

УДК 691.175.2

**А. І. КАРЄВ, Ю. М. ДАНЧЕНКО, Д. Г. ЯВОРСЬКА, В. В. ЛЕБЕДЄВ, О. Г. ТРОШИН,
С. І. ЗАВІНСЬКИЙ**

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ ОРГАНІЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ДЛЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

В статті наведені дослідження хімічного складу та потенціометричних досліджень кислотно-основних властивостей поверхні наповнювачів, на основі яких можна стверджувати, що загальна кислотність поверхні наповнювачів рослинного походження у більшій мірі залежить від сумарного вмісту основних компонентів. Встановлено, що при збільшенні суми основних компонентів целюлози і лігніну, поверхнева кислотність частинок наповнювачів зростає.

Ключові слова: наповнювач, кислотно-основні властивості, властивості, полімерні матеріали.

В статье приведены исследования химического состава и потенциометрических исследований кислотно-основных свойств поверхности наполнителей, на основе которых можно утверждать, что общая кислотность поверхности наполнителей растительного происхождения в большей степени зависит от суммарного содержания основных компонентов. Установлено, что при увеличении суммы основных компонентов целлюлозы и лигнина, поверхностная кислотность частиц наполнителей растет.

Ключевые слова:

Ключевые слова: наполнитель, кислотно-основные свойства, свойства, полимерные материалы.

The article deals with the study of the chemical composition and potentiometric studies of the acid-base properties of the surface of the filler, on the basis of which it can be argued that the total acidity of the surface of vegetable fillers depends to a greater extent on the total content of the main components. It was established that when the sum of the main components of cellulose and lignin is increased, the surface acidity of the filler particles increases.

Keywords: filler, acid-basic properties, properties, polymer materials.

Вступ.

Полімерні матеріали відіграють важливу роль в житті кожної людини. З кожним роком їх виробництво збільшується. Однак обмеженість ресурсів і високі ціни на нафту, призводять до підвищення вартості багатьох полімерних матеріалів. Виходячи з цього, виникає потреба пошуку нових шляхів подальшого розвитку полімерної промисловості. Тому особливе значення надається кількісному і якісному використанню наповнювачів, для виробництва нових полімерних композиційних матеріалів (ПКМ).

В даний час широке розповсюдження на світовому ринку отримали деревно-полімерні композити (ДПК), основу яких складають термопластичні полімери та органічні целюлозовмістні наповнювачі (деревне борошно та ін.). До основних компонентів додаються мінеральні наповнювачі, а також апретуючі речовини [1].

Постановка проблеми у загальному вигляді

У ролі термопластичного зв'язуючого використовуються такі полімери як полівінілхлорид (ПВХ), поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), полістирол (ПС) та ін. Термопластичні полімери самі по собі мають властивості задовільняючі різним вимогам, проте можливість зниження цін на вироблену продукцію, а в деяких випадках і поліпшення властивостей, зумовило широке використання наповнювачів. Для виробництва ДПК, також використовуються вторинні полімери, тим самим вирішуючи завдання раціонального використання полімерних відходів [2].

Органічні і неорганічні наповнювачі у виробництві ДПК використовуються у дисперсному вигляді. До числа найважливіших вимог, що

пред'являються до дисперсних наповнювачів при виробництві ДПК, відносяться здатність поєднуватися з полімером і диспергуватися в ньому, задовільна змочуваність розплавом полімеру, відсутність схильності до агломерації частинок, а також низька вологість (як правило, необхідна сушка).

У виробництві ДПК використовується широкий спектр органічних наповнювачів і їх сумішей з мінеральними наповнювачами, кількість яких змінюється в широких межах [3 - 4]. Основним видом наповнювача для ДПК на термопластичній матриці традиційно є деревне борошно [4 - 5]. Останнім часом окрім деревини, набуло популярності використання целюлозних і лігніноцелюлозних наповнювачів не деревного походження. Їх широке застосування обумовлено перш за все економічними та екологічними причинами: наповнювачі не деревного походження є поновлюваними ресурсами (щорічно на відміну від деревини) з відносно низькою собівартістю. Наприклад, проводяться дослідження щодо можливості використання відходів і продуктів переробки сільськогосподарської промисловості. Це продукти переробки зернових – лущиння рису, гречки, вівса, пшениці [5]. Відходи переробки деяких рослинних культур – лляне волокно [5], стебла бавовни, стебла соняшника [2]. Відходи деревообробки – борошно хвої [1–2], пальмове і ананасове листя [5].

Таким чином, після проведення огляду та аналізу літературних джерел за темою, має інтерес

© Карєв А.І., Данченко Ю.М., Яворська Д.Г., Лебедев В.В., Трошин О.Г., Завінський С.І., 2017

провести дослідження наповнювачів для ДПК з відходів рослинної біомаси, які в достатку є в Україні та в Харківському регіоні (лушпиння гречки, вівса).

Виклад основного матеріалу дослідження

У даній роботі були досліджені наступні наповнювачі: деревинне борошно, борошно хвої – вибір даних наповнювачів обґрунтовується тим що, добавки целюлози і хвої широко застосовуються для розробки ДПК на основі термопластичних полімерів [1–5], тому результати випробувань можуть бути співставлені та порівняні з результатами існуючих досліджень, а також органічні технологічні відходи рослинної біомаси не деревного походження. Сировина являє собою побічний продукт переробки сільськогосподарських культур, багатотоннажні органічні відходи у вигляді лушпиння гречки і вівса. Для прикладу, завод по обробці плодів гречки продуктивністю 100 т / добу, працюючий протягом року, має такі обсяги вироблених побічних

продуктів: мучки – 770 т; зерновідходів – 2310 т; лушпиння – 8624 т.

При переробці зерна гречки в крупу обсяг відходів становить не менше 26% від загального обсягу зерна, що переробляється. Ці побічні продукти (зернові відходи, мучка, лузга) не завжди використовуються в подальшій переробці, а їх утилізація, як правило, ускладнена [2].

У звичайному вигляді лушпиння має досить великі розміри і його не можна віднести до дисперсних наповнювачів. Для надання частинкам лушпиння дисперсних розмірів, вихідну сировину дробили в млинах дисмембранного типу з отриманням на виході дисперсного матеріалу. Фото наповнювачів представлені на рис. 1. На основі літературних джерел [1–5] складена порівняльна характеристика приблизного хімічного складу досліджуваних наповнювачів за деякими відомими компонентами та представлена у табл. 1.



Рис. 1. Фотографії наповнювачів: а – ДБ, б, в – БХ, г, д – ГЛ, е, є – ВЛ в звичайному(б, г, е) і дисперсному (а, в, д, є) вигляді

Таблиця 1. Хімічний склад наповнювачів, мас. %

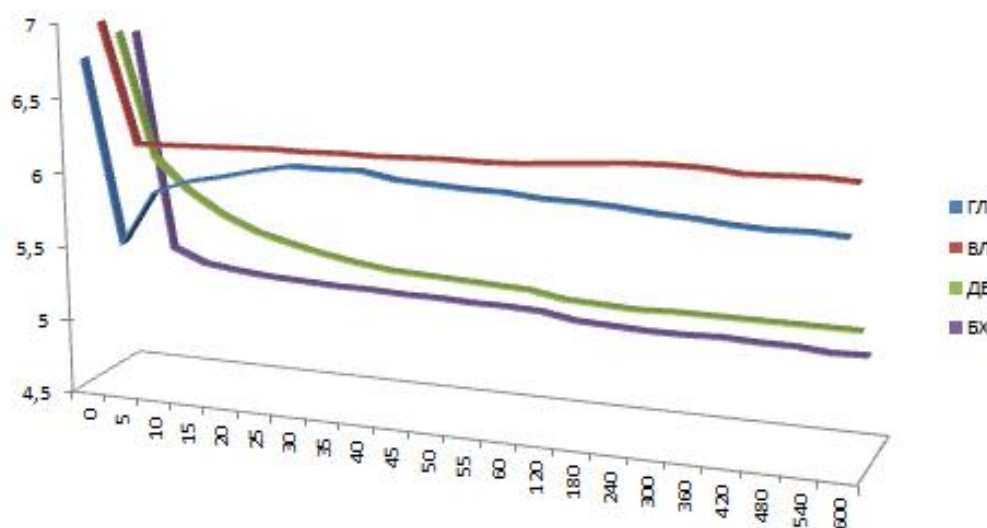
Наповнювач	Целюлоза	Лігнін	Білки	Ліпіди	Крохмаль	Зольність
ГЛ	29–39	30–35	1–5	1–5	1–2	4–5
ВЛ	45–50	17–20	4–7	0,5–2	–	3–4
ДБ	65–70	22–28	–	–	–	0,2–2
БХ	44–52	27–30	1–5	4–5	–	0,2–1,5

З даних табл. 1 слідує, що для усіх досліджуваних наповнювачів основними хімічними компонентами є два види органічних речовин: полісахарид целюлоза та лігнін – суміш ароматичних полімерів. Целюлоза та лігнін не розчиняються і не гідролізуються у воді внаслідок великої молекулярної маси та утворенню численних внутрішньо та міжмолекулярних водневих зв'язків. Складні молекули цих речовин містять велику кількість різноманітних функціональних груп: гідроксильні, метоксильні, групи простих та складних етерів, альдегідні, карбонільні. При виході на поверхню функціонали створюють широкий

спектр активних центрів з різною функцією кислотності [2].

Також було проведено потенціометричні дослідження кислотно-основних властивостей поверхні органічних дисперсних наповнювачів. Для потенціометричного аналізу наповнювачів рослинного походження обрано рН-метричний метод визначення рН_{сусп.} водних суспензій за способом А. П. Нечипоренко [2].

Результати дослідження органічних дисперсних наповнювачів за способом А. П. Нечипоренко представлені на рис. 2 та у табл. 2.

Рис. 2. Залежності зміни рН_{сусп.} водних суспензій від тривалості контакту наповнювачів з водою

Таблиця 2. Результати експериментального визначення інтегральної (загальної) кислотності поверхні наповнювачів

Наповнювач	pH_0	$pH_{сусп}^p$	$pH_{пт}$	Час встановлення рівноважного стану, с
ГЛ	6,76	5,53	5,83	40
	6,76	6,16	6,30	
ВЛ	6,96	6,15	6,18	100
	6,96	6,30	6,32	
ДБ	6,85	5,29	5,52	180
БХ	6,81	5,02	5,36	120

В ході дослідження було визначено, що на поверхні ГЛ існують два типи активних центрів: слабо-кислотні ($pK_a \approx 5,53-5,83$) і практично нейтральні ($pK_a \approx 6,16-6,30$).

Поверхня ВЛ має характер близький до нейтрального з кислотною силою активних центрів $pK_a \approx 6,15-6,32$.

Поверхні ДБ та БХ мають загальний слабко-кислотний характер з центрами $pK_a \approx 5,29-5,52$ та $pK_a \approx 5,02-5,36$ відповідно.

Загалом інтегральна кислотність поверхні наповнювачів зменшується у ряду:

БХ > ДБ > ГЛ > ВЛ.

Висновки та перспективи подальшого розвитку даного напрямку.

Таким чином, з проведених досліджень можна зробити висновки: проаналізувавши отримані результати хімічного складу та потенціометричних досліджень кислотно-основних властивостей

поверхні наповнювачів, можна стверджувати, що загальна кислотність поверхні для обраних нами полімерних композитів з наповнювачами рослинного походження у більшій мірі залежить від сумарного вмісту основних компонентів.

Встановлено, що при збільшенні суми основних компонентів целюлози і лігніну, поверхнева кислотність частинок наповнювачів зростає.

Перспективи подальшого розвитку даного напрямку досліджень, перш за все, зв'язані з розширенням видів натуральних наповнювачів (відходів) рослинного походження для полімерних композицій.

Список літератури:

1. Володин В.П. Экструзия профильных изделий из термопластов. – СПб.: Профессия, 2005. – 480 с.
2. Шкуро, А. Е. Получение и изучение древесно-полимерных композитов с наполнителями из отходов растительного происхождения [Текст] / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин // Лесной вестник. 2016. – № 3. – С. 101–105.
3. Карев, А. І. Перспективи використання рослинних відходів у виробництві полімерних композитів [Текст] / А. І. Карев, Ю. М. Данченко // Матеріали ІХ Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали». – К, 2016. – С. 81–82.
4. Карев, А. І. Вплив природи дисперсних органічних наповнювачів на фізико-механічні властивості композитів з вторинного поліпропілену [Текст] / А. І. Карев, Ю. М. Данченко // Матеріали ІІ Міжнародної науково-технічної Інтернет-конференції «Ресурсозбереження та енергоефективність інженерної інфраструктури урбанізованих територій та промислових підприємств». – Х.: ХНУГХ ім. А.Н. Бекетова, 2016. – С.104–107.
5. Клёсов А. А. Древесно-полимерные композиты. – СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.

Bibliography (transliterated):

1. Volodin V.P. Extrusion of profiled products from thermoplastics. – SPb.: Profession, 2005. – 480 p.
2. Skuro, A. E. Preparation and study of wood-polymer composites with fillers from vegetable waste [Text] / A. E. Shkuro, V. V. Glukhikh, N. M. Mukhin // Forest Address. 2016. – No. 3. – P. 101–105.
3. Karev, A.I. Prospects for the use of plant wastes in the production of polymer composites [Text] / A. Kariev, Yu. M. Danchenko // Materials of the IX International Scientific and Technical WEB-Conference "Composite Materials". – K, 2016. – P. 81–82.
4. Kariev, A.I. The influence of the nature of dispersed organic fillers on the physical and mechanical properties of secondary polypropylene composites [Text] / A. I. Kariev, Yu. M. Danchenko // Materials of the II International Scientific and Technical Internet Conference "Resource Saving and energy efficiency of the engineering infrastructure of urban areas and industrial enterprises". – Kh. KhNUGH them. AN Beketov, 2016. – p.104–107.
5. Kliesov A. A. Wood-polymer composites. – SPb: Scientific Foundations and Technologies, 2010. – 736 p.

Поступила (received) 23.11.2017

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Кислотно-основні властивості поверхні органічних наповнювачів для полімерних композитів / А.І. Карев, Ю.М. Данченко, д. Г. Яворська, В.В. Лебедев, О.Г. Трошин, С. І. Завінський // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2017. – № 41(1263). – С. 93–97. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2220-4784.

Кислотно-основные свойства поверхности органических наполнителей для полимерных композитов / А.И. Карев, Ю.М. Данченко, д. Г. Яворская, В.В. Лебедев, О.Г. Трошин, С. И. Завинский // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2017. – № 41(1263). – С. 93–97. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2220-4784.

Acid-basic properties of the surface of organic fillers for polymer composites / AI Kariev, Yu.M. Danchenko, G. Yavorska village, VV Lebedev, O.G. Troshin, S.I. Zavinsky // Bulletin of National Technical University «KhPI». Series: Innovation researches in students' scientific work. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2017. – № 41(1263). – p. 93–97. Bibliog.:5 titles. – ISSN 2220-4784.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Карев Артем Игоревич – аспірант, кафедра загальної хімії, Харківський національний університет будівництва та архітектури, тел.: 066-997-06-05, E-mail: armkarev@gmail.com
Kariev Artem – Postgraduate student, Department of General Chemistry, Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture, tel.: 066-997-06-05, E-mail: armkarev@gmail.com
Карев Артем Игоревич – аспірант, кафедра общей химии, Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, тел.: 066-997-06-05, E-mail: armkarev@gmail.com

Данченко Юлія Михайлівна – кандидат технічних наук, доцент, кафедра загальної хімії, Харківський національний університет будівництва та архітектури, тел.: 066-322-47-45, E-mail: u_danchenko@ukr.net
Danchenko Yuliya – PhD, Associate Professor, Department of General Chemistry, Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture, tel.: 066-322-47-45, E-mail: u_danchenko@ukr.net
Данченко Юлия Михайловна – кандидат технических наук, доцент, Кафедра общей химии, Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, тел.: 066-322-47-45, E-mail: u_danchenko@ukr.net

Яворська Даяна Григорівна – студентка, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, тел.: 063-126-27-38 E-mail: dayana.yavor@gmail.com
Yavors'ka Dayana – Student, Karazin Kharkiv National University, tel.: 063-126-27-38, E-mail: dayana.yavor@gmail.com
Яворская Даяна Григорьевна – студентка, Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, тел.: 063-126-27-38, E-mail: dayana.yavor@gmail.com

Лебедєв Володимир Володимирович – доцент, кандидат технічних наук, кафедра технологи пластичних мас та біологічно активних полімерів Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» E-mail: vladimirlebedev@bk.ru тел.: (057) 707-61-09
Lebedev Vladimir – PhD, Associate Professor, Department of Technology of Plastics and biological active polymer, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" E-mail: vladimirlebedev@bk.ru tel.: (057) 707-61-09
Лебедєв Владимир Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедра технологии пластических масс и биологически активных полимеров Национальный технический университет «Харьковский Политехнический Институт», тел.: +38 (057) 707-61-09 E-mail: vladimirlebedev@bk.ru

Трошин Олексій Георгійович – доцент, кандидат технічних наук, кафедра інтегрованих технологій процесів та апаратів Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» E-mail: troshin@i.ua тел.: (050)400-70-97
Troshin Olexiy – Associate Professor, Department of Integral Technology processes and apparatus, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" E-mail: troshin@i.ua Contact tel.: 050-400-70-97
Трошин Алексей Георгиевич – кандидат технических наук, доцент кафедры интегрированных технологий, процессов и аппаратов, Национальный технический университет «Харьковский Политехнический Институт», тел.: 050-400-70-97 E-mail: troshin@i.ua

Завінський Сергій Іванович – асистент кафедри інтегрованих технологій процесів та апаратів Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» E-mail: sawinskiy@i.ua, тел.: (096)-590-22-10
Sawinskiy Sergiy – assistant Department of Integral Technology processes and apparatus, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" E-mail: sawinskiy@i.ua tel.: (096)-590-22-10
Завинский Сергей Иванович – асистент кафедры интегрированных технологий, процессов и аппаратов, Национальный технический университет «Харьковский Политехнический Институт» тел.: (096)-590-22-10, E-mail: sawinskiy@i.ua