

М. Р. Чобіт, В. П. Васильєв

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії
chobit@polynet.lviv.ua

ВИКОРИСТАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНОЇ РОСЛИННОЇ ОЛІЇ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.178>

Метою роботи є перевірка можливості використання відпрацьованої соняшникової олії для модифікування поверхні крейди та гідроксиду магнію та вивчення впливу таких наповнювачів на фізико-механічні властивості полімерних композиційних матеріалів. За результатами досліджень вперше доведено можливість модифікування дисперсних мінеральних наповнювачів відпрацьованою (пересмаженою) соняшниковою олією, не придатною для харчових цілей. Створено полімерні композити на основі поліетилену низького тиску, пластифікованого ПВХ та епоксидної смоли, наповнені крейдою та гідроксидом магнію, модифікованими відпрацьованою соняшниковою олією.

Ключові слова: полімерні композити, крейда, поліетилен, ПВХ, соняшникова олія, епоксидна смола.

Вступ

Сучасна промисловість потребує розроблення нових полімерних композиційних матеріалів, для створення яких використовуються дисперсні наповнювачі. Значною перевагою таких полімерних композитів перед традиційно використовуваними матеріалами є: застосування дешевої сировини, яка має потужну виробничу базу, економія полімерного зв'язуючого, покращення технологічних і споживчих властивостей матеріалів, одержання спеціальних матеріалів із властивостями, не характерними для полімерів (струмопровідність, теплопровідність тощо) [1–3]. Відомо, що загально визнаним шляхом покращення властивостей полімерних композитів є модифікування поверхні наповнювачів, яка забезпечує необхідний рівень міжфазної взаємодії поверхні дисперсних частинок з полімером матриці, рівномірний розподіл в ній наповнювача та ефективну передачу напруження [4–6].

Вплив поверхневого модифікування наповнювачів можна звести до ряду основних функцій. По-перше, це зміна адгезивної взаємодії на границі розділу фаз, для якої необхідним є щільний контакт поверхні наповнювача з полі-

мером, тобто хороше змочування. У випадку неповного змочування між полімером та поверхнею наповнювача будуть знаходитись мікропустоти, які екранують поверхню наповнювача. По-друге, забезпечуючи контакт і будучи проміжним шаром, модифікатор виконує компатибілізуючу функцію та покращує міжмолекулярну взаємодію полімеру та наповнювача [7–10]. Так, наприклад, можна збільшити водовідштовхувальні властивості (гідрофобність) відповідних матеріалів для кращого та тривалого зберігання [11]. Зрозуміло, що для різних наповнювачів та різних полімерних матриць необхідні різні модифікатори, тому дослідження з розширення їх асортименту є актуальними.

Водночас у харчовій промисловості та закладах громадського харчування України утворюється доволі значна кількість олії, яку використовували під час обсмажування різноманітної харчової сировини та приготування страв, наприклад, овочів та риби під час виготовлення консервів, приготування картоплі фрі, пампухів, чебуреків тощо. Внаслідок перебігу в олії при високій температурі під час контакту із харчовою сировиною та вологою, що в ній міститься, процесів термічного розкладу, окиснення, полімеризації тощо, в олії накопичуються

шкідливі для людини речовини, такі як альдегіди, кетени, кислоти, поліциклічні сполуки тощо [12]. Олія при цьому стає непридатною для подальшого харчового використання.

Цікавою уявляється спроба спільного вирішення цих двох проблем, тобто вивчення можливості використання пересмаженої рослинної олії для модифікування поверхні дисперсних мінеральних наповнювачів, з їх подальшим використанням для створення нових полімерних композиційних матеріалів.

Мета дослідження

Встановлення можливості використання пересмаженої рослинної олії для модифікування мінеральних наповнювачів та дослідження властивостей полімерних композитів, наповнених вищевказаними наповнювачами.

Матеріали та методики досліджень

Для модифікування використовували крейду та гідроксид магнію. Як модифікатор застосовували пересмажену соняшникову олію, яка використовувалась у закладах громадського харчування для смаження чебуреків. Як полімерну матрицю досліджували поліетилен низького тиску (ПЕНТ), пластифікований полівінілхлорид (ПВХ) та епоксидну смолу ЕД-20.

У стакан об'ємом 250 мл поміщали мінеральний наповнювач та відпрацьовану олію у співвідношенні 20:1, а також дистильовану воду у співвідношенні 10:1 до наповнювача. Суспензію при постійному перемішуванні магнітною мішалкою витримували протягом певного часу. Попередніми дослідженнями було встановлено, що за 1–1,5 год кінетична крива сорбції виходить на плато, тобто за цей час спостерігається максимальна сорбція олії на поверхні наповнювача [13, 14]. Одержану суміш фільтрували за допомогою фільтрувального паперу та висушували в сушильній шафі при температурі 60°C протягом 5–6 год. Уявний вигляд модифікованої поверхні наповнювача зображений на рис. 1. Можна припустити, що на поверхні наповнювача утримуються як молекули вихідних тригліцеридів за рахунок фізичної сорбції, так і молекули жирних кислот, які утворились під час

зберігання та смаження олії, що прищепились внаслідок процесу хемосорбції.

Для одержання наповненого полімеру змішували модифікований мінеральний наповнювач із полімерним матеріалом у співвідношенні 40 % модифікованого мінерального наповнювача та 60 % полімерної матриці.

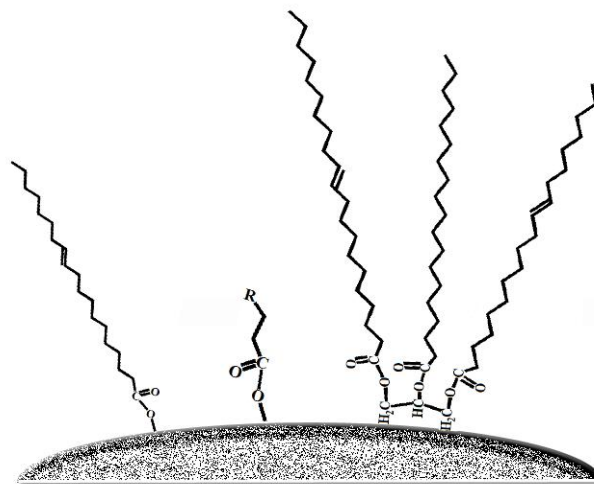


Рис. 1. Вигляд поверхні мінерального наповнювача модифікованого пересмаженою олією

При виготовленні композиту полівінілхлориду використовували наповнювач та пластизол у співвідношенні 1:2. Для надання композиту певної конфігурації застосовували металеву форму у вигляді лопатки. Форму злегка змащували силіконовою олією, наповнювали композиційною сумішшю та ставили під прес. Через 2–3 год форму переміщували в сушильну шафу і утримували при температурі 120 °C протягом 3–4 год, потім знову поміщали під прес на 1–2 год. Надалі готову лопатку перевіряли на розтяг та здійснювали термомеханічні дослідження.

Для визначення впливу модифікування наповнювачів на властивості композитів виготовляли лопатки з модифікованими та немодифікованими наповнювачами.

При виконанні термомеханічних досліджень використовували частини стрижнів у вигляді таблеток довжиною 3–4 мм та діаметром 6 мм. Термомеханічні дослідження проводили на приладі FVW R7/90. Для цього досліджуваний матеріал розташовували горизонтально під циліндричною, знизу відшліфованою сталевією

голкою з площею поперечного перерізу в 1 мм^2 , яку навантажували гирею 2 або 5 кг та встановлювали вертикально відносно зразка. Температура зростала в межах від 20 до $150 \text{ }^\circ\text{C}$ залежно від складу полімерного композиту. Зі зростанням пластичності полімеру голка занурювалась всередину досліджуваного матеріалу. Випробування здійснювали при нагріванні за початкової температури $20\text{--}23 \text{ }^\circ\text{C}$ та зміні довжини $\Delta L=0$.

Визначали ударну в'язкість за ГОСТ 9454-78. Суть методу полягає у випробуванні, при якому зразок, що лежить на двох опорах, зазнає удару маятника, причому лінія удару знаходиться посередині між опорами і безпосередньо навпроти надрізу у випадку зразків із надрізом. Повну роботу копра, витрачену на ударне руйнування зразка, визначають як різницю між його початковою і кінцевою (після удару) потенційними енергіями.

Крайовий кут змочування визначали фіксацією веб-камерою зображення крапель дистильованої води, нанесених на досліджуваний композит.

Міцність на розрив композитів на основі ПВХ з модифікованими та немодифікованими наповнювачами досліджували на апараті Tira Test 2200 (Німеччина). Швидкість розтягування зажимів $2,5 \text{ мм/с}$.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на приладі "SPECORD M-80" в інтервалі спектра пропускання $3500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$.

Результати досліджень та їх обговорення

Відомо [12], що під час смаження у рослинних оліях відбувається комплекс хімічних реакцій, продуктами яких є акролеїн, вільні жирні кислоти та кетени.

Крім того, можуть утворюватися продукти перетворення харчової сировини, що обсмажується, або такі, що утворюються внаслідок її взаємодії із олією, наприклад, акриламід, гетероциклічні аміни або поліциклічні сполуки коронен, хризен, бензопірен тощо. Візуально це проявляється у значному потемнінні пересмаженої олії порівняно з вихідною (рис. 2).

Зміни, що відбуваються в олії, змінюють її ІЧ-спектр (рис. 3): на ньому з'являються нові полоси поглинання. Крім типових для олії смуг

поглинання в області 3010 см^{-1} та 977 см^{-1} , що свідчить про наявність подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ та смуг поглинання карбонільної групи (естерної) $\text{C}=\text{O}$ із частотою 1744 см^{-1} з'являється поглинання в області 3440 см^{-1} , що може свідчити про появу в олії сполук, що містять гідроксильні групи.



Рис. 2. Фотографії рафінованої соняшникової олії: 1 – до смаження; 2 – після смаження

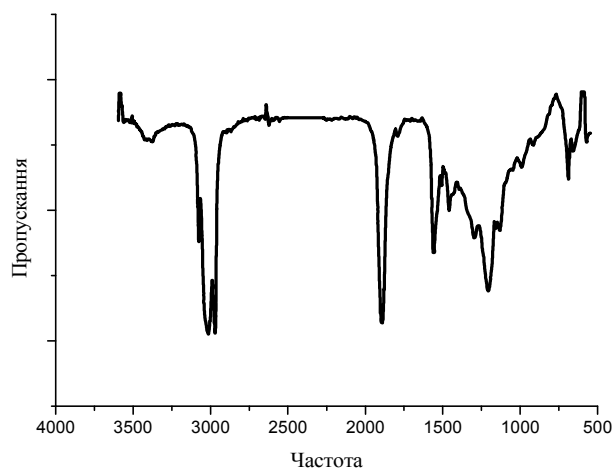


Рис. 3. ІЧ-спектр відпрацьованої олії (пересмаженої)

Результати термомеханічних досліджень та визначення температури теплостійкості наведено на рис. 4–7 та у табл. 1.

Як видно з наведених даних (рис. 4–7 та табл. 1), модифікація крейди та гідроксиду магнію пересмаженою олією практично не впливає на теплостійкість композитів на основі поліетилену низької щільності та пластифікованого ПВХ. Лише у випадку застосування модифікованого гідроксиду магнію для наповнення ПЕНТ (рис. 5) термомеханічна крива зсувається в бік нижчої температури і дещо зменшується температура теплостійкості.

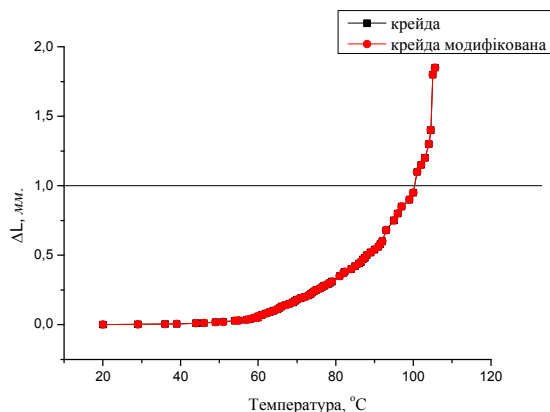


Рис. 4. Термомеханічні криві полімерного композиту на основі ПЕНТ, наповненого модифікованою та немодифікованою крейдою

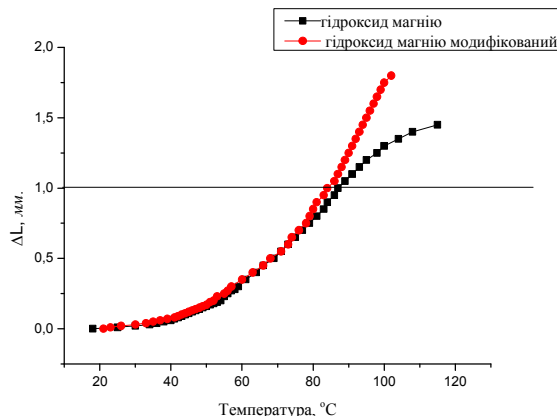


Рис. 7. Термомеханічні криві полімерного композиту на основі пластифікованого ПВХ, наповненого модифікованим та немодифікованим гідроксидом магнію

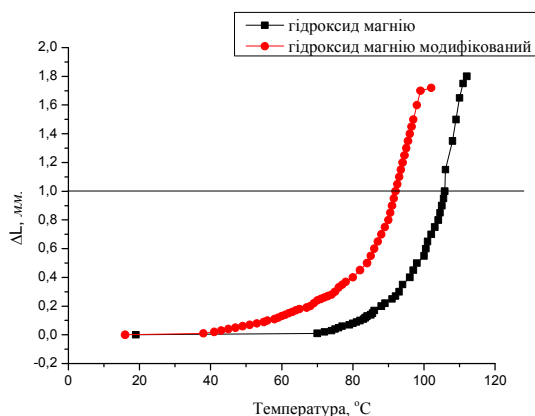


Рис. 5. Термомеханічні криві полімерного композиту на основі ПЕНТ, наповненого модифікованим та немодифікованим гідроксидом магнію

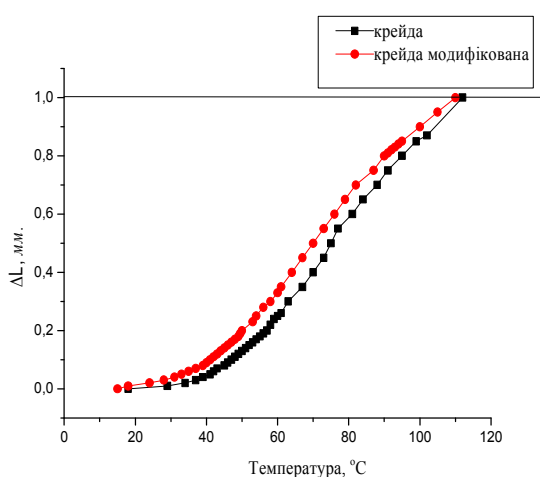


Рис. 6. Термомеханічні криві полімерного композиту на основі пластифікованого ПВХ, наповненого модифікованою та немодифікованою крейдою

Таблиця 1

Температура теплостійкості за методикою Віка наповнених композитів

Полімерний композит	Температура теплостійкості по Віка; °C
ПЕНТ наповнений модифікованою крейдою	100
ПЕНТ наповнений не модифікованою крейдою	100,5
ПЕНТ наповнений модифікованим гідроксидом магнію	92
ПЕНТ наповнений не модифікованим гідроксидом магнію	105,5
Пластифікований ПВХ наповнений модифікованою крейдою	110,4
Пластифікований ПВХ наповнений не модифікованою крейдою	112
Пластифікований ПВХ наповнений модифікованим гідроксидом магнію	87
Пластифікований ПВХ наповнений не модифікованим гідроксидом магнію	83,9

Це означає, що такі композити доцільно використовувати для виробництва виробів, для яких не потрібна збільшена теплостійкість і які не будуть експлуатуватись при підвищених температурах. Водночас це дасть змогу формувати

вироби з такого композиту при менших температурах, що знизить енергозатрати на їх виготовлення.

Результати вимірювання крайового кута змочування досліджуваних композитів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Крайовий кут змочування полімерних композитів

Полімерний композит	Крайовий кут змочування, градуси
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою	68,49
ПЕНТ, наповнений немодифікованою крейдою	60,45
ПЕНТ, наповнений модифікованим гідроксидом магнію	82,48
ПЕНТ, наповнений немодифікованим гідроксидом магнію	73,35
Пластифікований ПВХ, наповнений модифікованою крейдою	65,90
Пластифікований ПВХ, наповнений немодифікованою крейдою	60,74
Пластифікований ПВХ, наповнений модифікованим гідроксидом магнію	76,10
Пластифікований ПВХ, наповнений немодифікованим гідроксидом магнію	70,25

Як видно з табл. 2, у всіх випадках застосування при створенні композитів модифікованих наповнювачів підвищується крайовий кут змочування. Це можна пояснити так: шар олії, що знаходиться на поверхні частинок наповнювачів, підвищує гідрофобність їх поверхні і, як наслідок, гідрофобність всього композиту. Більш гідрофобна поверхня гірше змочується водою, що і збільшує крайовий кут змочування.

Результати дослідження ударної в'язкості одержаних композитів наведено у табл. 3. Як

видно з табл. 3, застосування при створенні композиту модифікованих наповнювачів підвищує ударну в'язкість досліджуваних композитів на 10–25 %, що можна пояснити кращою сумісністю модифікованої поверхні мінеральних наповнювачів із полімерною матрицею.

Таблиця 3

Ударна в'язкість композитів

Полімерний композит	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Приріст ударної в'язкості, %
ПЕНТ, наповнений немодифікованою крейдою	0,0106	–
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою	0,0132	24,5
ПЕНТ, наповнений немодифікованим гідроксидом магнію	0,0067	–
ПЕНТ, наповнений модифікованим гідроксидом магнію	0,0075	11,9
Епоксидна смола, наповнена немодифікованою крейдою	0,0369	–
Епоксидна смола, наповнена модифікованою крейдою	0,03847	9,7

Результати дослідження міцності на розрив та відносного видовження одержаних полімерних композитів наведено в табл. 4.

Композити на основі поліетилену низької щільності та пластифікованого ПВХ з модифікованими та немодифікованими наповнювачами досліджували на установці Tira Test 2200. Типовий графік залежності відносного видовження композиту від прикладеного зусилля розриву наведено на рис. 8. З графіка видно, що із збільшенням сили розтягу лопатка, виготовлена з композиту, повільно витягується і після досягнення деякого значення розтягується дуже швидко і рветься.

З табл. 4 видно, що модифікування наповнювачів позитивно впливає на міцність на розрив досліджених композитів. Найбільший приріст міцності спостерігається для пластифікованого ПВХ з модифікованим гідроксидом магнію та для поліетилену низької щільності з модифікованою крейдою, відповідно 70 та 179,2 %.

Таблиця 4

Міцність на розрив полімерних композитів

Полімерний композит	Міцність на розрив, кН/м ²	Приріст міцності, %	Відносне видовження, %
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою	2823	178,9	2,54
ПЕНТ, наповнений немодифікованою крейдою	1012	–	1,53
ПЕНТ, наповнений модифікованим гідроксидом магнію	6835	11,5	1,42
ПЕНТ, наповнений немодифікованим гідроксидом магнію	6135	–	1,15
Пластифікований ПВХ, наповнений модифікованою крейдою	1891	31	119,9
Пластифікований ПВХ, наповнений немодифікованою крейдою	1438	–	63,14
Пластифікований ПВХ, наповнений модифікованим гідроксидом магнію	2513	70	133,6
Пластифікований ПВХ, наповнений немодифікованим гідроксидом магнію	1477	–	80,45

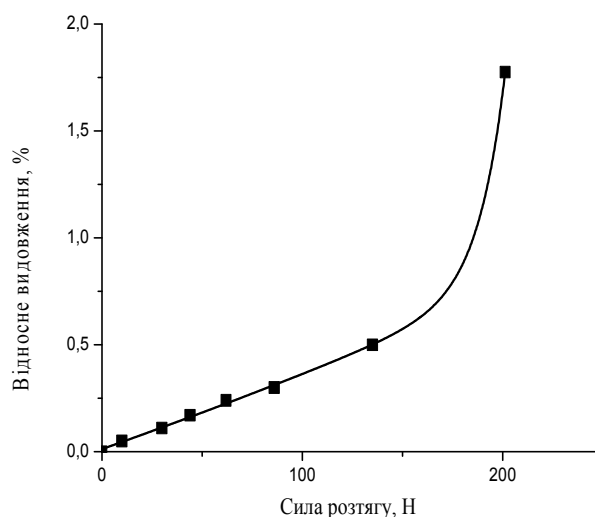


Рис. 8. Залежність відносного видовження композиту (поліетилен, наповнений немодифікованою крейдою) від сили розтягу

Висновки

Отже, в результаті проведених досліджень вперше було показано можливість модифікування дисперсних мінеральних наповнювачів крейди та гідроксиду магнію пересмаженою соняшниковою олією та досліджено властивості полімерних композитів на основі поліетилену низької щільності, пластифікованого полівінілхлориду та епоксидної смоли, наповнених одержаними модифікованими наповнювачами. Показано, що модифікування наповнювачів суттєво не впливає на теплостійкість одержаних композитів, але збільшує гідрофобність композитів та покращує їхні фізико-механічні властивості: ударну в'язкість та міцність на розрив.

Література

1. Kurta S. A. (2012). *Napovnyuvachi – sy`ntez, vlasty`vosti ta vy`kory`stannya: navchal`ny`j posibny`k*. Ivano-Frankivs`k: Vyd-vo Prykarp. nacz. un-tu im. V. Stefany`ka. P. 296.
2. G. Schmid. (2010). *Nanoparticles: from theory to application*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 522.
3. Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, M. Weinberg. (April 1999). Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles. *Polymer*. Vol. 40, Is. 9, 2347-2365.
4. Chobit M. R. (2007). *Peroxide modification of the cellulose for synthesis of the compound polymer systems*. (Candidate's thesis). Lviv. [in Ukrainian]. 5.

- Savelyev Yuri, Gonchar Alexey, Travinskaya Tamara. (2013). Monmorillonite modified with oligourethane ammonium chloride and based nanostructured polymers. *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 1(4), 87-93.: doi: 10.11648/j.nano.20130104.13.
6. Yuri. V. Savelyev, Alexey N. Gonchar and Tamara V. Travinskaya. (2015). New Montmorillinite Modifier for Creation of Polyurethane Acrylate/Organoclay Nanocomposites by *in situ* Polymerization. *J. Chem. Eng. Chem. Res.* Vol. 2, No. 2, 511-52.
7. Pietrzak, L., Sowinski, P., Bojda, J., Piorkowska, E., & Galeski, A. (2016). Toughening of syndiotactic polypropylene with chalk. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(28), doi:10.1002/app.43651.
8. Fazelinejad, S, Akesson, D, Skrifvars, M. 2017. Repeated Mechanical Recycling of Polylactic Acid Filled With Chalk. *Progress In Rubber Plastics And Recycling Technology*. 1 (33), 1-16.
9. C. Mahesh, B. Kondapanaidu, K. Govindarajulu, V. Balakrishna. (Nov 2013). Experimental Investigation of Thermal and Mechanical Properties of Palmyra Fiber Reinforced Polyester Composites With and Without Chemical Treatment and Addition of Chalk Powder. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*, V5 (5), 259-271.
10. Domka L., Wąsicki A., Kozak M. (2003) The microstructure and mechanical properties of new HDPE-chalk composites, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 37, 141-147.
11. Parashchuk L. Ya., Yakymchuk Ya.B., Panchuk B.R. (2010). Vplyv saxarydiv na kinetyku gasynnyya vapna. *Visnyk Nacionalnogo universytetu "Lvivska politexnika"*. *Ximiya, texnologiya rechovy`n ta yix zastosuvannya*, No. 667, 16-20.
12. B. N. Tiutiunnykov, Z. Y. Bukhshtab, F. F. Hladkyi and other. (1992). *Xy`my`ya zhy`rov*. M.: Kolos, 448.
- 13 Chobit M. R., Vasylyev V. P., Kot V. A. (2015). Modyfikaciya krejdy roslynnymy` oliyamy. *Visnyk Nacionalnogo universytetu "Lvivska politexnika"*, №812, 438-443.
14. Chobit M. R., Vasylyev V. P., Panchenko Yu. V. (2017). Vykory`stannya vidxodiv oliyezhyrovoyi promyslovosti dlya modyfikaciyi mineralnyx napovnyuvachiv. *Visnyk Nacionalnogo universytetu "Lvivska politexnika"*, No. 868, 318-325.

Chobit M., Vasylyev V.

Lviv Polytechnic National University,
Department of organic chemistry

USAGE OF WASTE VEGETABLE OIL FOR MAKING POLYMER COMPOSITES

The purpose of this work is to check the possibility of using sunflower oil for modification of the chalk surface and magnesium hydroxide and to study the effect of such fillers on the physical and mechanical properties of polymer composite materials. According to the research results, for the first time the possibility of modification of the dispersed mineral fillers by the used (redone) sunflower oil unsuitable for food was investigated. Polymer composites based on low-density polyethylene, plasticized PVC and epoxy resin were filled with chalk and magnesium hydroxide with modified sunflower oil.

Key words: polymer composite, chalk, polyethylene, PVC, sunflower oil, epoxy resin.