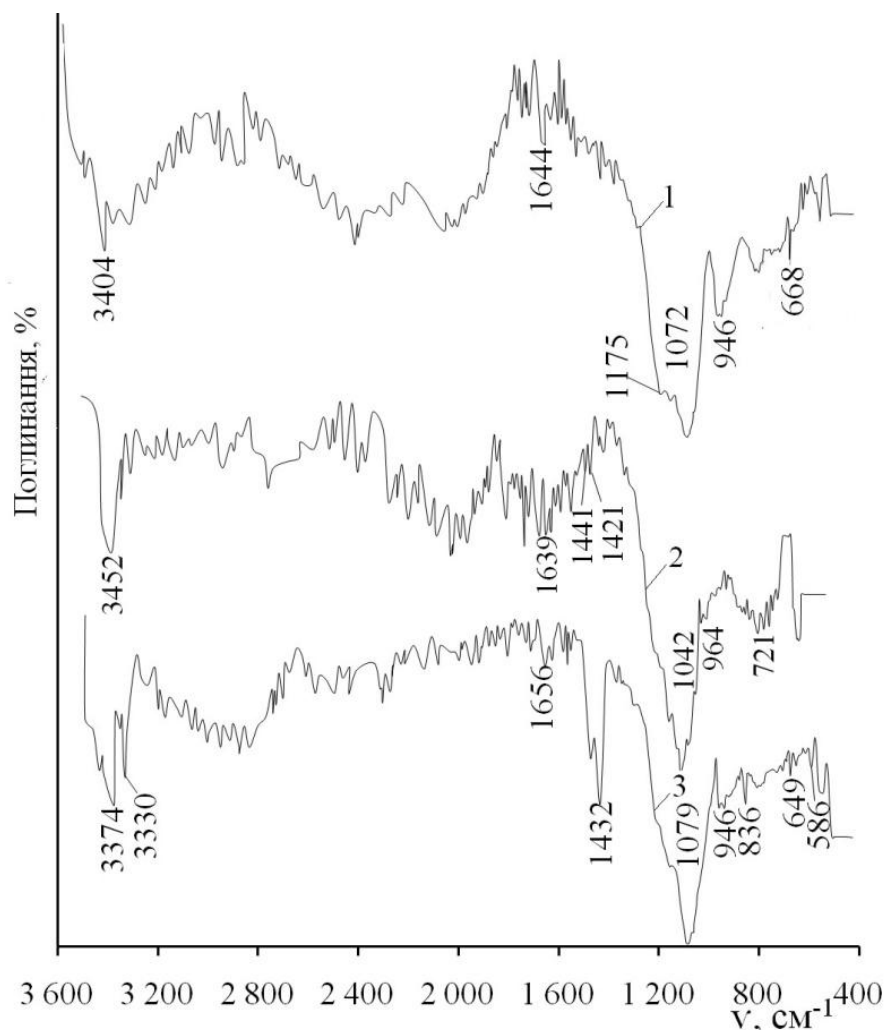


Рис. 4.3. ІЧ спектри поглинання Ва-, Zn-силікатних матеріалів:

- 1 – Ва-, Zn- ПСМ одержані в присутності НСІ та модифіковані ПВС;  
 2 – Ва-, Zn-силікатні матеріали; 3 – суміш Ва- та Zn-силікатних матеріалів.

Під час модифікування таких силікатних матеріалів полівініловим спиртом виявлені зміщення типових смуг поглинання С-Н зв'язків, які відповідають групам  $-\text{CH}_2-$  та  $\text{CH}_3-$ , а також коливанням групи  $\text{C}=\text{O}$  –  $1644 \text{ cm}^{-1}$ , та  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$   $1175 \text{ cm}^{-1}$ , що є підтвердженням міжмолекулярних взаємодій між активними групами модифікатора і силікатного матеріалу. При цьому, пік коливання  $-\text{OH}$  групи у випадку модифікованого ПСМ є найменш виражений, що свідчить про набуття поверхні частинок функціонального покриття і зменшення її гідрофільності.

Для підтвердження отриманих закономірностей впливу способу одержання біметалевих ПСМ на їх структуру і властивості були проведені СЕМ дослідження результати яких наведені на рис. 4.4.

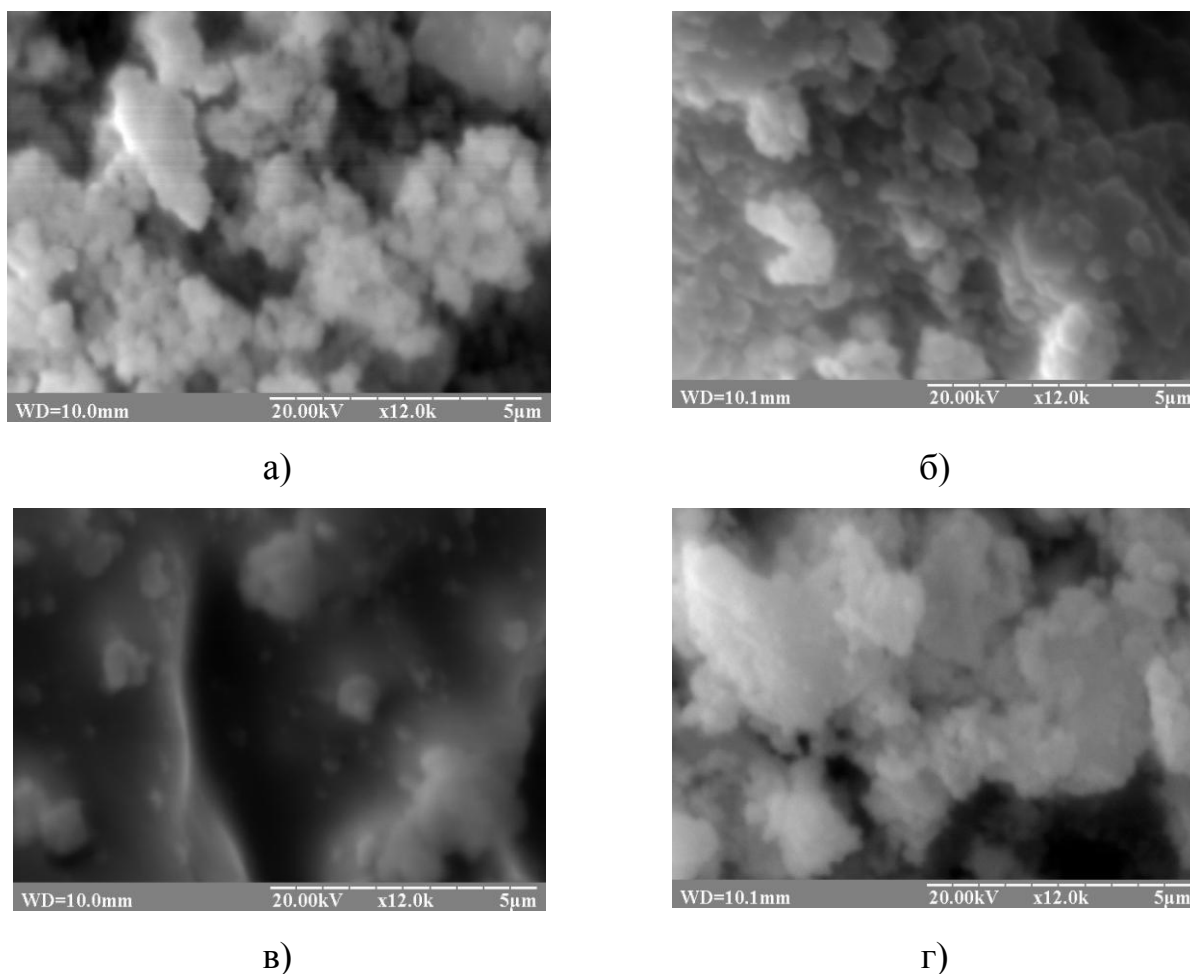


Рис. 4.4. СЕМ фотографії Ва-, Zn-силікатних матеріалів: а – Ва-, Zn-силікатні матеріали; б – Ва- та Zn-ПСМ модифіковані ПВС; в – суміш Ва- та Zn-силікатних матеріалів одержаних у присутності HCl; г – суміш Ва- та Zn-силікатних матеріалів.

Виявлено, що метод одержання біметалевих силікатних матеріалів співосадженням під дією суміші хлоридів порівняно з методом змішування призводить до утворення однорідніших структур, що очевидно пов'язано з механізмом утворення металовмісних силікатних матеріалів з меншими розмірами і дисперсністю, оскільки зростає швидкість взаємодії хлорид металу- $\text{Na-PC}$ . У цей же час, введення полімерного модифікатора сприяє зменшенню розмірів частинок та набуття ними форми наближеними до правильної

геометричної, а у випадку використання як співосаджувача хлоридної кислоти, утворюються великі монолітні частинки неправильної форми.

Вплив хлоридної кислоти як співосаджувача підтверджено отриманими ІЧ спектрами металовмісних силікатних матеріалів (рис. 4.5).

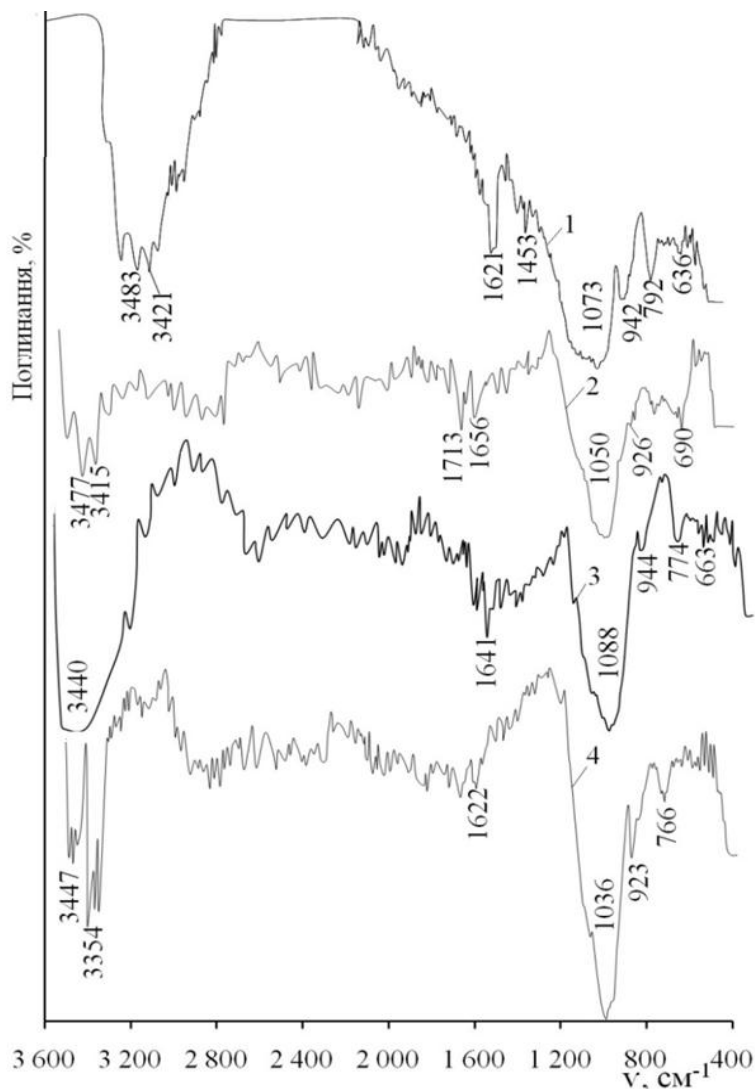


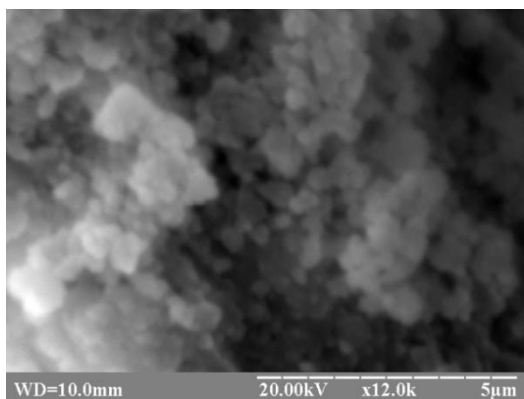
Рис. 4.5. ІЧ спектри поглинання Со- (1, 2) та Си- (3, 4) силікатних матеріалів.

1, 3 – співосаджувач HCl; 2,4 – без співосаджувача.

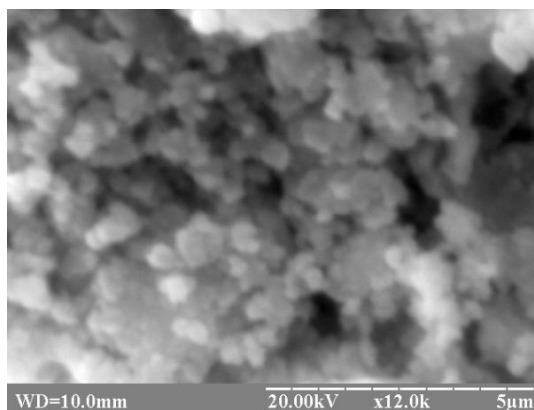
Перш за все, слід звернути увагу на інтенсивніші смуги поглинання групи OH у діапазоні  $3300-3500\text{ см}^{-1}$  та появи піків  $1621\text{ см}^{-1}$  для Со-силікатних матеріалів та  $1641\text{ см}^{-1}$  для Си-силікатних матеріалів у випадку використання співосаджувача хлоридної кислоти. Поява цих піків, швидше за все, пов'язана із зростанням кількості силанольних і силандіольних груп на поверхні одержаних матеріалів. При цьому, основний пік валентних асиметричних

коливань зв'язку O-Si-O зміщений в бік більших значень 1073 та 1088  $\text{cm}^{-1}$  відповідно, що вказує на утворення в присутності HCl силікатних утворень полімерного характеру, зокрема, полісилікатної кислоти [236].

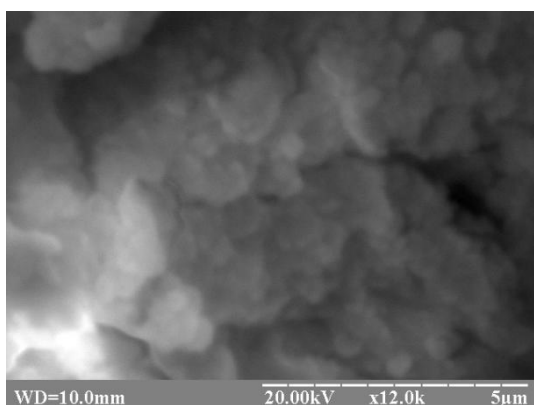
Вплив хлоридної кислоти на морфологічні особливості ПСМ підтверджено отриманими результатами СЕМ, які наведені на рис. 4.6.



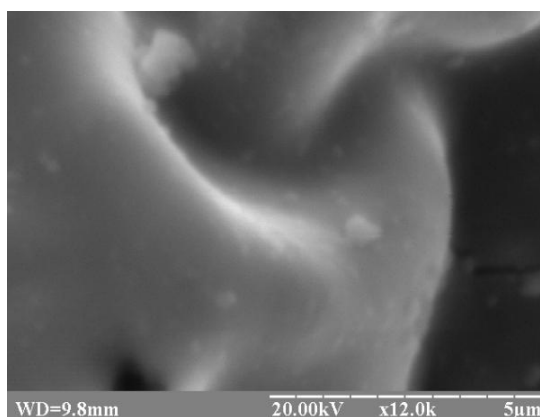
а)



б)



в)



г)

Рис. 4.6. СЕМ фотографії металовмісних силікатних матеріалів:

а, в – Cu-силікатний матеріал; б, г – Co-силікатний матеріал.

а, б – без співосаджувача; в, г – співосаджувач HCl.

На підставі отриманих результатів СЕМ можна зробити висновок, що введення співосаджувача має значний вплив на структуру одержаних силікатних матеріалів. Зокрема, під час введення хлоридної кислоти утворюються великі монолітні частинки з неоднорідною поверхнею. Такий ефект, насамперед, пов'язаний з механізмом утворення силікатних частинок під дією співосаджувача, на першому етапі якого формуються силікатні утворення,

які виступають зародкоутворювачами полісилікатної кислоти. Ймовірно, такі частинки мають комбіновану структуру, де їхній зовнішній шар містить полісилікатні утворення, а внутрішній – силікат металу [12].

Для порівняння структури отриманих металовмісних ПСМ наведений вплив природи полімерного модифікатора та осаджувача на характерні довжини хвиль поглинання зв'язків силікатних матеріалів (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Вплив природи полімерного модифікатора і осаджувача на характерні довжини хвиль поглинання зв'язків силікатних матеріалів

Реакційне середовище		Довжина хвилі поглинання, см <sup>-1</sup>			
Осаджувач	Модифікатор	Тип коливань зв'язків			
		$\nu_{as}$ O-Si-O	$\nu_{as}$ Si-O-Si	$\nu_s$ O-Si-O	$\nu_s$ Si-O-Si
1	2	3	4	5	6
CuCl <sub>2</sub>	–	1036	975	923	645
					610
					590
	ПВП	1080	981	962	654
					625
					555
	ПВС	1075	980	953	659
					626
					577
	ПВП*	1109	963	946	655
					625
					598
CuCl <sub>2</sub> + HCl	–	1088	966	944	663
					613
					579
CoCl <sub>2</sub>	–	1050	974	926	670
					613
					588
	ПВП	1029	966	911	658
					600
					568
CoCl <sub>2</sub> + HCl	–	1079	962	942	630
					600
					551

1	2	3	4	5	6
ZnCl <sub>2</sub>	–	1078	961	953	672
BaCl <sub>2</sub> *					649
					586
ZnCl <sub>2</sub> + BaCl <sub>2</sub>	ПВС	1031	975	946	683
					663
					579
ZnCl <sub>2</sub> + BaCl <sub>2</sub> + HCl	ПВС	1072	963	949	668
					614
					526

\* Суміш ПВП та Cu-силікатного матеріалу;

\*\* Суміш Ba- та Zn-силікатних матеріалу.

На підставі одержаних результатів про зміщення піків поглинання валентних асиметричних та симетричних коливань зв'язків (O-Si-O, Si-O-Si) у металовмісних полімер-силікатних матеріалах можна зробити висновок про ймовірну структуру одержаних матеріалів. Виявлено, що використання хлоридної кислоти призводить до одержання полісилікатних структур, у цей же час, використання полімерного модифікатора сприяє утворенню силікатних матеріалів з ланцюговою, кільцевою або шаруватою структурою.

Наближено про вплив полімерних модифікаторів на структуру і властивості ПСМ можна зробити висновок на підставі зміни відносної інтенсивності характерних смуг поглинання груп ПСМ (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Вплив природи полімерного модифікатора і осаджувача на відносну інтенсивність характерних довжин хвиль поглинання зв'язків ПСМ

Реакційне середовище		Відносна інтенсивність піків $\nu_{as}$ O-Si-O та $\nu_{as}$ Si-O-Si	Відносна інтенсивність піку коливання OH групи
Осаджувач	Модифікатор		
1	2	3	4
CuCl <sub>2</sub>	–	3,9	136
	ПВП	2,3	40
	ПВС	2,6	98
	ПВП*	10,9	117

1	2	3	4
CuCl <sub>2</sub> + HCl	–	10,0	195
CoCl <sub>2</sub>	–	16,2	79
	ПВП	4,1	53
CoCl <sub>2</sub> + HCl	–	3,0	145
ZnCl <sub>2</sub> BaCl <sub>2</sub> **	–	3,4	84
ZnCl <sub>2</sub> + BaCl <sub>2</sub>	ПВС	5,4	65
ZnCl <sub>2</sub> + BaCl <sub>2</sub> + HCl	ПВС	2,9	63

\* Суміш ПВП та Cu-силікатного матеріалу;

\*\*Суміш Ва- та Zn-силікатних матеріалів.

У деякій мірі про ефективність модифікування силікатних матеріалів можна зробити висновок на підставі значень відносної інтенсивності піку валентних коливань –ОН групи, так збільшення відносної інтенсивності свідчить про збільшення кількості адсорбованої вологи, що пов'язано із збільшенням кількості вільних поверхневих силанольних і силандіольних груп. Оскільки під час модифікування функційні групи полімеру взаємодіють з поверхневими групами силікатних утворень відбувається їх часткове блокування і підвищення гідрофобності поверхні ПСМ, що призводить до зменшення інтенсивності піку коливань –ОН зв'язків. У цей же час, використання хлоридної кислоти призводить до помітного збільшення інтенсивностей піків, що свідчить про значне зростання кількості активних поверхневих груп силікатних матеріалів. На підставі відношення інтенсивності піків що відповідають  $\nu_{as}$  O-Si-O та  $\nu_{as}$  Si-O-Si коливанням виявлено значний вплив полімерного модифікатора на структуру одержаних матеріалів, зокрема зростання силосанових зв'язків силіцій-оксигеновому каркасі.

Доцільним з точки зору встановлення впливу полімерного модифікатора і осаджувача на структуру отриманих ПСМ є проведення рентгеноструктурних досліджень, результати яких наведено на рис. 4.7.

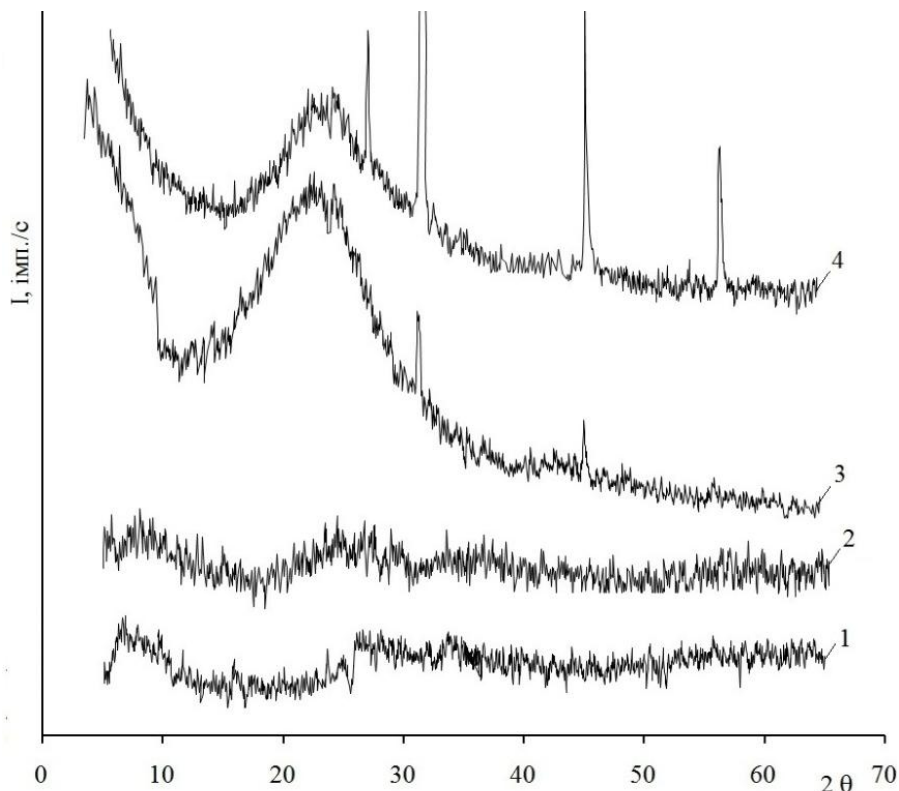


Рис. 4.7. Дифрактограми одержаних ПСМ: 1 – Со-силікатний матеріал; 2 – Со-ПСМ модифікований ПВП; 3 – Ва, Zn-силікатний матеріал одержаний в присутності HCl та модифікований ПВС; 4 – Со-силікатний матеріал одержаний у присутності HCl.

Слід відзначити, що отримані силікатні матеріали мають аморфну структуру, при цьому використання як полімерного модифікатора (ПВС або ПВП), так і співосаджувача – HCl не призводить до появи кристалічної фази. Дифракційні максимуми, які спостерігаються для силікатних матеріалів, одержаних в присутності як співосаджувача хлоридної кислоти, очевидно, зумовлені наявністю натрій хлориду, який утворюється в реакційній системі під час осадження металовмісних силікатних матеріалів [43]. Така особливість пов'язана з тим, що під час формування силікатного матеріалу у присутності



хлоридної кислоти швидкість реакції є достатньо високою для того, щоб молекули NaCl «замуровувались» в силіцій-оксигеновому каркасі.

Виявлено, що для зменшення цього ефекту хлоридну кислоту слід вводити дозовано з регульованою швидкістю. При цьому, введення полімерного модифікатора сприяє значному зменшенню вмісту натрій хлориду внаслідок набуття силікатними частинками функціонального покриву і зменшення їхньої реакційної здатності.

Вплив полімерного модифікатора – ПВП під час використання хлоридної кислоти як співосаджувача на структуру силікатних матеріалів підтверджений отриманими результатами СЕМ, які наведені на рис. 4.8.

Як бачимо, використання кислоти як осаджувача призводить до утворення силікатних матеріалів з великих монолітних частинок з нерозвиненою поверхнею.

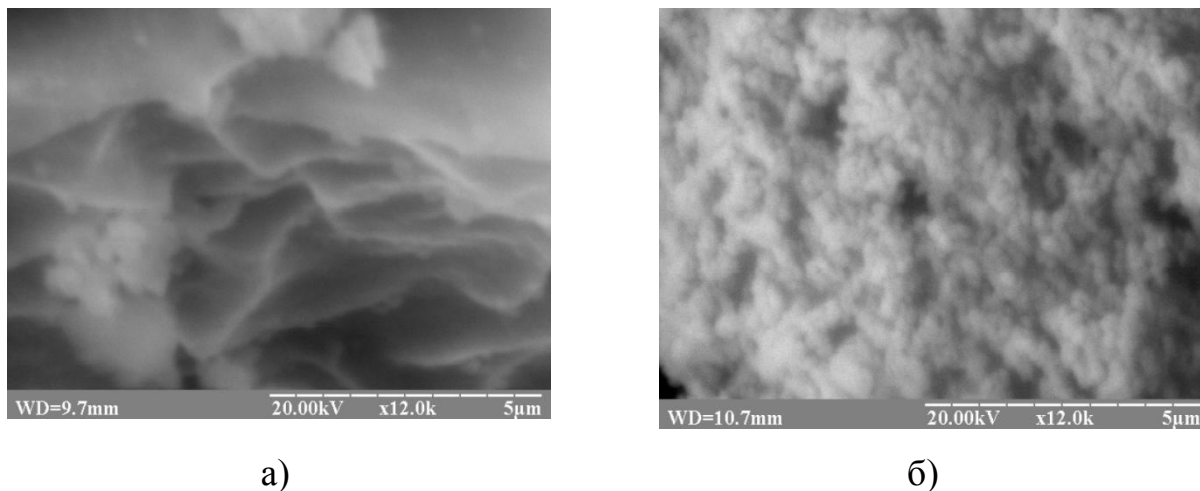


Рис. 4.8. СЕМ фотографії силікатних матеріалів, одержаних під дією хлоридної кислоти: а – без модифікатора; б – модифікатор ПВП.

Слід відзначити, що під час модифікування полівінілпіролідом спостерігається протилежна картина – розмір частинок значно зменшується і зростає площа активної поверхні, що буде сприяти підвищеній технологічній сумісності з матрицею композиту під час створення ПКМ на основі полімер-силікатних матеріалів.

На підставі виявлених закономірностей впливу полімерного модифікатора на структуру і властивості ПСМ встановлено [240, 241], що процес одержання полімер-силікатного матеріалу супроводжується міжмолекулярними взаємодіями між активними силікатними групами і функційними групами полімеру, що сприяє рівномірному розподілу макромолекул в силіцій-оксигеновому каркасі та запропоновано схематичне зображення ПСМ порівняно з модифікованим силікатним матеріалом завдяки адсорбції високомолекулярних сполук на його поверхні (рис. 4.9).

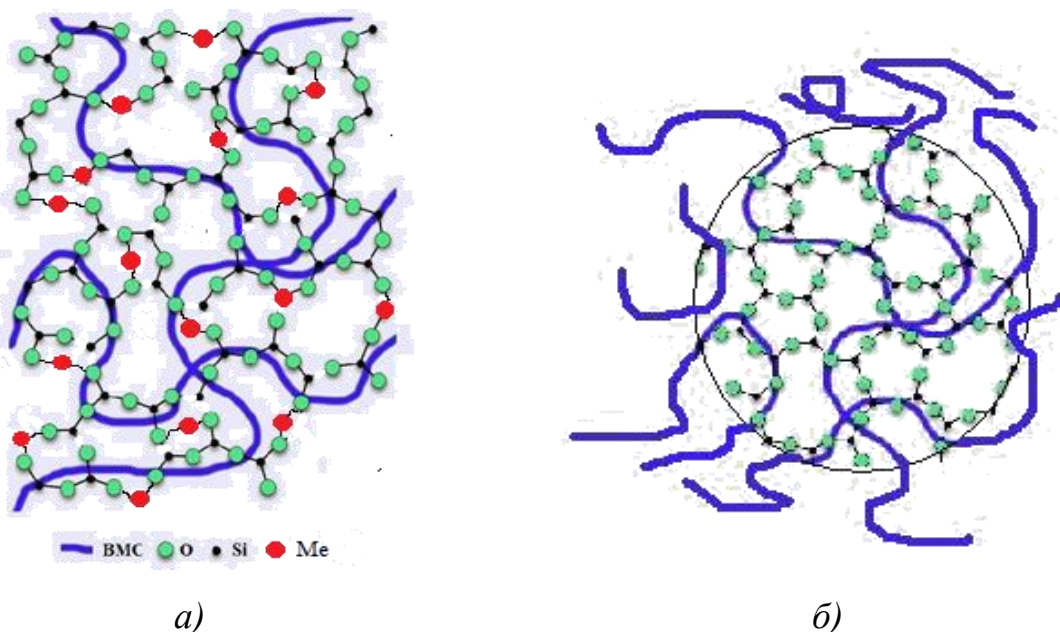


Рис. 4.9. Схематичне зображення модифікованих силікатних матеріалів: а – металовмісний ПСМ, одержаний сумісним осадженням водорозчинних силікатів і полімерів; б – силікатний матеріал модифікований адсорбцією ВМС на його поверхні.

Слід відзначити, що використання полімерних модифікаторів впливає на елементний склад одержаних матеріалів, зокрема силіцій-оксигенового каркасу (табл. 4.3). 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 [12], що очевидно пов'язано із взаємодією ПВП та ПВС з ланцюгами росту силікатного каркасу та зменшенням їх реакційної здатності.

Таблиця 4.3

## Елементний склад металовмісних полімер-силікатних матеріалів

№	Тип ПСМ		Елемент				Співвідношення елементів	
			O	Si	Me		Me/Si-O	O/Si
	Модифікатор	Осаджувач	Вміст в композиті, %					
1	–	CuCl <sub>2</sub>	57,95	27,3	14,75		0,17	2,12
2	ПВП		67,3	17,25	15,45		0,18	3,90
3	ПВС		65,64	25,28	9,08		0,09	2,59
4	ПВП*		58,95	29,3	11,75		0,13	2,01
5	–	CuCl <sub>2</sub> +HCl	63,44	31,48	5,08		0,05	2,02
6	–	CoCl <sub>2</sub>	54,08	18,77	27,15		0,37	2,83
7	ПВП		76,26	19,63	4,11		0,04	3,88
8	ПВС		68,95	23,30	7,75		0,08	2,95
9	–	CoCl <sub>2</sub> +HCl	63,57	31,17	5,26		0,06	2,04
10	ПВС	ZnCl <sub>2</sub>	62,2	23,09	14,71		0,17	2,69
11	ПВС	BaCl <sub>2</sub> +ZnCl <sub>2</sub> **	59,01	25,58	Ba	Zn	0,18	2,30
					0,08	15,23		
12	ПВС	BaCl <sub>2</sub> +ZnCl <sub>2</sub>	71,15	20,84	2,49	5,52	0,08	3,41
13	ПВП		72,98	19,31	3,35	4,30	0,08	3,77
14	ПВС	BaCl <sub>2</sub> +ZnCl <sub>2</sub> +	62,15	30,02	3,55	4,28	0,08	2,07
15	–	HCl	66,75	33,25	–	–	–	2,01
16	ПВП		73,81	26,19	–		–	2,82

\* Суміш Cu-силікатного матеріалу і ПВП; \*\* Суміш Ba- та Zn-ПСМ

У випадку матеріалів, одержаних фізичним змішуванням ПСМ з різною природою металу, спостерігається утворення 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.

Процес одержання полімер-силікатного матеріалу супроводжується міжмолекулярними взаємодіями між активними силікатними групами (силандіольними, силанольними, силоксановими) 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. Виявлено, що 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. 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 силоксановими поверхневими групами сусідніх силікатних зародків.

## 4.2. Сорбційні властивості металовмісних ПСМ

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 (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Вплив природи металу на значення питомої площі активної поверхні  $S_a$  та кількості активних центрів  $q_a$  металовмісних силікатних матеріалів

№	Природа металу	$q_a \cdot 10^6$ , моль/г	$S_a$ , м <sup>2</sup> /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

Зокрема, встановлено, що питома площа активної поверхні ( $S_a$ ) та кількість активних центрів ( $q_a$ ) на ній зменшується у ряду  $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ba^{2+}$ . Такі закономірності, швидше за все, пов'язані із особливостями будови силікатних матеріалів, а у випадку  $Ba^{2+}$  також з можливістю утворення розчинного  $Ba(OH)_2$  у реакційному середовищі і стеричними перешкодами, що пов'язані з великим розміром катіону  $Ba^{2+}$ . У цей же час, вплив валентності

металу на сорбційну здатність металовмісних силікатних наповнювачів не спостерігається, що, очевидно, підтверджує фізико-хімічну однотипність поверхні таких матеріалів.

Встановлено, що кількість активних центрів сорбції досліджуваних полімерів істотно залежить від природи індикатора (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

## Кількість активних центрів Cu- та Ni-ПСМ

№ з/п	Індикатор	pK <sub>a</sub>	Модифікатор	q <sub>a</sub> · 10 <sup>6</sup> , моль/г	
				Природа металу	
				Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
1	Діамантовий зелений	1,3	–	8,64	1,37
			ПВП	7,84	1,09
			ПВС	5,00	0,85
2	Бромфеноловий синій	4,2	–	6,36	6,11
			ПВП	6,63	6,62
			ПВС	–	6,42
3	Бромкризоловий пурпурний	6,4	–	1,71	0,66
			ПВП	0,88	0,50
			ПВС	1,17	0,44
4	Тимоловий синій	8,9	–	1,40	1,50
			ПВП	0,88	0,66
			ПВС	0,53	1,04
5	Метиленовий синій	9,7	–	94,00	99,1
			ПВП	80,75	94,15
			ПВС	87,10	97,2
6	Індигокармін	12,8	–	2,28	2,37
			ПВП	0,55	0,17
			ПВС	1,58	1,27

Як бачимо, як у випадку модифікованих матеріалів, так і немодифікованих найбільша активність проявляється щодо метиленового синього та діамантового зеленого, а найнижча – бромкризолового пурпурного. У цей же час, сорбція метилового оранжевого не відбувається взагалі.

Використання полімерних модифікаторів – ПВП і ПВС призводить до зменшення кількості активних центрів, за винятком бромфенолового синього. Така особливість сорбції, швидше за все, пов'язана із блокуванням активних груп поверхні силікатних утворень (силандіольних, силанольних, силосанових) внаслідок фізико-хімічної 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.

Встановлено, що модифікатори також впливають на питому площу активної поверхні (рис. 4.10) [242], зокрема, використання ПВС і ПВП не залежно від природи металу призводить до зменшення значень питомої площі активної поверхні.

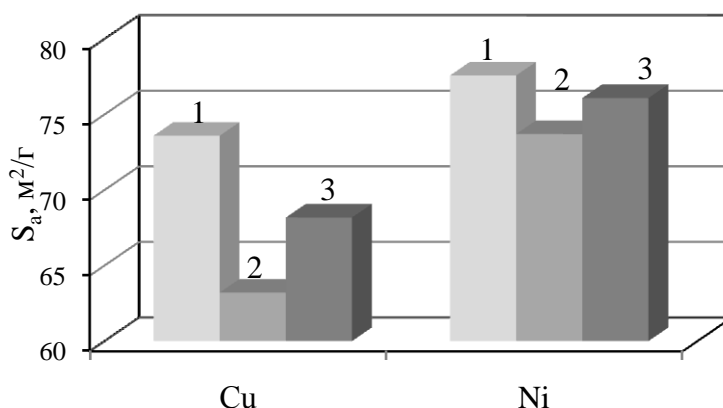


Рис. 4.10. Вплив полімерного модифікатора на питому площу активної поверхні металовмісних ПСМ: 1 – без модифікатора; 2 – ПВП; 3 – ПВС.

Встановлено вплив концентрації полімерних модифікаторів у реакційному середовищі під час одержання ПСМ на кількість активних центрів Ni-вмісних ПСМ відносно індикатора – метиленового синього (рис. 4.11).

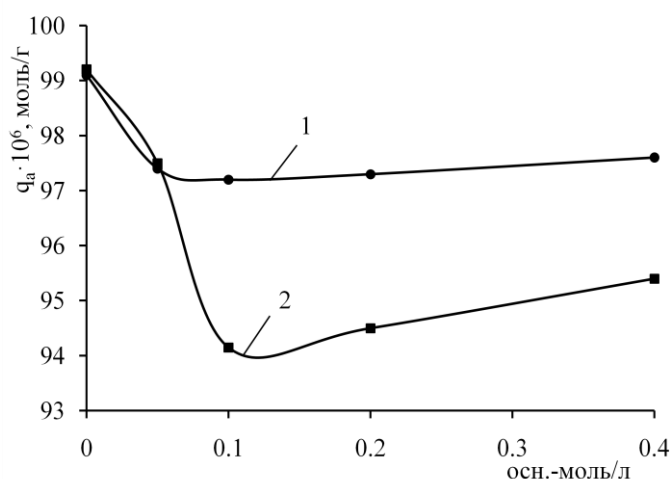


Рис. 4.11. Вплив природи і концентрації полімерного модифікатора на кількість активних центрів Ni- ПСМ: 1 – ПВП; 2 – ПВС.

Як бачимо, найбільше зменшення кількості активних центрів спостерігається у випадку концентрацій полімерного модифікатора у реакційному середовищі в діапазоні 0,1-0,2 осн.-моль/л. Саме за таких концентрацій досягається максимальна ефективність модифікування силікатних утворень і, очевидно, блокування функційноактивними групами полімерного модифікатора активних кислотно-основних центрів поверхні силіцій-оксигенового каркасу.

Встановлені закономірності впливу природи полімеру та способу його введення на морфологію і властивості металовмісних полімер-силікатних матеріалів в деякій мірі підтверджуються результатами проведених сорбційних досліджень вологопоглинання, які наведені в табл. 4.6 і на рис. 4.12 [238, 242].

Таблиця 4.6

#### Сорбційне вологопоглинання металовмісних ПСМ

Полімерний модифікатор	Спосіб введення	Природа металу			
		Cu	Ba	Zn	Co
		Вологопоглинання, %			
без модифікатора		52,4	20,2	37,5	39,5
ПВП	у розчин хлориду металу	27,1	6,8	23,6	26,7
	у Na-PC	25,5	12,6	17,3	16,2
ПВС	у розчин хлориду металу	28,9	7,2	32,7	32,3
	у Na-PC	29,0	16,9	34,7	19,9



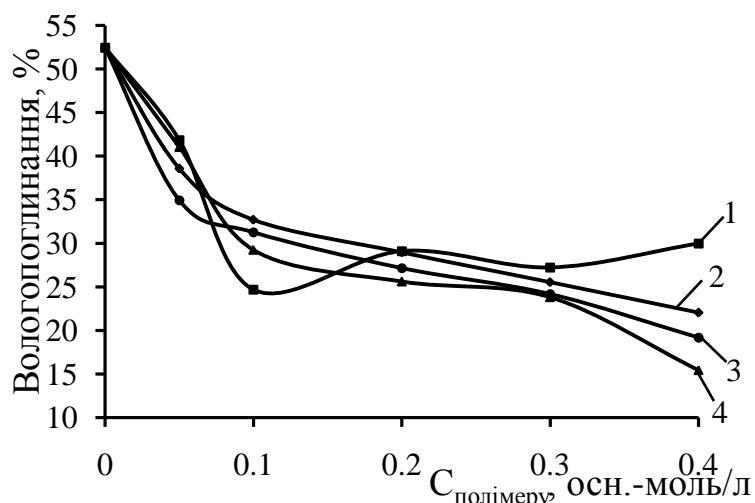


Рис. 4.12. Вплив концентрації полімеру та способу його введення на вологопоглинання Si- ПСМ: 1, 2 – ПВС; 3, 4 – ПВП; спосіб введення полімеру: 1,4 – у Na-PC; 2, 3 – у розчин хлориду металу.

На підставі проведених сорбційних досліджень можна зробити висновок, що одержані матеріали характеризуються розвинутою активною поверхнею. Слід відзначити, що модифіковані силікатні матеріали незалежно від природи та способу введення полімерного модифікатора відзначаються значно меншим значенням вологопоглинання, ніж немодифіковані. Це, очевидно, обумовлено блокуванням макромолекулами ПВС і ПВП поверхневих груп силікатних утворень (силанольних та силандіольних), які приймають активну участь в процесах сорбції  $H_2O$ . При цьому, природа металу по-різному впливає на значення сорбційного вологопоглинання ПСМ, що, на нашу думку, пов'язано з різними кислотно-основними властивостями металів.

Встановлено, що навіть за малої концентрації полімеру спостерігається значне зменшення вологопоглинання, що свідчить про підвищення гідрофобності поверхні.

### 4.3. Особливості властивостей композитів на основі функціоналізованих ПСМ і термореактивних та термопластичних матриць

У зв'язку з тим, що розроблені металовмісні ПСМ відзначаються достатньо високими значеннями гідрофобізованої активної площі поверхні та кількості активних центрів на ній, являло інтерес проведення досліджень з встановлення їх впливу на специфічні властивості композиційних матеріалів на основі термореактивних та термопластичних матриць.

#### 4.3.1. Вплив металовмісних ПСМ на закономірності тверднення поліестерних композицій

Отримані ПСМ можуть бути використані для створення композиційних матеріалів на основі ненасичених поліестерних смол [194], що широко використовуються в різноманітних галузях сучасної техніки. Виявлено [243], що дрібнодисперсні металовмісні полімер-силікатні матеріали призводять до змін кінетичних залежностей тверднення поліестерних композицій, які були оцінені на підставі віскозиметричних досліджень.

Встановлено, що Zn- та Co-вмісні ПСМ сповільнюють тверднення ненасичених поліестерних олігомерів, а Ni- та Cu-вмісні пришвидшують (рис 4.13).

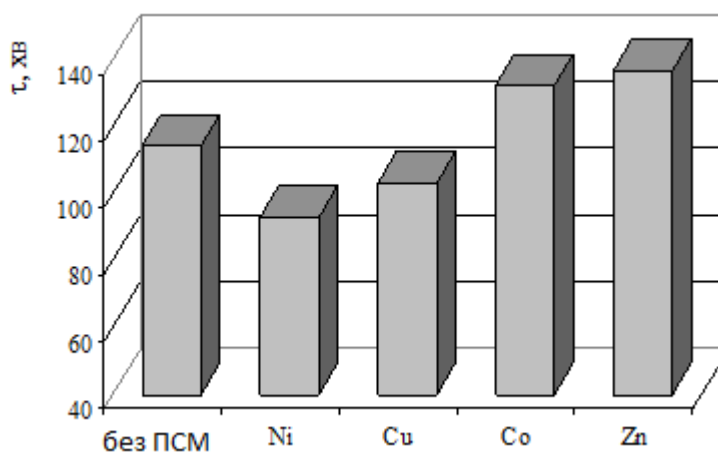


Рис. 4.13. Вплив природи металовмісних ПСМ на час досягнення в'язкості 40 Па·с поліестерних композицій під час їх тверднення

Це, очевидно, обумовлено як різною активністю металів щодо впливу на окремі стадії процесу тверднення смоли, особливо на стадію активування, так і різною природою функційних поверхнево – активних груп дрібнодисперсних металовмісних ПСМ.

На підставі результати віскозиметричних досліджень встановлено вплив полімерного модифікатора Ni-вмісних ПСМ на закономірності тверднення ненасичених поліестерних смол залежно від їх природи і природи модифікатора (рис. 4.14).

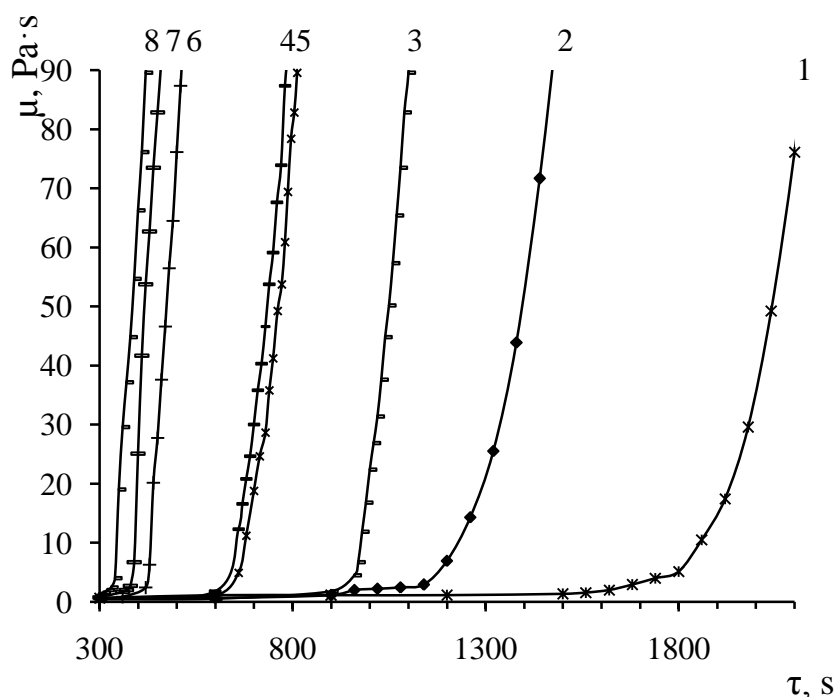


Рис. 4.14. Кінетичні залежності в'язкості поліестерних композицій на основі смоли Estromal 11LM-02 (1-4) та Estromal A023 (5-8) під час їх тверднення в присутності Ni- ПСМ (2 % мас.): 1, 5 – без ПСМ; 2, 6 – немодифіковані СМ; 3, 7 – ПСМ модифіковані ПВС; 4, 8 – ПСМ модифіковані ПВП.

Як бачимо, введення в реакційне середовище Ni-вмісних полімер-силікатних матеріалів призводить до пришвидшення процесу тверднення поліестерних композицій. Полімерний модифікатор пришвидшує процес структурування поліестерної матриці, що, очевидно, пов'язано з підвищенням технологічної сумісності між компонентами композиту та взаємодіями

активних карбаматних груп ПВП або гідроксильних груп ПВС з компонентами поліестерних композицій. Поряд з цим, ПВП в більшій мірі пришвидшує процес структурування поліестерних композицій, ніж полівініловий спирт.

Доцільним є встановлення взаємозв'язку характеристик ПСМ та їхнього впливу на процес тверднення поліестерних композицій (табл. 4.7)

Таблиця 4.7

## Вплив природи модифікатора на фізико-хімічні властивості Ni- ПСМ

№	Модифікатор	$q_a \cdot 10^6$ , моль/Г	$S_a$ , м <sup>2</sup> /Г	$\tau^*$ , сек	
				Estromal 11LM-02	EstromalA023
1	–	99,10	77,58	1390	470
2	ПВС	97,20	76,09	1050	418
3	ПВП	94,15	73,70	735	385

\* час досягнення в'язкості композиції 50 Па·с

Як бачимо, введення в поліестерну композицію Ni-вмісних полімер-силікатних матеріалів у кількості 2 % мас. призводить до пришвидшення процесу тверднення (час тверднення композицій без силікатних матеріалів: Estromal 11LM-02 – 2040 сек, Estromal A023 – 725 сек). Слід відзначити, що зі зменшенням площі активної поверхні ПСМ та кількості активних центрів на ній, що обумовлено блокуванням функційних груп силіцій-оксигенового каркасу активними групами полімерного модифікатора, відбувається пришвидшення тверднення поліестерних композицій.

Процес утворення просторового полімеру супроводжується значною усадкою і виникненням структурних неоднорідностей, які, у свою чергу, обумовлюють появу залишкових напружень в матриці композиту та впливають на її міцність. Введення в склад поліестерної композиції металовмісних полімер-силікатних матеріалів дозволяє впливати на процес структурування зв'язного завдяки формуванню граничного шару з меншим ступенем структурування, а також понижувати значення технологічної усадки та направлено регулювати комплекс експлуатаційних і технологічних характеристик.

### 4.3.2. Вплив металовмісних ПСМ на термостійкість ПВХ композицій

Введення додатків неорганічної природи дозволяє усунути суттєвий недолік ПВХ матеріалів – їхню низьку термостійкість і, як наслідок, труднощі перероблення, оскільки температура переходу у в'язкотекучий стан близька до температури деструкції ПВХ. Під час термічної деструкції ПВХ відщеплюється атом хлору з подальшим виділенням HCl та утворенням подвійних зв'язків у макромолекулах. Утворений HCl створює кисле середовище, яке каталізує подальше його відщеплення, під час чого утворюються спряжені подвійні зв'язки, що обумовлює погіршення фізико-механічних властивостей матеріалу, зміну його кольору тощо [4, 5].

Слід відзначити, що дрібнодисперсний Ва-, Zn-вмісний ПСМ, модифікований полівініловим спиртом впливає на термостабільність ПВХ матеріалів, що підтверджено результатами проведених термогравіметричних і потенціометричних досліджень.

На рис. 4.15 наведено вплив Ва-, Zn-вмісного ПСМ на зміну рН розчину продуктів термодеструкції ПВХ залежно від температури під час термічної деструкції пластифікованого ПВХ матеріалу.

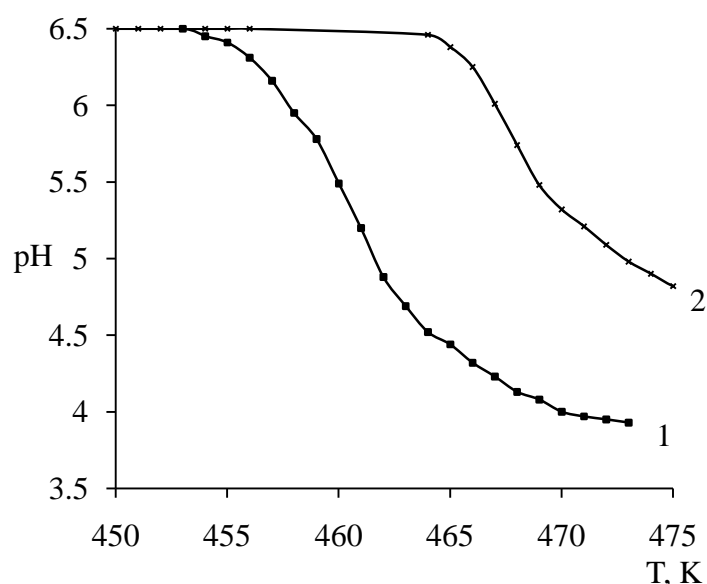


Рис. 4.15. Вплив Ва-, Zn- ПСМ на значення рН розчину продуктів термодеструкції ПВХ залежно від температури: 1 – чистий ПВХ; 2 – композит на основі ПВХ та Ва-, Zn- ПСМ–ПВС.

Встановлено, що металовмісний ПСМ, модифікований полівініловим спиртом, підвищує термічну стійкість ПВХ композиту, що особливо проявляється за температур вище 463 К.

Оцінку термостабільності ПВХ матеріалів також було проведено на підставі термогравіметричних досліджень (рис 4.16).

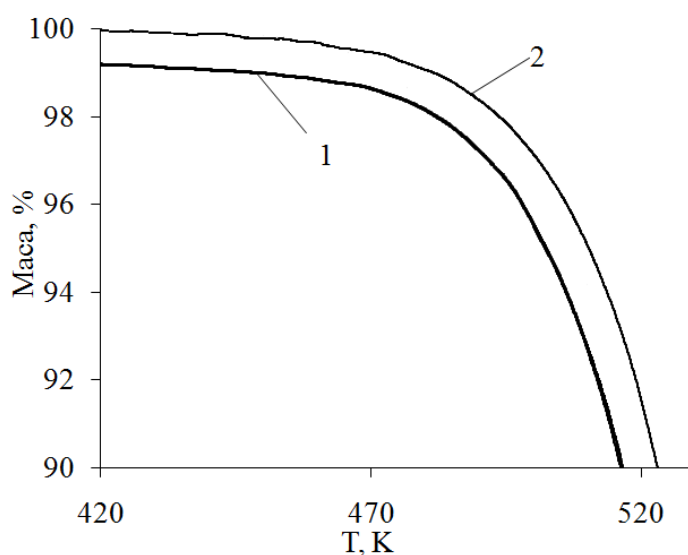


Рис. 4.16. Вплив Ва-, Zn-вмісного ПСМ на значення втрати маси залежно від температури під час термодеструкції ПВХ:

1 – чистий ПВХ; 2 – композит на основі ПВХ та Ва-, Zn-ПСМ-ПВС.

ПВХ композит, в складі якого присутній Ва-, Zn-вмісний ПСМ, в області температур 293-463 К має меншу втрату маси – 0,42%, у цей же час, чистий ПВХ має втрату маси – 1,24%. Очевидно, такий ефект пов'язаний з перебігом екзотермічних процесів взаємодії продуктів деструкції ПВХ (водню хлориду) з Ва-, Zn-вмісним ПСМ та утворенням щільнішої флуктуційної сітки за безпосередньої участі макромолекул ПВХ та модифікатора.

В області температур 458-503 К інтенсивна втрата маси зразків відповідає більш глибоким деструктивним процесам. Слід відзначити, що вищу термічну стійкість у вказаному інтервалі температур проявляє зразок, який містить Ва-, Zn-вмісний ПСМ, що може бути пов'язано з блокуванням центрів термічної

деструкції в ПВХ активними поверхневими групами силікатних утворень наповнювача, а також їх взаємодією з продуктами деструкції.

Принцип термічної стабілізації модифікованих ПВХ матеріалів в присутності Ва-, Zn-вмісного ПСМ полягає у суттєвому сповільненні реакції деструкції ПВХ з виділенням HCl. При цьому дрібнодисперсний Ва-, Zn-вмісний ПСМ, очевидно, зв'язує HCl, що утворюється під час нагрівання ПВХ.

Розроблені модифіковані матеріали на основі ПВХ пластикатів і дрібнодисперсних Ва-, Zn-вмісних ПСМ відзначаються підвищеною термостабільністю, що розширює температурний діапазон їх перероблення та експлуатації. Промисловими випробовуваннями на ТДВ "СтрийАвто" підтверджена термостабілізуюча дія комбінованого Ва-, Zn-вмісного полімер-силікатного матеріалу (акт промислових випробувань від 02.12.2014).

Закономірності впливу температури на металовмісні ПСМ були підтверджені термогравіметричними дослідженнями (рис. 4.17).

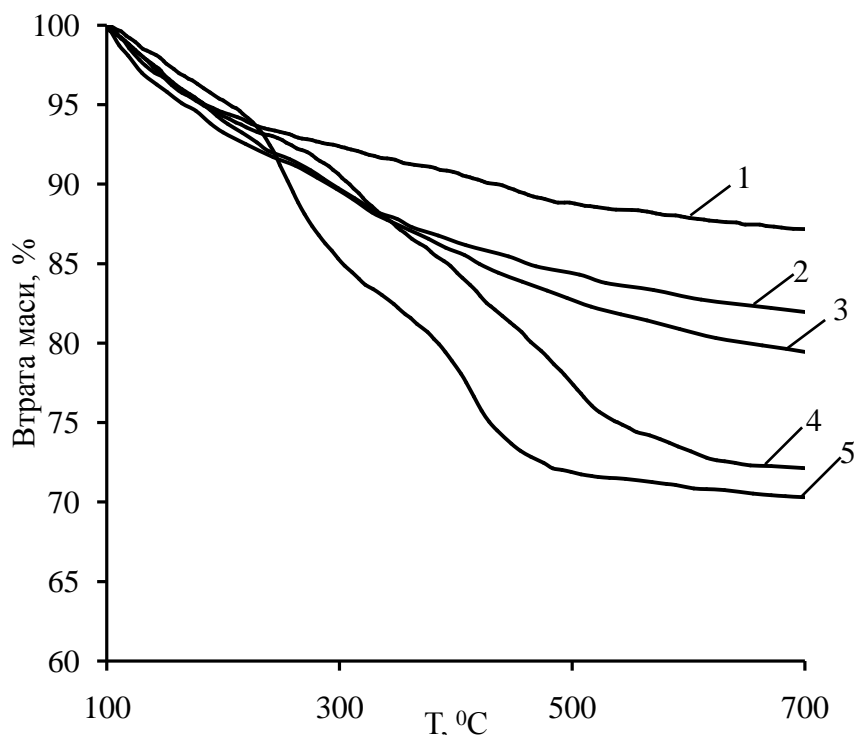


Рис. 4.17. Криві втрати маси Ва-, Zn-ПСМ: 1 – Ва-, Zn-силікатний матеріал; 2 – Ва-, Zn-ПСМ, модифікований ПВХ; 3 – Ва-, Zn-ПСМ, модифікований ПВХ; 4 – суміш Ва-, Zn-силікатного матеріалу і ПВХ; 5 – суміш Ва-, Zn-силікатного матеріалу і ПВХ.

Згідно результатів термогравіметричного аналізу зразків Ва-, Zn-вмісного полімер-силікатного матеріалу в області 250-500 °С має місце значна втрата маси ( $\Delta m=15-20\%$ ), що, очевидно, пов'язано з перетвореннями в полімерній складовій (ПВП і ПВС). У цей же час, для силікатних матеріалів одержаних змішуванням Ва-, Zn-силікатного матеріалу та ПВС і ПВП спостерігається значно більша втрата маси – ( $\Delta m=34-38\%$ ), що, очевидно, пов'язано як з перетвореннями в полімері, так і з вивільненням адсорбованої води, вміст якої у випадку модифікованих матеріалів є значно меншим. При цьому, інтенсивність втрати маси до 300 °С для суміші менша, ніж для сумісно осаджених ПСМ, що пов'язано із адсорбцією макромолекул ПВП та ПВС на поверхні силікатних частинок. Для немодифікованого Ва-, Zn-вмісного силікатного матеріалу втрата маси складає близько 10%, що, очевидно, обумовлено вивільненням адсорбованої та кристалізаційної води.

Слід відзначити, що для Ni-вмісних силікатних матеріалів спостерігається схожа картина (рис. 4. 18).

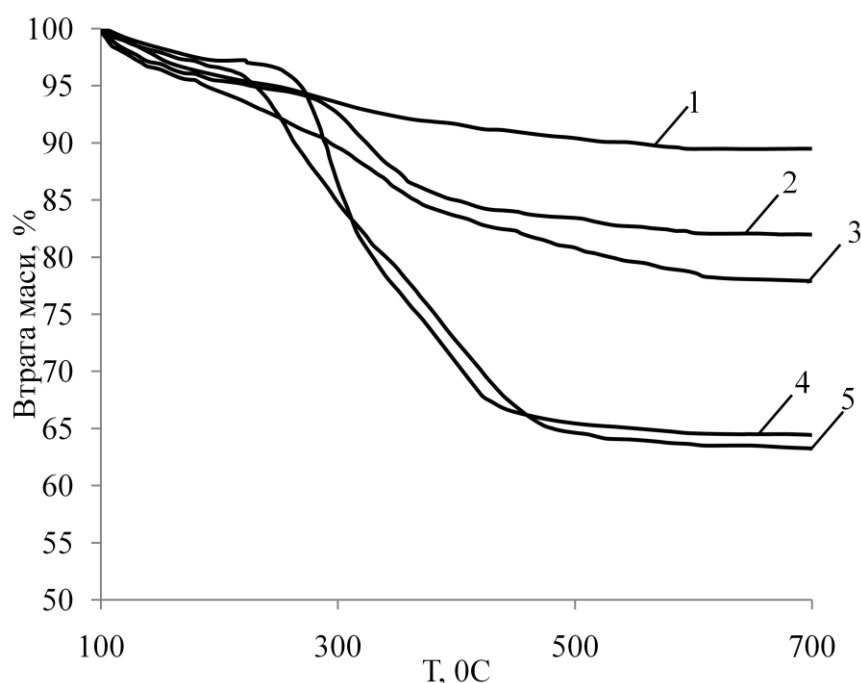


Рис. 4.18. Криві втрати маси Ni-ПСМ: 1 – Ni-силікатний матеріал; 2 – Ni-ПСМ модифікований ПВП; 3 – Ni-ПСМ модифікований ПВС; 4 – суміш Ni-силікатного матеріалу і ПВП; 5 – суміш Ni-силікатного матеріалу і ПВС.



Зокрема, введення полімерних модифікаторів призводить до більшої втрати маси, максимальні значення якої спостерігаються для суміші полімерних модифікаторів і силікатних матеріалів.

У даному розділі виявлено, що використання полімерного модифікатора призводить до підвищення однорідності частинок ПСМ 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.

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, силоксановими) 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 силоксановими поверхневими групами сусідніх силікатних зародків.

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 м<sup>2</sup>/г та 77-99·10<sup>-6</sup> моль/г відповідно і залежать від природи модифікатора. Модифіковані матеріали відзначаються значно меншим значенням вологопоглинання, ніж не модифіковані.

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 Ва-, Zn-вмісного ПСМ в полівінілхлоридну композицію призводить до підвищення її термостабільності.

Модифіковані силікатні матеріали відзначаються значно меншим значенням вологопоглинання, ніж немодифіковані, що пов'язано з зростанням їхньої гідрофобності під впливом макроланцюгів модифікатора, що забезпечить підвищену їх технологічну сумісність до полімерної матриці під час створення композиційних матеріалів

## РОЗДІЛ 5

### ВПЛИВ МЕТАЛОВМІСНОГО ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНОГО МАТЕРІАЛУ НАДМОЛЕКУЛЯРНУ СТРУКТУРУ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТІВ

Досягнення в галузі створення нових полімерних композитів дають можливість направлено впливати на надмолекулярну структуру матеріалів і, тим самим, регулювати їхні експлуатаційні властивості та одержувати вироби з високими фізико-механічними і теплофізичними характеристиками.

Експлуатаційні властивості композиційних матеріалів на основі термопластичних полімерів суттєво відрізняються від звичайних однорідних термопластів. Їх можна в широких межах регулювати фізичним станом матеріалу, природою вихідних компонентів, характером розподілення інгредієнтів в об'ємі, тепловою обробкою, технологічними умовами переробки тощо. У зв'язку з цим, у даній роботі проведені дослідження основних фізико-механічних, теплофізичних та сорбційних властивостей композиційних матеріалів на основі термопластичних полімерів різної природи, зокрема ПП та ПА-6, з Ni-вмісним силікатним наповнювачем (Ni-SH) у взаємозв'язку з їхньою надмолекулярною структурою.

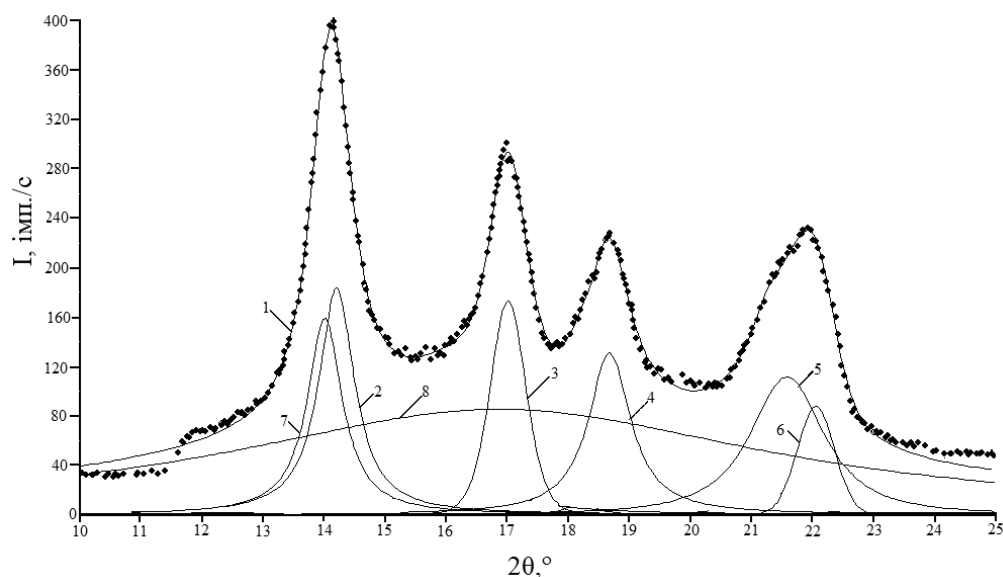
#### **5.1. Вплив природи силікатного наповнювача на надмолекулярну структуру ПП та ПА-6**

Надмолекулярна структура полімерних композиційних матеріалів значною мірою формується міжмолекулярними процесами на стадії їхньої переробки під дією температури і тиску, а також залежить від природи вихідних компонентів композиту, зокрема природи Ni-вмісного силікатного наповнювача та параметрів їх змішування, міжфазних взаємодій на межі наповнювач-полімерна матриця, здатності компонентів до кристалізації і умов, при яких вона

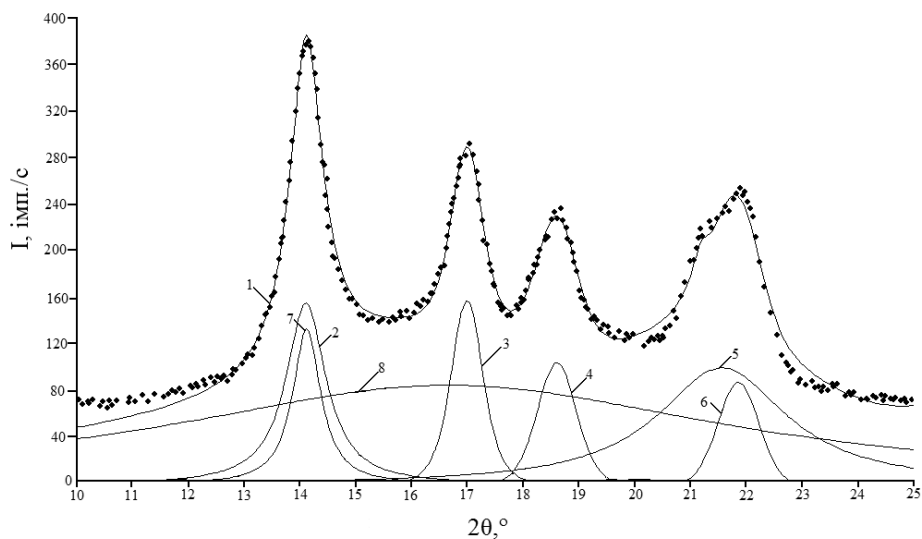
відбувається. У зв'язку з цим, дослідження морфологічних особливостей розроблених полімер-силікатних композитів дає змогу встановити чинники, які впливатимуть на технологічну сумісність компонентів в ПКМ та спрогнозувати їхні технологічні та експлуатаційні властивості.

### 5.1.1. Морфологічні особливості ПКМ на основі поліпропілену та металовмісного полімер-силікатного наповнювача

Для встановлення впливу розробленого Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача та його модифікатора на надмолекулярну структуру поліпропілену та полікапроаміду були проведені рентгеноструктурні дослідження з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 з опроміненням лампою з Cu-анодом і Ni-фільтром [244, 245]. Результати рентгеноструктурного аналізу одержані для композитів на основі ПП марки А10 та Morlen наповнених Ni-SH наведено на рис. 5.1 і рис. 5.2 відповідно. Вміст наповнювача – 10 % мас.



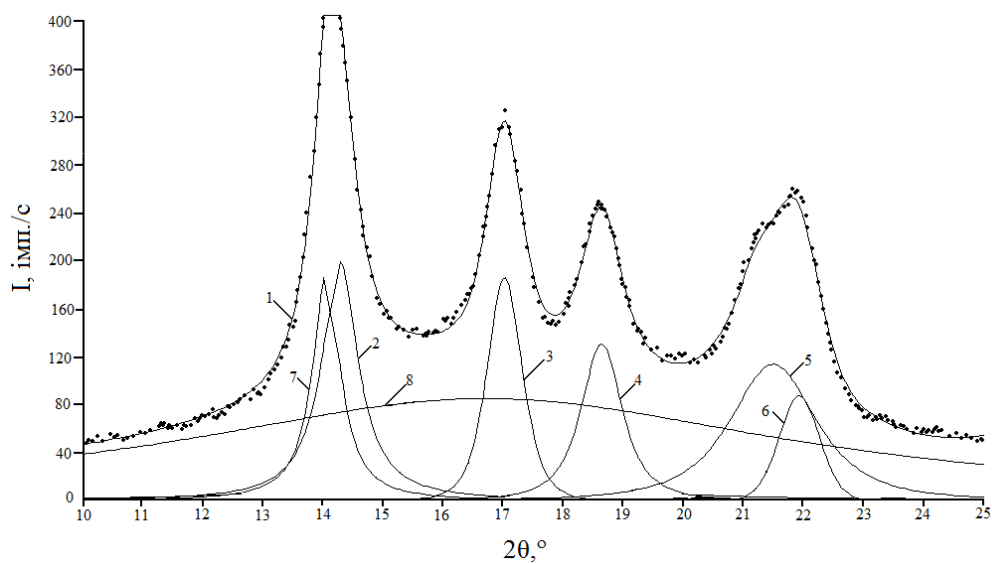
a)



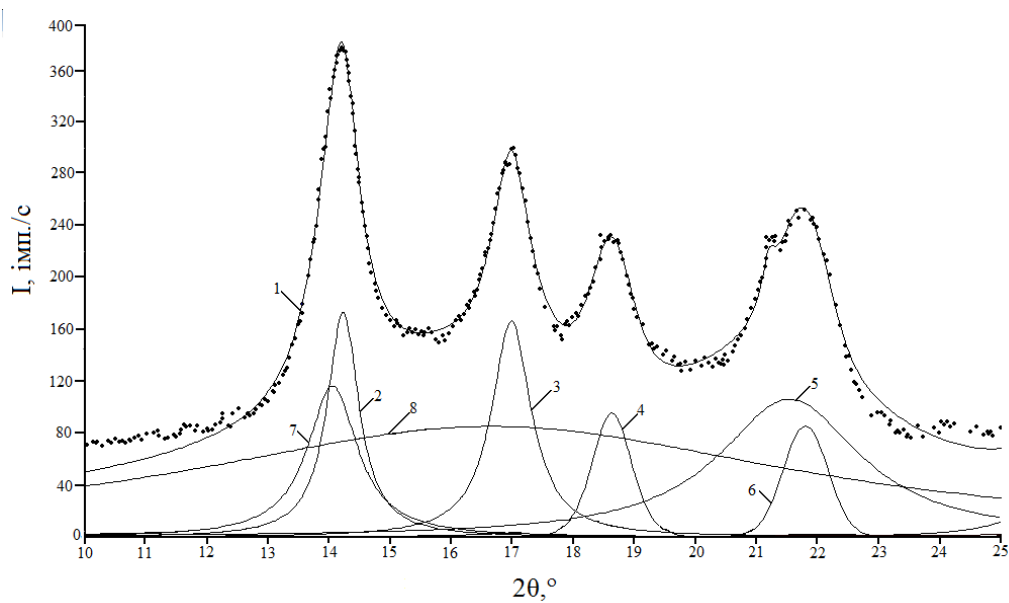
б)

Рис. 5.1. Дифрактограми композитів на основі ПП А10;  
 Наповнювач: а – без наповнювача; б –  $Ni-SH$ ; 1 – апроксимаційна крива дифракції; 2, 3, 4, 5 – оптимізовані криві інтенсивності рефлексів  $\alpha$ -фази; 6,7 –  $\beta$ -фази; 8 – аморфної фази.

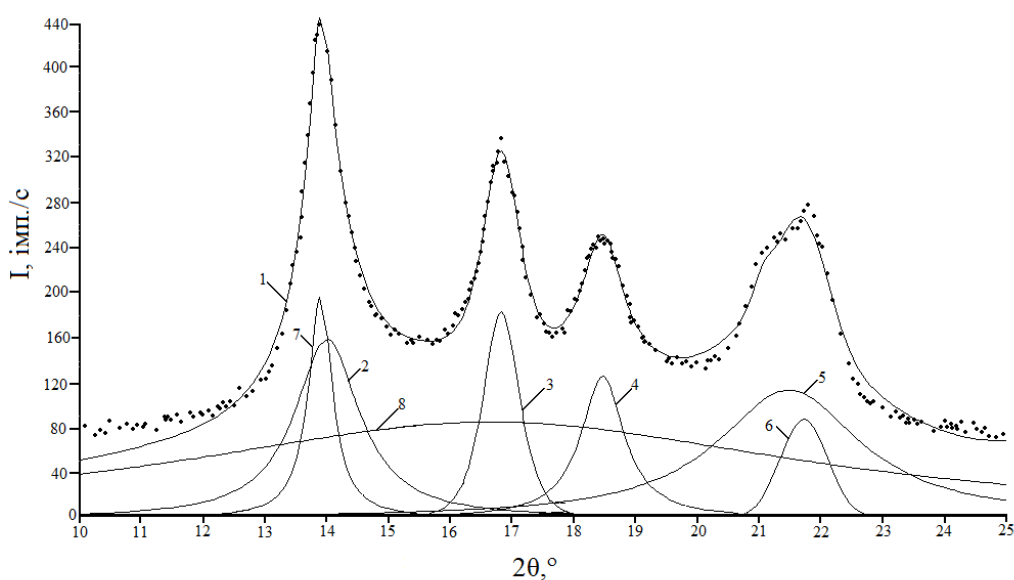
Як бачимо, кристалічні фази наповненого металовмісним силікатним матеріалом ПП незалежно від марки проявляються в інтервалі кута дифракції  $2\theta = 12-24^\circ$ . Рефлекси кристалічної фази ненаповненого ПП А-10 виступають при кутах дифракції –  $2\theta=14,0; 17,0; 18,7; 21,6^\circ$ , при максимумі аморфної фази  $2\theta=16,9^\circ$ , а для ПП Morlen  $2\theta=14,0; 17,0; 18,6; 21,5^\circ$ , та  $16,7^\circ$ , отримані результати узгоджуються з літературними даними [1, 6, 7].



а)



б)



в)

Рис. 5.2. Дифрактограми композитів на основі ПП Морлен;  
 Наповнювач: а – без наповнювача; б –  $Ni-SH$ ; в –  $Ni-SH$ , модифікований ПВС;  
 1 – апроксимаційна крива дифракції; 2, 3, 4, 5 – оптимізовані криві  
 інтенсивності рефлексів  $\alpha$ -фази; 6,7 –  $\beta$ -фази; 8 – аморфної фази.

Під час лиття під тиском композитів на основі ПП утворюється поліморфна кристалічна структура з моноклінною кристалічною решіткою у

якій домінує моноклінна  $\alpha$ -форма. У цей же час, в області максимальної орієнтації (так званий “шар зсуву”) деяка частина кристалітів в гексагональній  $\beta$ -формі співіснує з  $\alpha$ -формою. Загалом, макромолекули ПП розташовані в чітко визначеній тривимірній моноклінній кристалічній ґратці. При цьому, макромолекулярні ланцюги мають спіралеподібну форму та складаються з фрагментів, що мають розмір трьох мономерних ланок, які повторюються. Це свідчить про те, що кожна наступна мономерна ланка повернута на кут  $120^\circ$  відносно попередньої.

Дифракційні рефлекси кристалічної фази композиту на основі ПП та Ni-вмісного силікатного наповнювача, особливо модифікованого ПВС, відрізняються від ненаповненого ПП, зокрема, зростає інтенсивність рефлексів площин  $\alpha$ -фаз та ширина піків і зменшується область аморфної фази. Збільшення ширини піків інтенсивності рефлексів кристалічної фази пов'язано зі зменшенням розмірів надмолекулярних утворень внаслідок зростання швидкості кристалізації. Такі особливості впливу модифікованого металовмісного силікатного 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.

Підтвердженням таких міркувань є визначені з використанням програмного пакету WAXSFIT [224] структурні параметри розроблених композитів: ступінь кристалічності ( $S_K$ ), розміри кристалітів ( $L^1_{hkl}$ ,  $L^2_{hkl}$ ), міжплощинні відстані ( $d_{hkl}$ ) при куті дифракції кристалічного піку ( $2\theta$ ), а також висота та ширина піку. Одержані результати для композитів на основі ПП А10 та Morlen наведені у табл. 5.1 та табл. 5.2 відповідно.

Як бачимо, введення Ni-вмісного силікатного наповнювача в ПП А-10 призводить до збільшення його ступеня його кристалічності на 4,2 % та до деякого зміщення міжплощинних відстаней.

Таблиця 5.1

## Структурні параметри композитів на основі ПП А10 і ПСМ

№ з/П	Наповнювач	S <sub>к</sub> , %	Площина	2θ, °	Висота	Ширина	L <sup>1</sup> <sub>hkl</sub> , Å	L <sup>2</sup> <sub>hkl</sub> , Å	d <sub>hkl</sub> , Å
1	Без наповнювача	44,1	(110)β	14,0	159,0	0,7	128,5	82,6	6,3
			(110)α	14,2	183,8	0,7	126,1	81,1	6,2
			(040)α	17,0	173,0	0,7	129,8	115,9	5,2
			(130)α	18,7	131,1	0,8	107,5	69,1	4,8
			(111)α	21,6	111,5	1,4	63,1	64,4	4,1
			(131)β	22,0	87,6	0,7	125,9	118,0	4,0
			аморфна фаза	16,9	85,3	10,7	8,3	0	5,3
2	Ni-CH	48,3	(110)β	14,1	133,9	0,6	147,0	94,4	6,3
			(110)α	14,1	156,1	0,9	103,4	66,7	6,3
			(040)α	17,0	158,4	0,7	132,7	113,7	5,2
			(130)α	18,6	104,8	0,8	108,2	98,4	4,8
			(111)α	21,6	100,2	2,8	31,9	21,0	4,1
			(131)	21,9	87,6	0,9	104,8	98,3	4,1
			аморфна фаза	16,7	85,3	12,3	7,2	0	5,3

Таблиця 5.2

## Структурні параметри композитів на основі ПП Morlen і ПСМ

№ з/П	Наповнювач	S <sub>к</sub> , %	Площина	2θ, °	Висота	Ширина	L <sup>1</sup> <sub>hkl</sub> , Å	L <sup>2</sup> <sub>hkl</sub> , Å	d <sub>hkl</sub> , Å
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Без наповнювача	46,1	(110)β	14,0	190,6	0,6	159,9	102,6	6,3
			(110)α	14,3	199,1	0,7	121,5	78,2	6,2
			(040)α	17,0	186,0	0,7	130,0	110,6	5,2
			(130)α	18,6	131,1	0,8	111,5	84,1	4,8
			(111)α	21,5	113,8	1,7	53,0	40,9	4,1
			(131)β	21,9	87,6	0,8	113,6	104,4	4,2
			аморфна фаза	16,7	85,3	12,3	7,3	0	5,3
2	Ni-CH	49,9	(110)β	14,1	116,3	1,0	89,2	57,6	6,3
			(110)α	14,2	173,1	0,6	141,8	91,1	6,2
			(040)α	17,0	166,3	0,8	114,4	73,6	5,2
			(130)α	18,6	95,6	0,8	118,3	105,5	4,8
			(111)α	21,5	106,3	2,8	31,9	21,0	4,1
			(131)β	21,8	85,9	0,9	104,7	98,2	4,1
			аморфна фаза	16,7	85,3	12,3	7,2	0	5,3

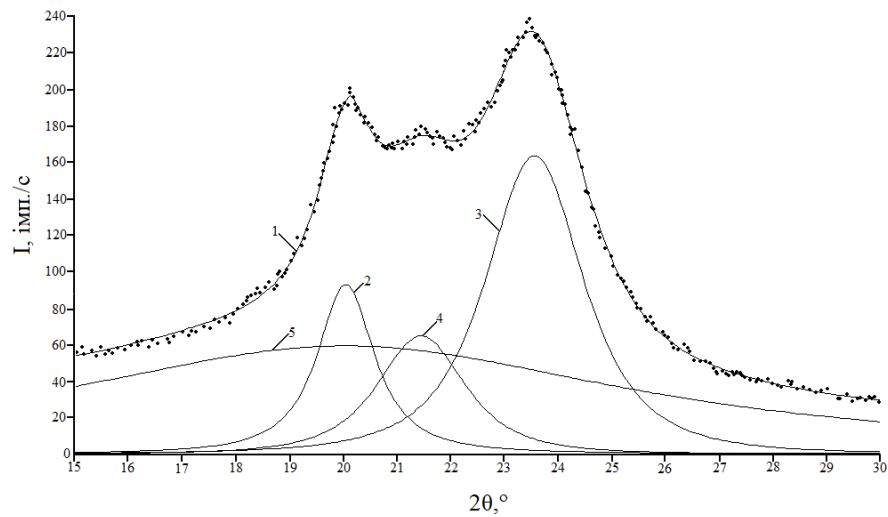


1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	Ni-Si, модифікований ПВС	52,5	(110) $\beta$	13,9	195,9	0,5	190,4	122,0	6,4
			(110) $\alpha$	14,0	159,0	1,3	70,2	45,5	6,3
			(040) $\alpha$	16,8	182,8	0,7	128,1	108,5	5,3
			(130) $\alpha$	18,5	125,8	0,9	105,3	67,7	4,8
			(111) $\alpha$	21,5	113,8	2,8	31,9	21,0	4,1
			(131) $\beta$	21,7	87,6	0,9	99,9	93,7	4,1
			аморфна фаза	16,7	85,3	12,3	7,2	0	5,3

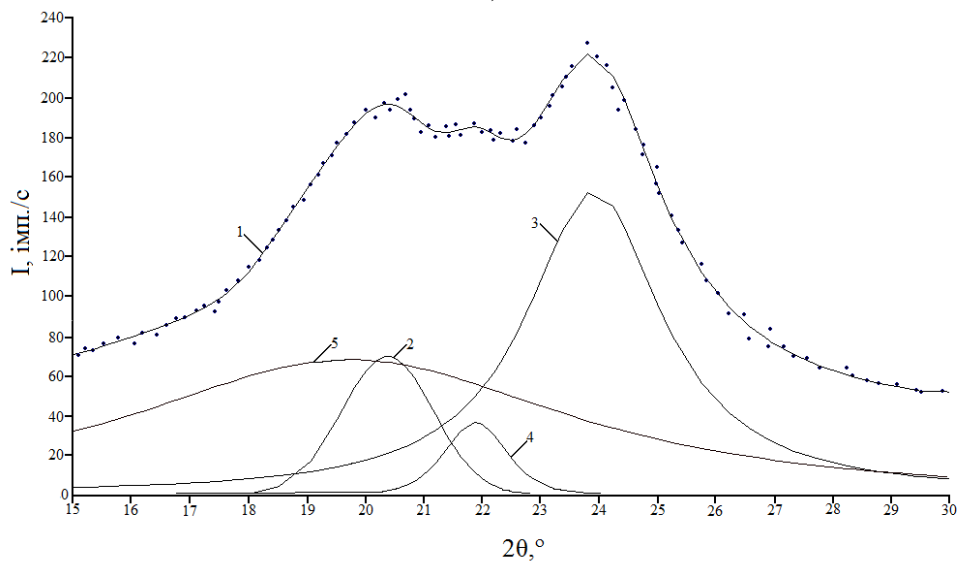
Виявлено, що найбільше значення ступеня кристалічності  $S_k=52,4$  % спостерігається для композиту, який містить Ni-вмісний силікатний наповнювач, модифікований ПВС. Очевидно, частинки металовмісного силікатного матеріалу виступають додатковими центрами зародкоутворення кристалічної фази, що призводить до збільшення швидкості кристалізації і ступеня кристалічності. Тобто, активні групи силіцій-оксигенового каркасу наповнювача та функційні групи полімерного модифікатора під час взаємодії, як з окремими  $CH_3$ -групами полімерного ланцюга ПП, так і з макромолекулами загалом під час в'язкої течії і подальшого охолодження з розтопу, інтенсивно впливають на процес кристалізації і стають додатковими зародками центрів кристалізації. У цей же час, введення модифікованого Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача зменшує усереднений розмір кристалітів ПП  $\sim 10$  %. При цьому, міжплощинні відстані майже не змінюються. Зменшення розміру кристалітів та постійність міжплощинних відстаней свідчить про відтворюваність послідовності пакування макромолекул наповненого ПП, порівняно з ненаповненим, що призводить до зменшення дефектів кристалічної фази.

### 5.1.2. Морфологічні особливості ПКМ на основі полікапроаміду та металовмісного полімер-силікатного наповнювача

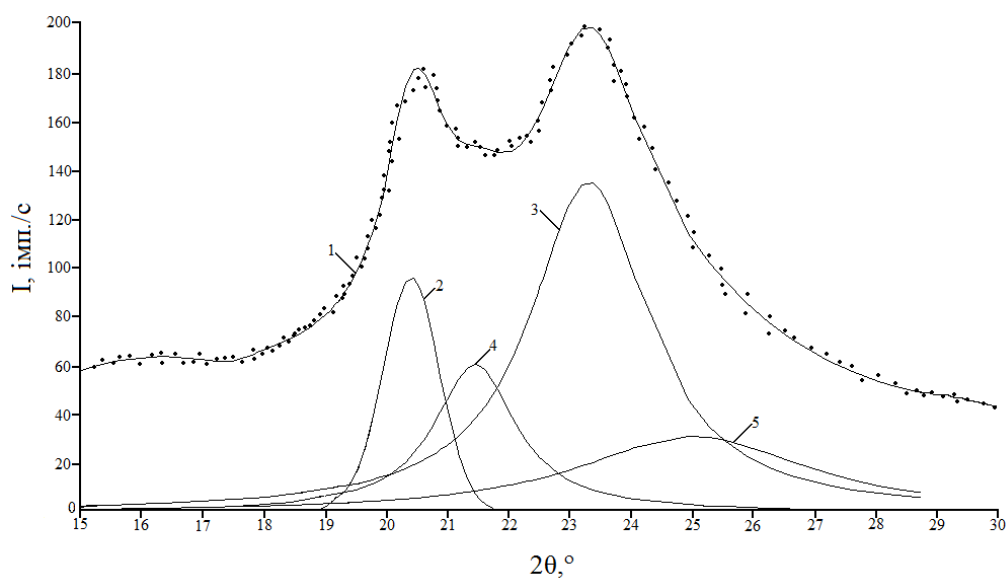
З результатів рентгеноструктурного аналізу композитів на основі ПА-6 (рис. 5.3) видно, що дифракційні рефлекси, які відбиті від кристалічних фаз ПА-6 проявляються в інтервалі кута дифракції  $2\theta=18-26^\circ$ . Слід відзначити, що загальний вигляд дифрактограм композиту на основі ПА-6 та Ni-вмісного полімер-силікатного матеріалу і ненаповненого ПА-6 є подібний. При цьому, рефлекси, які відбиті від кристалічних фаз чистого ПА-6, виступають при кутах дифракції –  $2\theta=20,1; 21,5$  і  $23,6^\circ$ , а максимум аморфної фази виступає при куті дифракції  $2\theta=20,0^\circ$ .



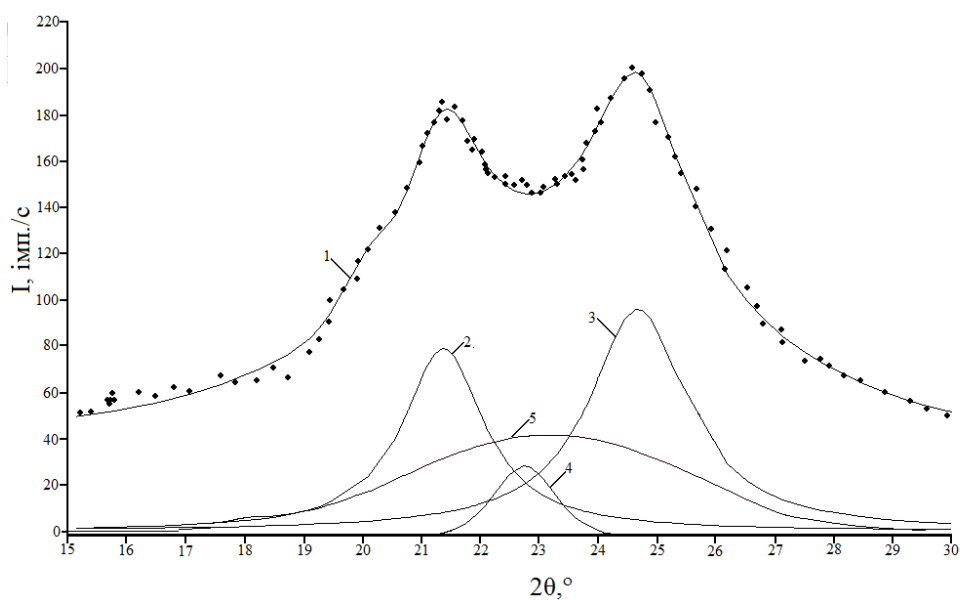
а)



б)



в)



г)

Рис. 5.3. Дифрактограми композитів на основі ПА-6.

Наповнювач: а – без наповнювача; б –  $Ni-SH$ ; в –  $Ni-SH$ , модифікований ПВС;  
 г –  $Ni-SH$ , модифікований ПВП; 1 – апроксимаційна крива дифракції;  
 2, 3, 4, 5 – оптимізовані криві інтенсивності рефлексів площин  $(200)\alpha$ -,  $(002)\alpha$ -,  
 $\gamma$ -, аморфної фази. Вміст наповнювача – 10 % мас.

Надмолекулярна структура полікапроаміду формується, в основному, антипаралельним пакуванням ланцюгів в площині  $ab$  завдяки водневим

зв'язкам, а вздовж осі  $c$  ланцюги пакуються паралельно і водневі зв'язки відсутні.

Також слід відзначити, що дифракційні рефлекси наповнених розробленим металовмісним полімер-силікатним наповнювачем полікапроамідних матеріалів дещо відрізняються від ненаповненого ПА-6 за конфігурацією областей під дифракційними кривими. Як бачимо (рис. 5.3 (а)), для ненаповненого ПА-6 інтенсивність рефлексу площини  $ab$ -(002) $\alpha$  є більшою від рефлексу площини (200) $\alpha$  вздовж осі  $c$ . Це, ймовірно, спричинене тим, що під час охолодження розтопу у формуючій порожнині литтєвої форми відбувається фіксація водневих зв'язків між сусідніми макромолекулами. При цьому, в площині (002) $\alpha$  вздовж осі  $ab$  відбувається антипаралельне пакування ланцюгів. У цей же час, введення металовмісного силікатного наповнювача, особливо модифікованого ПВП та ПВС, зменшує інтенсивність рефлексів площин  $ab$ -(002) $\alpha$ , при цьому рефлекси площин (200) $\alpha$  майже не змінюються. Це, очевидно, є наслідком перерозподілу міжмолекулярних взаємодій за участі водневих зв'язків між полікапроамідом і функціональними групами наповнювача та модифікатора під час кристалізації. При цьому, виявлено, що в композитах на основі Ni-вмісного силікатного наповнювача, модифікованого полівінілпіролідом, значно зменшується інтенсивність рефлексів  $\gamma$ -фази, що свідчить про суттєву зміну розмірів кристалітів, і очевидно, пов'язано з великим об'ємом макромолекул ПВП, які мають гелікоїдальну (спіралеподібну) конформацію.

На підставі отриманих даних, з використанням програмного пакету WAXSFIT [224], розраховані структурні параметри композитів на основі ПА-6 та розроблених Ni-вмісних полімер-силікатних матеріалів (табл. 5.3).

Структурні параметри композитів на основі ПА-6 та нікельвмісного полімер-силікатного наповнювача

№ з/п	Наповнювач	S <sub>c</sub> , %	Площина	2θ, °	Висота	Ширин а	L <sup>1</sup> <sub>hkl</sub> , Å	L <sup>2</sup> <sub>hkl</sub> , Å	d <sub>hkl</sub> , Å
1	Без наповнювача	47,0	(200) α	20,1	92,8	1,3	70,7	49,7	4,4
			(200) γ	21,5	64,7	1,9	46,6	36,7	4,2
			(002) α	23,6	163,3	2,1	42,2	33,0	3,8
			аморфна фаза	20,0	59,3	13,0	0	0	0
2	Ni-SH	61,5	(200) α	20,4	69,3	1,8	48,9	45,8	4,4
			(200) γ	21,9	36,2	1,2	72,4	62,8	4,1
			(002) α	23,9	152,1	2,8	32,0	21,0	3,7
			аморфна фаза	19,7	67,8	8,9	0	0	0
3	Ni-SH, модифікований ПВС	66,5	(200) α	20,3	96,4	1,1	64,5	52,8	4,1
			(200) γ	21,6	135,4	2,3	38,7	25,1	3,6
			(002) α	23,4	60,5	1,6	20,0	13,9	3,4
			аморфна фаза	25,0	31,1	4,5	0	0	0
4	Ni-SH, модифікований ПВП	69,8	(200) α	20,3	95,4	1,1	64,5	52,8	4,4
			(200) γ	21,6	125,4	2,3	38,7	25,1	4,1
			(002) α	23,9	64,1	1,6	20,0	13,9	3,7
			аморфна фаза	26,3	28,4	4,5	0	0	0

Для композитів на основі ПА-6 та модифікованого Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача зростання ступеня кристалічності є більш суттєвим, ніж для ПП (табл. 5.1. і табл. 5.2). Зокрема ступінь кристалічності зростає для ПА-6 наповненого Ni-силікатним наповнювачем, що модифікований ПВС, на 9,5 % та для ПА-6 наповненого Ni-SH, що модифікований ПВП – на 12,8 %. Це, очевидно, обумовлено 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.

## **5.2. Вплив природи металовмісного полімер-силікатного наповнювача на технологічні та експлуатаційні властивості ПП та ПА-6**

На підставі виявленого впливу модифікованих Ni-вмісних полімер-силікатних наповнювачів на морфологічні особливості поліпропіленових та полікапроамідних композитів, доцільним є встановлення їхніх технологічних та експлуатаційних властивосте.

Експлуатаційні властивості композиційних матеріалів на основі термопластичних полімерів, зокрема поліпропілену та полікапроаміду, суттєво відрізняються від ненаповнених термопластів. Для полімерних композиційних матеріалів ці властивості в широких межах можна регулювати фізичним станом і природою вихідних компонентів, характером розподілення інгредієнтів в об'ємі матеріалу, термообробленням, технологічними параметрами перероблення тощо. У зв'язку з цим, значний інтерес становлять дослідження основних фізико-механічних і теплофізичних властивостей матеріалів на основі ПП та ПА-6 наповнених модифікованим Ni-вмісним силікатним наповнювачем.

### **5.2.1. Фізико-механічні властивості композитів на основі ПП та ПА-6**

Слід відзначити, що фізико-механічні властивості композитів є одними з найважливіших експлуатаційних властивостей та в значній мірі визначають області застосування, а також умови експлуатації виробів на їхній основі. Механічні випробування під дією статичних навантажень за допомогою кривої напруження-видовження дозволяють визначити основні показники міцності під час розтягування. Міцність ПКМ залежить не лише від розміру макромолекул, від їх конфігурації та розташування, а також від наявності міжмолекулярних взаємодій, а в композиційних матеріалах – і від природи та сумісності компонентів. При цьому, важливою є інформація про характер руйнування матеріалу та його фізичний стан в умовах випробування.

Одержані криві розтягування для композитів на основі ПП та ПА-6 і Ni-вмісного полімер-силікатного матеріалу наведені на рис. 5.5 та 5.6.

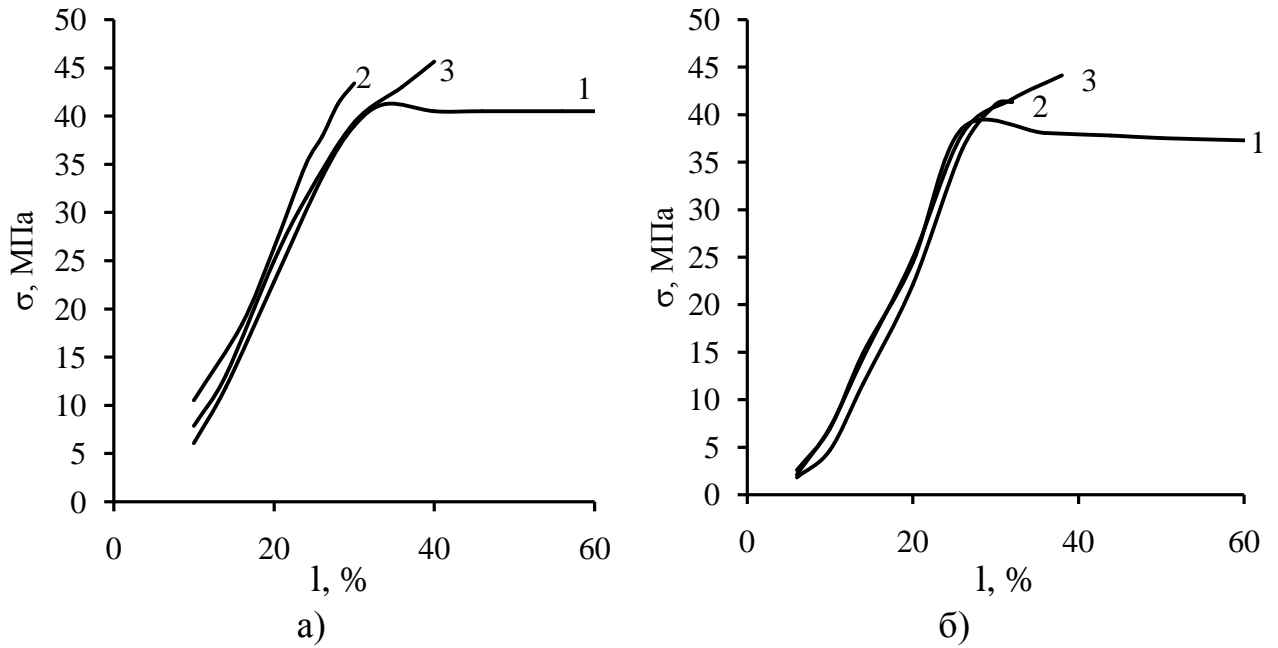


Рис. 5.4. Криві розтягування композитів на основі ПП Morlen (а) і ПП А10 (б);  
 Наповнювач: 1 – без наповнювача; 2 – *Ni-CH*;  
 3 – *Ni-CH*, модифікований ПВС; Вміст наповнювача – 10 % мас.

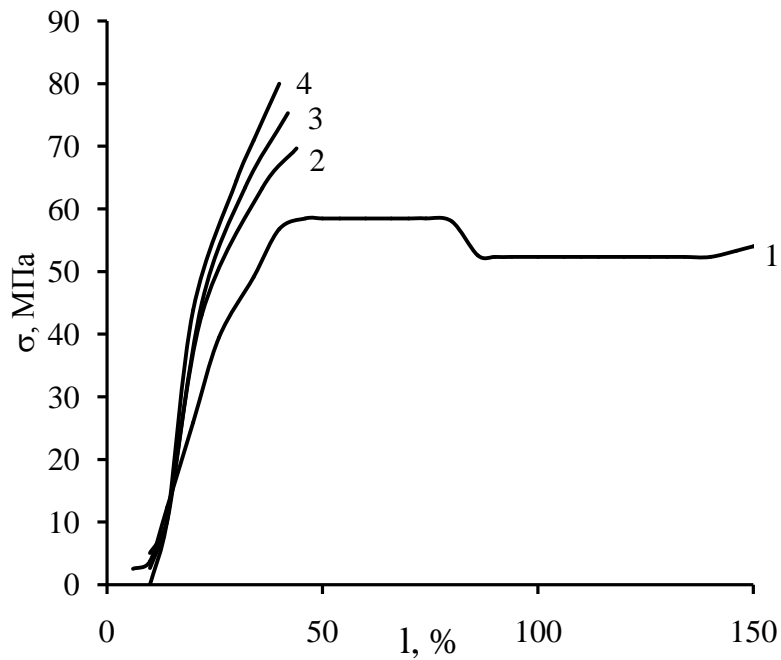


Рис. 5.5. Криві розтягування композитів на основі ПА-6;  
 Наповнювач: 1 – без наповнювача; 2 – *Ni-CH*;  
 3 – *Ni-CH*, модифікований ПВС; 4 – *Ni-CH*, модифікований ПВП  
 Вміст наповнювача – 10 % мас.

В цілому, криві розтягування розроблених ПКМ є характерними для кристалічних полімерів. Зокрема, спостерігаються ділянки, що відповідають певному стану надмолекулярної структури матеріалу під дією прикладеного навантаження. При цьому, внаслідок пружної деформації, яка є повністю зворотною, значення напруження в матеріалі спочатку зростає пропорційно видовженню, тобто подібно як в твердих кристалічних тілах і суттєвої перебудови кристалітів не відбувається. Коли навантаження досягає значення при якому напруження співрозмірні з величиною міжмолекулярних взаємодій, починається переміщення сегментів макромолекул та руйнування надмолекулярних структур, що сприяє пластичній деформації кристалітів з частковим руйнуванням їх кристалічної решітки та зростанню видовження.

На підставі аналізу кривих розтягування визначено границю міцності ( $\sigma_p$ ) та відносне видовження ( $\epsilon_p$ ) під час розривання. Ці характеристики, а також значення поверхневої твердості до (F) і після (F<sub>T</sub>) термообробки для композитів на основі ПП наведені в табл. 5.4 та табл. 5.5.

Таблиця 5.4

## Фізико-механічні властивості композитів на основі ПП А10 і ПСН

№ з/п	Наповнювач	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	F, МПа	F <sub>T</sub> , МПа
1	Без наповнювача	38,5	61	176,130	237,1
2	Ni-СН	41,3	32	225,216	242,2
3	Ni-СН, модифікований ПВС	44,1	38	228,532	245,9

Як бачимо, для композитів на основі наповненого ПП значення границі міцності під час розривання є більшими порівняно з ненаповненими матеріалами, що, очевидно, пов'язано із більшим ступенем їх кристалічності внаслідок впорядкування макромолекул, меншим розміром кристалітів та утворенням щільнішої флуктуаційної сітки за участі Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача.



Таблиця 5.5

## Фізико-механічні властивості композитів на основі ПП Морлен

№ з/п	Наповнювач	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	F, МПа	F <sub>T</sub> , МПа
1	Без наповнювача	41,2	66	195,7	213,4
2	Ni-CH	43,4	30	190,2	228,7
3	Ni-CH модифікований ПВС	45,6	40	231,7	240,94

При цьому, найбільші значення  $\sigma_p$  для композитів на основі ПП марок А 10 і Морлен спостерігається під час використання як наповнювача Ni-CH, модифікованого полівініловим спиртом, які становлять 44,1 та 45,6 МПа відповідно. Така особливість, очевидно, пов'язана зі створенням найбільш сприятливих умов для кристалізації ПП за безпосередньої участі модифікованого наповнювача.

У цей же час, внаслідок міжмолекулярних взаємодій (переважно гідрофобного характеру) наповнювача з макромолекулами ПП відбуваються зміни у міжфазних шарах, які призводять до деякої взаємної орієнтації макромолекул з утворенням щільніших надмолекулярних структур, внаслідок чого поверхнева твердість композиту зростає.

Подібні закономірності також спостерігаються і для композитів на основі ПА-6 (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

## Фізико-механічні властивості композитів на основі ПА-6

№ з/п	Наповнювач	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	F, МПа	F <sub>T</sub> , МПа
1	Без наповнювача	58,4	221	328,5	357,4
2	Ni-CH	69,6	44	344,3	390,1
3	Ni-CH, модифікований ПВП	79,9	40	397,6	415,8
4	Ni-CH, модифікований ПВС	75,2	42	453,5	470,9

Зокрема, максимальні значення міцності під час розривання спостерігаються для композитів з модифікованими полівініловим спиртом і полівінілпіролідом наповнювачами 75,2 та 79,9 МПа відповідно.

Механізм збільшення міцності розроблених ПКМ, очевидно, полягає в утворенні додаткових зв'язків полімер-наповнювач та полімер-модифікатор, які під дією деформації руйнуються і знову відновлюються в новому положенні, внаслідок чого відбувається вирівнювання місцевих перенапружень [1, 7]. Додатковий внесок в зміцнення вносить підвищений механічний гістерезис, зумовлений зниженням рухливості макромолекул біля поверхні Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача і руйнуванням зв'язків полімер-наповнювач та полімер-модифікатор. Внаслідок підвищеного гістерезису ступінь релаксації напруження у наповнених полімерів більший, ніж ненаповнених, особливо в області великих деформацій на вершині тріщин, що розростаються.

У цей же час, більші значення границі міцності та поверхневої твердості для полікапроамідних композитів, порівняно з поліпропіленовими композитами, очевидно, є наслідком більш впорядкованих надмолекулярних структур (більший ступінь кристалічності при меншому розмірі кристалітів) та кращій технологічній сумісності між компонентами ПКМ. Зміну морфології ПП та ПА-6 під впливом наповнювача, зокрема збільшення ступеня кристалічності та зменшення товщини міжфазних шарів також підтверджують значення поверхневої твердості композитів, які зростають при використанні модифікованих наповнювачів та після термообробки матеріалу. Підвищення поверхневої твердості після термообробки свідчить також про впорядкування надмолекулярних структур.

Таким чином, встановлено, що значення фізико-механічних показників (границя міцності під час розривання ( $\sigma_p$ ), поверхнева твердість до (F) і після (F<sub>T</sub>) термообробки), композитів ПП та ПА-6, при введенні модифікованих Ni-вмісних полімер-силікатних наповнювачів суттєво зростають.

### 5.2.2. Пружно-деформаційні властивості композитів на основі ПА-6 і ПП

Для полімерних композиційних матеріалів конструкційного та теплотехнічного призначення поряд з міцнісними характеристиками велике значення мають пружні, високоеластичні та пластичні властивості. Ці показники були визначені згідно методики 2.2.12 на підставі модуль-деформаційного принципу розрахунку [225].

Дослідження деформаційних властивостей композитів на основі ПСМ і ПА-6 та ПП є необхідними для розуміння поведінки матеріалу під навантаженням різного типу (статичні чи динамічні, короткочасні чи тривалі тощо) і для правильного вибору галузі застосування. Результати досліджень пружно-деформаційних властивостей для композитів на основі ПП і Ni-вмісного полімер-силікатного матеріалу наведені в табл. 5.7 і табл. 5.8.

Таблиця 5.7

Пружно-деформаційні властивості композитів на основі ПП А10

№ з/п	Параметр	Наповнювач		
		–	Ni-СН	Ni-СН, модифікований ПВС
1	Модуль деформації $E_g$ , МПа	626	588	720
2	Рівноважний модуль пружності $E_{пр}$ , МПа	1625	1540	2153
3	Умовно-миттєвий модуль пружності $E_0$ , МПа	2093	1838	2758
4	Модуль високоеластичності $E_{ве}$ , МПа	7266	9507	9827
5	Доля пружної складової в загальній деформації $\epsilon_y$ , доля одиниць	0,29	0,319	0,261
6	Доля високоеластичної складової в загальній деформації $\epsilon_{ве}$ , доля одиниць	0,086	0,061	0,073
7	Доля пластичної складової в загальній деформації $\epsilon_{пл}$ , доля одиниць	0,61	0,618	0,665
8	Коефіцієнт пластичної в'язкості $\eta_{пл} \cdot 10^5$ , МПа · с	1,646	1,221	1,459
9	Коефіцієнт високоеластичної в'язкості $\eta_{ве} \cdot 10^5$ , МПа · с	13,00	17,018	17,590
10	Коефіцієнт пластичності $K_{пл}$	0,089	0,091	0,089
11	Коефіцієнт структури $K_{стр}$	6,19	6,718	6,114

Таблиця 5.8

## Пружно-деформаційні властивості композитів на основі ПП Morlen

№ з/п	Параметр	Наповнювач		
		–	Ni-SH	Ni-SH модифікований ПВС
1	Модуль деформації $E_g$ , МПа	512	614	677
2	Рівноважний модуль пружності $E_{пр}$ , МПа	1248	1568	1677
3	Умовно-миттєвий модуль пружності $E_0$ , МПа	1727	2169	2165
4	Модуль високоеластичності $E_{ве}$ , МПа	4496	5662	7446
5	Доля пружної складової в загальній деформації $\epsilon_y$ , доля одиниць	0,296	0,283	0,313
6	Доля високоеластичної складової в загальній деформації $\epsilon_{ве}$ , доля одиниць	0,113	0,108	0,09
7	Доля пластичної складової в загальній деформації $\epsilon_{пл}$ , доля одиниць	0,589	0,608	0,596
8	Коефіцієнт пластичної в'язкості $\eta_{пл} \cdot 10^5$ , МПа $\cdot$ с	1,294	1,348	1,508
9	Коефіцієнт високоеластичної в'язкості $\eta_{ве} \cdot 10^5$ , МПа $\cdot$ с	8,049	10,135	13,329
10	Коефіцієнт пластичності $K_{пл}$	0,092	0,089	0,085
11	Коефіцієнтт структури $K_{стр}$	5,66	5,703	5,709

Як бачимо, модуль пружності ( $E_{пр}$ ), який визначається невеликим зміщенням атомів, зміною міжатомних і міжмолекулярних відстаней та незначною зміною валентних кутів, для досліджуваних ПП матеріалів в умовах проведення експерименту зростає при введенні Ni-вмісного силікатного наповнювача, модифікованого полівініловим спиртом. Такі особливості свідчать про підсилюючу дію модифікованого полімер-силікатного наповнювача внаслідок орієнтуючого впливу активних центрів наповнювача та модифікатора на макромолекули ПП та ПА-6, що призводить до обмеження їх рухливості і утворення в силовому полі навколо частинок тонких адсорбційних шарів з упорядкованих надмолекулярних структур. Такий вплив наповнювача супроводжується зменшенням кількості можливих конформацій макромолекул

в цих шарах, зростанням середніх часів релаксації, розширенням релаксаційних спектрів, та щільності пакування макромолекул.

Високоеластична деформація ( $E_{вс}$ ), яка насамперед пов'язана з конформаційними змінами макромолекул, дещо знижується при використанні модифікованого наповнювача внаслідок ущільнення, яке викликано додатковими міжмолекулярними взаємодіями наповнювач-модифікатор-полімерна матриця. Зростання у загальній деформації долі пластичної деформації ( $\epsilon_{пл}$ ), що викликана незворотними переміщеннями макромолекул, для наповнених матеріалів, також є підтвердженням впливу наповнювача на утворення жорсткішої структури полімеру, яка нездатна до зворотних деформацій.

За встановленим значенням модуля деформації отримані матеріали можна зарахувати до низькодеформативних, для яких характерні переважно зворотні деформації і сильна пружна післядія [171]. У той же час, введення наповнювача призводить до деякого зменшення для ПП А10 та збільшення у випадку ПП Морлен коефіцієнта структури, який є характеристикою просторової флуктуаційної сітки.

Для композитів на основі ПА-6 і Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача спостерігається подібна картина (табл. 5.9), проте дещо відмінним є вплив модифікаторів ПВП та ПВС.

Таблиця 5.9

Пружно-деформаційні властивості композитів на основі ПА-6

№ з/п	Параметр	Наповнювач			
		–	Ni-CH	Ni-CH модифікований ПВС	Ni-CH модифікований ПВП
1	2	3	4	5	6
1	Модуль деформації $E_g$ , МПа	1033	1195	1306	1227
2	Рівноважний модуль пружності $E_{пр}$ , МПа	2718	3134	2953	3469
3	Умовно-миттєвий модуль пружності $E_0$ , МПа	4059	4613	4419	5207

1	2	3	4	5	6
4	Модуль високоеластичності $E_{ве}$ , МПа	8228	9779	8908	10397
5	Доля пружної складової в загальній деформації $\varepsilon_y$ , доля одиниць	0,254	0,259	0,295	0,235
6	Доля високоеластичної складової в загальній деформації $\varepsilon_{ве}$ , доля одиниць	0,125	0,122	0,146	0,118
7	Доля пластичної складової в загальній деформації $\varepsilon_{пл}$ , доля одиниць	0,619	0,618	0,557	0,646
8	Коефіцієнт пластичної в'язкості $\eta_{пл} \cdot 10^5$ , МПа · с	2,847	3,259	3,293	4,263
9	Коефіцієнт високоеластичної в'язкості $\eta_{ве} \cdot 10^5$ , МПа · с	14,729	17,504	15,945	18,612
10	Коефіцієнт пластичності $K_{пл}$	0,075	0,072	0,065	0,073
11	Коефіцієнтт структури $K_{стр}$	9,505	12,157	9,828	13,975

Для композитів на основі  $Ni-SH$ , модифікованого ПВС спостерігається найбільше значення модуля деформації ( $E_g$ ), проте значення модуля пружності та модуля високоеластичності є дещо меншими порівняно з немодифікованим наповнювачем. Використання  $Ni-SH$  модифікованого ПВП призводить до найбільшого зростання модуля пружності та модуля високоеластичності, при цьому також зростає коефіцієнт структури що, пов'язано з кращою технологічною сумісністю наповнювача та ПА-6, завдяки молекулярним взаємодіям ПА-6-ПВП.

### 5.2.3. Теплофізичні властивості композитів на основі ПП та ПА-6

Важливою характеристикою ПКМ є зміна їх властивостей під дією температури. Точна інформація про температурні переходи полімерних матеріалів, зокрема про температуру склування і температуру топлення, дозволяє встановити необхідний температурний інтервал, за якого матеріал має достатню механічну міцність і може застосовуватися з практичною метою.

Для вивчення молекулярної рухливості та релаксаційних процесів в полімерах найчастіше використовують термомеханічний метод. Термомеханічні властивості полімерів та композиційних матеріалів на їхній основі тісно пов'язані з експлуатаційними і технологічними властивостями та дають змогу оцінити як температурні межі експлуатації матеріалу, так і температурні інтервали фізичних станів полімерів, що необхідні для вибору раціональних параметрів їхньої переробки та експлуатації. Їх зручно описувати з допомогою термомеханічної кривої, яка характеризує деформацію, що розвивається за певний час за різних температур в умовах заданого статичного напруження. Результати термомеханічного аналізу розроблених полімерних композитів наведені на рис. 5.7. та рис. 5.8.

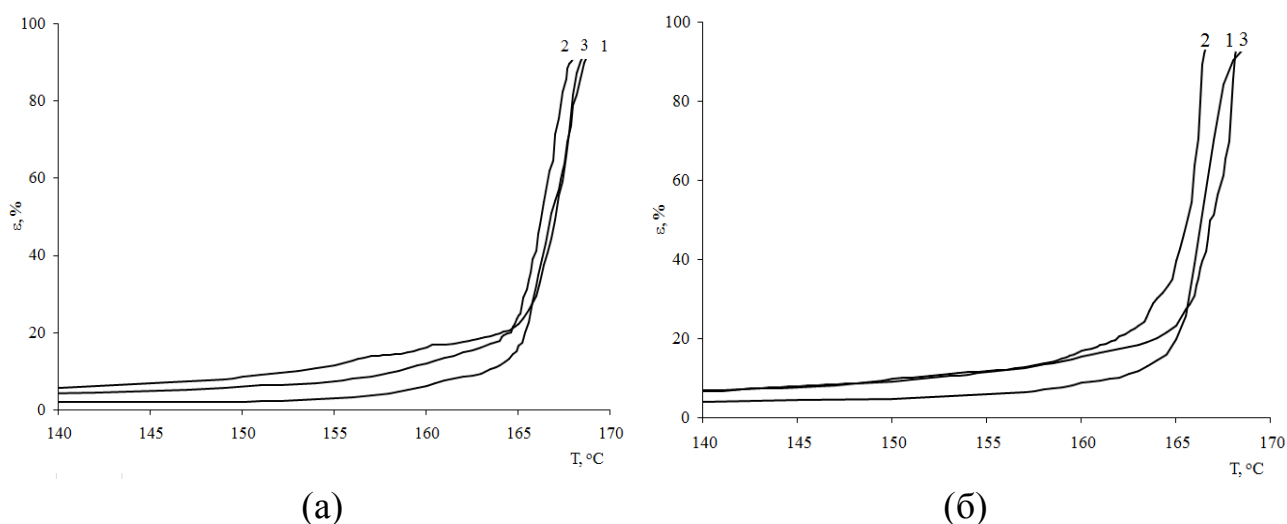


Рис. 5.6. Термомеханічні криві композитів на основі ПП А10 (а) і Morlen (б);

Наповнювач: 1 – без наповнювача; 2 – *Ni-CN*;

3 – *Ni-CN*, модифікований ПВС; Вміст наповнювача – 10 % мас.

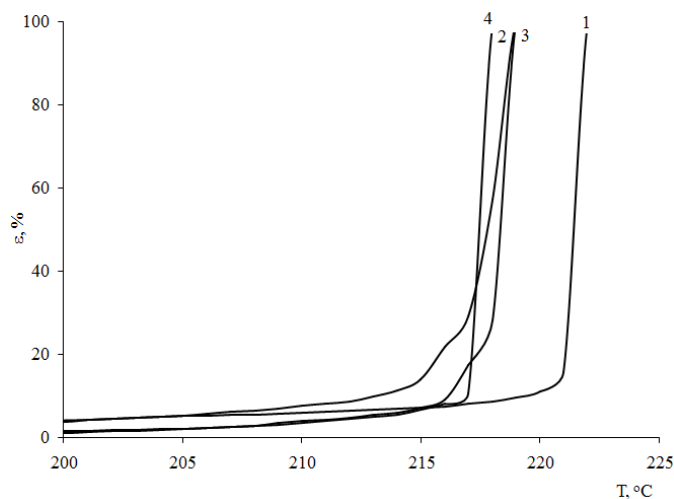


Рис. 5.7. Термомеханічні криві композитів на основі ПА-6;

Наповнювач: 1 – без наповнювача; 2 – *Ni-SH*;

3 – *Ni-SH*, модифікований ПВП; 4 – *Ni-SH*, модифікований ПВС

Вміст наповнювача – 10 % мас.

Як бачимо, термомеханічні криві композитів, незалежно від введення *Ni*-вмісного полімер-силікатного наповнювача та природи термопластичної матриці є характерними для полімерів, що кристалізуються.

Однак, слід відзначити різний вплив наповнювача. Зокрема, введення немодифікованого *Ni-SH* в ПП призводить до зміни кута нахилу кривої при переході у в'язкотекучий стан. У той же час, використання модифікованого наповнювача сприяє зменшенню цього кута та зміщенню температури топлення в область вищих температур, що, очевидно, обумовлено присутністю ПВС, який приймає активну участь у перерозподілі міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи. У випадку ПА-6 спостерігається дещо інша картина, що, на нашу думку, викликано перерозподілом міжмолекулярних взаємодій між полікапроамідними макромолекулами під впливом наповнювача, насамперед його модифікатора. Очевидно, високоеластична деформація в даному випадку проявляється завдяки зміні вільного об'єму системи, а не сегментальній рухливості макромолекул. Слід відзначити, що температура топлення ПП є



найбільшою для композитів з модифікованим наповнювачем, а для ПА-6 збільшення температури топлення при введенні наповнювача не відбувається.

Описані закономірності також підтверджуються впливом наповнювача на теплостійкість за Віка ( $T_B$ ) розроблених композитів (рис. 5.9).

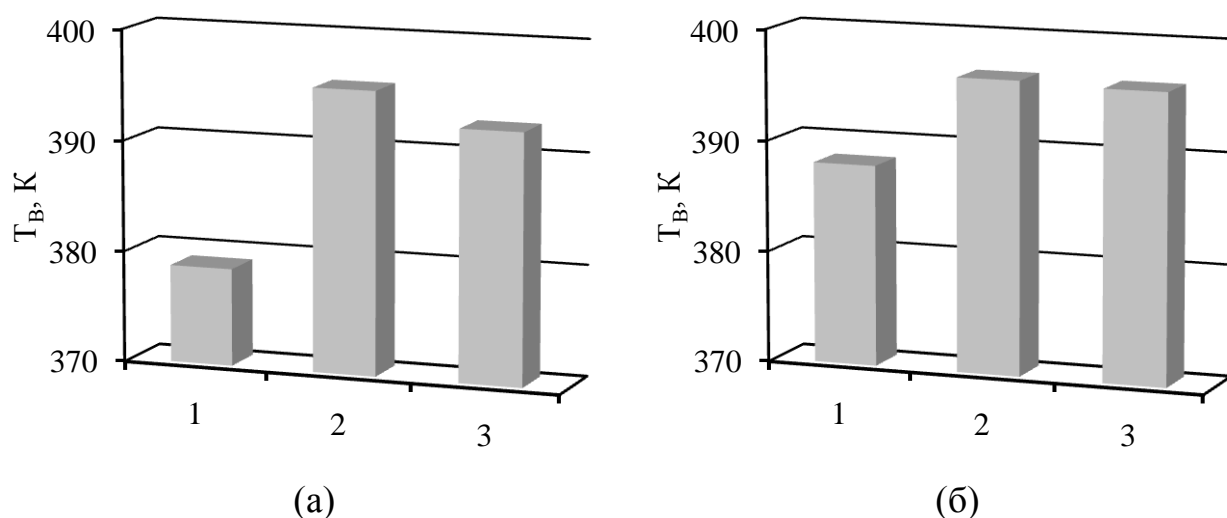


Рис. 5.8. Значення теплостійкості за Віка  $T_B$  ПП А10 (а) та ПП Морлен (б);

Наповнювач: 1 – без наповнювача; 2 – *Ni-CH*;

3 – *Ni-CH*, модифікований ПВС; Вміст наповнювача – 10 % мас.

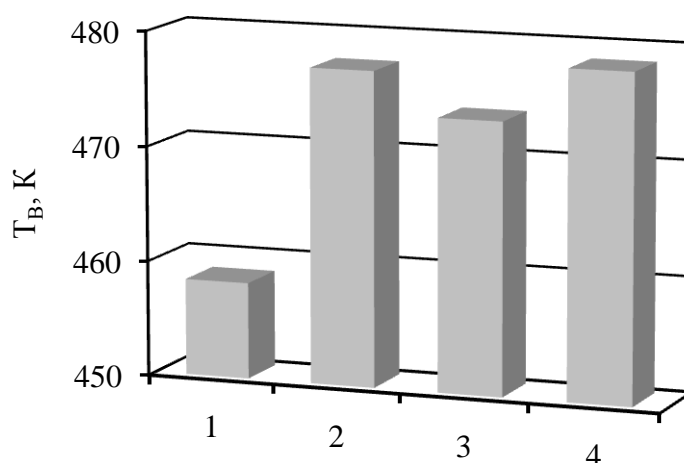


Рис. 5.9. Значення теплостійкості за Віка  $T_B$  ПА-6;

Наповнювач: 1 – без наповнювача; 2 – *Ni-CH*;

3 – *Ni-CH*, модифікований ПВС; 4 – *Ni-CH*, модифікований ПВП

Вміст наповнювача – 10 % мас.

Як бачимо, введення наповнювача як в ПП, так і в ПА-6 сприяє зростанню теплостійкості за Віка. Найбільше значення теплостійкості для композитів на основі ПП виявлено під час використання немодифікованого наповнювача, а найменше – для ненаповнених полімерів.

Протилежний ефект спостерігається для композитів на основі ПА-6, наповненого *Ni-SH* – ПВП, для якого спостерігається найбільше значення  $T_B$ . Це, очевидно, пов'язано з підвищеною сумісністю модифікованого полівінілпіролідом наповнювача з макромолекулами ПА-6 та ущільненням структури.

Одним із суттєвих недоліків полімерів є високий коефіцієнт теплового розширення [163], що обумовлює неприпустимо великі зміни розмірів деталей з них за значного коливання температур. Як бачимо, введення *Ni-SH* призводить до зниження значення коефіцієнта теплового розширення розроблених композитів (рис. 5.10, рис. 5.11).

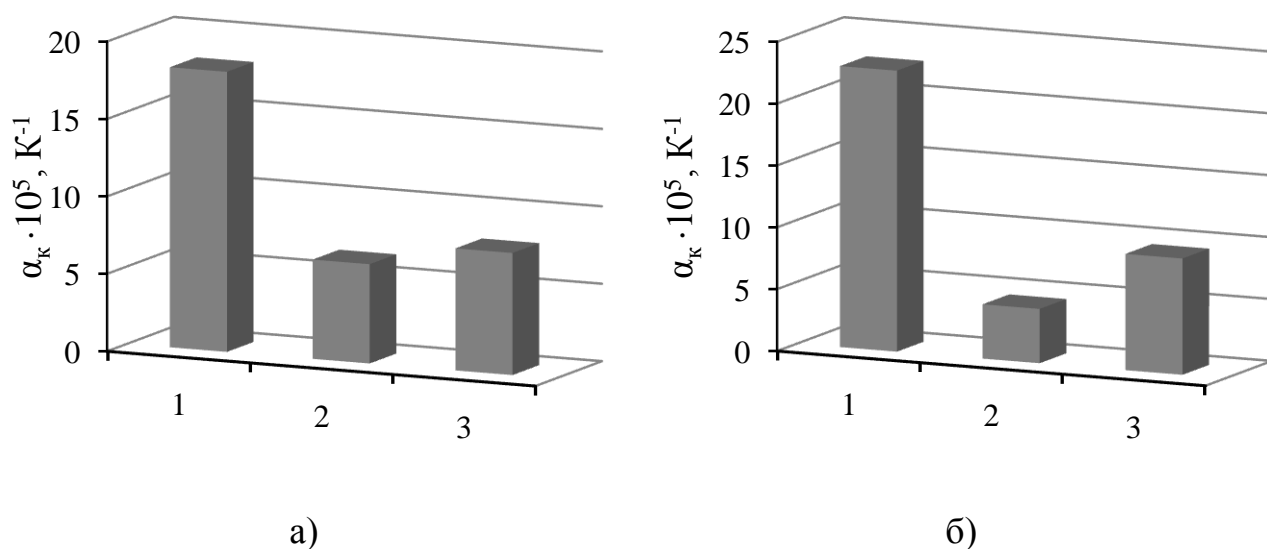


Рис. 5.10. Значення коефіцієнта теплового розширення  $\alpha_k$  для композитів на основі ПП А10 (а) та ПП Morlen (б).

Наповнювач: 1 – без наповнювача; 2 – *Ni-SH*;

3 – *Ni-SH*, модифікований ПВС; Вміст наповнювача – 10 % мас.

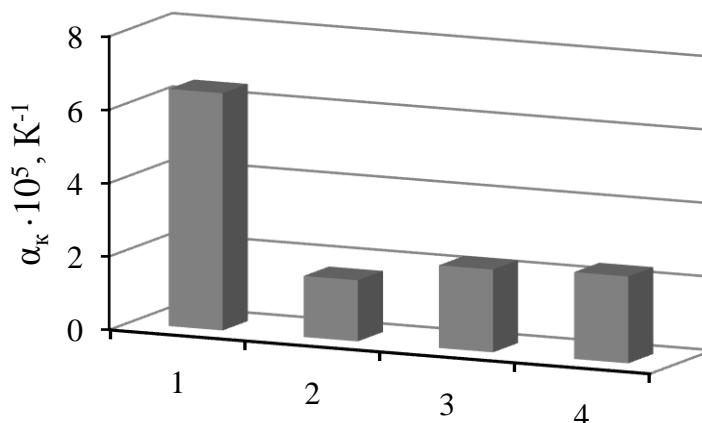


Рис. 5.11. Значення коефіцієнта теплового розширення  $\alpha_k$  композитів на основі ПА-6. Наповнювач: 1 – без наповнювача; 2 – *Ni-SH*; 3 – *Ni-SH*, модифікований ПВС; 4 – *Ni-SH*, модифікований ПВП; Вміст наповнювача – 10 % мас.

Такі закономірності, очевидно обумовлені тим, що силікатні частинки незначно деформуються під впливом температури і перешкоджають тепловому розширенню композиту [216, 223]. При цьому, найменші значення  $\alpha_k$  є характерними для композитів з немодифікованими наповнювачами. Такі особливості, насамперед, обумовлені змінами в граничних шарах на межі розділу наповнювач-термопластична матриця.

#### 5.2.4. Технологічні властивості композитів на основі ПП та ПА-6

Для встановлення впливу металовмісного полімер-силікатного наповнювача на здатність розроблених композитів до перероблення були проведені дослідження зі встановлення показника текучості розтопу (ПТР), результати, яких наведені в табл. 5.10.

Вплив наповнювача на показник ПТР композитів на основі ПП та ПА-6

Наповнювач	ПТР, г/10хв		
	ПП А-10	ПП Moplen	ПА-6
Без наповнювача	15,01	16,47	19,04
Ni-CH	13,51	13,59	14,51
Ni-CH, модифікований ПВС	14,80	15,84	17,88
Ni-CH, модифікований ПВП	–	–	18,70

Як бачимо, ПТР одержаних матеріалів зменшується за введення наповнювача. Найменше зменшення є характерне для композитів з немодифікованим наповнювачем.

Цікавим є встановлення таких технологічних властивостей наповнених композитів, як технологічна усадка та анізотропія усадки, оскільки вони є важливими показниками, що визначають точність виробів з ПКМ і використовуються для проектування формотвірних елементів оснащення під час формування виробів з полімерних матеріалів у в'язкотекучому стані [113]. Поряд з цим, технологічна усадка залежатиме від структурного стану розтопу і від характеру формування надмолекулярної структури при переході із в'язкотекучого у склоподібний стан. Значення технологічної усадки вздовж течії до  $U_{\parallel}$  та після термообробки  $U_{\parallel}^T$  і перпендикулярно до напрямку течії відповідно  $U_{\perp}$  і  $U_{\perp}^T$ , а також анізотропії усадки ( $a$ ) для композитів на основі ПП наведені в табл. 5.11 і табл. 5.12.

Таблиця 5.11

Значення технологічної усадки композитів на основі ПП Moplen

Наповнювач	$U_{\parallel}$ , %	$U_{\perp}$ , %	$a$	$U_{\parallel}^T$ , %	$U_{\perp}^T$ , %	$a^T$
Без наповнювача	2,56	1,76	1,45	2,73	2,03	1,34
Ni-CH	2,20	1,95	1,13	2,45	2,42	1,01
Ni-CH, модифікований ПВС	2,48	1,93	1,28	2,83	1,60	1,77

Таблиця 5.12

Значення технологічної усадки композитів на основі ПП А10

Наповнювач	$Y_{\parallel}, \%$	$Y_{\perp}, \%$	$a$	$Y_{\parallel}^T, \%$	$Y_{\perp}^T, \%$	$a^T$
Без наповнювача	2,18	3,05	0,71	2,57	2,59	0,99
Ni-CH	2,17	2,63	0,82	2,97	2,51	1,18
Ni-CH, модифікований ПВС	2,03	2,68	0,75	2,50	2,42	1,03

Як бачимо, введення немодифікованого наповнювача в поліпропілен вцілому зменшує значення усадки. Встановлені закономірності пов'язані з специфікою міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами поліпропілену та частинками наповнювача і модифікатора, на які додатково накладається вплив течії зсуву. У цей же час, додаткова термообробка сприяє зростанню значення усадки розроблених композитів, при цьому найбільший її вплив проявляється для ненаповнених матеріалів.

Значення технологічної усадки вздовж течії до  $Y_{\parallel}$  та після термообробки  $Y_{\parallel}^T$  і перпендикулярно до напрямку течії відповідно  $Y_{\perp}$  і  $Y_{\perp}^T$ , а також анізотропії усадки ( $a$ ) для композитів на основі ПА-6 наведені в табл. 5.13.

Таблиця 5.13

Значення технологічної усадки композитів на основі ПА-6

Наповнювач	$Y_{\parallel}, \%$	$Y_{\perp}, \%$	$a$	$Y_{\parallel}^T, \%$	$Y_{\perp}^T, \%$	$a^T$
Без наповнювача	1,78	1,33	1,34	1,91	1,30	1,47
Ni-CH	1,74	1,30	1,33	1,93	1,40	1,37
Ni-CH, модифікований ПВП	1,63	1,14	1,43	1,83	1,14	1,60
Ni-CH, модифікований ПВС	1,67	1,24	1,34	1,82	1,11	1,64

Слід відзначити, що для композитів на основі ПА-6 спостерігається подібна картина впливу наповнювача на значення технологічної усадки.

Найменші значення технологічної усадки спостерігаються для композитів з модифікованими наповнювачами, що, очевидно, пов'язано з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій між полікапроамідними макромолекулами і функційними групами наповнювача. Вказані явища також впливають і на анізотропію усадки.

Серед технологічних властивостей важливою характеристикою ПКМ є водопоглинання. Особливо це стосується поліамідів та композитів на їхній основі, які відзначаються підвищеною гідрофільністю. Під час транспортування та зберігання вони здатні сорбувати значну кількість води, надлишок якої під час переробки у в'язкотекучому стані може призводити до часткової деструкції внаслідок гідролізу і до погіршення експлуатаційних характеристик.

У зв'язку з цим, були проведені дослідження, що спрямовані на встановлення водопоглинання розроблених композитів. Результати досліджень наведені на рис. 5.12 і 5.13.

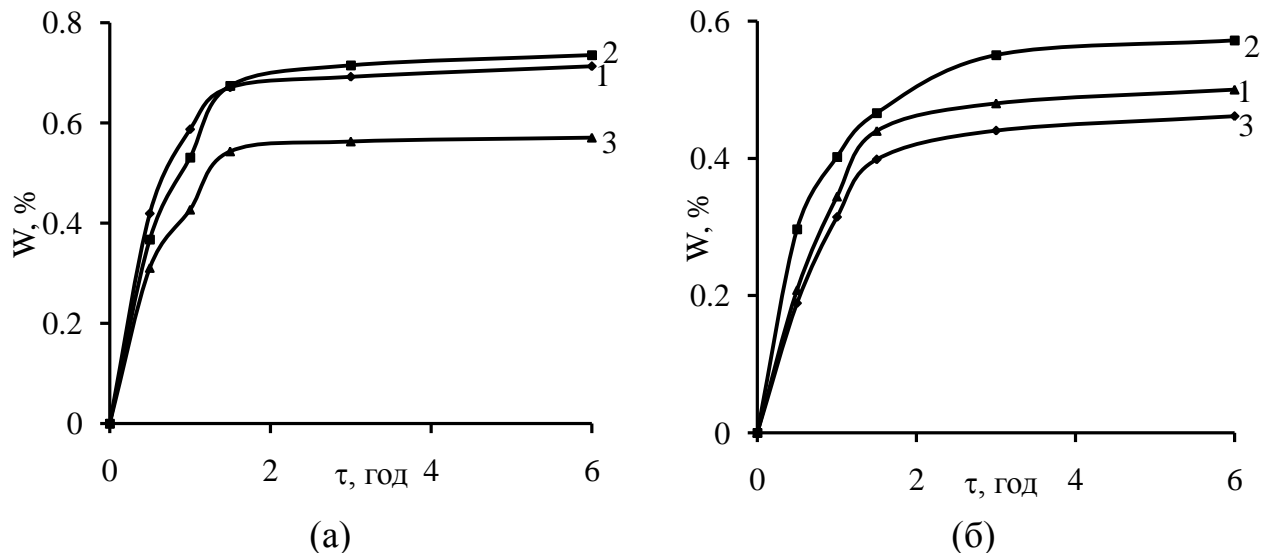


Рис. 5.12. Значення водопоглинання композитів на основі ПП А10 (а) та ПП Морлен (б): 1 – без наповнювача; 2 – Ni-CN; 3 – Ni-CN, модифікований ПВС; Вміст наповнювача – 10 % мас.

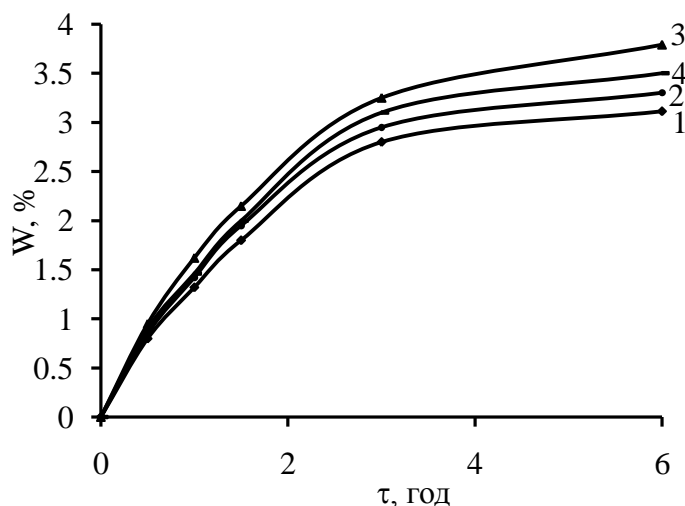


Рис. 5.13. Значення водопоглинання композитів на основі ПА-6:  
 1 – без наповнювача; 2 – *Ni-SH*; 3 – *Ni-SH*, модифікований ПВС;  
 4 – *Ni-SH*, модифікований ПВП. Вміст наповнювача – 10 % мас.

Як бачимо, рівноважне водопоглинання для композитів на основі ПП встановлюється впродовж 3 год, в той час як для ПА-6 – 6 год. Крім того, водопоглинання композитів на основі ПА-6 є достатньо великим і становить  $\approx$  3-4 %, що можна пояснити проникненням молекул води в надмолекулярну структуру ПА-6 та утворенням водневих зв'язків за участю амідних груп термопласту. Крім того, оскільки в процесі сорбції молекул води полікапроамідом загальний об'єм полімеру не змінюється то, очевидно, що утворені асоціати молекул води в полікапроамідній матриці заповнюють лише вільний об'єм між надмолекулярними утвореннями ПА-6. В той же час, кристалічні області ПА-6 недоступні для вологи через підвищену щільність та насиченість водневих зв'язків.

Водопоглинання композитів на основі ПП є незначним (0,5-0,7%) (рис. 5.12), що, очевидно, пов'язано з відсутністю полярних груп в структурі макромолекул ПП, а також щільністю упакування макроланцюгів. При цьому введення модифікованого металовмісного полімер-силікатного наповнювача сприяє деякому зниженню значення водопоглинання.

Композити на основі ПП і ПА-6 та розробленого металовмісного полімер-силікатного наповнювача завдяки рівномірному розподілу у ньому 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 і зменшеним усередненим розміром кристалітів. Розроблені композиційні матеріали також відзначаються підвищеними 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.



## 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  $MeCl_x/Na-PC = 0,8-1$ , 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, силоксановими) 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 силоксановими 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 м<sup>2</sup>/г та 77-99·10<sup>-6</sup> 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 Ва-, 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 ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Полимерные композиционные материалы Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. / под ред. А.А. Берлина, СПб.: Профессия, 2008, 560 с.
2. Химическая энциклопедия: В 5 т / редкол.: И.Л. Кнунянц и Н.С. Зефирова (гл. ред.) и др. М.: Сов. энцикл.; Большая Рос. энцикл., 1988-1998.
3. Быков Е.А. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов / Е.А. Быков, В.В. Дегтярёв // Пластические массы. – 2006. – №1. – С. 32-36.
4. Manhong Tian Effect of High-Energy Vibromilling on Interfacial Interaction and Mechanical Properties of PVC / Nano-CaCO<sub>3</sub> Composites/ Manhong Tian, Guangshun Chen and Shaoyun Guo // Macromolecular Materials and Engineering. – 2005. – Vol.290. – Is.9. – P.927-932.
5. Liu H. Novel-modified kaolin for enhancing the mechanical and thermal properties of poly(vinyl chloride) / H. Liu, L. Dong, C. Xiong // Polym Eng Sci. – 2012. – 52. – P.2071-2077.
6. Zhao R. Study of the mechanical properties of mica-filled polypropylene based GMT composite / R. Zhao, J. Huang, B. Sun, G. Dai / J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – Vol. 82(11). – P. 2719–2728.
7. Mittal V. Polymer Nanocomposites: Advances in Filler Surface Modifications / V. Mittal // Nova Science Publishers: New York, NY, USA. – 2009. – Chapter 8, in press.
8. Наполненные термопласты: справочник / В.А. Пахаренко, В.Г. Зверлин, Е.М.Кириенко; под общ. ред. акад. Ю.С. Липатова. К.: Техніка, 1986. 182 с.
9. Корнеев, В.И. Растворимое и жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов – СПб: Стройиздат, 1996. – 216 с

10. Айлер Р. Химия кремнезема: пер. с англ. / Р. Айлер – М.: Мир, 1982. - Ч.1. – 416 с
11. Григорьев Н.П. Растворимое стекло / Н. П. Григорьев, М. А. Матвеев – М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1956. – 444 с.
12. Либау Ф. Структурная химия силикатов. Пер. с англ. / Ф. Либау – М.: Мир, 1988. – 412 с.
13. Шека Е.Ф. Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнеземов: неупругое рассеяние нейтронов и компьютерное моделирование / Е.Ф. Шека, В.Д. Хаврюченко, И.В. Маркичев // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. - № 5. – С. 419-445.
14. Кудина Е.Ф. Модифицирование жидкого стекла активными добавками: (обзор) / Е.Ф. Кудина, И.И. Злотников, Ю.М. Плескачевский // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2000. – Т. 5. – № 2. – С. 36-40.
15. Малявский Н. И. Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства / Н. И. Малявский // Рос. хим. ж. – 2003. – Т. XL VII, № 4 – С. 39-45.
16. Bukermann W.A. A further  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR study on binary alkali silicate glasses / W.A. Bukermann Mueller-Warmuth W., Frischat G.H.. Glatechn. Ber. – 1992. - Bd. 65, № 1. - P. 18-21.
17. Maliavski N.I., Dushkin O.V., Krifuks O.V., Generalov B.V. I<sup>st</sup> Int. Conf. on Inorganic Materials, Versailles. 1998. Abstracts. G16.
18. Денисов Д.Ю. Получение композиционных теплоизоляционных материалов из жидкого стекла, модифицированного хлоридом натрия / Д.Ю. Денисов, В.З. Абдрахимов, И.В. Ковков, В.А. Куликов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 4-5. – С. 58-63.

19. Малявский Н.И. Новые способы модифицирования цинком щелочно-силикатных пеноматериалов / Н.И. Малявский, О.В. Душкин, Н.В. Великанова // Весник МГСУ. – 2007. - №1. – С.167-169.
20. Скорикова Н. С. Структурное состояние ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных никелем, кобальтом и титаном / Скорикова Н. С. Фофанов А. Д., Осауленко Р. Н., Алешина Л. А., Кудина Е. Ф. // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Биологические науки. – 2013. – № 6 (135). – С. 94- 01.
21. Ming-Shyong Tsai Aluminum modified colloidal silica via sodium silicate / Ming-Shyong Tsai, Wen-Chang Wu // Materials Letters. – 2004. –.V. 58. Is. 12-13. – P. 1881-1884.
22. Тихомирова И.Н. Модифицирование кварцево-жидкостекольных композиций органическими смолами / И.Н. Тихомирова, Т.В. Скорина // Стекло и керамика. – 2008. – № 10. – С. 50-52.
23. Хрулев В.М. Натрий-силикатный клей с органическим наполнителем для соединения блоков из легкого бетона / В.М. Хрулев, Г.Н. Шibaева, Н.А. Нелюбина // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. – № 2. – С. 17-19.
24. Шульце В., Тишер В., Эттель В.П. Растворы и бетоны на нецементных вяжущих. М.: Стройиздат, 1990. 240 с.
25. Жуковский С.С. Современные процессы изготовления стержней в литейном производстве России / С.С. Жуковский // Литейщик России. – 2011. – № 9. – С. 20-27.
26. Илларионов И.Е. Жидкостекольные смеси, отверждаемые продувкой углекислым газом / И.Е. Илларионов, Н.В. Петрова // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2011. – № 2. – С. 208.

27. Леушин И.О. Теоретические аспекты некоторых методов повышения технологичности жидкостекольных стержневых смесей, отверждаемых по CO<sub>2</sub>-процессу / И.О. Леушин, К.А. Маслов, А.Ю. Субботин // Литейщик России. – 2010. – № 6. – С. 36-38.
28. Stachowicz A. Effect of hardening methods of moulding sands with water glass on structure of bonding bridges / M. Stachowicz, K. Granat, D. Nowak, K. Haimann // Archives of foundry engineering. – 2010. – Vol. 10. – Iss.3. – P. 123–128.
29. Гришина А.Н. Прочность жидкостекольных композитов, отвержденных ферроборовым шлаком / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Строительные материалы. – 2012. – № 6. – С. 66-68.
30. Иванов М.Ю. Особенности формирования структуры и свойств модифицированной жидкостекольной композиции / М.Ю. Иванов // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 3 (19). – С. 156-163.
31. Королев Е.В. Модель структуры жидкостекольных композиционных материалов специального назначения / Е.В. Королев, А.Н. Гришина // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – № 2. – С. 14-19.
32. Усова Н. Т. Композиционные строительные материалы на основе синтезированных гидросиликатов кальция и шламов водоочистки автреф. дис. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук: 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Н. Т. Усова. – Томск, 2012. –21 с.
33. Логанина В.И. Получение наполнителей для известковых составов с применением технологии низкотемпературного синтеза / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, Ю.А. Мокрушина // Вестник ВГАСУ. – 2011. – № 2. – С. 68-72.

34. Ярусова С. Б. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук: 02.00.04 «физическая химия» / С. Б. Ярусова. – Владивосток, 2010. – 28с.
35. Хабибулин Ш. А. Разработка составов и технологии получения модифицированного жидкостекольного вяжущего и композиционных материалов на его основе Дис. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук 05.17.11 Томск – 2015 137 с.
36. Obata A. Hydroxyapatite Coatings Incorporating Silicon Ion Releasing System on Titanium Prepared Using Water Glass and Vaterite / A. Obata, T. Kasuga, J. R. Jones // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94. – Iss.7. – P. 2074–2079.
37. Korolev E. V. Filled Binder for the Water-Glass Based Radiation-Protective Composites / E. V. Korolev, A. N. Grishina // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 746. – P. 281–284.
38. Гришина А.Н. Плотность и пористость наполненных жидкостекольных композитов, отвержденных хлоридом бария / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. –2013. – № 4 (41). – С. 218-225.
39. Klapiszewska B. Nickel(II) silicates and oxides – highly dispersed green pigments / B. Klapiszewska, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski // *Pigment & Resin Technology*. –2005. – Vol.34. –№ 3. – P. 139–147.
40. Буравов Б. А. Гидроксосиликаты d-элементов. Синтез, структура, свойства / Б. А. Буравов, Р. Б. Гаджиев, Е. С. Бочкарев, М. А. Ваниев, О. О. Тужиков // *Менделеев – 2014: VIII всерос. конф. с междунар. участием молодых ученых по химии (Санкт-Петербург, 1–4 апр. 2014 г.)* : тез. докл.



41. Krysztafkiewicz A. Modified sodium aluminium silicate- a highly dispersed polymer filler and a pigment / A. Krysztafkiewicz, B. Rager, M. Maik, J. Walkowiak // *Colloids and Surfaces A: Physicochemicala and Engineering a spectrs.* – 1996. – V.113. – P. 203-214.
42. Пат. 012032 РФ Новые функциональные силикаты переходных металлов (FTMS) C01B 33/20, B01J 20/10, A01N 59/16, A01N 59/20, A61L 9/01, B01D 53/34, B01J 39/02, B01J 39/14, Раджу Канумуру Рахул, Прасад Яндапалли Дурга, Медведев В.Н., Павловский А.Н. заявл. 2009.06.30, опубл. 2013.05.15.
43. Скорикова Н. С. Рентгенографическое исследование высокодисперсных модифицированных кремнезёмных порошков синтезированных на основе жидкого стекла Дис. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук 01.04.07 «физика конденсированного состояния» – Петрозаводск. 2015 149 с.
44. Коробков А.М. Применение золь-гель технологии для получения ультра- и нанодисперсных композиций на основе жидкого натриевого стекла / А.М. Коробков, А.В. Беляков, А.А. Хайруллина, Л.А. Кипрова, Р.А. Ильясов // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2013. – Т. 16. – № 17. – С. 83-85.
45. Заболотская А. В. Технология и физико-химические свойства пористых композиционных материалов на основе жидкого стекла и природных силикатов Дис. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук: 05.17.11, 02.00.01. – Томск. 2003 149 с.
46. Wang J. An improved sodium silicate binder modified by ultra-fine powder materials / J. Wang, Z. Fan, H. Wang, X. Dong, N. Huang // *China foundry.* – 2007. – Vol. 4. – No.1. – P. 26–30.
47. Петров В. П. Модифицирование полимер-силикатных материалов гранулированными нанопорошками / В. П. Петров, Е. А. Тютин, А. А.

- Шпилева // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. – 2011. – № 6. – Т. 1. – С. 51 – 56.
48. Фиговский О.Л. Наноструктурированный силикатный полимербетон / О.Л. Фиговский, Д.А. Бейлин // Вестник МГСУ. – 2014. – № 3. – С. 197-203.
49. Пат. 2408552 RU, МПК Nanostructured Binder for Composite Building Materials / Beilin D.A., Borisov Yu.M., Figovskiy O.L., Surovtsev I.S. заявл. 28.04.2009; Опубл. 10.01.2011 Бюл. № 1.
50. Figovsky O. Improvement of Strength and Chemical Resistance of Silicate Polymer Concrete / O. Figovsky, D. Beilin // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2009. – V.3. – № 2. – P. 97-101.
51. Шолух Н.Є. Розробка технології отримання нових органосилікатних композитних матеріалів / Н. Є. Шолух // Вісник Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника. – 2013. – № X. – С. 15-26.
52. Шолух Н. Е. Кинетические закономерности гидролиза диэфиров дикарбоновых кислот в среде жидкого стекла / Н. Е. Шолух, Ю. П. Кудюков, Е. А. Ржецкий // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 5. – С. 173-176.
53. Шолух Н. Є. Вивчення властивостей композитів на основі модифікованого силікату натрію / Н. Є. Шолух // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 5/6 (65). – С. 24-26.
54. Шолух Н. Е. Взаимодействие компонентов органосиликатного лакокрасочного материала с окрашиваемой поверхностью / Н. Е. Шолух, Ю. П. Кудюков, Е. А. Ржецкий // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – № 2/6 ( 44). – С. 11-14.
55. Смирнов К. В. Разработка композиционных материалов на основе соединений силиката натрия и каолина: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: спец 05.17.01 «Технология неорганических веществ» / К. В. Смирнов. – Иваново, 2007. – 18с.

56. Сергеева М. Н. Закономерности получения гибридных нанокompозитов на основе синтетических латексов и коллоидного кремнезема / М. Н. Сергеева, Н. А. Шабанова // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – № 4 (72). – Т. 21. – С. 26-30.
57. Пат. 2446100 РФ, МПК, С01В33/32, С01В 33/26. Способ модифицирования жидкого стекла / Ковалева Т. В., Киселева Л. В., Емельянова О. Н., Кудрявцева Е. П. заявл. 06.05.2010, опубл. 27.03.2012.
58. Аверичева Г. А. Технологические факторы повышения эксплуатационных свойств полимерсиликатных защитных покрытий / Г. А. Аверичева, Т. Г. Черкасова // Вестник КГТУ. -2003. - № 2. – С. 56-60.
59. Тарасов С.М. Модификация аминокальдегидных олигомеров водорастворимыми солями кремниевой кислоты / С.М. Тарасов, В.И. Азаров, А. М. Иванова // Вестник Московского государственного университета леса-Лесной вестник. – 2012. – № 3 (86). – С. 132-138.
60. Солдатов Д. А. Модификация гибридных связующих для получения теплоизоляционных / Д.А. Солдатов, Л.А. Абдрахманова // Известия КазГАСУ. – 2013. – № 1. –С. 192-196.
61. Фомин Р.В. Строительные композиты на основе жидкого стекла с модифицирующей добавкой полимера акриламида: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: спец. 05.23.05 “Строительные материалы и изделия”/ Р.В. Фомин. - Саратов, 2003. – 25 с.
62. Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: спец. 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / М.Ю. Иванов. - Томск, 2007. – 25 с.
63. Древко И. Б. Теплоизоляционные материалы на основе модифицированного жидкого стекла с повышенной водостойкостью:

автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: спец. 05.23.05  
“Строительные материалы и изделия” / И. Б. Древкою. – Саратов, 2003. –  
16 с.

64. Абдрахманова Л. А. Теплоизоляционные материалы на основе наполненных пенопластов / Л. А. Абдрахманова, Д. А. Солдатов, И. В. Соловьева, В. Г. Хозин // Новое в архитектуре, проектировании строительных конструкций и реконструкции: 3 Всероссийская конференция НАСКР-2001, 7-11 мая 2001: сборник тезисов докладов. - Чебоксары, 2001. – Ч.2. – С. 284-286.
65. Prafulla S. Synthesis of poly(butyl acrylate)/sodium silicate nanocomposite fire retardant / S. Prafulla, S. Ramakanta, S. Sarat, R. Pradeep // European Polymer Journal. – 2008. – V.44, №11. – P.3522-3528.
66. Анисимова С.В. Модификация жидкого стекла полимерными водными дисперсиями в огнезащитных составах / С.В Анисимова // Новости передовой науки, 2013 Строительство и архитектура [Электронный ресурс] режим доступа [http://www.rusnauka.com/15\\_NPN\\_2013/Stroitelstvo/4\\_136374.doc.htm](http://www.rusnauka.com/15_NPN_2013/Stroitelstvo/4_136374.doc.htm)
67. Setyawan Heru Hydrophobic Glass Coated with Surface Modified-Silica Film Prepared From Sodium Silicate / Heru Setyawan, Vicky Samsiadi, and Ambarwati // The 1<sup>st</sup> International Seminar 011 Fundamental and Application of Chemical Engineering ISFACHE 2010 November 3-4. 2010, Bali-Indonesia
68. Pouretedal H. R. Characterization of modified silica aerogel using sodium silicate precursor and its application as adsorbent of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> ions / H.R. Pouretedal, M. Kazemi // International J. of Industrial Chemistry. – 2012. – P. 1-8.

69. Злотников И. И. О возможности использования водорастворимых силикатполимерных систем в качестве основы СОЖ / И. И. Злотников, С. Ф. Селицкий, С. В. Пискунов // Трение и износ. - 2003. - №1. - С.109-112.
70. Пат. 2329296. Российская Федерация, МКИС С10М173/02, С10М149/06. Технологическая смазка для пластической обработки металлов и сплавов / Телицин И. И., Бородин Т. И.; заявитель и патентобладатель ООО Науч.-произв. предприятие Пространство наноматериалов. - №2007108644/04; заявл. 07.03.2007; опубл. 02.02.2009, Бюл. №4. Пат. 2211238.
71. Российская Федерация, МКИС С09К7/02. Безглинистый буровой раствор / Билялов Н. Г., Андиряков В. Ф., Мухтаров И. Ф., Билялов Н. Г.; заявитель и патентобладатель - ООО Транслет. - №2002127705/03; заявл. 16.10.2002; опубл. 10.10.2004, Бюл. №45.
72. Іщенко С.С. Модифікація силікату натрію  $\epsilon$ -капролактамом / С.С. Іщенко, В.Л. Будзінська, В.Д. Денисенко, Є.В. Лебедев // Полімерний журнал. – 2008. – Т.30 №4. – С. 271-275.
73. Бадалянц Г.А. Исследование возможности и эффективности использования силикатно-полимерных гелей для изоляции пластов / Г. А. Бадалянц, Л. Н. Бученков, Т. С. Рогова, А. В. Старковский // Труды ВНИИнефть. – 1993. – №116. – С.24-34.
74. Ленченкова Л. Е. Повышение эффективности выработки трудно-извлекаемых запасов нефти физико-химическими методами: автореф. дис. на соиск. учен. степ. док. техн. наук: спец. 25.00.17 “Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений” / Л. Е. Ленченкова. – Уфа, 2002. – 49 с
75. Романовская И. И. Потенциальное раневое покрытие с трипсином, иммобилизованным в модифицированный поли-N-винилпирролидон / И. И. Романовская // Доповіді НАН України. – 2009. – №9. – С.182-187.

76. Пат. 2198685. Российская Федерация, МПК А61L15/60, А61L31/00. Медицинский полимерный гелевый материал и лечебные средства на его основе / Зубов В.П., Пашкин И.И., Богачев В.Ю., Богданец Л.И., Кириенко А.И., Савельев В.С., Семенова Г.К., Шевчук И.В., Бакеева И.В.; заявитель и патентобладатель - Пашкин И.И., Богачев В.Ю. – №2001134048/14; заявл. 18.12.2001; опубл. 20.02.2003, Бюл. №7.
77. Garnweitner G. Characterization of self-assembled lamellar thermoresponsive silica - hydrogel nanocomposite films / G. Garnweitner, B. Smarsly, R. Assink, D. Dunphy, C. Scullin, C. Brinker // *Journal of Surfaces and Colloids*. – 2004. – №22. – P.9811-9820.
78. Tenkayala S. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/water glass (sio<sub>2</sub>) nano-hybrids via sol-gel process / S. Tenkayala, M. Subha, V. Gorla, Y. Kim, C. Kashayi, V. Chalapati // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – V.117, №6. – P.3533-3538.
79. Yachi Akiyuki Silica gel with continuous macropores prepared from water glass in the presence of poly (acrylic acid) / Yachi Akiyuki, Takahashi Ryoji, Sato Satoshi, Sodesawa Toshiaki, Oguma Koichi, Matsutani Katsuhiko, Mikami Naoki // *J. Non-Cryst. Solids*. –2005. –№ 4. –P. 331-339.
80. Пат. 1213679. СССР МПК С01В33/26 Способ получения муллита / Балашов В.А., Буянов Р.А., Золотовский Б.П., Клевцов Д.П., Криворучко О.П. заявл. 16.02.1984, опубл. 27.09.1999.
81. Луцюк І.В. Технологічні особливості одержання високодисперсних порошоків магнію гідросилікату / Луцюк І.В, Вахула Я.І // *Вісник НУ «ЛП»*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. - №700. – С.318-321.
82. Ruiz F. Formation of silicate structures in Cu-containing silica xerogels / F. Ruiz, J.R. Martinez, Facultad de Ciencias // *J. Mater. Res*. –2000. – Vol. 15. №. 12. – P. 2875-2880.

83. Малявский Н.И. Золь-гель синтез ортосиликатов / Н.И. Малявский, Б.В. Покидько // Вестник МГСУ. – 2012. – № 8. – С. 131-138.
84. Пат. 2181105 РФ МПК C01B33/24 Синтетический волластонит и способ его получения / Мананков А.В., Локтюшин А.А., Кутянин Л.И., Богач Е.В., Мильготин И.М., Сидоров В.Г., Стужук О.И., Бульдина Т.Д. заявл. 01.09.2000, опубл. 10.04.2002.
85. Пат. 2091304 РФ МПК C01B33/24 Способ получения волластонита / Башаева Л.А., Башаева И.А., Гладун В.Д., Дубинина Л.К., Ильин В.А. заявл. 23.01.1996., опубл. 27.09.1197
86. Пат. 1671614 РФ МПК C01B33/24 Способ получения волластонита / Ропот В. М., Перес Ф. С., Когос А. Ю., Окопная Н. Т., Клигер А. Б. заявл. 11.05.89., опубл. 23.08.91., Бюл, М 31.
87. Pat. 63-330810, JP, МПК C01B 33/26, Process for producing clay mineral of chain structure / Mizutani; Tadashi, Fukushima; Yoshiaki, Doi; Haruo, Kamigaito; Osami. №07/457,835, iss. 27.12.1989.
88. Akira Sawaoka Magnetic Properties of Several Metasilicates and Metagermanates with Pyroxene Structure / Akira Sawaoka, Syohei Miyahara, Syuniti Akimoto // J. of the Physical Society of Japan. –1968, – Vol. 25. – №. 5. – P. 1253-1257.
89. Korytkova E. N. Hydrothermal Synthesis of Nanotubular Co-Mg Hydrosilicates with the Chrysotile Structure / E. N. Korytkova, L. N. Pivovarova, I. A. Drosdova, and V. V. Gusarov // Russian Journal of General Chemistry. – 2007, Vol. 77. №. 10. –P. 1669-1676.
90. Павлов М.Л. Совершенствование способов синтеза порошкообразного цеолита типа морденит / М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, О.С. Травкина, Ахмед Канаан Рамадан, А.А. Имашева // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. –№ 2. – С.447-458.

91. Пат. 2261224. Российская Федерация МПК C01B33/24, C09C3/00 Состав и способ получения силиката кальция / Андреев В.В., Корнеев В.И Заявка: 2003132286/03, опубл. 23.10.2003.
92. Луцюк І.В. Аналіз осаджених продуктів, отриманих додаванням до розчину рідкого скла магнію хлориду / І.В. Луцюк // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – №6. – С. 128-130.
93. Valeria F. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers / F. Valeria, F. Barbosaa, J.D. Kenneth, MacKenzieb, Clelio Thaumaturgo // International Journal of Inorganic Materials. – 2000. – V.2. – P. 309-317.
94. Набиев А. Т. Экспериментальное исследование взаимодействия сульфата кадмия с жидким стеклом в водных растворах / А. Т. Набиев, Р. Д. Асадуллина, А. А. Гашникова, К. Р. Хаматъярова, С. В. Пестриков // Башкирский химический журнал. – 2009. Т. 16. № 4 – С. 25-31.
95. Касимов А. М. Разработка метода снижения содержания соединений Zn в оборотном цикле газоочисток доменного цеха ММК имени Ильича / А. М. Касимов, А.Н. Александров, О.Е. Леонова, А.А. Романовский, В.В. Климанчук, В.Н. Ирха // Материалы 3 Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов».-Харьков.- 2006.- Режим доступа: <http://waste.com.ua/cooperation/2006/theses/kasimov.html>.
96. Набиев А. Т. Термодинамический анализ реакции образования силиката кадмия в водных растворах / А. Т. Набиев , Р. Д. Асадуллина С. В. Пестриков // Башкирский химический журнал. – 2009. Т. 16. –№ 4. – С.145-148.
97. Hamouda Aly A. Factors Affecting Alkaline Sodium Silicate Gelation for In-Depth Reservoir Profile Modification / Aly A. Hamouda, Hossien A. Akhlaghi Amiri // Energies. – 2014. –№ 7. – P. 568-590.



98. Гордиенко П.С. Гидрохимический синтез силикатов кальция в системах  $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{-KOH}$ . Состав, структура, свойства / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.П. Супонина, Г.Ф. Крысенко, С.Б. Буланова, В.А. Колзунов, Н.Н. Баринов // Вестник ДВО РАН. – 2009. – № 2. – С. 30-33.
99. Пасечников Ю. В. Синтез окрашенных гидросиликатных наполнителей из жидкого стекла, полученного прямым растворением кремнезема дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: 05.17.11. Технология керамических, силикатных и тугоплавких неметаллических материалов / Ю. В. Пасечников. – Томск, 1998. –183с.
100. Jeong Hyun Park Intercalated polypropylene/clay nanocomposite and its physical characteristics / Jeong Hyun Park, Hyung Min Lee, In-Joo Chin, Hyoung Jin Choi, Hyo Kyoung Kim, Won Gu Kang // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. –Vol.69. – Iss. 5-6. – P. 1375-1378.
101. Герасин В.А. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозиций: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям / В.А. Герасин, Е.М. Антипов, В.В. Карбушев, В.Г. Куличихин, Г.П. Карпачева, Р.В. Гальрозе, Я.В.Кудрявцев // Успехи химии. – 2013. –Т.82(4). – С. 303-332.
102. Lili Cui Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 2: Morphology and properties of nanocomposites / Lili Cui, D.L. Hunter, P.J. Yoon, D.R. Paul // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – Iss. 17. – P. 3762-3769.
103. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexandre, P. Dubois // Mater. Sci. Eng. R. – 2000. – V.28. – Iss. 1-2. –P.1-63.

104. Bing Liao Polymer-layered silicate nanocomposites. 1. A study of poly (ethylene oxide)/Na<sup>+</sup>-montmorillonite nanocomposites as polyelectrolytes and polyethylene-block-poly (ethylene glycol) copolymer/Na<sup>+</sup>-montmorillonite nanocomposites as fillers for reinforcement of polyethylene / B. Liao, M. Song, H. Liang, Y. Pang // *Polymer*. –2001. – Vol.42. – Iss. 25. –P. 10007-10011.
105. Park S.J. Surface modification of montmorillonite on surface Acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites / S.J. Park, D.I. Seo, J.R. Lee // *Journal of Colloid Interface Science*. – 2002. – V. 251. – P.
106. Критталь С. Г. Модификация натриевого монтмориллонита блок-сополимерами на основе катионных полиэлектролитов / С. Г. Критталь, С. С. Дрядина, А. В. Навроцкий // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. –2013/ – № 19 (122) – Т. 11. –С. 67-71.
107. Покидько Б. В. Адсорбционное модифицирование слоистых силикатов для получения полимерсиликатных нанокомпозитов автор. дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук: 02.00.11. «Коллоидная химия и физико-химическая механика» / Б. В. Покидько. – Москва, 2004. –24с.
108. Greenland D.J. Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite / D.J. Greenland // *Journal Colloid Science*. – 1963. – V18. – P. 647-664.
109. Griot O. Role of surface silanol groups in the flocculation of silica suspensions by polyacrylamide. Part 2 – Surface changes of silica suspensions on ageing / O. Griot, J. A. Krtch, I Trans // *Faraday Soc*. – 1965. –V. 61. –P.1032-1038.
110. Blum A.E. Measurement of clay surface areas by polyvinylpyrrolidone (PVP) sorption: A new method for quantifying illite and smectite abundance / A.E. Blum, D.D. Eberl // *Clays and Clay Minerals*. – 2004. – V52. – Is.5. –P. 589-602

111. Parfitt, R.L. Adsorption of poly(ethylene glycols) on montmorillonites / R.L. Parfitt, D.J. Greenland // *Clay Minerals*. – 1970. – V.8. – P. 305-323.
112. Billingham J. Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: An in situ study using ATR-FTIR / J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood // *Vibr. Spectrosc.* – 1997. – V. 14 P. 19-34.
113. Д.А. Мэнсон, Л.Х. Сперлинг. Полимерные смеси и композиты. Химия, Москва, 1979. 440 с.
114. Yamanaka S. Role of interlayer cations in the formation of acrylonitrile-montmorillonite complexes / S. Yamanaka, F. Kanamaru, M. Koizumi // *Journal Phys. Chem.* – 1974. V.78 (1). –P. 42-44.
115. Maftuleac A. Study of interlayer water on the active sites of mineral sorbent thermal analysis / A. Maftuleac, I. Dranca, T. Lupascu // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2002. – Vol. 69. –P. 589-598.
116. Wei Shen Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems / Wei Shen, Hongping He, Jianxi Zhu, Peng Yuan, Ray L. Frost // *Journal Colloid Interface Science*. –2007. –Vol. 313. –P. 268-273.
117. Левинскас Р. Исследование модификации гиролита в качестве наполнителя полимерных нанокompозитов / Р. Левинскас, И. Лукошюте, А. Балтушникас, К. Балтакис // *BALTTRIB' 2011 VI International Scientific Conference dedicated to 65<sup>th</sup> Anniversary of Faculty of Agricultural Engineering Proceedings Aleksandras Stulginskis University, Kaunas, Lithuania, 17-19 November 2011*.
118. Лоухина И. В. Получение органофицированного силиката магния механохимическим способом / И. В. Лоухина, А.Ю. Бугаева, Б.Н. Дудкин // *Труды Кольского научного центра РАН*. –2015. – № 5 (31). –С. 393-395.

119. Бахов Ф. Н. Получение органомодифицированного монтмориллонита с повышенной термической стабильностью / Ф.Н. Бахов // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». –2013. – №3. – С. 1-8.
120. Пат. 2430883 РФ МПК C01B33/44 Способ модификации монтмориллонита / Рахимова Н. А., Кудашев С. В. заявл. 23.04.2010., опубл. 10.10.2011.
121. Куличихин В.Г. Нанокompозитные гидроколлоидные адгезивы для биомедицинского применения / В.Г. Куличихин, С.В. Антонов, В.В. Макарова, А.В. Семаков, P. Singh // Российские нанотехнологии. 2006 – Т. 1 №1-2. – С.170-182.
122. Snircova S. Ni-exchanged montmorillonite with methyl-, dimethyl- and trimethylamine and their thermal properties / S. Snircova. E. Jona. L'. Lajdova, V. Jorik. M. Drabik. M. Pajtasova. D. Ondrusova, S. C. Mojumdar // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2009. – V.96. Is.1. - P 63-66.
123. Jae-Hun Yana Intercalation of alkylammonium cations intoexpandable fluorine mica and its application for the evaluation of heterogeneous charge distribution / Jae-Hun Yana, Yana-Su Han, Jin-Ho Chov, Hiroshi Tatevama // Journal of Materials Chemistry. –2001. – Vol.11. – Iss.4. –P.1305-1312.
124. Голембіовський А. О. Зміна структури поверхні монтморилоніту при адсорбції катіонних поверхнево-активних речовин / А. О. Голембіовський А. М. Брезіцька, Л. М. Спасьонова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. –2014. –№ 4/6. – С. 53- 57.
125. Akyüz S. FT-IR spectroscopic investigation of adsorption of 3-aminopyridine on sepiolite and montmorillonite from Anatolia / S. Akyüz, T. Akyüz, A.E. Yaka // Journal of Molecular Structure. –2001. – Vol. 565-566. –P. 487-491.
126. Sinan Sen Synthesis and properties of poly(4-vinylpyridine)/montmorillonite nanocomposites / Sinan Sen, Nihan Nugay, Turgut Nugay // e-Polymers. – 2003. – Vol. 3, Iss. – P. 634–643.

127. Kim B.H. Physical characterization of polyaniline-Na<sup>+</sup>-montmorillonite nanocomposite intercalated by emulsion polymerization / B.H. Kim, J.H. Jung, J.W. Kim, H.J. Choi, J. Joo // *Synthetic Metals*. –2001. – Vol. 117. – Iss. 1-3. – P. 115-118.
128. Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. Адсорбция на глинистых минералах. Наукова думка, Киев, 1975. 329 с.
129. Reichert P. Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12 / Reichert, J. Kressler, R. Thomann, R. Müllhaupt and G. Stöppelmann // *Acta Polymerica*. –1998. – Vol.49. – Iss. 2-3. – P. 116-123.
130. Loic Le Pluart Epoxy/montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties // Loic Le Pluart, Jannick Duchet, Henry Sautereau // *Polymer*. –2005. – Vol. 46. – Iss. – 26. – P. 12267-12278.
131. Химия привитых поверхностных соединений Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. / М., ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
132. Unger K.K. Porous silica / K.K. Unger // *Journal of chromatography*. –1979. – V.16. – P. 9-11.
133. Morterra C. Reactive silica. The formation of a reactive silica by the thermal collapse of the methoxy groups of methylated aerosol / C. Morterra, M.J.D. Low // *Journal Phys. Chem.* – 1969. – V.73. №.2. – P.321-326.
134. Amalnerkar D. P. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes / D. P. Amalnerkar, T. Seht // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V.203. – P. 262-270.
135. Zmijewski T. Thermogravimetric study of silica with a chemically modified surface / T. Zmijewski, M. Mioduska, B. Pasewska // *J. Thermal. Anal.* – 1987. V. 32. – P. 1755-1761.

136. Kellum G.E. Determination of water in monomeric and short-chain silanols employing a modified Karl Fischer titration method / G.E. Kellum, R.S. Smith // *Anal. Chem.* –1967. – V.39. № 3. –P. 341-348.
137. Jesionowski T. Preparation of the hydrophilic/hydrophobic silica particles / T. Jesionowski, A. Krysztalkiewicz // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2002. – V.207. – P.49-58.
138. Фоменко О.Е Модифицирование силикатных поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями / О.Е. Фоменко, Ф. Рёсснер // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2009. – Т. 9. – №. 5. –С. 633-642.
139. Shimada K. The kinetics of the polymerization of silica acid / K. Shimada, T. Tarutani // *Bulletin of the Chemical Society Japan.* –1980. –Vol.53 (12). – P. 3488-3491.
140. Ворсина И. А. Механическая активация системы «полиамид ПА-6 и силикат» / И. А. Ворсина, Т. Ф. Григорьева, Т. А. Удалова, С. В. Восмерилов, Е. В. Овчинников, В. А. Струк, Н. З. Ляхов // *Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития: материалы III международной научно-технической конференции.* – 2013. – Гродно, 16 – 17. – С. 63-66.
141. Ворсина И.А. Взаимодействие компонентов системы полимер + силикат в процессе совместной механической активации / И.А. Ворсина, Т.Ф. Григорьева, Т.А. Удалова, В.А. Струк // *Материалы II республиканской научно – технической конференции «Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития» Гродно, 17-18 мая 2012 г.* С.51-52.
142. Ворсина И. А. Механохимическое взаимодействие диоксида кремния с органическими кислотами / И.А. Ворсина, Т. Ф. Григорьева, А. П.

- Барінова, Н. З. Ляхов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. - Т. 19. – № 1.– С. 1 – 10.
143. Пат. 2261224. України МПК 87126 C09C 1/28 C09C 3/00 C09C 3/10 C01B 33/14 A61K9/10 Воронін Є. П., Носач Л. В., Пахлов Є. М., Гузенко Н. В. Спосіб модифікування високодисперсного діоксиду кремнію заявл. 19.07.2006, опуб. 25.06.2009, Бюл. № 12.
144. Пат. 32621. України МПК C09C 1/36 C09C 3/00 32621 Спосіб модифікації двооксиду титану Суберляк О. В., Левицький В. Є., Шибанова А. М. заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка» заявл. 02.01.2008, опубл. 26.05.2008. Бюл. № 10.
145. Гузенко Н.В. Дослідження водних дисперсій пірогенного кремнезему методом лазерної кореляційної спектроскопії / Н.В. Гузенко, Є.П. Воронін, В.М. Гунько, Р. Лебода, В. Януш // зб. наук. праць Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. –2003. –№. 1(2). –С. 669-680.
146. Гузенко Н.В. Вплив полівінілпіролідону та NaCl на реологічні властивості водних суспензій високодисперсного кремнезему / Н.В. Гузенко, Є.П. Воронін, С.В. Паховчишин, О.Є. Вороніна // зб. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2003 –№. 1(2). –С. 680-695.
147. Круглицкий Н. Н., Круглицкая В. Я. Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах- К.: Наук. думка, 1981-380 с.
148. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов- М.: Химия, 1988- С. 256
149. Пат. 47754 України C08B 37/08, C01B 33/113, Спосіб модифікації кремнезему / Будішевська О. Г. Кудіна О. О., Хоменко О. І., Соломко Н. Ю., Роговий Ю. О., Воронов С. А., Попадюк А. І. заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка» заявл. 04.08.2009, опубл. 25.02.2010. Бюл.№ 4.

150. Пат. 2152967 РФ МПК C09C3/12, C01B33/159 Способ получения гидрофобного, органофильного кремнезема / Грайфер В.И., Котельников В.А. Заявл. 27.04.1999; Опубл. 20.07.2000.
151. Пат. 2107658 РФ МПК C01B33/18, C09C3/12 Способ получения модифицированного осажденного кремнеземного наполнителя / Балабанов В.М., Попляков Е.П., Дежов Н.А., Соболев В.Ф., Зверев Ю.Н. . Заявл. 23.04.1996; Опубл. 27.03.1998.
152. Пат 53962 України МПК B01J21/08, BQ1J37/08 Спосіб одержання кремнезему, модифікованого сульфокислотними групами / Алексеев С. О., Зайцев В. М. заявл. 29 03 2002, опубл. 17 02 2003, Бюл № 2.
153. Krysztafkiewicz A. Modified silica precipitated in the medium of organic solvents –an active rubber filler / A. Krysztafkiewicz // Colloid Polym Sci. – 1989. –Vol.267. – P. 399-408.
154. Ciesielczyk F. Influence of surface modification on morphology and physicochemical parameters of synthetic magnesium silicate / F. Ciesielczyk., A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski // Physicochemical Problems of Mineral Processing. –2005. – Vol.39. –P. 155-164.
155. Сангалов Ю. А. Органомодифицированные силикаты – перспективный класс гибридных полимер-неорганических материалов / Ю. А. Сангалов, С. Г. Карчевский // Вестник академии наук РБ. – 2009. – Т. 14, № 3. – С. 16–21.
156. Xiangmin Xu The Effect of the Interface Structure of Different Surface-Modified Nano-SiO<sub>2</sub> on the Mechanical Properties of Nylon 66 Composites / Xiangmin Xu, Binjie Li, Huimin Lu, Zhijun Zhang, Honggang Wang // Journal of Applied Polymer Science. – 2008, – Vol. 107. –P. 2007-2014.



157. Krysztafkiewicz A. The effect of surface modification on physicochemical properties of precipitated silica / A. Krysztafkiewicz, B. Rager, T. Jesionowski // J. of Materials Science. –1997. – V.32 –P. 1333-1339.
158. Xiaohong Li Surface-modification in situ of nano-SiO<sub>2</sub> and its structure and tribological properties / Li Xiaohong, Cao Zhi, Zhang Zhijun, Dang Hongxin // Applied Surface Science. –2006. – V 252. – P.7856-7861.
159. Walkowiak M. Effect of chemically modified silicas on the properties of hybrid gel electrolyte for Li-ion batteries / M. Walkowiak, A. Zalewska, T. Jesionowski, D. Waszak, B. Czajka // Journal of Power Sources. – 2006. –Vol. – P. 449-453.
160. Черваков Д.О. Властивості активованих базальтових волокон для композиційних матеріалів конструкційного призначення / Д.О. Черваков, П.І. Баштаник, М.В. Бурмістр // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №3. – С. 100-102.
161. Черваков Д.О. Композити, що армовані модифікованим базальтовим волокном / Д.О. Черваков, П.І. Баштаник, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 4. – С.98–100.
162. Черваков Д.О. Полімерні композиційні матеріали конструкційного призначення на основі поліпропілену, що армований модифікованим базальтовим волокном / Д.О. Черваков, П. І. Баштаник, М.В. Бурмістр, М.Я. Кузьменко, О.М. Кузьменко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 6. – С.77-79.
163. Новые материалы / [кол. авторов.]; под научной редакцией Ю. С. Карабасова. - Москва: МИСИС, 2002. - 736с.
164. Nakamura Y. Effect of particle shape on the mechanical properties of particle-filled PVC / Y . Nakamura, S . Okabe, N. Yoshimoto, T. Iida // Polymers and Polymer Composites. – 1998. – №6. – P. 407–414.

165. Наполнители для композиционных материалов / [пер. с англ., под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски]. - Москва: Химия, 1981. - 734с
166. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / Помогайло А. Д., Розенберг А. С, Уфлянд И. Е. - Москва: Химия, 2000. - 672с
167. Shen L. In situ polymerization and characterization of polyamide-6/silica nanocomposites derived from water glass / L. Shen, Q. Du, H. Wang, W. Zhong, Y. Yang // *Polymer International*. – 2004. – Vol. 53. – Iss.8. – P. 1153–1160.
168. Ogata N. Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blend prepared using water as solvent / N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogiwara // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1997. Vol. 66. – P. 573-581.
169. Xu J. Preparation of poly(propylene carbonate) /organovermiculite nanocomposites via direct melt intercalation / J. Xu, R.K.Y. Li, Y. Xu, L. Li, Y.Z. Meng // *Eur. Polym. J.* – 2005. – V41. – P. 881-888.
170. Товмасян В. Г. Синтез полимерных нанокомполитов / В. Г. Товмасян, А. С. Бабанова, С. М. Мирзоян, Г. Г. Балаян, С. М. Айрапетян // *Химический журнал Армении. Химия полимеров.* – 2008. –№1. –С.112-118.
171. Mittal V. Polypropylene-layered silicate nanocomposites: Filler matrix interactions and mechanical properties / V. Mittal // *J. Thermoplast. Compos. Mater.* – 2007. - V 20. - P. 575-599.
172. Brechet Y Polymer based nanocomposites: Effect of filler-filler and filler-matrix interactions / Y. Brechet, J.Y. Cavaille, E. Chabert, L. Chazeau, R. Dendievel, L. Flandin, C. Gauthier // *Advanced Engineering Materias.* – 2001. – №.3. – С. 571-577
173. Kiliaris P. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites / P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides // *Progress in Polymer Science.* – 2010. –V.35. – P. 902-958.
174. Ким В. С. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс / В. С. Ким, В. В.Скачков – Москва.: Химия, 1988. -239с.

175. Афашагова, З. Х. Механические свойства полимерных гибридных нанокompозитов / З. Х. Афашагова, Г. В. Козлов, А. И. Буря, А. Х. Маламатов // Вестник ТГУ. – 2010. – Т. 15, №. 3. – С. 1010–1013.
176. Clois E. Powell Physical Properties of Polymer/Clay Nanocomposites / E. Powell Clois, W. Beall Gary // Polymer Science. – 2004. –V 92(1). – P. 638-646.
177. Слепцова С. А. Структура и триботехнические свойства политетрафторэтилена, модифицированного слоистыми силикатами / С. А. Слепцова, Е. С. Афанасьева, В. П. Григорьева // Трение и износ. – 2009. – Т. 30. – № 6. – С. 587-593.
178. Krump H. Effect of different modified clays on the thermal and physical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. / H. Krump, A.S. Luyt, I. Hudec // Mater Lett. – 2006. – V60(23). – P. 2877–2880.
179. Абдуллин И. А. Теплофизические свойства модифицированных поливинилхлоридных композиций / И. А. Абдуллин, Э. Р. Галимов, А. М. Мухин, В. Г. Шibaков // Вестник Казанского технологического университета. –2012. – № 17. –Т. 15. – С. 113-115.
180. Zazoum B. LDPE/HDPE/Clay Nanocomposites: Effects of Compatibilizer on the Structure and Dielectric Response / B. Zazoum, E. David, A. D. Ngo // Journal of Nanotechnology. – 2013. – V2013. – P. 1-10.
181. Dumont M. J. Barrier properties of polypropylene/organoclay nanocomposites / M. J. Dumont, A. Reyna-Valencia, J. P. Emond, M. Bousmina // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – V. 103. № 1. – P. 618–625.
182. Beall G.W. Tsipiirsky S.J. Chemistry and Technology of Polymer Additives. Ed. By Al-Malaika S. Golovoy A. Wilkie C.A. Oxford: Blackwell Science Ltd. 1999. 304. с.
183. Yang Y. Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modifications methods / Y. Yang,

- Z.-K. Zhu, J. Yin, X.-Y. Wang, Z.-E. Qi // Journal of Polymer Science. - 1999.- V.40. - P.4407-4414.
184. Kojima Y. Mechanical properties of nylon-6/clay hybrid / Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karauchi, O. Kamigaito // Journal of Materials Research. –1993. – №6. – P.1185-1189.
185. Hasegawa N. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride- modified polypropylene oligomer / N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – V.67. – P.87-92.
186. Fomes T.D. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories / T.D Fomes, D.R. Paul // Polymer. – 2003. – V. 44. – P. 4993-5013.
187. Chang, J.-H. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: The thermomechanical properties and morphology of the hybrid fiber / J. H. Chang, S.J. Kim, Y.L. Joo, S. Im // Polymer. – 2004. –V 45. –P. 919-926.
188. Reichert Peter Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification / Peter Reichert, Hansjorg Nitz, Stefan Klinke, Rainer Brandsch, Ralf Thomann, Rolf Mulhaupt // Macromol. Mater. Eng. –. 2000. – V 275. – P. 8–17.
189. Gautam Kumar Sah Mechanical, Electrical, Thermal and Morphological Properties of PP, PP-g- MAH and Mica Silicate Nanoclay Nanocomposites / Gautam Kumar Sah, S. Vijayakanth, Ashok Kumar Gupta // J. Environ. Nanotechnol. – 2012. – №1(1). – С. 13–19.
190. Антипов Е.М. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности и модифицированных глин / Е.М. Антипов, М.А. Гусева, В.А. Герасин и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2003. Т. 45. – №11. – С. 1874-1884.

191. Джангуразов Б.Ж. Теоретическая оценка модуля упругости нанокompозитов полимер/органоглина / Б.Ж. Джангуразов, Г.В. Козлов, Е.Н. Овчаренко, А.К. Микитаев // Вестник ТГУ. – 2010. – Т.15, №.3. – С. 1038–1040.
192. Kornmann X. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure/ X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund // Polymer. – 2001. –V.42, № 4. –P. 1303–1310.
193. Тужиков О. О. Исследование влияния гидроксосиликатов переходных металлов на свойства полимерных композиций на основе смолы ЭД-20 / О. О. Тужиков, Б. А. Буравов, Р. Б. Гаджиев, Е. С. Бочкарев, Д. О. Гусев, О. И. Тужиков // известия ВолгГТУ. – 2014. –№ 13(149) Т. 22. –С. 85-87.
194. Бородина И. А. Влияние природных силикатов на отверждение ненасыщенных полиэфирных смол / И.А. Бородина, В.В. Козик, Л.П. Борило // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. № 3 – 188-122.
195. Md Saiful Islam The Effect of Nanoparticles Percentage on Mechanical Behavior of Silica-Epoxy Nanocomposites / Md Saiful Islam, Reza Masoodi, Hossein Rostami // Journal of Nanoscience. –2013. – V.2013. – P. 1–10.
196. Бородина И. А. Композиционные материалы на основе волластонита для автомобилестроения / И. А. Бородина, В. В. Козик // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – №13. – С. 839-841.
197. Giannelis E. P. Silicate dispersion and mechanical reinforcement in polysiloxane/layered silicate nanocomposites / D. F. Schmidt, E. P. Giannelis // Chem. Mater. – 2010. – V. 22. –. P. 167-174.
198. Ибрагимов М. А. Силоксановые резины, наполненные слоистыми силикатами / В. П. Архиреев, М. А. Ибрагимов, М. И. Демидова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – №6. – С. 194-197.

199. Ибрагимов, М. А. Влияние слоистых силикатов на вулканизационные, реологические свойства и термостойкость силоксановых резин / М. А. Ибрагимов, В. П. Архиреев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 21. – С. 80–83.
200. Титорский И.А. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами. 1. Структура слоистых силикатов, строение и получение нанокомпозитов / Титорский, И. А., Покидько, Б. В. // Каучук и резина. - 2004. - № 5. – С. 23-29.
201. Ильичева, Е.С. Гидрофобизация поверхности волластонита и изучение его влияния на эксплуатационные свойства резин на основе СКИ-3 / Е.С. Ильичева, Е.М. Готлиб, Е.Н. Черезова, Д.М. Сухорукова // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2012. – № 20. – С. 137-140.
202. Ильичева, Е.С. Влияние способа введения модифицированного волластонита на структуру резин на основе СКИ-3 / Е.С. Ильичева, Е.М. Готлиб, О.Л. Фиговский, А.А. Мокеев, С.В. Наумов // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2011. -№ 15. - С. 141-146.
203. Тужиков О. О. Влияние гидроксисиликатов металлов на свойства резиновых смесей и их вулканизаторов / О. О. Тужиков, Б. А. Буравов, Н. В. Сычев, М. А. Ванпев, О. И. Тужиков // известия ВолгГТУ. – 2014. –№ 13(149) Т. 22. –С. 80-84
204. Ибрагимов М. А. Усиление силоксановых каучуков слоистыми силикатами / М. А. Ибрагимов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №3. – С. 77-79.
205. Левичев А.Н. Жидкое стекло как активный наполнитель для полимерных систем / А.Н. Левичев, Н.Г. Павлюкович, П.М. Валецкий // Доклад на

- международной конференции по химии к 50-летию ИХЭОС РАН Москва. – 2004.
206. Scherer C. PA Film grade with improved barrier properties for flexible food packaging applications / C. Scherer // *Processings of the New plastics*. – 1999. – V.2. – 56p.
207. Tortora M. Structural characterization and transport properties of organically modified montmorillonite/polyurethane nanocomposites / M. Tortora, G. Gorrasia, V. Vittoriaa, G. Gallib, S.Ritrovatib, E. Chiellinib // *Journal of Polymer Science*. – 2002. – V. 43. – P. 6147-6157.
208. Lan T. On the Nature of Polyimide-Clay Hybrid Composites / T. Lan, P.D. Kaviratna, T. Pinnavaia // *J. Cliem. Mater.* – 1994. – V. 6. – P. 573-575.
209. Иванюк А.В. Наноккомпозиты полиэтилен/Na' монтмонилориллонит, полученные полимеризацией *in situ*/ А.В. Иванюк, О.А. Адров, В.А. Герасин, М.А. Гусева, Н.Р. Fisher, Е.М. Антипов // *Высокомолекулярные соединения, серия А*. – 2004. – Т46, №11. – С. 1945-1953.
210. Кириллина Ю. В. Структурные исследования полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и серпентинита / Ю. В. Кириллина // *Всероссийский журнал научных публикаций*. – июнь 2011. С. 7-8.
211. Слепцова С. А., Разработка полимер-силикатных наноккомпозитов / С. А. Слепцова, Ю. В. Кириллина // *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова*. 2013 – №1. Т10. – С. 18-25
212. Абакаров С.А. Электропроводность эпоксидных полимеров, наполненных наночастицами SiO<sub>2</sub> / С.А. Абакаров, Г.М. Магомедов, М-З.Р. Магомедов // *Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки*. 2007. – №1. – С. 1-5.
213. Okada A. The chemistry of polymer-clay hybrids / A. Okada, A. Usuki // *Materials Science and Engineering*. – 1995. – №3. – P.109-115.

214. Тураев Э. Р. Влияние органоглины на теплостойкость полиолефинов / Э. Р. Тураев, С. Ю. Хаширова // *Естественные и технические науки*. – М.: ООО «Издательство «Спутник +», 2010. – № 3. – С. 56–59
215. Архиреев В. П. Влияние состава слоистых силикатов типа бентонитов на термостойкость резин из силоксанового каучука / В. П. Архиреев, М. А. Ибрагимов, Ф. А. Трофимова, М. И. Демидова // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2009. – № 2. – С. 60-63.
216. Rahman Abd. Micro-structural, thermal, and mechanical properties of injection-molded glass fiber/nanoclay/polypropylene composites / Abd. Rahman, Aziz Hassan, Rosiyah Yahya, R.A. Lafia-Araga and Peter R. Hornsby // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2012. –V 31. – P. 269-281.
217. Ваганов В. Е. Исследование и разработка технологических способов снижения горючести полимерных волокон из полиэтилентерефталата для материалов строительного назначения / В. Е. Ваганов // *Вісник ПДАБА*. – 2013. – № 12(189). – С. 4-11.
218. Долбин И. В. Физический смысл барьерного эффекта при горении нанокompозитов полимер-органоглина / И. В. Долбин, В. З. Алоев, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев, Р. Я. Дебердеев, Г. Е. Заиков // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – № 11 Т.16 – С. 144-146.
219. Dietsche F. Thermal properties and flammability of acrylic nanocomposites based upon organophilic layered silicates / F. Dietsche, R. Mulhaupt // *Polym. Bull.* – 1999. – №43. – P.395-402.
220. Заиков Г. Е.,. Полимерные нанокompозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов / Г. Е. Заиков, С. М. Ломакин // *Химическая и биологическая кинетика. Новые горизонты*. – 2005. –Т. 1. – С. 37-71.



221. Gilman J. W., Lomakin S. et al. Flammability studies of polymer layered silicate nanocomposites, in: M. Le Bras et al, Fire retardancy of polymer: the use of intumescence. Royal Society of Chemistry, London. 1998. – P. 203 – 221.
222. Ломакин С.М. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов / С.М. Ломакин, Г.Е. Заиков // Высокомолекулярные соединения Б. – 2005. – Т. 47. - № 1. – С. 104-120.
223. Gilman J.W. Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites: propylene and polystyrene nanocomposites / J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, Jr. R Harris, E. Manias, E. P. Giannelis et al. // Chemistry of Materials. – 2000. – V.12. P. 1866-1873.
224. Rabiej M. Analiza rentgenowskich krywych dyfrakcyjnych polymerów za pomocą programu komputerowego WAXSFIT/ M. Rabiej, S. Rabiej. – Warszawa: Bielsko-Biała, 2006. – 133s.
225. Лийв Э.Х. Методика определения физико-механических свойств полимерных композитов путем внедрения конусообразного индентора / Э.Х. Лийв, А.Д. Машегиров. – Талин: ЭстНИИНТИ, 1983.- 27.
226. Ганчо А. В. Вплив природи функційноактивних полімерів на процес золь-гель переходу водорозчинних силікатів / А. В. Ганчо, А. С. Масюк, В. Є. Левицький // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. – 2011. – №700. – С.418-422.
227. 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.
228. Мазяр Н. Л. Кислотно-основные свойства поли-1-винилазолов в разбавленных водных растворах / Н. Л. Мазяр, В. В. Анненков, В. А. Круглова// Высокомол. соед. - 2001. - Сер.А., Т.43, №8. - С.3-11.

229. 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.
230. 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.
231. 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.
232. 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.
233. 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.
234. 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.
235. 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.
236. Плюсіна І.І. Інфракрасні спектри мінералів [текст] / Плюсіна І.І. – видавництво московського університету, 1977. – 175 с.
237. 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.
238. 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.
239. 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.
240. 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.
241. 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.
242. 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.

243. 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. – №. – С. 21-27.
244. 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.
245. 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

## ДОДАТКИ

## Додаток 1

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»



«ЗАТВЕРДЖЕНО»  
Проректор з наукової роботи  
проф. Чухрай Н.І.  
\_\_\_\_\_ 2015

ТИМЧАСОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ  
на виготовлення експериментальної партії  
полімер-силікатного наповнювача масою 100 кг

«РОЗРОБЛЕНО»

Професор кафедри ХТПП  
\_\_\_\_\_ Левицький В.С.

Аспірант кафедри ХТПП  
\_\_\_\_\_ Масюк А.С.




Термін дії регламенту до  
31.12.2016

## Зміст

1. Характеристика продукції, яка виготовляється та вихідні продукти
2. Матеріальний баланс процесу
3. Опис технологічного процесу
4. Норми технологічного режиму
5. Можливі неполадки технологічного режиму, їх причини і способи усунення
6. Загальні положення роботи технологічної лінії при нормальних умовах
7. Аналітичний контроль виробництва
8. Основні правила безпеки ведення технологічного процесу
9. Правила аварійної зупинки процесу
10. Відходи виробництва, стічні води і викиди в атмосферу
11. Технологічна схема

Додаток 1

Додаток 2

Зм.	Лист	№ документа	Підпис	Дата	Тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії полімер-силікатного наповнювача масою 100 кг		
Розроб.		Масюк А.С.		05.05.15			
		Левицький В.Є.					
Перевір.						Аркуш 1	Аркушів 14
Н. Контр.		Мельник Ю.Я.		08.05.15			
Затв.							

## 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ, ЯКА ВИГОТОВЛЯЄТЬСЯ ТА ВИХІДНІ ПРОДУКТИ

Полімер-силікатний наповнювач – дрібнодисперсний порошок з розмірами частинок 10-30 мкм, отриманий осадженням силікатних утворень в присутності полімеру з розчину натрієвого рідкого скла дією на нього розчинами хлоридів металів. Може бути використаний для створення композиційних матеріалів на основі термопластів для виготовлення виробів спеціального призначення литтям під тиском, а також хімічно стійких лако-фабрових покриттів. Полімер силікатний наповнювач залежно від вимог до литтєвих виробів може бути без додатків або в сумішах з термопластами, зокрема полістиролом, поліамідом та полівінілхлоридом.

Склад вихідної сировини наведений в таблиці 1.1.

Вихідні компоненти повинні відповідати вимогам наведеним в табл. 1.2.

Таблиця 1.1

Склад вихідної сировини для створення полімер силікатного наповнювача

№ з/п	Назва сировини	Нормативний документ	Склад вихідної сировини мас. ч.
1	Натрієве рідке скло	ГОСТ 13078-81	29±0,5
2	Полівінілпіролідон	ТУ-64-9-03-86	3±0,05
3	Полівініловий спирт	ГОСТ 10779-78	
4	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	57±1
5	Купрум (II) хлорид дигідрат	ГОСТ 4167-74	10±0,02
6	Кобальт (II) хлорид гексагідрат	ГОСТ 4525-77	
7	Барій (II) хлорид дигідрат	ГОСТ 4108-72	
8	Цинк (II) хлорид	ГОСТ 4529-78	
9	Нікель (II) хлорид гексагідрат	ГОСТ 4038-79	
10	Ферум (III) хлорид гексагідрат	ГОСТ 4147-74	

Таблиця 1.2

Характеристика вихідної сировини

№ з/п	Найменування сировини	ДСТ У або ТУ	Показники по ДСТУ або ТУ	Показники обов'язкові для перевірки	Примітки і методи досліджень
1	Натрієве рідке скло	ГОСТ 13078-81	1. Зовнішній вигляд-в'язка рідина жовтого або сірого кольору, без механічних домішок та включень, видимих неозброєним оком. 2. Масова доля силіцій діоксиду - 22,7-36,7 % мас. 3. Масова доля оксиду натрію - 8.0-13,3 % мас.	Зовнішній вигляд.  силікатний модуль	ГОСТ 13078-81



			<p>4. Масова доля нерозчинних у воді домішок - не більше 0,2 % мас.</p> <p>5. Силікатний модуль 2,7-3,3</p> <p>6. Густина <math>\text{кг/м}^3</math> 1360-1500</p>		
2	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86	<p>1. Зовнішній вигляд-білий або жовтуватий порошок із слабим специфічним запахом.</p> <p>2. Розчинність - розчиняється в воді, в спирті. Практично не розчиняється в етерах.</p> <p>3. Густина при 20 °С в <math>\text{кг/м}^3</math>, 1190</p> <p>4. Молекулярна маса <math>28000 \pm 2000</math></p> <p>5. Температура розм'якшення, °С, в межах 140-160</p>	Зовнішній вигляд. Розчинність	ТУ 64-9-03-86
3	Полівініловий спирт (ПВС)	ГОСТ 10779-78	<p>1. Зовнішній вигляд –порошок або гранули білого кольору,</p> <p>2. Масова доля летких речовин %, не більше 4</p> <p>3. Динамічна в'язкість 4% розчину <math>\text{Па} \cdot \text{с} \cdot 10^3</math>, 14-17</p> <p>4. Масова доля ацетатних груп %, не більше 0,9-1,7</p> <p>5. Розчинність у воді %, не менше 99,8</p>	Зовнішній вигляд Динамічна в'язкість 4 % розчину Розчинність	ГОСТ 10779-78
4	Купруму (II) хлорид дигідрат	ГОСТ 4167-74	<p>1. Зовнішній вигляд -зеленувато-голубі кристали з ромбічною решіткою,</p> <p>2. Масова доля <math>\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>, не менше 99,0 (ч.д.а.)</p> <p>3. Масова доля нерозчинних у воді речовин, % не більше 0,01 (ч.д.а.)</p> <p>4. рН розчину речовини з масовою долею 5% - 3-4</p>	Зовнішній вигляд. Масова доля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4167-74
5	Кобальт (II) хлорид гексагідрат	ГОСТ 4525-77	<p>1. Зовнішній вигляд - моноклінні кристали червоно-фіолетового кольору,</p> <p>2. Масова доля <math>\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math>, не менше 99,0 (ч.д.а.)</p> <p>3. Масова доля нерозчинних у воді речовин, % не більше 0,01 (ч.д.а.)</p>	Зовнішній вигляд. Масова доля $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4525-77
6	Барій (II) хлорид дигідрат	ГОСТ 4108-72	<p>1. Зовнішній вигляд - кристалічний порошок або гранули від білого до світло-сірого кольору</p> <p>2. Масова доля <math>\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>, не менше 99,5 (ч.д.а.)</p> <p>3. Масова доля нерозчинних у воді речовин, % не більше 0,005 (ч.д.а.)</p> <p>4. рН розчину речовини з масовою долею 5% - 5-8</p>	Зовнішній вигляд. Масова доля $\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4108-72
7	Цинк (II) хлорид	ГОСТ 4529-78	<p>1. Зовнішній вигляд - білі гідроскопічні кристали.</p> <p>2. Масова доля <math>\text{ZnCl}_2</math> не менше 98,0 (ч.д.а.)</p> <p>3. Масова доля нерозчинних у</p>	Зовнішній вигляд. Масова доля $\text{ZnCl}_2$	ГОСТ 4529-78

			хлоридній кислоті речовин, % не більше 0,005 (ч.д.а.)		
8	Нікель (II) хлорид гексагідрат	ГОСТ 4038- 79	1. Зовнішній вигляд -моноклінні кристали трав'янисто-зеленого кольору 2. Масова доля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , не менше 98,5 (ч.д.а.) 3. Масова доля нерозчинних у воді речовин, % не більше 0,003 (ч.д.а.) 4. рН розчину речовини з масовою долею 5% - 4-6	Зовнішній вигляд. Масова доля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4038-79
9	Ферум (III) хлорид гексагідрат	ГОСТ 4147- 74	1. Зовнішній вигляд - жовто-червоні кристали 2. Масова доля нерозчинних у воді речовин, % не більше 0,01 (ч.д.а.) 3. Масова доля ферум (II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ), % не більше 0,002 (ч.д.а.)	Зовнішній вигляд Масова доля ферум (II) ( $\text{Fe}^{2+}$ )	ГОСТ 4147-74

## 2. МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ

Таблиця 2.1.

Коефіцієнти технологічних втрат на стадіях технологічного процесу

№ з/п	Стадія процесу	Коеф. технологічних втрат
1	Підготовка сировини: а) очищення натрієвого рідкого скла; б) сушіння ПВП або ПВС;	0,25 0,05
2	Завантаження рідкого скла та ПВП в змішувач з подальшим його розчиненням	0,03
3	Розчинення хлоридів металів *Розчинення ПВС в розчині хлоридів металів	0,02 0,03
4	Завантаження рідкого скла та розчину хлориду металу в реактор	0,02
5	Осадження полімер-силікатного композиту	0,04
6	Завантаження в реактор дистильованої води з подальшим емульгуванням частинок композиту	0,10
7	Центрифугування	0,05
8	Промивання	0,09
9	Сушіння	0,01
10	Пакування	0,02

\*Див. опис технологічної схеми

Таблиця 2.2.

Норми витрати сировини на 100 кг продукту (з урахуванням втрат)

№ з/п	Назва сировини	Нормативний документ	Витрата, кг
1	Натрієве рідке скло	ГОСТ 13078-81	201,23-215,36
2	Полівінілпіролідон	ТУ-64-9-03-86	31,62
3	Полівініловий спирт	ГОСТ 10779-78	12,52
4	Купрум (II) хлорид дигідрат	ГОСТ 4167-74	62,53
5	Кобальт (II) хлорид гексагідрат	ГОСТ 4525-77	90,90
6	Барій (II) хлорид дигідрат	ГОСТ 4108-72	74,07
7	Цинк (II) хлорид	ГОСТ 4529-78	54,05
8	Нікель (II) хлорид гексагідрат	ГОСТ 4038-79	90,12
9	Ферум (III) хлорид гексагідрат	ГОСТ 4147-74	56,17
10	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	400

### 3. ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Процес отримання порошку полімер-силікатного наповнювача періодичний і складається із таких стадій:

1. Підготовка сировини:
  - а) очищення натрієвого рідкого скла;
  - б) сушіння ПВП та ПВС;
2. Завантаження рідкого скла та ПВП в реактор з подальшим розчиненням суміші;
3. Завантаження хлориду металу та полівінілового спирту з подальшим розчиненням суміші;
4. Осадження полімер-силікатного наповнювача;
5. Завантаження в реактор дистильованої води, з подальшим емульгуванням частинок композиту ;
6. Завантаження дисперсії наповнювача на центрифугу;
7. Центрифугування;
8. Промивання;
9. Сушіння;
10. Пакування;

#### 3.1. Підготовка сировини

Для виготовлення дрібнодисперсного порошку полімер-силікатного наповнювача використовується сировина при наявності паспорту якості.

Сировина, яка поступає на виробництво, аналізується в лабораторії за показниками для перевірки якості. Технічний розчин натрієвого рідкого скла необхідно зберігати в щільно закритих ємностях, для запобігання утворення твердої фази при температурі не вище 45 °С і не нижче 2 °С.

Транспортування і зберігання ПВП - згідно ТУ 64-9-03-86, прим. 2.

Транспортування і зберігання ПВС - згідно ГОСТ 10779-78.

Транспортування і зберігання хлоридів металів-згідно ГОСТ 3885-73

Транспортування і зберігання натрієвого рідкого скла - згідно ГОСТ 13078-81.

### **3.1.1. Очищення технічного натрієвого рідкого скла**

Неочищене натрієве рідке скло, що містить механічні домішки сажі, колоїдні частинки  $\text{SiO}_2$  та Si, очищають за допомогою фільтрування на фільтри типу Ф.2.2.6.05, згідно ГОСТ 28544-90 при температурі 20-30 °С.

### **3.1.1. Підготовка полівінілпіролідону та полівінілового спирту**

Полівінілпіролідон (ТУ 64-9-03-86, прим.2) та полівініловий спирт (ГОСТ 10779-78) перед використанням сушать. Для цього використовують сушарку марки 2В-151, ТУ 64-1-941-72 при температурі 50-60 °С. Висушені полімери бажано зберігати в ексикаторі типу Е-140 або Е250, ГОСТ 6371-73, над силікагелем.

## **3.2. ОТРИМАННЯ ДРІБНОДИСПЕРСНОГО ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНОГО КОМПОЗИТУ**

### **3.2.1. Підготовка обладнання**

Реактор для одержання полімер-силікатного композиту а також змішувачі перед використанням старанно промивають розчином ПАР підігрітим до 40-50 °С впродовж 20-30 хв., після чого старанно промивають 2-3 рази дистильованою водою.

### **3.2.2. Приготування композиції**

Кількість композиції розраховується виходячи із проектної продуктивності виробництва, технологічної характеристики обладнання, яке використовується для отримання композиту, даних матеріальних розрахунків.

### **3.2.3. Розчинення хлоридів металів**

Готують розчини хлоридів металів у воді при температурі не вищій 25 °С до повного розчинення солей. Розчинення проводять в змішувачі об'ємом 1 м<sup>3</sup> при постійному перемішуванні.

### **3.2.4. Розчинення ПВП**

Розчинення ПВП проводять в натрієвому рідкому склі, дозування здійснюється в кількостях, що забезпечує необхідну концентрацію ПВП виходячи із матеріального балансу процесу. Розчинення проводять в змішувачі об'ємом 0,5 м<sup>3</sup>.

### **3.2.5. Розчинення ПВС**

Згідно технології процесу ПВС розчиняють в розчині хлоридів металів, дозування здійснюється в кількостях, що забезпечує необхідну концентрацію

ПВС виходячи із матеріального балансу процесу. Розчинення проводять в змішувачі об'ємом 1 м<sup>3</sup>.

### **3.2.6. Завантаження компонентів**

Приготовані розчини завантажують в реактор для одержання полімер-силікатного композиту в наступній послідовності: спочатку натрієве рідке скло (або розчин ПВП в натрієвому рідкому склі), потім розчин хлориду металу (або розчин ПВС та хлориду металу) при включеній мішалці.

### **3.3. Осадження полімер-силікатного композиту**

Осадження проводять в реакторі об'ємом 1,5 м<sup>3</sup> (ГОСТ 9931-61), що обладнаний якірною мішалкою та виготовлений із сталі Ст 45 (ГОСТ 1050-74), покритої від корозії емаллю та обладнаний сорочкою для обігріву і охолодження. Після осадження в реактор подають воду, а швидкість мішалки зменшують до 1200 об./год. Отриману таким чином дисперсію перемішують ще 10-15 хв., після чого її вивантажують в центрифугу.

### **3.4. Центрифугування**

Центрифугування проводять на фільтрувальній центрифугі типу АГ-800 (1700 об./хв) зі скребковим зніманням осаду. Після закінчення центрифугування дрібнодисперсний композит подають на сушіння.

### **3.5. Сушіння частинок полімер-силікатного композиту**

Сушіння здійснюють на сушарці барабанного типу, що відповідає вимогам ГОСТ 12.2.033-74 й виготовлена зі сталі марки Х40 (ГОСТ 4543-71).

### **3.6. Опис технологічної схеми**

Для виготовлення полімер-силікатного наповнювача використовують два варіанти процесу залежно від виду полімерного модифікатора (ПВП чи ПВС).

В змішувач 10, що обладнаний лопатевою мішалкою, подають помпою 9 попередньо очищене від механічних домішок, за допомогою фільтру 8, рідке скло. Туди ж за допомогою транспортера 11 подають висушений у сушарці 12 ПВП. Процес розчинення ПВП в рідкому склі здійснюють при температурі 20-25 °С, впродовж 20 хв. Паралельно в змішувачі 20 проводять розчинення хлориду металу в дистильованій воді. Після цього в реактор 14, об'ємом 1,5 м<sup>3</sup> (ГОСТ 9931-61), що обладнаний якірною мішалкою, подають помпою 13 розчин ПВП в рідкому склі. Далі в реактор із змішувача 20 однією порцією завантажується розчин хлориду металу, при цьому частоту обертів мішалки збільшують до 4000 об./год. Процес осадження проводять впродовж 15-30 хв. У випадку використання ПВС, в змішувач 20 подають попередньо висушений полівініловий спирт в сушарці 19 та проводять одночасно процес розчинення ПВС та хлориду металу, після повного розчинення розчин ПВС та хлориду металу однією порцією завантажується в реактор. При цьому розчинення ПВП в натрієвому рідкому склі не проводять.

Після осадження в реактор з ємності 3 подають воду, а швидкість мішалки зменшують до 1200 об./год. Отриманий таким чином колоїдний розчин перемішують ще 10-15 хв., після чого його вивантажують в центрифугу. Центрифугування проводять на фільтрувальній центрифугі 21 типу АГ-800 (1700 об./хв.) зі скребковим зніманням осаду та промиванням водою. Після закінчення центрифугування порошок полімер-силікатного наповнювача подають на сушіння.

Сушіння здійснюють на барабанній сушарці 26, що відповідає вимогам ГОСТ 12.2.003-74 й виготовлена зі сталі марки 40Х (ГОСТ 4543-71). Одержаний після сушіння порошок йде на три лінії, згідно I в змішувачі 22 відбувається змішування смоли та полімер-силікатного наповнювача; згідно II в змішувачі барабанного типу 24 відбувається змішування дисперсного полімеру та наповнювача після чого отриманий матеріал гранулюється на грануляторі 25; згідно III лінії отриманий наповнювач зважують на вагах типу РН-10 Ц 134 згідно з ТУ 25- 06-5-75 і упаковують в поліетиленові мішки масою 10 кг згідно з ГОСТ 1781 1-78.

#### 4. НОРМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО РЕЖИМУ

Таблиця 4.1

Найменування операції	Тривалість, год.	Температура, °С	Тиск, МПа
Очищення натрієвого рідкого скла	0,5-1,0	20-30	0,1
Сушіння полівінілового спирту	2-3	50-60	0,1
Сушіння полівінілпіролідону	2-3	50-60	0,1
Розчинення ПВП в натрієвому рідкому склі	0,25-0,3	20-30	0,1
Розчинення хлоридів металів	0,3-0,5	40-50	0,1
Розчинення ПВС в розчині хлоридів металів	3-4	20-25	0,1
Осадження полімер-силікатного композиту	0,25-0,5	20-25	0,1
Промивання композиту дистильованою водою	0,25	20-25	0,1
Центрифугування з багаторазовим промиванням	0,5-1,0	20-25	0,1
Сушіння під вакуумом	0,5-1,0	65-70	0,01
Пакування	0,25	20-25	0,1

#### 5. МОЖЛИВІ НЕПОЛАДКИ ТА СПОСОБИ ЇХ УСУНЕННЯ

Таблиця 5.1

№ з/п	Описання неполадок	Можливі причини	Дії персоналу і способи усунення неполадок
1	Налипання осаду на мішалку та стінки реактору	Неоптимальна швидкість обертів мішалки	Відрегулювати оберти мішалки Розбавити суміш
2	Зупинка мішалки реактора	Поломка електродвигуна	Зупинити подачу сировини Усунути несправність

3	Відсутність циркуляції розчину	Поломка помпи	Зупинити подачу сировини Замінити помпу
4	Підвищена в'язкість розчину	Надлишковий вміст ПВП або ПВС	Відрегулювати подачу ПВП або ПВС. Підвищити температуру в реакторі

## 6. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ РОБОТИ ЛІНІЇ ЗА НОРМАЛЬНИХ УМОВ

Необхідно контролювати наявність сировини і її відповідність вимогам технічних умов, справність апаратів і електрообладнання.

Усі, хто працюють на виробництві полімер-силікатного наповнювача мають бути забезпечені спеціальним одягом згідно з ДСТУ EN 340-2001 та ГОСТ 27654-88, захисними окулярами згідно з ДСТУ EN 166-2001, засобами захисту рук згідно з ДСТУ EN 421-2001.

Контроль повітря робочої зони необхідно здійснювати згідно з методичними вказівками "Контроль вмісту шкідливих речовин в повітрі робочої зони" № 3936.

Приміщення, освітлення, устаткування і технологічні операції під час виробництва полімер-силікатного наповнювача мають відповідати ДБН В.2.5-28-2006, ГОСТ 12.2.003-91, ГОСТ 12.3.002-75, ГОСТ 12.1.003-83 та СП 1042. Під час виробництва полімер-силікатного наповнювача слід дотримуватися заходів, що гарантують безпеку праці і керуватися вимогами ДСТУ 2272-93, ДСТУ 2273

Щоб уникнути електротравм, слід передбачити надійне заземлення електроустановок та ізолювання електропроводок і керуватися вимогами, ГОСТ 12.1.018-93, "Правилами технической эксплуатации электроустановок потребителей" та "Правилами техники безопасности при эксплуатации установок потребителей", затвердженими Держелектронаглядом 21.12.84р.

Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони під час технологічного процесу виробництва полімер-силікатного наповнювача мають відповідати ГОСТ 12.1.005-88.

У виробничому приміщенні, де виробляється полімер-силікатний наповнювач, має бути передбачена припливно-витяжна вентиляція точно за кратністю повітрообміну згідно з ДБН В.2.5-67:2013.

Приміщення має відповідати вимогам пожежної безпеки згідно з ДСТУ 2272-93.

## АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕСУ

Таблиця 7.1

№ з/п	Найменування стадії процесу	Контрольні параметри, ГОСТ або ТУ	Частота контролю	Норми або технологічні показники	Методи випробувань і засоби контролю
1	Полівінілпіролідон	1. Зовнішній вигляд	Кожна партія Кожна партія	Білий або жовтуватий порошок з	ТУ 64-9-03-86. прим. 2

		2. Вміст вологи		характерним запахом не більше 2%	ТУ 64-9-03-86. прим. 2
2	Полівініловий спирт	1. Зовнішній вигляд 2. Вміст вологи	Кожна партія Кожна партія	Білий порошок або гранули не більше 2 %	ГОСТ 10779-78
3	Натрієве рідке скло	Модуль та концентрація рідкого скла  Наявність домішок після фільтрування	Кожна партія Кожна партія	Згідно стандартних зразків	титрометрично  фотоколориметри чно
4	Розчинення полівінілпіролідону	В'язкість	Кожна партія	Згідно стандартних зразків	Віскозиметр ВПЖ-2 ГОСТ 10028-81
5	Розчинення хлоридів металів	Концентрація	Кожна партія	Згідно стандартних зразків	титрометрично
6	Розчинення полівінілового спирту	В'язкість	Кожна партія	Згідно стандартних зразків	Віскозиметр ВПЖ-2 ГОСТ 10028-81
7	Осадження полімер- силікатного композиту	pH середовища	Кожна партія	6,5-7,2	pH-метр ЭВ-74
8	Багаторазове промивання	Вміст розчинених солей	В кінці останньої промивки	0	солемір DIST-1
9	Центрифугування	Мутність дисперсного середовища	Кожна партія	Згідно стандартних зразків	фотоколориметри чно
10	Сушіння	Вміст вологи	Кожна партія	Не більше 0,5 %	гравіметрично
11	Пакування	Маса	Кожна партія	10 кг	Ваги типу РН- 10Ц134 ТУ 26-06-575

## 8. ОСНОВНІ ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ВВЕДЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Допуск робітників до роботи дозволяється після проведення інструктажу, навчання на робочому місці і здачі екзаменів, згідно ДНАОП 0.00-4.12-99.

Виробничий процес отримання порошку полімер-силікатного наповнювача згідно протипожежним нормам - ОНТП 24-86, відноситься до категорії Б, за санітарними нормами - СН 245-71, до групи III-б. За класифікацією ПУЕ - до класу II-1.



Причиною аварій, пожеж, нещасних випадків може бути порушення правил експлуатації обладнання, порушення технологічного режиму і правил ТБ.

Для попередження таких випадків необхідно притримуватись наступного:

1. Строго витримувати норми технологічного режиму;
2. Експлуатувати обладнання згідно правил його експлуатації;
3. Строго слідкувати за справністю заземлення електрообладнання;
4. Працювати у відповідному спецодязі (халат, черевики).

Для гасіння пожежі застосовуються вуглекислотні вогнегасники, пісок, покривала.

Готовий продукт не вибухонебезпечний, не токсичний .

Правила безпечної роботи з вогне- і вибухонебезпечними речовинами, з їдкими і шкідливими речовинами, а також заходи безпеки при митті хімічного посуду наведені в додатка

## **9. ПРАВИЛА АВАРІЙНОЇ ЗУПИНКИ ПРОЦЕСУ**

Аварійна зупинка проводиться при припиненні подачі на виробництво електроенергії, у випадку загорання. Для аварійної зупинки процесу потрібно відключити все електрообладнання, і прийняти заходи до усунення несправності або ліквідації пожежі.

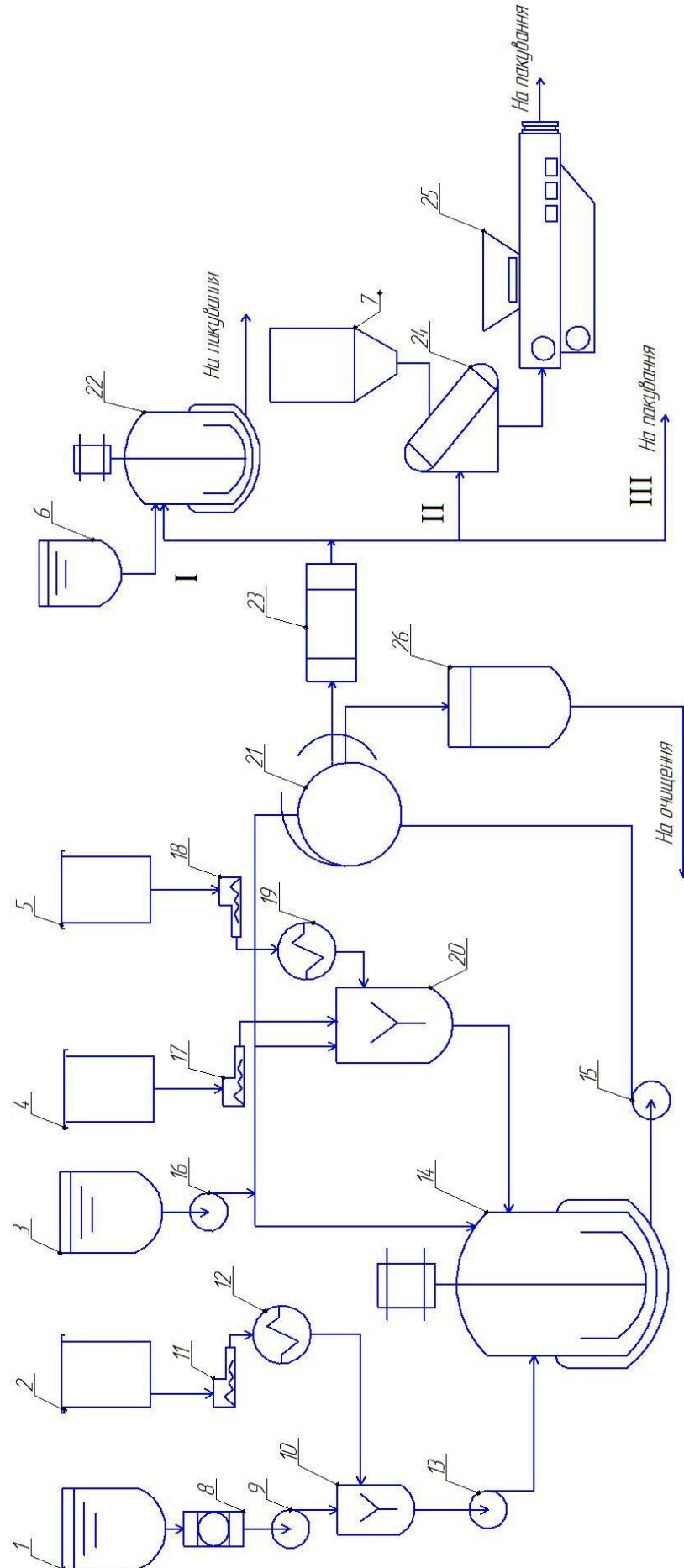
Для запобігання аварії в результаті порушення технологічного процесу необхідно чітко притримуватися норм положень по техніці безпеки і виробничій санітарії, чітко виконувати інструкції по обслуговуванню апаратури, не допускати порушення встановленого технологічного режиму, слідкувати за станом обладнання і своєчасно усувати дефекти

## **10. ВІДХОДИ, СТІЧНІ ВОДИ І ВИКИДИ В АТМОСФЕРУ**

Відходами процесу одержання порошку полімер-силікатного наповнювача є вода, забруднена залишками полівінілпіролідону, полівінілового спирту, силікатами натрію, хлоридами натрію. Стічними водами виробництва є вода після миття реактора і хімічного посуду. Стічні води при одержанні порошку полімер-силікатного наповнювача дозволяється зливати в каналізацію, згідно ДБН В.2.5-75:2013.

Викидів в атмосферу при одержанні полімер-силікатного наповнювача немає.

## 11. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА



## ІНСТРУКЦІЯ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ ОДЕРЖАННІ ПОЛІМЕР-СИЛКАТНОГО НАПОВНЮВАЧА

Дана інструкція поширюється на усі роботи, що проводяться при одержанні порошку полімер-силікатного наповнювача.

При одержанні порошку полімер-силікатного наповнювача використовують натрієве рідке скло, полівінілпіролідон, полівініловий спирт та хлориди металів. Натрієве рідке скло, за рахунок своєї сильно лужної реакції викликає важкі хімічні опіки, подразнює слизові оболонки очей та верхніх дихальних шляхів. Токсична дія полівінілпіролідону на організм людини: існують випадки різкого подразнення шкіри при дотику до неї, під час вдихання парів або аерозолів можливе пошкодження легенів. Хлориди металів викликають запальні захворювання головного мозку, зміну печінки та склероз селезінки. При вдиханні пилу можливо запалення легенів та бронхів. При попаданні у травний тракт можливі гострі та хронічні отруєння. При гострому отруєнні - нудота, печіння в стравоході, коліки, паралічі, розлад зору.

При роботі використовують електроприлади, електронагрівні пристрої та установки, згідно НПАОП 40.1-1.32-01. До роботи на виробництві допускаються особи, які пройшли інструктаж з т/б і склали іспит, згідно НПАОП 0.00-4.12-99. При нещасних випадках або при появі небезпеки аварії треба припинити роботу, знеструмити приміщення, надати першу допомогу потерпілому і терміново повідомити про те, що сталося, керівництво.

Перед початком роботи перевірити:

- чи нема витоку газу на виробництві;
- справність електрообладнання і заземлення;
- наявність і справність індивідуальних засобів захисту (гумові рукавиці, захисна маска і окуляри, респіратор, гумовий фартух);
- наявність індивідуальних засобів пожежогасіння (хімічний та вуглекислотний вогнегасник, покривало, пісок).

Після перевірки працівник включає витяжну вентиляцію, одягає спецодяг і приступає до роботи.

### Заходи першої допомоги

У випадку ураження працівника електричним струмом необхідно відключити струм, винести потерпілого на повітря, при необхідності зробити штучне дихання. Про випадок повідомити керівництво.

При пораненні склом край рани застити йодом і накласти стерильну пов'язку. При пораненні вен накладають джгут вище рани, прикріплюють записку із зазначенням часу накладання джгута.

При термічних опіках першого ступеню (почервоніння) на опік накладають спиртовий компрес, після чого змащують маззю від опіків. При опіках другого ступеню накладають марлю, змочену 5% розчином перманганату калію і роблять пов'язку. При попаданні хімічних речовин в очі, їх необхідно промити великою кількістю проточної води з крана, при отруєнні хімічними речовинами потерпілого виносять на свіже повітря, звільняють від

тісного одягу, терміново викликають швидку допомогу. Про усі випадки аварій і нещасних випадків, що викликають травмування працівників, терміново повідомляють керівництво.

## *Додаток 2*

### **ІНСТРУКЦІЯ З ПРОТИПОЖЕЖНОЇ ТЕХНІКИ ПРИ ОДЕРЖАННІ ПОЛІМЕР-СИЛКАТНОГО НАПОВНЮВАЧА**

1. До роботи допускаються особи, які пройшли інструктаж з протипожежної техніки.
2. Робота дозволяється тільки при наявності індивідуальних засобів пожежогасіння (пісок, ковдра, вогнегасники - вуглекислотний і порошковий), при діючій вентиляції і наявності води.
3. При роботі з горючими речовинами дозволяється користуватись нагрівними приладами з закритими спіралями.
4. Запаси легкозаймистих рідин на ділянці не повинні перевищувати денної норми, але не більше 3 літрів. В кінці робочого дня залишки необхідно здати на склад. Всі горючі речовини необхідно зберігати в спеціальних металічних ящиках з азбестовим футеруванням та подушкою з піску.
5. Балони з горючими газами ставити в окремих приміщеннях на відстані від нагрівних приладів та вогню, згідно НПАОП 0.00-1.41-88.
6. У випадку виникнення пожежі слід терміново повідомити пожежну службу. Відключити подачу електроенергії та приступити до гасіння, використовуючи індивідуальні засоби пожежогасіння.
7. При займанні ЛЗР та інших хімічних речовин використовувати пінний вогнегасник, пісок, ковдру, а також розпилену воду.
8. При займанні електрообладнання або електропроводки - вуглекислотний вогнегасник типу ВВК.

## Додаток 2

ТзОВ "БРАШ"  
Україна, м. Львів, 79035 вул. Зелена 149е.  
Тел: (+38 032) 240-54-42  
E-mail: brash-lviv@ukr.net

BRASH Ltd  
149e, ZELENA str., LVIV, 79035 UKRAINE  
Phone (+38 032) 240-54-42  
E-mail: brash-lviv@ukr.net

«Затверджую»  
Директор ТзОВ «БРАШ»  
Сич Т.В.  
«12» Травня 2014 р.

## А К Т

про виготовлення експериментальної партії полімер-силікатного композиту на основі натрієвого рідкого скла та полівінілового спирту

У період з 07.10.2014 р. по 15.10.2014 р на дільниці хімічного синтезу ТзОВ «БРАШ» налагоджено технологічний процес синтезу комбінованого полімер-силікатного матеріалу на основі натрієвого рідкого скла та полівінілового спирту внаслідок їх сумісного осадження під дією барію і цинку хлоридів та соляної кислоти; що розроблений на кафедрі хімічної технології переробки пластичних мас Національного університету «Львівська політехніка» під час виконання науково-дослідної роботи «Розроблення термопластичних та термореактивних плівкових матеріалів на основі модифікованих полімер-неорганічних (нано)композитів».

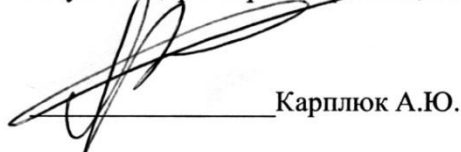
Технологічний процес відзначається порівняно простим апаратурним оформленням, використанням стандартного промислового обладнання, екологічністю, доступністю вітчизняної сировини.

Норми технологічного режиму одержання ПВС-силікатного матеріалу:

Найменування операції	Тривалість, год.	Температура, °С	Тиск, МПа
Очищення натрієвого рідкого скла	0,5-1,0	20-30	0,1
Сушіння полівінілового спирту	2-3	50-60	0,1
Розчинення ПВС в розчині хлоридів металів	0,3-0,5	20-25	0,1
Осадження полімер-силікатного композиту	0,25-0,5	20-25	0,1
Промивання композиту дистильованою водою	0,25	20-25	0,1
Центрифугування з багаторазовим промиванням	0,5-1,0	20-25	0,1
Сушіння під вакуумом	0,5-1,0	65-70	0,01
Пакування	0,25	20-25	0,1

Одержано дрібнодисперсний ПВС-силікатний цинк-барій вмісний композит в кількості 100 кг з розмірами частинок 0,2-0,8 мкм залежно від умов синтезу (концентрація і спосіб введення компонентів, швидкість перемішування), які відзначаються високорозвиненою модифікованою поверхнею.

Від ТзОВ «БРАШ»:  
Заступник директора з виробництва

  
Карплюк А.Ю.

Від НУ «Львівська політехніка»  
Професор кафедри хімічної технології  
переробки пластмас д.т.н., проф..

  
В.Є. Левицький  
Аспірант НУ «Львівська політехніка»

  
А.С. Масюк

## Додаток 3

## ТОВАРИСТВО З ДОДАТКОВОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ



СТРИЙ АВТО



## А К Т

промислових випробувань експериментальної партії виробів з композиційного матеріалу на основі модифікованого полівінілхлоридного пластикату

Ми, що нижче підписалися: заступник директора з виробництва ТзОВ «Стрий Авто» Ботвин Р.О., головний технолог Павлюк М.Я., професор кафедри хімічної технології переробки пластичних мас Левицький В.С., аспіранти Національного університету «Львівська політехніка» Ларук Ю.В. і Масюк А.С. склали даний акт про те, що на дільниці переробки пластмас ТзОВ «Стрий Авто» в період з 17.11.2014 р. по 21.11.2014 р. виготовлена партія виробів для герметизації з'єднань «Комбінована ущільнююча втулка» у кількості 150 шт. з композиційного матеріалу на основі полівінілхлориду (100 мас. ч.), суспензійного полістиролу (2,8 мас. ч.), диоктилфталату (30 мас. ч.) та комбінованого силікатного модифікатора (2 мас. ч.), розробленого на кафедрі хімічної технології переробки пластичних мас Національного університету «Львівська політехніка» під час виконання науково-дослідної роботи «Розроблення термопластичних та термореактивних плівкових матеріалів на основі модифікованих полімер-неорганічних (нано)композитів». Силікатний модифікатор являє собою полімер-силікатні утворення на основі сумісно осаджених Na-рідкого скла і полівінілового спирту під дією барію і цинку хлоридів.

Формування виробів здійснене на термопластавтоматі Toshiba IS100E в автоматичному режимі з використанням стаціонарної двогніздної форми за наступними оптимізованими технологічними параметрами – температура зон матеріального циліндра: 1 зона – 155 °С, 2 зона – 165 °С, 3 зона – 175 °С, температура сопла – 180 °С, температура форми – 45 °С, тиск лиття – 90 МПа. Технологічна карта виготовлення виробу наведена в додатку (табл.1).

На підставі проведених випробувань зроблені наступні висновки:

- виготовлення виробів литтям під тиском за встановленим технологічним режимом з модифікованих полівінілхлоридних пластикатів не ускладнене; відформовані вироби є якісними, без дефектів;
- за пружно-пластичними та теплофізичними характеристиками відформовані вироби переважають вироби з немодифікованих полівінілхлоридних пластикатів (додаток, табл.2)
- підтверджено термостабілізуючу дію комбінованого полімер-силікатного модифікатора.

Прийнято рішення про використання даного матеріалу для виготовлення виробу «Комбінована ущільнююча втулка» в умовах ТзОВ «Стрий Авто».

Заступник директора з виробництва  
Головний технолог  
Професор каф. ХТПП  
Аспірант НУ «Львівська політехніка»  
Аспірант НУ «Львівська політехніка»

Ботвин Р.О.  
Павлюк М.Я.  
Левицький В. С.  
Ларук Ю. В.  
Масюк А. С.

## Додаток

до акту промислових випробувань експериментальної партії виробів з композиційного матеріалу на основі модифікованого полівінілхлоридного пластикату

Таблиця 1

Технологічна карта виготовлення виробу «Комбінована ущільнююча втулка»  
методом лиття під тиском

Виріб				Маса відливки	
Комбінована ущільнююча втулка				18,9	
Матеріал				ПТР, г/10 хв	
Модифікований полівінілхлоридний пластикат				9,9	
Метод виготовлення		Тип машини		Форма	
Лиття під тиском		Toshiba 1S100E		стаціонарна, двогніздна	
Температурний режим					
I зона	II зона	III зона	Температура сопла	Температура форми	
155	165	175	180	45	
Час по етапах, с					
Витримка під тиском		Витримка на охолодження		Тривалість циклу	
6,5		9		18	
Тиск лиття (за манометром), МПа					
90					

Таблиця 2

Пружно-пластичні та теплофізичні властивості модифікованих ПВХ пластикатів

Склад матеріалу, мас. ч.				Показники			
				Число пружності S, %	Число пластичності P, %	Число твердості H, МПа	Теплостійкість за Віка, T °C
ПВХ	ДОФ	ПС	ПСМ				
100	30	–	–	40,57	59,43	62,19	38,2
100	30	2,8	–	59,00	41,00	101,15	40,0
100	30	2,8	2	80,36	19,64	113,74	48,7