

М.Р. Чобіт, В. П. Васильєв, Ю.В. Панченко
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії
maksym.r.chobit@lpnu.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВМІСТУ РОСЛИННОЇ ОЛІЇ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

<https://doi.org/>

Під час виконання цієї роботи подано оцінювання можливості використання великої кількості (щодо маси наповнювача) відходів харчової промисловості для модифікування мінеральних наповнювачів та пластифікації полімерів, їх подальшого застосування для одержання наповнених полімерних композитів, а також визначення впливу модифікованих наповнювачів на фізико-механічні властивості таких полімерних композитів. У роботі досліджено одержання та властивості композитів на основі поліетилену низької щільності та поліефірної смоли, наповнених немодифікованою крейдою та крейдою, модифікованою відпрацьованою соняшниковою олією. Продемонстровано вплив вмісту модифікатора на властивості композитів.

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

Вступ

Вже протягом багатьох десятиліть, людство використовує синтетичні матеріали на зміну природним. Їх широко застосовують з огляду на низку переваг, а саме, значну різноманітність властивостей, низьку вартість та можливість багатотоннажного виробництва. Істотною перевагою синтетичних матеріалів є велика можливість одержання нових матеріалів та технологій для їх одержання, маючи значний перелік різних видів сировини; можливість вдосконалення наявних видів. Також цього можна досягнути за допомогою комбінування різних за походженням складників, а саме, одержанням композиційних матеріалів та технологічних параметрів для їхнього одержання. Такий шлях дасть можливість покращити експлуатаційні властивості синтетичних матеріалів під попередньо задані умови та збільшити перелік можливостей для їх технічного застосування [1].

З погляду розвитку технології одержання та застосування найперспективнішими є композиційні матеріали (КМ) або композити. До них належать матеріали, що складаються з двох або більше компонентів (фаз). Один із

складників, що називається матрицею, становить у композитній суміші суцільну фазу, в якій розподілені інші складники, їх називають наповнювачами. Все більшого розповсюдження та розвитку набувають полімерні композиційні матеріали (ПКМ). В таких системах матрицею слугує полімер або композиція на основі полімеру з додаванням різних компонентів, серед яких стабілізатори, пластифікатори, розчинники тощо. Наповнювачами, при цьому, можуть слугувати волокнисті, порошкоподібні або листові матеріали [1]. Властивості ПКМ визначаються низкою чинників: розмірами, природою поверхні, формою, дисперсністю частинок. Перелічені фактори впливають на характер взаємодії на межі розділу фаз, розподіл у матриці, а отже, і спосіб одержання композитних матеріалів.

Порівняно з матеріалами, які традиційно використовуються, полімерні композиційні матеріали володіють вагомими перевагами, а саме: економія полімерного зв'язуючого, застосування дешевої сировини, яка має велику базу постачання; поліпшення технологічних та експлуатаційних характеристик матеріалів; одержання матеріалів із специфічними

властивостями, які не притаманні для полімерів (електропровідність, теплопровідність тощо) [2].

У процесі одержання функціонального композиту відбувається змішування полімерної матриці та наповнювача. Зміцнення матеріалу для збереження форми конструкції, полімерна матриця відповідає за передачу навантаження каркасу наповнювача. Такі характеристики як властивості та склад полімерної матриці впливають на технологічні та експлуатаційні властивості ПКМ: міцність, термостійкість, хімічну стійкість, здатність деформуватися при статичних та динамічних навантаженнях, здатність до переробки у нові різні вироби.

Для одержання полімерних композиційних матеріалів як наповнювачі можна використати практично всі природні та синтетичні компоненти у різних співвідношеннях, за рівномірного розподілення у полімерній матриці. Усі складнощі, що з'являються у разі встановлення оптимального співвідношення полімерної матриці та наповнювача, визначаються їх формою, об'ємним співвідношенням, а також їхньою взаємодією на кордоні розподілу фаз. Вибір цих умов потребує індивідуального пошуку та є непростим, через те, що міцність композиційних матеріалів стримується різницею між поверхневими енергіями полімерної матриці та наповнювача, а також їх механічними властивостями. Перше призводить до агрегації твердих частинок, а друге — до виникнення напружень у міжфазних шарах суміші. Це призводить до погіршення експлуатаційних та фізико-механічних властивостей одержаного композиту. Припускають, що для забезпечення високої міцності, потрібна ефективна передача напружень по усій масі композитного матеріалу, а також на кордоні розподілу фаз наповнювач – матриця [3].

У теперішній час для модифікування поверхонь наповнювачів широко застосовують компатибілізуючі агенти з метою покращення взаємодії компонентів композитної суміші на їх межі розподілу фаз для задовільного диспергування у полімерній матриці [4–10].

Олієжирова промисловість в Україні забезпечує широкий асортимент олій та харчових жирів різноманітного призначення. В процесі їх використання залишається значна кількість

неконденційних жиромісних відходів, яких надалі не можна застосовувати для харчового призначення. Водночас накопичується значна кількість жиромісних забруднень під час оброблення продуктів у сфері загального громадського харчування і в побутових умовах. Деяка їх частка потрапляє у стічні води та каналізаційну систему. Поступове накопичення у каналізаційних стічних системах, згаданих вище, може призводити до утворення “жирових монстрів” (жирберг) [11, 12]. Жирберг (англ. fatberg, від fat – “жир” + iceberg) є затверділою суцільною масою в каналізаційній системі, яка утворилась з накопичених матеріалів із тривалим терміном деструкції (наприклад, вологі серветки) та харчових жирів. Зафіксована маса таких застиглих жирових монстрів може досягати 100 тон. Зважаючи на це, актуальною є проблема пошуку нових способів використання та перероблення таких видів відходів. Саме тому цікавою та перспективною виглядає спроба модифікування мінеральних наповнювачів, для одержання ПКМ, жиромісними відходами харчової промисловості, зокрема відпрацьованими рослинними оліями господарської діяльності.

Мета дослідження

Оцінювання можливості використання великої кількості (щодо маси наповнювача) відходів харчової промисловості для модифікування мінеральних наповнювачів та пластифікації полімерів, їх подальшого застосування для одержання наповнених полімерних композитів, а також визначення впливу модифікованих наповнювачів на фізико-механічні властивості таких полімерних композитів.

Матеріали та методики досліджень

Модифікування мінеральних наповнювачів. Для модифікування використовували крейду природну ММС-2 – карбонатна осадова гірська порода білого кольору, тонкозерниста, м'яка, розсипчаста, нерозчинна у воді. Щільність – 2500 (кг/м³), вміст (CaCO₃+MgCO₃) – не менше ніж 98,5 %. Характеристики згідно ГОСТ 17498-72.

У стакан об'ємом 250 мл завантажували мінеральний наповнювач та відпрацьовану олію у

співвідношенні 20:1, а також дистильовану воду у співвідношенні до наповнювача 10:1. Суспензію у разі постійного перемішування магнітною мішалкою витримували протягом 1,5–2 год. Попередніми дослідженнями 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 та висушували в сушильній шафі за температури 60 °C протягом 5–6 год. Вміст олії на поверхні наповнювача контролювали гравіметричним методом згідно з методикою [13]. Паралельно виконували модифікування мінерального наповнювача соняшниковою олією без додавання води. За другою методикою безпосередньо змішували олію з наповнювачем за допомогою механічного перемішування компонентів. Для цього змішували крейду та відпрацьовану соняшкову олію в аналогічних у попередньому досліді співвідношеннях, перетирали суміш у ступці та прогрівали в сушильній шафі протягом 6–8 год за температури 60 °C.

Така методика модифікування дає змогу спростити технологічний процес та економити витрати на водопостачанні та водоочищенні.

Під час проведення експерименту як об'єкт модифікування використовували мінеральний наповнювач – крейду, модифікатором була відпрацьована соняшникова олія. Неконденційну олію надано приватним підприємством з приготування виробів харчового призначення.

Аналогічно проводили досліди для одержання модифікованого мінерального наповнювача із вмістом олії 10 %, 15 %, 20 %, 40 %, тобто за співвідношеннях крейди та олії – 10:1, 10:1,5, 10:2, 10:4 відповідно.

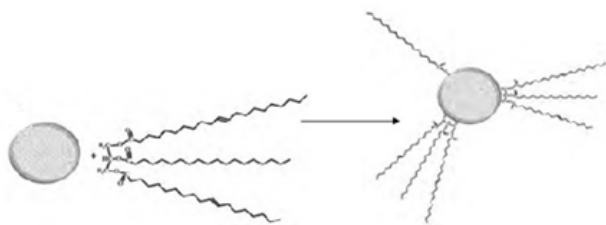


Рис. 1. Схема модифікування мінерального наповнювача

Запропоновану схему модифікування мінерального наповнювача наведено на рис. 1. Можна зробити припущення, що на поверхні

мінерального наповнювача утримуються молекули вихідних тригліцеридів внаслідок фізичної сорбції, а також молекули жирних кислот завдяки хемосорбційному процесу.

Одержання наповнених композитів. Для отримання наповнених полімерних матеріалів змішували модифікований мінеральний наповнювач та полімерний матеріал у співвідношенні 40 % модифікованого мінерального наповнювача (крейди) та 60 % полімерної матриці. Перемішування здійснювали в ступці до одержання однорідної маси.

Отримання наповнених полімерів як полімерний матеріал використовували поліетилен низького тиску (ПЕНТ), який відповідає ГОСТ 16338-70. Також використовувалась поліефірна смола КОРЕЗИНПОЛ 220 РТЛІ (табл. 1).

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості поліефірної смоли КОРЕЗИНПОЛ 220 РТЛІ

Параметр	Значення
В'язкість, Brookfield 2/5 23 °C, мПа·с	1000-1400
Кислотне число (мг КОН/г) (суха смола)	н/б 25
Нелеткі речовини (%) (1г+1 мл толуолу, 120 °C/1 год)	57±2
Густина (г/см ³); 20 °C	1,1±0,05
Температура займання (°C)	31
Межа міцності під час розтягування, мПа	48
Модуль пружності під час розтягування, мПа	3900
Видовження у разі розриву, min, %	1,4
Термічна стійкість (HDT), °C	66
Твердість за Барколом	42

Одержання полімерних композицій у вигляді лопаток. Для виготовлення полімерного композиту потрібної конфігурації використовували металеву прес-форму у вигляді лопатки. Щоб отримати такі лопатки, наповнений полімер у розрахованій кількості поміщали в прес-форму та ставили під прес серії SR-42130 на 1 год, після цього форму поміщали в сушильну шафу та прогрівали за температури 190 °C протягом 2,5–3 год, а потім знову ставили під прес для охолодження композиту на 1,5 год. Внаслідок експерименту одержано полімерні композити відповідного складу та необхідної форми, на яких виміряли міцність на розрив.

Таблиця 2

Міцність на розрив наповнених полімерних композитів (модифікування наповнювачів у водному середовищі)

Склад композиту	Міцність на розрив, МН/м ²	Відносне видовження, %
ПЕНТ, наповнений немодифікованою крейдою	23,8	2,89
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою з 5 % олії	23,7	3,77
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою з 10 % олії	19,5	3,8
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою з 15 % олії	16,5	3,8
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою з 20 % олії	16,14	3,8
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою з 40 % олії	12,15	5,98

Таблиця 3

Міцність на розрив наповнених полімерних композитів на основі ПЕНТ (модифікування наповнювачів за допомогою механічного перемішування)

Склад композиту	Міцність на розрив, МН/м ²	Відносне видовження, %
ПЕНТ, наповнений немодифікованою крейдою	23,8	2,89
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою з 5 % олії	18	3,15
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою з 10 % олії	16,91	3,16
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою з 15 % олії	15,7	3,94
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою з 20 % олії	15,4	5,02
ПЕНТ, наповнений модифікованою крейдою з 40 % олії	14,23	6,8

Для встановлення впливу модифікованого мінерального наповнювача на властивості полімерного композиту виготовляли лопатки з немодифікованим та модифікованим наповнювачами.

Одержання композитів із поліефірної смоли типу КОРЕЗИНПОЛ 220 РТЛІ, наповненої крейдою. Для одержання композитів на основі поліефірної смоли, наповненої крейдою, в ступці змішували полімерну матрицю – поліефірну смолу КОРЕЗИНПОЛ 220 РТЛІ та наповнювач – модифіковану і немодифіковану крейду в співвідношенні: 60 % поліефірної смоли та 40 % крейди перетирали до однорідного стану та кількісно переносили у попередньо підготовані скляні ампули і залишали в холодильнику на 15–20 год. Після цього одержані стержні поміщали в сушильну шафу та прогрівали за температури 120–130 °С протягом 3–5 діб. Внаслідок експерименту одержували стержні довжиною 5–5,5 см та діаметром 0,6–0,8 см.

Методика визначення ударної в'язкості композитів. Ударну в'язкість визначали за методикою, затвердженою ГОСТ 9454-78.

Випробування на розрив полімерних матеріалів проводили за температури 23 ± 2 °С відповідно до ГОСТ 11262-80 та ГОСТ 9550-81 на приладі Tira Test 2200 (Німеччина).

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження впливу модифікованих мінеральних наповнювачів на міцність на розрив полімерних композитів, наповнених модифікованими та немодифікованими мінеральними наповнювачами, використовували установку Tira Test 2200.

В ході роботи досліджено композити з наповнювачами, модифікованими у водному середовищі та без води. Результати експериментів наведено в табл. 2 та 3 відповідно.

З табл. 2 та 3 бачимо, що для показників міцності на розрив композитів на основі поліетилену низької щільності, наповнених модифікованою крейдою, які одержані як у водному, так і безводному середовищах, із збільшенням вмісту олії в складі композитів спостерігається зменшення показників міцності на розрив при одночасному збільшенні значення відносного видовження. Це ймовірно пов'язано з пластифікуючою дією тригліцеридів жирних кислот на молекули полімерної матриці з одночасним незначним впливом на її взаємодію із поверхнею наповнювача.

Завдяки цьому показники відносного видовження за високих концентраціях введеної олії у безводному середовищі дещо вищі, ніж при введенні олії за наявності води. Така різниця показників ймовірно обумовлена взаємодією гідрофільних молекул води з гідрофобними молекулами тригліцеридів та подальшим просторовим розташуванням молекул тригліцеридів на поверхні мінерального наповнювача. Водночас під час механічного перемішування цей процес незначний.

Визначення ударної в'язкості полімерних композитів. Для визначення ударної в'язкості використовували полімерні композити на основі поліефірної смоли типу КОРЕЗИНПОЛ 220 РТЛІ, наповненої модифікованими мінеральними наповнювачами відповідної концентрації, порівнянні з немодифікованими мінеральними наповнювачами.

Таблиця 4

Ударна в'язкість ПКМ на основі ПЕС, наповнених крейдою, модифікованою у водному середовищі

Склад композиту	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Приріст ударної в'язкості, %
ПЕС, наповнена немодифікованою крейдою	3,68	–
ПЕС, наповнена модифікованою крейдою з 5 % олії	4,78	29,9
ПЕС, наповнена модифікованою крейдою з 10 % олії	5,7	54,9
ПЕС, наповнена модифікованою крейдою з 15 % олії	6,44	75
ПЕС, наповнена модифікованою крейдою з 20 % олії	7,02	90,7
ПЕС, наповнена модифікованою крейдою з 40 % олії	7,62	107

Паралельно провели досліді для зразків, виготовлених з наповнювачем, який модифікований у водному та безводному середовищах. Результати досліджень наведено в табл. 4 та 5.

Таблиця 5

Ударна в'язкість ПКМ на основі ПЕС, наповнених крейдою, модифікованою у безводному середовищі

Склад композиту	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Приріст ударної в'язкості, %
ПЕС, наповнена немодифікованою крейдою	3,68	-
ПЕС, наповнена модифікованою крейдою з 5 % олії	5,24	42,4
ПЕС, наповнена модифікованою крейдою з 10 % олії	5,74	56
ПЕС, наповнена модифікованою крейдою з 15 % олії	6,37	73,1
ПЕС, наповнена модифікованою крейдою з 20 % олії	6,41	74,2
ПЕС, наповнена модифікованою крейдою з 40 % олії	6,75	83,4

Як бачимо з табл. 4 та 5, для композитів на основі поліефірної смоли типу КОРЕЗИНПОЛ 220 РТЛІ, наповнених крейдою, яка модифікована олією як у водному середовищі, так і у безводному, спостерігається збільшення показників ударної в'язкості із збільшенням кількості введеної олії. Подані результати свідчать про значне зростання адгезії макромолекул ПЕС до поверхні модифікованої крейди, а отже, і зростання міцності одержаних композитів.

Помітно, що для композитів, наповнених крейдою, яку одержано змішуванням з олією у водному середовищі, показники ударної в'язкості дещо перевищують відповідні їм значення композитів, наповнених крейдою, яку одержано змішуванням з олією у безводному середовищі. Різниця способів модифікування крейди демонструє певну відмінність результатів, одержаних у разі використання ПЕНТ як полімерної матриці. Це пов'язано з різною природою полімерних матриць та їх взаємодією з поверхнею мінеральних наповнювачів, модифікованих різними методами.

Висновки

У роботі досліджено одержання та властивості композитів на основі поліетилену низької щільності та поліефірної смоли, наповнених немодифікованою крейдою та крейдою, яка модифікована відпрацьованою соняшниковою олією. Модифікування виконували у водному та безводному середовищах. Для полімерних композитів на основі поліетилену низької щільності показано, що збільшення кількості введеної олії в складі композитів призводить до зменшення показників міцності на розрив за одночасного збільшення відносного видовження. Це свідчить про незначний вплив модифікуючої дії олії на наповнювач при одночасній пластифікуючій дії на полімерну матрицю. Завдяки цьому спрощений спосіб модифікування позитивно впливає на показники відносного видовження композитів. Для полімерних композитів на основі поліефірної смоли показано, що збільшення кількості введеної олії в складі композитів призводить до істотного збільшення ударної в'язкості, а отже, і зростання міцності одержаних композитів. Одержані результати свідчать про доцільність високого ступеня модифікування крейди олією та спрощення методики модифікування за допомогою механічного перемішування.

References

1. Zhuk A. V. (1992) *Mikroprotsessyi razrusheniya v dispersno-napolnennyih polimernyih materialah*. Moskva: Avtoref. dis. kand. him. nauk. P. 22.
2. Shur A. M. (1981) *Vyisokomolekulyarnye soedineniya*. Uchebnik dlya un-tov. 3-e izd. P. 470.
3. Bledzki A. K., Izbicka J., Gassan J. (1995). *Kunststoff-Umwelt-Recycling*. Stettin, Poland. 27–29 September. P. 43.
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 ammoniumchloride 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 Montmorillonite 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., Piorowska, E., & Galeski, A. (2016). Toughening of syndiotactic polypropylene with chalk. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(28), doi:10.1002/app.43651.

8. Voronov S., Topkarev V., Samaryk V., Stetsyshyn Yu., Roiter Yu., Varvarenko S., Nosova N. (2003). *Chemische Modifizierung peroxidierter Polymeroberflächen für die Anwendung in der Medizin*. Technomer. F 18.P.MT2(1)-MT2(11).

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. Fatberg. < <http://en.wikipedia.org/wiki/Fatberg> >

12. Gurda C., Jefferson B., Villa R. (2019). Characterisation of food service establishment wastewater and its implication for treatment. *Journal of Environmental Management*. Vol. 252: doi:10.1016/j.jenvman.2019.109657.

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). Vykorystannya vidxodiv oliyehyrovoyi promyslovosti dlya modyfikaciyi mineralnyx napovnyuvachiv. *Visnyk Nacionalnogo universytetu "Lvivska politexnika"*, № 868, 318–325.

M. R. Chobit, V. P. Vasylyev, Yu. V. Panchenko

Lviv Polytechnic National University, department of organic chemistry

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF VEGETABLE OIL CONTENT ON THE PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

During the execution of this work an evaluation of the possibility of using a large amount (relative to the weight of the filler) of food waste for modification of mineral fillers and plasticizing of polymers and their further use to obtain filled polymer composites as well as determining the impact of modified fillers on physico-mechanical properties of polymer composites. The work investigated the preparation and properties of composites based on polyethylene and a polyester resin filled with unmodified chalk, chalk modified waste vegetable oil. The influence of the content of the modifier on the properties of composites was demonstrated.

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