

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНИХ КОМПОЗИТІВ

© Масюк А. С., Левицька Х. В., 2016

Досліджено фізико-хімічні властивості поверхні металовмісних полімер-силікатних композитів щодо ряду кислотно-основних індикаторів з різною природою функційних груп та значенням рК<sub>a</sub>. Визначено вплив природи і вмісту полімерного модифікатора (полівінілового спирту і полівінілпіролідону) та металу на кількість активних центрів і питому площу активної поверхні полімер-силікатних композитів. Встановлено, що сорбційна здатність металовмісних полімер-силікатних композитів має специфічний селективний характер і визначається природою полімерного модифікатора і металу.

**Ключові слова:** металовмісний полімер-силікатний композит, полімерний модифікатор, сорбція, індикатори.

A. S. Masyuk, Kh. V. Levytska

## PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SURFACE OF THE METALCONTAINING POLYMER SILICATE COMPOSITES

© Masyuk A. S., Levytska Kh. V., 2016

Physicochemical properties of the surface of metal-containing polymer-silicate composites in relation to various acid-base indicators with different nature of functional groups and value of pK<sub>a</sub> were studied. Influence of the nature and content of polymer modifiers (polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone) and metal on the number of active centers and specific surface area of polymer-silicate composites were established. It was also established that the sorption ability of metal-containing polymer-silicate composites has a specific selective nature and determined by the nature of the polymer modifier and metal.

**Key words:** metal-containing polymer-silicate composite, polymer modifier, sorption, indicators.

**Постановка проблеми.** Фізичне модифікування високомолекулярними сполуками наповнювачів для полімерних композитів є одним з пріоритетних напрямів технології полімерних та композиційних матеріалів [1]. Основним завданням, яке вирішується під час їхнього модифікування, є підвищення технологічної сумісності неорганічного наповнювача до полімерної матриці, що дає змогу впливати не тільки на морфологію композиційних матеріалів, але і на комплекс технологічних і експлуатаційних властивостей [2].

Важливими характеристиками модифікованих наповнювачів є сорбційні властивості їхньої поверхні, які безпосередньо пов'язані з фізико-хімічними закономірностями процесів одержання та модифікування наповнювача, а також з природою модифікатора. Для дослідження сорбційних властивостей та характеристик твердої поверхні широко використовують методи, що ґрунтуються на встановленні закономірностей сорбції кислотно-основних індикаторів з їх розчинів [3].

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** На властивості поверхні силікатних матеріалів різної природи звертають більшу увагу, оскільки ці властивості значною мірою визначатимуть сфери їх можливого застосування. Водночас зміною параметрів синтезу силікатних матеріалів, а також напрямленим модифікуванням їхньої поверхні створено можливості регулювання їхніх властивостей. Більшість методів модифікування силікатних матеріалів передбачають або адсорбцію поверхнево-активних речовин різної природи, або хімічні взаємодії реагентів з поверхневими

групами силікату [4]. Використання модифікаторів безпосередньо впливатиме на функціональний покрив силікатного матеріалу і зміну його кислотно-основного балансу [5]. Водночас використання як модифікаторів водорозчинних функційних полімерів: полівінілового спирту (ПВС) та полівінілпіролідону (ПВП) зумовлене їх високою здатністю до комплексоутворення та поверхневою активністю.

Розроблення полімерних композиційних матеріалів на основі модифікованих металовмісних полімер-силікатних наповнювачів, які одержані сумісним осадженням натрієвого рідкого скла (Na-PC) та водорозчинних функційно активних полімерів під дією хлоридів металів (Ba, Cu, Co, Ni, Zn, Fe) [6], дає змогу отримувати матеріали з новими прогнозованими властивостями.

**Мета роботи.** Встановлення впливу природи і вмісту полімерного модифікатора (полівінілового спирту та полівінілпіролідону) в реакційному середовищі і осаджувача на фізико-хімічні властивості поверхні металовмісних полімер-силікатних композитів.

**Матеріали та методи досліджень.** Для одержання полімер-силікатних композитів попередньо готували розчин ПВП у Na-PC, на який діяли розчинами хлоридів металів, а також розчини хлоридів металів з розчиненим в них ПВС, якими діяли на Na-PC [7]. Одержаний осад фільтрували, вакуумували та ретельно промивали дистильованою водою, після чого сушили у вакуум-сушарці за 353–363 К.

Для встановлення фізико-хімічних властивостей поверхні отриманих композитів було використано низку індикаторів, які відрізняються природою функційних груп, а також величиною рК<sub>a</sub> (діамантовий зелений, бромфеноловий синій, бромкризоловий пурпурний, тимоловий синій, метиленовий синій, індигокармін, метиловий оранжевий).

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. Матеріал перемішували в розчині індикатора впродовж 1 год., після чого дисперсію центрифугували і вимірювали оптичну густину. ІЧ-спектри пропускання одержаних полімер-силікатних матеріалів досліджували в інтервалі 400–4000 см<sup>-1</sup> на приладі SPECORD 70. Сканувальну електронну мікроскопію одержаних матеріалів проводили на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И.

**Результати досліджень та їх обговорення.** На підставі результатів фотоколориметричних досліджень сорбції індикатора – метиленового синього, який здатний адсорбуватись на поверхні силікатних матеріалів внаслідок взаємодії із кислотними центрами їх поверхні, зокрема металовмісних силікатних матеріалів, можна стверджувати, що їх здатність до сорбції має специфічний селективний характер і швидше за все визначається природою металу (рис. 1).

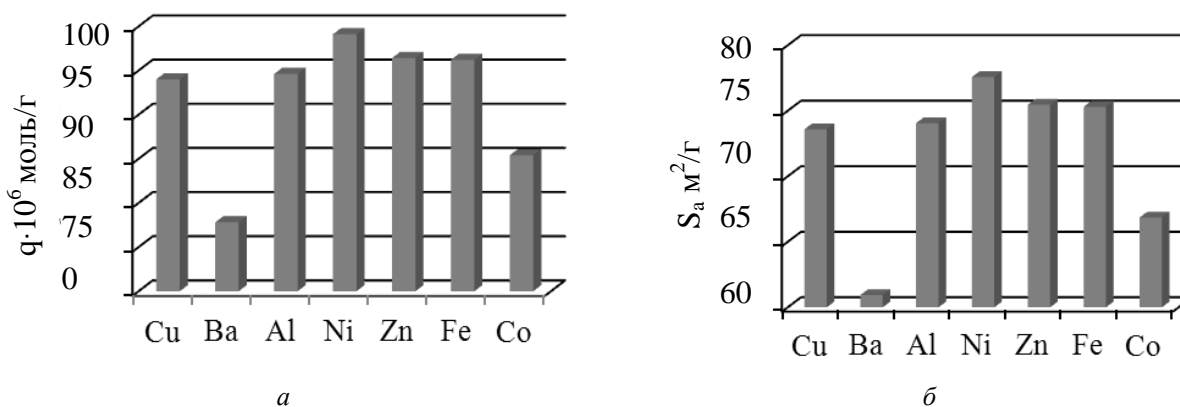


Рис. 1. Вплив природи металу на кількість активних центрів  $q_a$  (а) та питому площу активної поверхні  $S_a$  (б) металовмісних силікатних утворень

Як бачимо, найменші значення питомої площі активної поверхні та кількості активних центрів спостерігаються для систем, в яких осаджувачем були барію та кобальту хлориди. Така відмінність швидше за все пов'язана із особливостями будови поверхні таких матеріалів, а у випадку хлориду барію також з можливістю утворення розчинного  $Ba(OH)_2$  у реакційному середовищі і стеричними перешкодами, що пов'язані з великим розміром катіону  $Ba^{2+}$ . Вплив валентності металу на сорбційну здатність металовмісних силікатних матеріалів не спостерігається, що, очевидно, підтверджує однотипність поверхні таких матеріалів.

Встановлено, що кількість активних центрів сорбції досліджуваних полімерів істотно залежить від природи індикатора (табл. 1).

Таблиця 1

**Кількість активних центрів Cu-вмісного полімер-силікатного композиту**

№ з/п	Індикатор	pKa	Модифікатор	$q_a \cdot 10^6$ , моль/г	
				Природа металу	
				$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$
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, у випадку як модифікованих? так і немодифікованих матеріалів найбільша активність проявляється щодо метиленового синього та діамантового зеленого, а найнижча – бромкризолового пурпурного. Водночас сорбції метилового оранжевого не відбувається взагалі. Використання полімерних модифікаторів полівінілпіролідону (ПВП) і полівінілового спирту (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 [5]) внаслідок фізичної взаємодії з функційними групами полімерного модифікатора. Для більшості індикаторів вплив ПВП є відчутніший, ніж вплив ПВС. Така відмінність, очевидно, пов'язана із більшими конформаційними параметрами макромолекул ПВП та його здатністю до комплексоутворення.

Особливості взаємодії полімерних модифікаторів з поверхневими групами силікатних утворень підтверджено результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень. У спектрах модифікованих силікатних утворень виявлено смуги поглинання в області  $654-659 \text{ cm}^{-1}$ , які, очевидно, спричинені взаємодіями функційних груп полімерних модифікаторів з поверхневими групами металовмісного силіцій-оксигенового каркаса. Також слід звернути увагу на наявність інтенсивних смуг поглинання в області  $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням гідроксильної групи і

зумовлені у випадку немодифікованих силікатних утворень наявністю гідратаційних оболонок. Водночас, для металовмісних ПВП-силікатного та ПВС-силікатного композитів не спостерігається інтенсивних піків коливань гідроксильних груп, що є наслідком перерозподілу міжмолекулярних взаємодій в системі і підвищення гідрофобності модифікованого силіцій-оксигенового каркаса.

Вплив полімерних модифікаторів на поверхневі характеристики розроблених матеріалів підтверджено результатами сканувальної електронної мікроскопії. Одержані результати наведено на рис. 2.

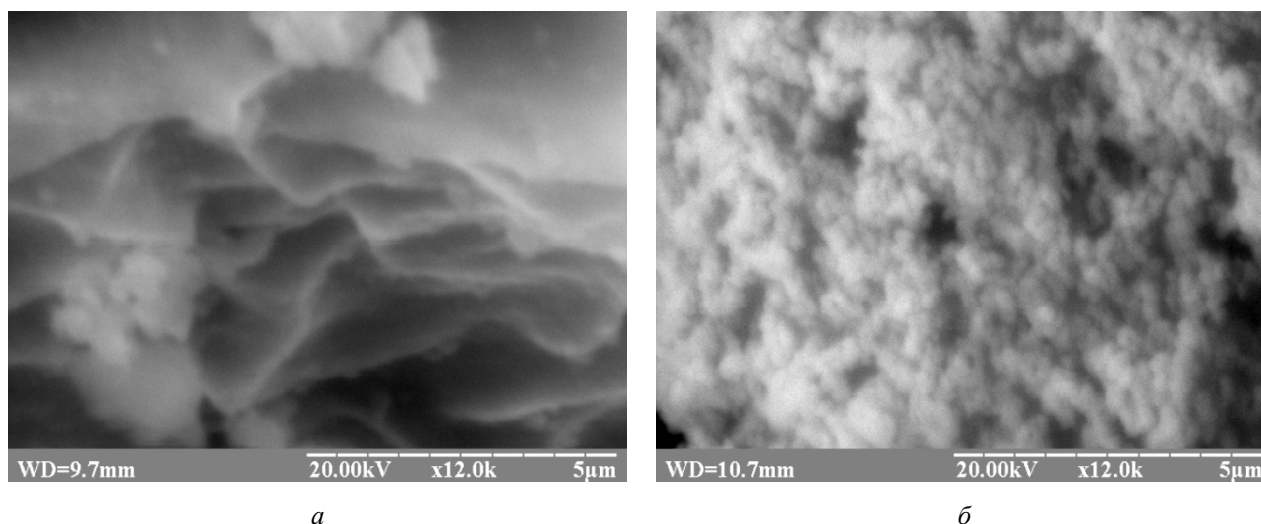


Рис. 2. СЕМ фотографії силікатних утворень: а – без модифікатора; б – модифікатор ПВП

Частинки немодифікованих силікатних утворень характеризуються монолітністю та малою питомою поверхнею. Використання полімерних модифікаторів призводить до утворення агрегатів, які складаються з включень розміром 50–200 нм.

Встановлено, що полімерні модифікатори також впливають на питому площу активної поверхні металовмісних полімер-силікатних наповнювачів та їх вологопоглинання (табл. 2).

Таблиця 2

**Вплив полімерного модифікатора і осаджувача на питому площу активної поверхні полімер-силікатних композитів та їх вологопоглинання**

Осаджувач	Полімерний модифікатор	$S_a$ , м <sup>2</sup> /г	Вологопоглинання, %
CuCl <sub>2</sub>	-	73,59	52,4
	ПВП	63,21	25,5
	ПВС	68,18	28,9
NiCl <sub>2</sub>	-	77,58	38,4
	ПВП	73,70	17,8
	ПВС	76,09	21,6

Виявлено, що модифікування призводить до зменшення площі активної поверхні відносно індикатора метиленового синього, що зумовлено блокуванням поверхневих груп полімер-силікатного композиту макромолекулами модифікаторів, водночас вплив полівінілпіролідону на значення площі активної поверхні є більш виражений. Отримані закономірності підтверджуються також результатами вологопоглинання, використання полімерних модифікаторів призводить до зменшення значення вологопоглинання полімер-силікатних композитів у 1,5–2 рази відносно немодифікованих.

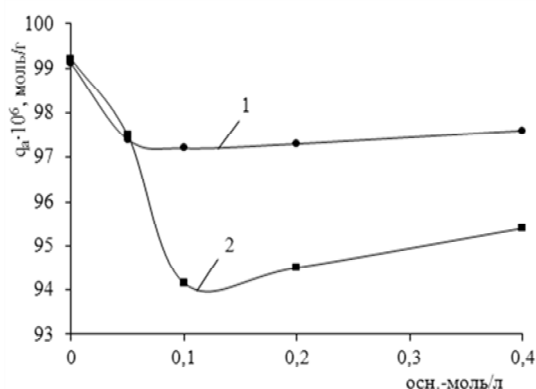


Рис. 3. Вплив концентрації полімерного модифікатора на кількість активних центрів Ni-вмісного полімер-силікатного композиту: 1 - модифікатор ПВП; 2 - модифікатор ПВС

хімічні властивості поверхні металовмісних полімер-силікатних композитів. Виявлено, що питома площа активної поверхні та кількість активних центрів на ній залежать від природи металу, для Ва та Со-вмісних полімер-силікатних композитів спостерігаються найменші значення, а для Ni-вмісних – найбільші.

Використання полімерних модифікаторів: полівінілового спирту і полівінілпіролідону, незалежно від природи металу та індикатора, призводить до зниження кількості активних центрів, питомої площі поверхні та вологопоглинання, що пов'язано із блокуванням активних груп поверхні силікатних утворень функційними групами полімерного модифікатора, що також підтверджено результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень.

1. Быков Е. А. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов / Е. А. Быков, В. В. Дегтярёв // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С. 32–36. 2. Levytskyj V., Kochubei V., Gancho A. Influence of the Silicate Modifier Nature on the Structure and Properties of Polycaproatide // "Chemistry and Chemical Technology". – 2013. – No. 2, Vol. 7, p. 169–172. 3. Индикаторы / под. ред. Э. Бишона. – М.: Мир, 1976. – Т. 1. – 496 с/ 4. Suprakas Sinha Ray Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing progress in polymer science / Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto // Prog. polym. sci. – 2003. – Vol. 28, issue 11. – P. 1539–1641. 5. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г. Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО "Принта", 2008. – 172 с. 6. 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. – № 1.(52). – С. 21–27. 7. Масюк А. С., Левицький В. Є. Закономірності одержання полімер-силікатних композитів з водорозчинних силікатів та полімерів / Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2014. – № 6/6 (72). – С. 29–33. 8. 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 Нац. ун-ту "Львівська політехніка": Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2014. – № 787. – С. 429–434.

Встановлено вплив концентрації полімерних модифікаторів у реакційному середовищі під час синтезу на кількість активних центрів Ni-вмісних полімер-силікатних композитів відносно індикатора – метиленового синього (рис. 3).

Як бачимо, найбільше зниження значення кількості активних центрів спостерігається для концентрацій полімерного модифікатора у реакційному середовищі в діапазоні 0,05–0,1 осн.-моль/л. Саме за таких концентрацій досягають максимальної ефективності модифікування силікатних утворень [8] і, очевидно, блокування функційно активними групами полімерного модифікатора активних центрів поверхні силіцій-оксигенового каркаса.

**Висновки.** Встановлено вплив природи і концентрації полімерного модифікатора та металу на фізико-