

УДК 678.675:126:746.222:746.523

## СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕСТЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ПОЛІМЕРСИЛКАТНИМ МОДИФІКАТОРОМ

А. С. МАСЬОК<sup>1</sup>, Л. М. БІЛИЙ<sup>2</sup>, П. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ<sup>1</sup>;  
В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ<sup>1</sup>, Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Національний університет "Львівська політехніка";

<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено вплив металовмісних полімерсилікатних модифікаторів на закономірності тверднення та властивості поліестерних композитів. Встановлено вплив концентрації та способу введення модифікатора (полівінілового спирту і полівінілпіролідону) та природи металу на характеристику поверхні металовмісних полімерсилікатних матеріалів. Виявлено, що під час одержання таких матеріалів виникають міжмолекулярні взаємодії активних силікатних та функційних груп високомолекулярного компонента.

**Ключові слова:** модифікатор, полівінілпіролідон, тверднення, міжмолекулярна взаємодія, структура, спектроскопічні дослідження, поліестерні композиції, силікатні наповнювачі.

The effect of metal-containing polymer silicate modifiers on the regularities of hardening and properties of polyester composites was studied. The effect of the nature, concentration, and method of introduction of the modifier component (polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone) and the nature of the metal on the surface characteristics of metal-containing polymer silicate materials was determined. It was found that intermolecular interactions of active silicate and functional groups of the high-molecular component occur during such materials production.

**Keywords:** modifier, polyvinylpyrrolidone, hardening, intermolecular interaction, structure, spectroscopic studies, polyester compositions, silicate fillers.

**Вступ.** Все частіше у секторах економіки вживають полімерні композиційні матеріали з наповнювачами, які характеризуються комплексом таких властивостей: кислотно-лужний баланс поверхні, селективна сорбційна здатність, нанорозмірність, технологічна сумісність з матрицею полімеру тощо [1–3]. Серед фізичних методів їх модифікування, які дають можливість цілеспрямовано змінювати надмолекулярну структуру і властивості, найпоширеніші такі: створення сумішей полімерів (термопластичних між собою і термореактивних з термопластичними) та полімерних композитів з інертними наповнювачами різної природи, а також введення активних додатків – нуклеаторів, пластифікаторів, спінювачів [4–6].

Для цього необхідно забезпечити достатню технологічну сумісність наповнювача та полімерної матриці, щоб не погіршити фізико-механічні властивості композитів [7, 8]. Тому важливо розробити та дослідити модифіковані наповнювачі для полімерних матеріалів [9]. Зокрема, вивчити властивості їхньої поверхні: визначити кількість активних центрів і її площу [10]. Водночас серед модифікаторів поширені високомолекулярні поверхнево-активні сполуки, зокрема полівінілпіролідон (ПВП) і полівініловий спирт (ПВС) [11, 12], а серед полімерних матеріалів – композити на основі ненасичених поліестерних смол [13, 14], яким влас-

тиві підвищена тривкість до агресивних середовищ та температур, вологостійкість та адгезія до різних поверхонь, а також поліпшені фізико-механічні властивості [15]. Поліестерні смоли технологічно сумісні з різними за природою полімерами [16] і наповнювачами, що забезпечує їм комплекс необхідних характеристик. Таким чином, композити на основі ненасичених поліестерних смол придатні в будівельній галузі, зокрема, для виготовлення герметиків, штучного каменю, наливних підлог, виробів з полімербетону тощо [17, 18].

**Матеріали та методи випробувань.** Металовмісні полімерсилікатні модифікатори одержували так. Спочатку готували розчин ПВП у натрієвому рідкому склі, на який діяли розчинами хлоридів металів; далі готували розчини хлоридів металів з розчиненим ПВС, якими діяли на скло [3]. Отриманий тонкодисперсний модифікатор фільтрували, вакуумували та промивали дистильованою водою, а потім сушили у вакуумній сушарці за 90°C.

Для встановлення сорбційних характеристик цих матеріалів обрали низку індикаторів (діамантовий зелений, бромфеноловий синій, бромкрезоловий пурпурний, метиленовий синій, індигокармін, метиловий оранжевий), які відрізняються за функціональними групами, а також значеннями константи кислотності ( $pK_a$ ). Сорбційну здатність матеріалів визначали фотоколориметром КФК-2. Концентрація індикаторів у водному або водно-спиртовому розчинах становила  $(0,2...5,0) \times 10^{-4}$  М, а маса зразків 0,25 г. Матеріал перемішували в розчині індикатора 1 h при  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , після чого центрифугували та вимірювали оптичну густину.

Щоб дослідити вологопоглинання, зразки заздалегідь висушували у термошафі до постійної маси. Далі охолоджували в ексикаторі з хлоридом кальцію і зважували кожний з похибкою до 0,001 г. Процес виконували у парах насиченого розчину гідроксиду натрію з постійною відносною вологістю 95% упродовж 24 h.

Для вивчення впливу полімерсилікатного модифікатора на швидкість тверднення використовували ненасичені поліестерні смоли марок Estromal 11.LM-02 та Estromal A023 [14]. Закономірності процесу визначали за зміною в'язкості поліестерних композитів віскозиметром Rheomat-30 за постійної швидкості зсуву  $28,5 \text{ s}^{-1}$ . Дозовану кількість композиції поміщали у вимірювальну комірку, що складається зі системи коаксіальних циліндрів.

**Результати та їх обговорення.** Вплив високомолекулярних сполук на поверхневі характеристики металовмісних полімерсилікатних модифікаторів підтверджують результати дослідження сорбції семи кислотно-основних індикаторів, які відрізняються природою функціональних груп і значеннями  $pK_a$  та здатні адсорбуватися на поверхні модифікатора внаслідок фізичної взаємодії з кислотно-основними центрами. Встановили селективність сорбційної ємності випробуваного модифікатора, яка залежить від природи високомолекулярного компонента та металу (табл. 1).

**Таблиця 1. Вплив природи металу на розмір активної поверхні  $S_a$  та кількість активних центрів  $q_a$  модифікатора**

Природа металу	$q_a \cdot 10^6, \text{ mol/g}$	$S_a, \text{ m}^2/\text{g}$
$\text{Cu}^{2+}$	94,0	73,59
$\text{Ba}^{2+}$	77,8	60,94
$\text{Al}^{3+}$	94,6	74,06
$\text{Ni}^{2+}$	99,1	77,58
$\text{Zn}^{2+}$	96,4	75,46
$\text{Fe}^{3+}$	96,2	75,31
$\text{Co}^{2+}$	85,4	66,85

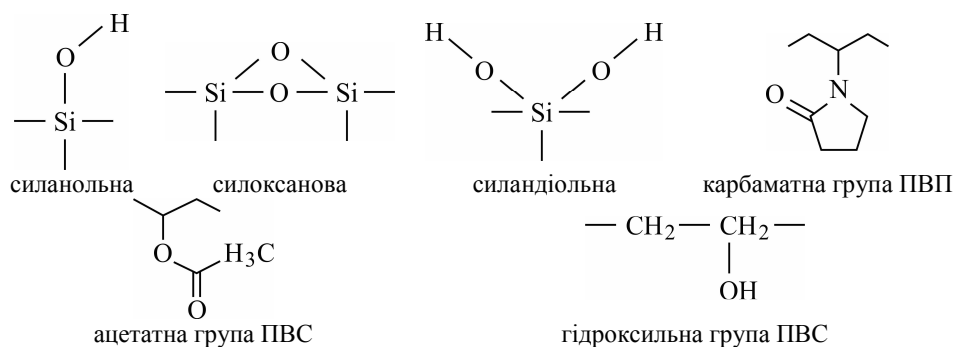
Питома площа активної поверхні ( $S_a$ ) і кількість активних центрів ( $q_a$ ) на ній зменшуються в ряду:  $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ba^{2+}$ , що спричинено особливостями будови силікатних матеріалів, а також утворенням розчинного  $Ba(OH)_2$  у реакційному середовищі та стеричною інтерференцією через великий розмір катіона  $Ba^{2+}$ . Водночас впливу валентності металу на сорбційну здатність металовмісних силікатних наповнювачів не виявили, що підтверджує фізико-хімічну однорідність їх поверхні.

Встановили, що  $Cu$ -вмісний полімерсилікатний модифікатор проявляє підвищену активність до полімерних термопластичних матриць, зокрема, виступає як нуклеаційний агент [12]. Тому зацікавлює його активність до кислотно-основних індикаторів з різними функційними групами. Виявили, що кількість активних центрів сорбції модифікатора суттєво залежить від природи високомолекулярного компонента та індикатора (табл. 2). Як з полімервмісними модифікаторами, так і без них найбільша активність проявляється до метиленового синього і діамантового зеленого, а найменша – до бромкрезолового пурпурного. При цьому сорбція метилового оранжевого не відбувається.

**Таблиця 2. Вплив природи індикатора на кількість активних центрів  $Cu$ -вмісного полімерсилікатного модифікатора**

Індикатор	$pK_a$	Високомолекулярний компонент	$q_a \cdot 10^6, \text{ mol/g}$
Діамантовий зелений	1,3	–	8,64
		ПВП	7,84
		ПВС	5,00
Бромфеноловий синій	4,2	–	6,36
		ПВП	6,63
		ПВС	–
Бромкрезоловий пурпурний	6,4	–	1,71
		ПВП	0,88
		ПВС	1,17
Метиленовий синій	9,7	–	94,00
		ПВП	80,75
		ПВС	87,10
Індигокармін	12,8	–	2,28
		ПВП	0,55
		ПВС	1,58

Високомолекулярні компоненти (ПВП і ПВС) зменшують кількість активних центрів, за винятком бромфенолового синього. При цьому особливість сорбції пов'язана з блокуванням активних поверхневих силікатних груп (силандіольних, силанольних, силосанових) внаслідок фізико-хімічної взаємодії з функціональними групами високомолекулярних компонентів. Дія ПВП, якщо  $pK_a = 4,2 \dots 12,8$ , відчутніша, ніж ПВС, що зумовлено пришвидшеними значеннями конформаційних параметрів макромолекул ПВП і здатністю до комплексоутворення [19, 20]. За результатами ІЧ-спектроскопії одержані матеріали мають різні активні поверхневі групи:



Отже, отриманим модифікаторам притаманна розвинена активна поверхня. Слід зауважити, що з введенням високомолекулярного компонента, їх вологопоглинання помітно знижується. Це, очевидно, зумовлено з блокуванням макромолекулами ПВС і ПВП поверхневих силікатних груп (силанольних і силандіольних). При цьому природа металу неоднаково впливає на сорбційне вологопоглинання модифікатора, що пов'язано з різними кислотно-основними властивостями металів у силіційо-кисневих каркасах. Навіть за низької концентрації високомолекулярного компонента модифікатор значно знижує вологопоглинання, що свідчить про підвищення гідрофобності його поверхні.

Отримані полімерсилікатні матеріали ефективні як наповнювачі-модифікатори для поліестерних композитів, оскільки технологічно сумісні з термопластами та термореактивними полімерами. Тому вивчали їх вплив на формування тверднення ненасичених поліестерних композицій та їх властивості. Утворення сітчастого полімеру на основі реакційноздатних олігомерів супроводжується появою структурних неоднорідностей [21], які, в свою чергу, викликають залишкові напруження у композитній матриці та змінюють її міцність. Використовуючи дрібнодисперсні нікельвмісні полімерсилікатні модифікатори з найбільшою площею активної поверхні, можна впливати на кінетичні залежності твердості поліестерних композитів, визначені методом віскозиметрії (рис. 1).

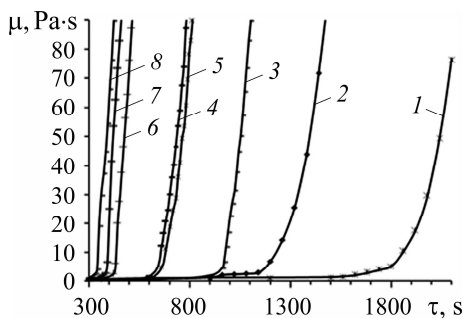


Рис. 1. Кінетичні залежності в'язкості ( $\mu$ ) модифікованих поліестерних композицій на основі смол Estromal 11LM-02 (1–4) та Estromal A023 (5–8) під час їх тверднення в присутності нікельвмісних силікатних модифікаторів: 1, 5 – без модифікатора; 2, 6 – модифікатор без полімерного компонента; 3, 7 – з ПВС; 4, 8 – з ПВП. Вміст модифікатора 10 wt%.

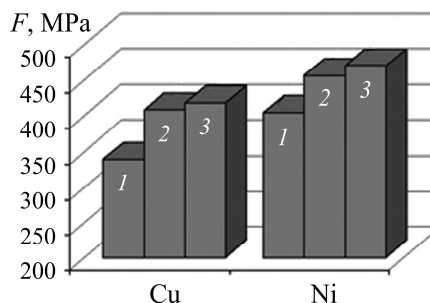
Fig. 1. Kinetic dependences of ductility ( $\mu$ ) for polyester composites based on Estromal 11LM-02 resin (1–4) and Estromal A023 (5–8) during their curing in the presence of nickel-containing silicate modifiers: 1, 5 – without modifier; 2, 6 – modifier without polymer component; 3, 7 – with polyvinyl alcohol (PVA); 4, 8 – with polyvinylpyrrolidone (PVP). The content of the modifier is 10 wt%.

Нікельвмісні полімерсилікатні модифікатори в реакційному середовищі пришвидшують тверднення поліестерних смол. До того ж з додаванням до них високомолекулярного компонента структурування поліестерної матриці активізується. Це пов'язано з технологічною сумісністю компонентів композиту та блокуванням функціональних груп силікатного матеріалу карбаматними групами ПВП або гідроксильними ПВС. Водночас ПВП пришвидшує структурування відчутніше, ніж ПВС [22].

Активні Ni- і Cu-вмісних полімерсилікатні модифікатори міняють структуру в'язучого поліестерного композиту, оскільки формується менш структурований міжфазний шар. Крім того, стає можливим регулювати експлуатаційні властивості, зокрема поверхневу твердість (рис. 2).

Рис. 2. Вплив природи модифікатора на поверхневу твердість поліестерного композиту: 1 – без високомолекулярного компонента; 2, 3 – з ПВП і ПВС, відповідно.

Fig. 2. Effect of filler nature on the surface hardness of polyester composite: 1 – without high-molecular component; 2, 3 – with PVP and PVA, respectively.



Слід зазначити, що з введенням Ni- та Cu-вмісних полімерсилікатних модифікаторів поверхнева твердість поліестерного композиту зростає. Тому визначали вплив таких модифікаторів на поверхневу твердість поліестерних матриць під час повного структуроутворення (рис. 3).

Рис. 3. Вплив природи металовмісних силікатних наповнювачів на поверхневу твердість модифікованих поліестерних композитів марок Estromal 11LM-01: 1–3 – Ba-, Co- та Cu-вмісні модифікатори. Вміст модифікатора 2 wt%.

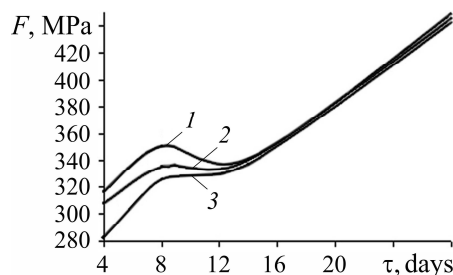


Fig. 3. Effect of the nature of metal-containing silicate fillers on surface hardness of the modified Estromal 11LM-01 polyester composites: 1–3 – Ba-, Co- and Cu-containing modifiers. Modifier content is 2 wt%.

Поліестерні композити з металовмісними силікатними модифікаторами володіють високою поверхневою твердістю впродовж цього періоду. При цьому її значення майже не відрізняються незалежно від природи металу та зростають з часом до повного структуроутворення композитів.

## ВИСНОВКИ

Одержано металовмісні полімерсилікатні модифікатори співсадженням ПВС або ПВП та натрієвого рідкого скла під дією хлоридів металів. Досліджено вплив природи металу, способу введення високомолекулярного компонента на фізико-хімічні особливості поверхні модифікаторів. Під час їх отримання виникають міжмолекулярні взаємодії активних силікатних груп з функційними високомолекулярного компонента, що забезпечує рівномірний розподіл макромолекул у силіцій-оксигеновому каркасі. Незалежно від типу металу високомолекулярні компоненти зменшують кількість активних центрів і питому площу активної поверхні модифікатора. Використовуючи дрібнодисперсні металовмісні полімерсилікатні модифікатори, можна цілеспрямовано впливати на кінетичні залежності тверднення ненасичених поліестерних смол і властивості композитів на їхній основі, зокрема, поверхневу твердість.

1. Thakur V. K., Thakur M. K., and Pappu A. Hybrid Polymer Composite Materials: properties and characterization. – Cambridge: Woodhead Publ. & Elsevier, 2017. – 430 p.

2. *Mishra M.* Encyclopedia of Polymer Applications. – Boca Raton: CRC Press., 2018. – 3. – 2954 p. <https://doi.org/10.4324/9781351019422>
3. *The effect of poly(vinyl chloride) modifier and filler nature on properties of polyester composites / V. Levvtskyi, D. Katruk, A. Masyuk, T. Bialopiotrowicz, M. Bratychak, and N. Chopyk // Chemistry and Chemical Techn.* – 2018. – **12**, № 1. – P. 53–57. <https://doi.org/10.23939/chcht12.01.053>
4. *García M.* Polymer – inorganic nanocomposites, influence of colloidal silica. – Thesis University of Twente, 2004. – 246 p.
5. *Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu.* Polymer Nanocomposites. – Cambridge: Woodhead Publ. Lim., 2006. – 608 p.
6. *Rakesh K. Gupta, Elliot Kennel, and Kwang-Jea Kim.* Polymer Nanocomposites Handbook. – Cambridge: CRC Press., 2009. – 566 p. <https://doi.org/10.1201/9781420009804>
7. *Mittal V.* Polymer Nanocomposites: Advances in Filler Surface Modification Technique. – New York: Nova Sci. Publ., 2009. – 216 p.
8. *Marino Xantos.* Functional fillers for plastics. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 532 p. DOI:10.1002/3527605096
9. *Morphology and properties of thermoplastic composites with modified silicate fillers / V. Levvtskyi, A. Masyuk, T. Bialopiotrowicz, L. Bilyi, and T. Humenetskyi // Materials Science.* – 2018. – **54**, № 1 – P. 48–54. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0157-4>
10. *Morphology and properties of polymer-silicate composites and polyester materials based on them / V. Levvtskyi, A. Masyuk, D. Samoiliuk, L. Bilyi, and T. Humenetskyi // Materials Science.* – 2016. – **52**, № 1. – P. 17–24. DOI:10.1007/s11003-016-9921-5
11. *Effect of poly(vinylpyrrolidone) on the morphology and physical properties of poly(vinyl alcohol)/sodium montmorillonite nanocomposite films / Dibyendu Mondal, Md. Masud R. Molllick, Biplab Bhowmick, Dipanwita Maity, Mrinal K. Bain, Dipak Rana, Asis Mukhopadhyay, Kausik Dana, Dipankar Chattopadhyay // Progress in Natural Sci.: Mat. Int.* – 2013. – **23**, № 6. – P. 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.11.009>
12. *Influence of silicate nucleation agent modified with polyvinylpyrrolidone on the morphology and properties of polypropylene / V. Levvtskyi, A. Masyuk, L. Bilyi, T. Bialopiotrowicz, T. Humenetskyi, ana A. Shybanova // Materials Science.* – 2020. – **55**, № 4. – P. 555–562. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00338-9>
13. *Poth U.* Polyester und Alkydharze. – Germany: Publ.: Vincentz Network, 2014. – 256 p. <https://doi.org/10.1515/9783748600237>
14. *Physicochemical principles of synthesis and modification of unsaturated polyester-polyvinyl chloride composites and the properties of materials derived from them / D. Katruk, V. Levvtskyi, U. Khromyak, V. Moravskyi, and A. Masyuk // Int. J. of Polymer Sci.* – 2019. – 9 p. <https://doi.org/10.1155/2019/2547384>
15. *Chaudhary V., Rajput A. K., and Bajpai P. K.* Effect of particulate filler on mechanical properties of polyester based composites // *Materials Today: Proc.* – 2017. – **4**, № 9. – P. 9893–9897. DOI:10.1016/j.matpr.2017.06.289
16. *Mittal V.* Functional Polymer Blends: Synthesis, Properties, and Performance. – London; New York; Publ.: Boca Raton: CRC Press., 2012. – 354 p. <https://doi.org/10.1201/b11799>
17. *Unsaturated polyester resin concrete: A review / Y. Gao, P. Romero, H. Zhang, M. Huang, and F. Lai // Construction and Building Mat.* – 2019. – **228**. – Article number: 116709. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116709>
18. *A facile strategy to simultaneously improve the mechanical and fire safety properties of ramie fabric-reinforced unsaturated polyester resin composites / Fukai Chu, Xiaojuan Yu, Yanbei Hou, Xiaowei Mu, Lei Song, and Weizhao Hu // Composites Part A: Appl. Sci. and Manufact.* – 2018. – **115**. – P. 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.10.006>
19. *Obtaining peculiarities and properties of polyvinylpyrrolidone copolymers with hydrophobic vinyl monomers / V. Skorokhoda, Y. Melnyk, N. Semenyuk, and O. Suberlyak // Chemistry & Chemical Techn.* – 2015. – **9**, № 1. – P. 55–59. <https://doi.org/10.23939/chcht09.01.055>
20. *Polyvinylpyrrolidone-graft-poly(2-hydroxyethylmethacrylate) hydrogel membranes for encapsulated forms of drugs / Y. Melnyk, Y. Stetsyshyn, V. Skorokhoda, and Y. Nastishin // J. of Polymer Res.* – 2020. – **27**, № 11. – P. 1–11. DOI:10.1007/s10965-020-02335-7
21. *Roller M. B.* Rheology of curing thermosets: a review // *Polymer Eng. and Sci.* – 1986. – **26**, № 6. – P. 432–440. <https://doi.org/10.1002/pen.760260610>
22. *Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis / V. Levvtskyi, A. Masyuk, D. Katruk, and M. Bratychak // Chemistry & Chemical Techn.* – 2016. – **1**. – P. 35–40. <https://doi.org/10.23939/chcht10.01.035>

Одержано 12.04.2023