

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

МІНЕРАЛЬНІ НАПОВНЮВАЧІ, МОДИФІКОВАНІ ПОГОНАМИ З ДЕЗОДОРАЦІЙНИХ КОЛОН ОЛІЙНО-ЖИРОВИХ ВИРОБНИЦТВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.206>

Вперше досліджено можливість модифікування дисперсних мінеральних наповнювачів (крейди та магнію гідроксиду) погонами дезодорації, що містять жирні кислоти, одержані під час рафінації соняшникової олії, для створення наповнених полімерних композитів. Виявлено підвищення границі міцності композитів на основі ПВХ під час розтягування, приріст міцності досягає майже 50 %, відповідно збільшуються показники їх відносного видовження. Результати дослідження композитів на основі поліефірної смоли показали, що зі зростанням ступеня модифікування ударна в'язкість збільшується, причому цей приріст для крейди більший, ніж для магнію гідроксиду. Максимальний приріст ударної в'язкості становить більше ніж 50 %. Термомеханічні дослідження виявили, що теплостійкість композитів з модифікованими наповнювачами переважно підвищується.

Ключові слова: полімерні композити; крейда; магнію гідроксид; поліетилен; поліефірна смола; полівінілхлорид.

Вступ

Протягом багатьох десятиліть людство широко використовує синтетичні матеріали для заміни природних, оскільки вони мають низку переваг: різноманітні властивості, низьку вартість та можливість багатотоннажного виробництва. Суттєва перевага синтетичних матеріалів – можливість одержувати нові матеріали зі великого переліку різних видів сировини та вдосконалювати наявні види. Цього можна також досягти за допомогою комбінування різних за походженням компонентів та зміною технологічних параметрів їхнього одержання. Це дасть змогу покращити експлуатаційні характеристики синтетичних матеріалів з урахуванням попередньо заданих умов та збільшити перелік можливостей їх технічного застосування [1].

З погляду розвитку технології одержання та застосування матеріалів найперспективнішими є полімерні композиційні матеріали (ПКМ) або композити. До них належать матеріали, що складаються із двох або більше компонентів (фаз). Один зі складників, що називається матрицею, становить в композитній суміші суцільну

фазу, в якій розподілені інші складники, їх називають наповнювачами. В таких системах матрицею слугує полімер або композиція на основі полімеру з додаванням різних компонентів, серед яких стабілізатори, пластифікатори, розчинники тощо. Наповнювачами можуть слугувати волокнисті, порошкоподібні або листові матеріали [1]. Властивості ПКМ визначаються низкою чинників: розмірами, природою поверхні, формою та дисперсністю частинок. Перелічені фактори впливають на характер взаємодії на межі розділу фаз та розподіл компонентів у матриці.

Порівняно з матеріалами, які використовуються, полімерні композиційні матеріали мають вагомні переваги: економія полімерного зв'язуючого, застосування дешевої та доступної сировини, покращення технологічних та експлуатаційних характеристик матеріалів, одержання матеріалів зі специфічними властивостями, які не притаманні традиційним полімерам (електропровідність, теплопровідність тощо) [2, 3].

Під час одержання функціонального композиту відбувається змішування полімерної матриці та наповнювача. Такі характеристики, як

властивості та склад полімерної матриці, впливають на технологічні та експлуатаційні властивості ПКМ: міцність, термостійкість, хімічну стійкість, здатність деформуватися унаслідок статичних та динамічних навантажень, здатність до перероблення на нові вироби.

Для одержання полімерних композиційних матеріалів як наповнювачі можуть бути використані практично всі природні та синтетичні компоненти у різних співвідношеннях, за рівномірного розподілу в полімерній матриці. Складнощі, що виникають під час встановлення оптимального співвідношення полімерної матриці та наповнювача, визначаються їх формою, об'ємним співвідношенням, а також їх взаємодією на межі розподілу фаз. Вибір цих умов потребує індивідуального пошуку та є непростим, оскільки міцність композиційних матеріалів визначається 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 спричиняє погіршення експлуатаційних та фізико-механічних властивостей одержаного композиту. Припускають, що для забезпечення високої міцності потрібне ефективне передавання напружень в усій масі композитного матеріалу, а також на межі розподілу фаз наповнювач – матриця [4–7].

Тепер для модифікування поверхонь наповнювачів широко застосовують компатибілізуючі агенти, щоб покращити взаємодію компонентів композитної суміші на межі розподілу фаз для задовільного диспергування у полімерній матриці [8–10].

Олійно-жирова промисловість України забезпечує широкий асортимент олій та харчових жирів різноманітного призначення. Після їх перероблення залишається значна кількість некондиційних жиромісних відходів, які надалі непридатні для харчового використання [11]. Зважаючи на це, актуальною є проблема пошуку нових способів використання та перероблення таких відходів. Саме тому цікавою вважаємо спробу модифікування мінеральних наповнювачів погонами із дезодораційних колон олійно-жирових виробництв та одержання наповнених ними ПКМ.

Мета дослідження

Перевірка можливості використання погонів із дезодораційних колон олійно-жирових виробництв, що містять жирні кислоти (погони дезодорації), для модифікування мінеральних наповнювачів: крейди та магнію гідроксиду. Вивчення впливу ступеня модифікування наповнювачів на фізико-механічні властивості полімерних композитів на основі полівінілхлориду, поліетилену низької щільності та поліефірної смоли.

Матеріали та методи досліджень

Модифікування мінеральних наповнювачів. Для проведення експерименту використано два мінеральні наповнювачі: крейду (марки ММС-2) та гідроксид магнію $Mg(OH)_2$, як модифікатор – погони дезодорації рослинних олій.

Модифікування наповнювачів (ступінь модифікування 2 % мас.) виконували за такою методикою. У мірний стакан об'ємом 250 мл вносили погони дезодорації та дистильовану воду в співвідношенні 1:500. Вміст стакана перемішували на магнітній мішалці за температури 60–65 °С до утворення емульсії погонів дезодорації у воді. Після цього додавали наповнювач у співвідношенні 50:1 відносно погонів дезодорації та перемішували ще 1–1,5 год. У попередніх дослідженнях було встановлено, що за 1–1,5 год кінетична крива сорбції виходить на плато, тобто за цей час досягається оптимальний показник сорбції рослинних олій на поверхні мінерального наповнювача [12, 13]. Суспензію, що утворилася, фільтрували за допомогою фільтрувального паперу. Модифікований наповнювач разом із фільтром переносили у чашку Петрі та висушували у сушильній шафі за 60 °С до постійної маси.

Можна припустити, що на поверхні наповнювача містяться молекули жирних кислот, які утримуються за рахунок хемосорбції, та молекули жиру, утримувані за рахунок фізичної сорбції.

Аналогічно отримували мінеральні наповнювачі з іншими ступенями модифікування (5 % та 8 % мас.). Одержані за такою методикою модифіковані мінеральні наповнювачі використовували для отримання полімерних композиційних матеріалів. Здійснювали також порівняння фізико-механічних властивостей цих композитів із композитними матеріалами, які наповнені вихідними немодифікованими наповнювачами. Такий

підхід уможливить порівняння впливу модифікування мінеральних наповнювачів на властивості одержаних композитів.

Одержання наповнених композитів. Для їх отримання мінеральний наповнювач та полімерний матеріал змішували, механічно перемішуючи до гомогенізації компонентів у ступці до одержання однорідної маси. Складники змішували у співвідношенні 40 % модифікованого мінерального наповнювача (крейди або гідроксиду магнію) та 60 % полімерної матриці.

Під час отримання наповнених композитів як полімерну матрицю використовували такі полімерні матеріали: пластифікований полівінілхлорид суспензійний (ДСТУ 7576:2014, ступінь пластифікації 10 % мас.) (ПВХ), поліетилен низької щільності згідно із ОСТ 16338-85 (ПЕНТ), а також поліефірну смолу КОРЕЗИНПОЛ 220 РТЛІ [14].

Одержання полімерних композицій у вигляді лопаток. Щоб виготовити зразки для дослідження полімерного композиту потрібної конфігурації, використовували металеву прес-форму у вигляді лопатки. Щоб отримати такі лопатки, суміш полімеру та наповнювача 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 180 °С 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 границю міцності при розтягуванні.

Для встановлення впливу модифікування 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. Суміш перетирали до однорідного стану

та кількісно переносили у попередньо підготовані скляні ампули й залишали в холодильнику на 5 год перед запаюванням. Після цього одержані стержні поміщали в сушильну шафу та прогрівали за температури 120–130 °С протягом 3–5 діб. Внаслідок експерименту отримували стержні завдовжки 5–5,5 см діаметром 0,6–0,8 см.

Методика визначення ударної в'язкості композитів. Ударну в'язкість визначали за методикою, затвердженою ДСТУ EN 10045-1:2006.

Випробування на розрив полімерних матеріалів проводили за температури 23 ± 2 °С, відповідно до ДСТУ EN ISO 8256:2017 та ДСТУ EN ISO 527-2:2018 на приладі Tira Test 2200 (Німеччина).

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження впливу модифікованого мінерального наповнювача на границю міцності під час розтягування полімерних композитів. Дослідження здійснено для композитів на основі ПВХ та ПЕНТ, наповнених крейдою та магнію гідроксидом. Результати експериментів наведено в табл. 1 та 2 відповідно.

З табл. 1 видно, що границя міцності під час розтягування полімерних композитних матеріалів на основі ПВХ підвищується зі зростанням ступеня модифікування. Відповідно збільшується і відносне видовження композитів, тобто модифікування наповнювача приводить до покращення механічних властивостей композитів, причому збільшення кількості модифікуючого агенту посилює цей ефект.

У випадку полімерного композиту на основі ПЕНТ з табл. 2 видно, що введення модифікованого наповнювача призводить до зменшення міцності на розрив та відносного видовження, тобто механічні властивості наповненого композиту погіршуються, причому збільшення ступеня модифікування погіршує міцність композиту. Такий ефект, швидше за все, пов'язаний з поганою сумісністю модифікованого наповнювача із полімерною матрицею, тобто запропонований метод модифікування наповнювачів із використанням погонів дезодорації рослинних олій не підходить для створення наповнених полімерних композитів на основі ПЕНТ.

Таблиця 1

Границя міцності під час розтягування зразків наповнених полімерних композитів на основі ПВХ

Наповнювач	Границя міцності при розтягуванні, МПа	Приріст міцності, %	Відносне видовження, %	Приріст відносного видовження, %
<i>Крейда</i>				
Немодифікована	1,92		61,2	–
Модифікована (ступінь модифікування 2 %)	2,09	8,85	80,3	31
Модифікована (ступінь модифікування 5 %)	2,44	27,1	101,4	66
<i>Магнію гідроксид</i>				
Немодифікований	1,83	–	70,8	–
Модифікований (ступінь модифікування 2 %)	2,15	17,5	89,5	31
Модифікований (ступінь модифікування 5 %)	2,65	44,8	125,4	89

Таблиця 2

Границя міцності під час розтягування зразків наповнених полімерних композитів на основі ПЕНТ

Наповнювач	Границя міцності при розтягуванні, МПа	Приріст міцності, %	Відносне видовження, %
<i>Крейда</i>			
Немодифікована	28,4	–	3
Модифікована (ступінь модифікування 2 %)	20,1	-29,2	2
Модифікована (ступінь модифікування 5 %)	17,5	-38,4	2
<i>Магнію гідроксид</i>			
Немодифікований	25,8	–	2
Модифікований (ступінь модифікування 2 %)	18,2	-29,5	2
Модифікований (ступінь модифікування 5 %)	17,8	-30,0	1

Таблиця 3

Ударна в'язкість композитів на основі поліестерної смоли

Наповнювач	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Приріст ударної в'язкості, %
<i>Крейда</i>		
Немодифікована	3,87	–
Модифікована (ступінь модифікування 2 %)	4,49	16
Модифікована (ступінь модифікування 5 %)	5,21	35
Модифікована (ступінь модифікування 8 %)	6,01	55
<i>Магнію гідроксид</i>		
Немодифікований	4,01	–
Модифікований (ступінь модифікування 2 %)	4,5	12
Модифікований (ступінь модифікування 5 %)	4,92	23

Визначення ударної в'язкості полімерних композитів. Для визначення ударної в'язкості використовували зразки полімерних композитів, наповнених модифікованими та немодифікованими наповнювачами, виготовлені на основі поліефірної смоли марки КОРЕЗИНПОЛ 220 РТЛІ, наповненої крейдою та магнію гідроксидом із різними ступенями модифікування. Результати досліджень ударної в'язкості одержаних композитів наведено у табл. 3.

Як видно з результатів досліджень (табл. 3), зі зростанням ступеня модифікування наповнювача полімерного композиту на основі поліефірної смоли типу КОРЕЗИНПОЛ 220 РТЛІ ударна в'язкість збільшується, причому для крейди приріст ударної в'язкості для відповідного ступеня модифікування більший, ніж для магнію гідроксиду. Максимальний приріст ударної в'язкості становить 55,3 %.

Термомеханічні дослідження полімерних композитів. Для проведення термомеханічних досліджень використовували композити на основі поліефірної смоли типу КОРЕЗИНПОЛ 220 РТЛІ та поліетилену низької щільності. Для дослідження впливу модифікування наповнювачів на властивості полімерних композитів їх наповнювали модифікованими мінеральними наповнювачами (крейдою та магнію гідроксидом) зі ступенем модифікування 2 та 5 % та порівнювали із відповідними композитами з немодифікованими наповнювачами. Дослідження виконано на приладі TIRA FWV R7/90. Для цього використовували зразки композиту на основі поліефірної смоли у вигляді таблеток діаметром 4–5 мм та висотою 5 мм і зразки на основі ПЕНТ у вигляді пластин.

Результати досліджень наведено на графіках (рис. 1–4) залежності зміни глибини занурення голки Δl мм від температури t °С для композитів, наповнених немодифікованими наповнювачами зі ступенями модифікування 2 та 5% мас.

З рис. 1 видно, що у полімерних композитах на основі поліефірної смоли із використанням як наповнювача немодифікованої крейди та модифікованої крейди зі ступенем модифікування 2 %, значення теплостійкості практично однакові. А у випадку ступеня модифікування 5 % спостерігається підвищення теплостійкості щодо перших двох випадків.

З рис. 2 видно, що зі збільшенням ступеня модифікування спостерігається підвищення теплостійкості полімерних композитів на основі поліефірної смоли, у яких як наповнювач використано модифікований магнію гідроксид.

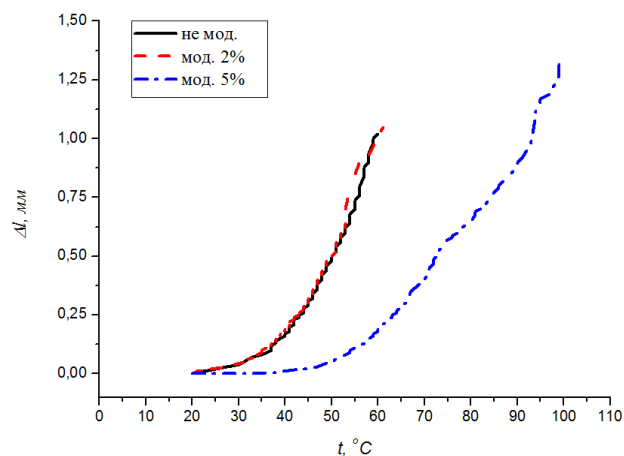


Рис. 1. Термомеханічні криві полімерних матеріалів на основі поліефірної смоли, наповнених крейдою: немодифікованою та зі ступенем модифікування 2 % та 5 %

З рис. 3 видно, що ступінь модифікування композитного матеріалу на основі ПЕНТ практично не впливає на теплостійкість, проте зі зростанням ступеня модифікування термомеханічні криві дещо зміщуються в область менших температур, що може свідчити про незначну пластифікуючу дію наповнювача.

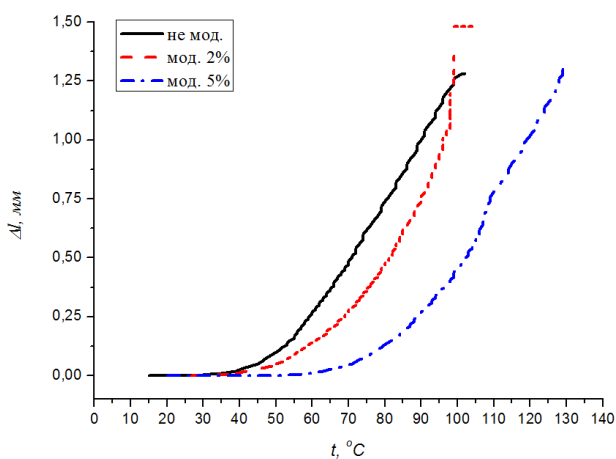


Рис. 2. Термомеханічні криві полімерних матеріалів на основі поліефірної смоли, наповнених магнію гідроксидом: немодифікованим та зі ступенем модифікування 2 % та 5 %

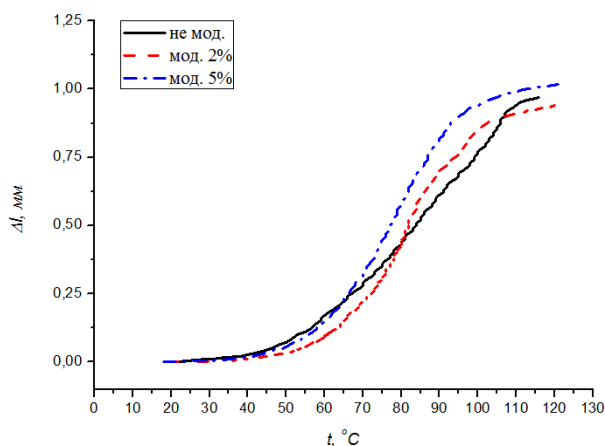


Рис. 3. Термомеханічні криві полімерних матеріалів на основі поліетилену низької щільності, наповнених крейдою: немодифікованою та зі ступенем модифікування 2 % та 5 %

З рис. 4 видно, що зі збільшенням ступеня модифікування спостерігається підвищення теплостійкості полімерних композитів на основі ПЕНТ із наповнювачем у вигляді модифікованого магнію гідроксиду.

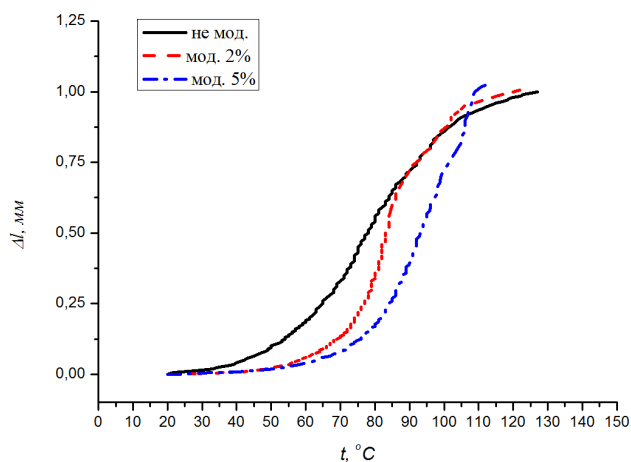


Рис. 4. Термомеханічні криві полімерних матеріалів на основі поліетилену низької щільності, наповнених магнію гідроксидом: немодифікованим та зі ступенем модифікування 2 % та 5 %

Отже, підсумовуючи одержані експериментальні дані, можна зробити висновок про те, що модифікування крейди та магнію гідроксиду погонами дезодорації рослинних олій дає змогу покращувати механічні властивості, а саме границю міцності під час розтягування і відносне видовження наповнених полімерних композитів на основі полівінілхлориду та ударну в'язкість

композитів на основі поліефірної смоли. Приріст механічних властивостей у деяких випадках сягає приблизно 50 %.

Водночас запропонований метод модифікування наповнювачів не підходить для створення наповнених полімерних композитів на основі поліетилену низької щільності, оскільки таке модифікування призводить до зниження границі міцності під час розтягування, що, мабуть, пов'язано із незадовільною сумісністю модифікованого наповнювача із полімерною матрицею.

Висновки

У роботі вперше досліджено можливість модифікування дисперсних мінеральних наповнювачів крейди та магнію гідроксиду погонами з дезодораційних колон олійно-жирових виробництв для подальшого створення наповнених полімерних композитів. Одержано полімерні композити на основі ПВХ, ПЕНТ та поліефірної смоли, які наповнені модифікованими наповнювачами з різними ступенями модифікування 2 %, 5 % та 8 %. Досліджено границю міцності під час розтягування полімерних композитів, відносне видовження, ударну в'язкість, а також їхні термомеханічні властивості. Дослідження композитів на основі ПВХ показало, що зі збільшенням ступеня модифікування введеного наповнювача підвищується границя міцності під час розтягування, причому приріст міцності у деяких випадках досягає майже 50 %. Відповідно збільшуються показники відносного видовження полімерних композитів. Дослідження композитів на основі поліефірної смоли показало, що зі зростанням ступеня модифікування введеного наповнювача ударна в'язкість збільшується, причому для крейди приріст ударної в'язкості для відповідного ступеня модифікування більший, ніж для магнію гідроксиду. Максимальний приріст ударної в'язкості перевищує 50 %. Встановлено, що запропонований метод модифікування не підходить для створення композитів на основі поліетилену низької щільності, оскільки спостерігається погіршення механічних властивостей, причому збільшення ступеня модифікування знижує міцність композиту. Такий ефект, швидше за все, пов'язаний із поганою сумісністю модифікованого наповнювача із полімерною матрицею. Термомеханічні дослідження показали, що тепло-

стійкість композитів з модифікованими наповнювачами, порівняно з немодифікованими, переважно підвищується.

References

1. Zhuk, A. V. (1992). Mikroprotsessyi razrusheniya v dispersno-napolneniyh polimerniyh materialah: avtofer. dis. kand. him. nauk. Moskva, 22.
2. Shur, A. M. (1981). Vyisokomolekulyarnye soedineniya: uchebnyk dlya un-tov. 3-e izd., 470.
3. Bledzki, A. K., Izbicka, J., Gassan, J. (1995). Kunststoffe-Umwelt-Recycling. Stettin, Poland. 27–29 September, 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, Y., Gonchar, A., Travinskaya, T. (2013). Montmorillonite 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. Savelyev, Yu. V., Gonchar, A. N. and Travinskaya, T. V. (2015). New Montmorillonite Modifier for Creation of Polyurethane Acrylate/Organoclay Nanocomposites by *in situ* Polymerization. *J. Chem. Eng. Chem. Res.*, Vol. 2, No. 2, 511–552.
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. 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, MT2(1)–MT2(11).
9. Mahesh, C., Kondapanaidu, B., Govindarajulu, K., Balakrishna, V. (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. Gurda, C., Jeffersona, 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.
12. Chobit, M. R., Vasylyev, V. P., Kot, V. A. (2015). Modyfikaciya krejdy roslynnymy` oliyamy. *Visnyk Nacionalnogo universytetu "Lvivska politexnika"*, 812, 438–443.
13. Chobit, M. R., Vasylyev, V. P., Panchenko, Yu. V. (2017). Vykory`stannya vidxodiv oliyezhyrovoyi promyslovosti dlya modyfikaciyi mineralnyx napovnyuvachiv. *Visnyk Nacionalnogo universytetu "Lvivska politexnika"*, 868, 318–325.
14. <http://www.kompozitservis.com/uploads/files/public-folder/color_sim/220_PTLI.pdf>

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

Lviv Polytechnic National University, Department of Organic Chemistry

MINERAL FILLERS MODIFIED BY SHOULDERS FROM DEODORATION COLUMNS OF OIL AND FAT PRODUCTS

The aim of the work was to investigate for the first time the possibility of modification of disperse mineral fillers (chalk and magnesium hydroxide) deodorizing shoulder straps containing fatty acids obtained by refining sunflower oil for create filled polymer composites. In the study of composites based on PVC found an increase in their tensile strength, strength reaches almost 50 % increases. Accordingly, the relative elongation of these polymer composites increases. Shown to increase toughness with increasing content of modifier, with a greater increase in toughness for chalk than magnesium hydroxide for polyester resin composites. The maximum increase of toughness is more than 50 %. Thermomechanical studies have shown that the heat resistance of composites mainly increases with modified fillers.

Key words: polymer composite; chalk; magnesium hydroxide; polyethylene; polyester resin; polyvinyl chloride.