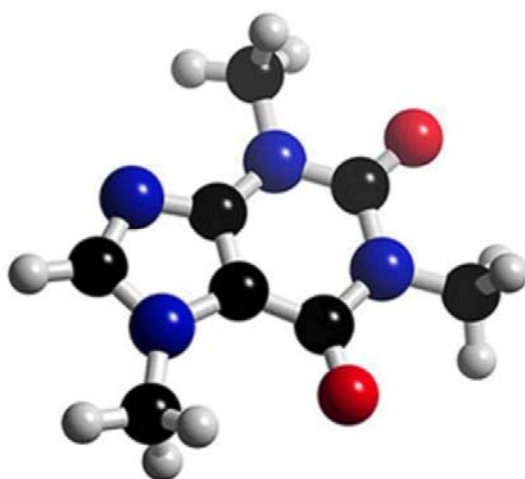


Міністерство освіти і науки України
Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
Тернопільський національний педагогічний університет
ім. Володимира Гнатюка
Чернігівський національний педагогічний університет ім. Т. Г. Шевченка
Національний педагогічний університет ім. М. П. Драгоманова
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Міністерство освіти Республіки Білорусь
Гомельський державний університет ім. Франциска Скорини
Міністерство освіти Грузії
Телавський державний університет ім. Гогебашвілі Арчіл Джоржадзе
Міністерство науки та вищої освіти Польщі
Краківська політехніка ім. Тадеуша Костюшка

Матеріали III Міжнародної заочної науково-практичної конференції молодих учених

«ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ТА ПРИКЛАДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В СУЧАСНІЙ ХІМІЇ»



Ніжин
12 квітня 2016 року

Міністерство освіти і науки України
Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
Тернопільський національний педагогічний університет
ім. Володимира Гнатюка
Чернігівський національний педагогічний університет ім. Т. Г. Шевченка
Національний педагогічний університет ім. М. П. Драгоманова
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Міністерство освіти Республіки Білорусь
Гомельський державний університет ім. Франциска Скорини
Міністерство освіти Грузії
Телавський державний університет ім. Гогебашвілі Арчіл Джоржадзе
Міністерство науки та вищої освіти Польщі
Краківська політехніка ім. Тадеуша Костюшка

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ТА ПРИКЛАДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В СУЧАСНІЙ ХІМІЇ

Матеріали III Міжнародної заочної науково-практичної
конференції молодих учених

(Ніжин, 12 квітня 2016 року)

Ніжин
2016

3. Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. - Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 143 с.
4. Шевцова. С.Н., Бабенко А.С., Дромашко С.Е. Влияние сульфата меди на рост, выживаемость и уровень экспрессии металлотионеинов у пресноводного моллюска *Lymnaea stagnalis*. –Труды БГУ 2011г., том 6, часть 2, 100 с.

Мартинюк Г.В.¹, Волошин О.М.¹, Мартинюк І.В.³, Волошин М.О.⁴

¹*Рівненський державний гуманітарний університет,*

²*Рівненський економіко-правовий ліцей.*

³*Мережа ТОВ “Телесвіт”.*

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ КАЛЬЦІЙ КАРБОНАТУ, ЯК НАПОВНЮВАЧІВ ПОЛІБУТИЛМЕТАКРИЛАТУ НА ТЕРМІЧНІ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ПБМА-КОМПОЗИТІВ

Були одержанні нові види наповнювачів для полібутилметакрилату (ПБМА) на основі кальцій карбонату шляхом його хімічної модифікації іонами важких металів та з'ясований їхній вплив на температуру склування, процеси термодеструкції та термодинамічні параметри одержаних полімерних композитів.

Ведення в ПБМА високодисперсних наповнювачів на основі кальцій карбонату, модифікованого іонами важких металів Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , істотно підвищує температуру початку першої стадії процесу термодеструкції. Причому найбільш стійкими є композити ПБМА - $CaCO_3Bi$

Ключові слова: полібутилметакрилат, хімічна модифікація, високодисперсні наповнювачі, процес термодеструкції, температура склування.

Получены новые виды наполнителей для полибутилметакрилата (ПБМА) на основе кальций карбоната методом химической модификации ионами тяжелых металлов и раскрыто их влияние на температуру стеклования, процессы термодеструкции и термодинамические параметры полученных полимерных композитов.

Добавление к ПБМА высодисперсионных наполнителей на основе кальций карбоната, модифицированного ионами тяжелых металлов Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , существенно поднимает температуру начала первой стадии процесса термодеструкции. Наиболее стойкими оказались композиты на основе ПБМА- $CaCO_3Bi$.

Ключевые слова: полибутилметакрилат, химическая модификация, высокодисперсионные наполнители, процесс термодеструкции, температура стеклования.

Were getting new kinds of fillers for polybutylmetakrilate (PBMA) based on calcium carbonate by chemical modification with ions of heavy metals and elucidated their impact on glass transition temperature, processes of thermal destruction and thermodynamic parameters derived polymer composites. Introduction the PBMA high dispersed fillers based on calcium carbonate modified heavy metals ions Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , significantly increases the temperature of the beginning of the first stage of the process of thermal destruction. And the most resistant are composites of PBMA - $CaCO_3Bi$

Key words: polybutylmetakrilate, chemical modification, high dispersed fillers, processes of thermal destruction, glass transition temperature.

Актуальність теми. Зростаюче застосування полімерних матеріалів потребує не лише знання їхніх фізико-хімічних властивостей, але й шляхів скерованого їхнього регулювання [1]. Полімерні матеріали, які використовуються в промисловості, в більшості випадків – композиційні [2, 3]. Визначальними факторами, які впливають на властивості гетерогенних полімерних систем, є дисперсність, форма та хімічна природа поверхні частинок наповнювача, розподіл його в матриці полімера, властивості і структура полімера на межі поділу фаз “полімер-наповнювач”, а також методи одержання полімерних композитів.

В останні десятиліття в значній мірі зросла необхідність в пошуку раціональних шляхів фізико-хімічної модифікації властивостей традиційних, полімерів, а не синтезу нових сполук. Це дозволяє отримувати полімерні композиційні матеріали, в яких оптимально поєднуються бажані властивості компонентів. При цьому особливий інтерес являють собою композиції на основі гнучколанцюгових полімерів, які містять як наповнювачі дешеві дисперсні мінеральні домішки [4, 5].

Мета роботи полягає в одержанні нових видів наповнювачів для полібутилметакрилату (ПБМА) на основі кальцій карбонату шляхом його хімічної модифікації іонами важких металів та з’ясування їхнього впливу на температуру склування, процеси термодеструкції та термодинамічні параметри одержаних полімерних композитів.

Об’єктом дослідження були обрані: неорганічний кальцій карбонат, представник лінійних полімерів – полібутилметакрилат та полімерні композити, одержані шляхом наповнення ПБМА дисперсними формами хімічно модифікованого іонами важких металів кальцій карбонату в широкому діапазоні їх концентрацій.

Кальцій карбонат володіє властивістю сорбувати деякі катіони і утримувати їх навколо елементарних структурних шарів. Це дозволило одержати сполуки кальцій карбонату з різними катіонами, які міцно сорбуються в поверхневому шарі. Для модифікації були вибрані розчини солі важких металів *Pb*, *Bi*, *Hg*, які утворюють найбільш стійкі хлоридні комплекси. Щоб уникнути руйнування кристалічної ґратки наповнювача, проводили обробку суспензії кальцій карбонату водним розчином відповідних солей в два етапи. В результаті добути модифіковані форми кальцій карбонату (CaCO_3Pb , CaCO_3Bi , CaCO_3Hg) [6].

Зразки ПБМА-композитів готували методом механічного змішування ПБМА з дисперсними модифікованими формами кальцій карбонату з наступним пресуванням суміші при температурі $T = 403 \text{ K}$ і тиску $p = 10^7 \text{ Па}$. При цьому відбувалася повна коалесценція зерен полімеру, рівномірний розподіл наповнювача в полімерній матриці. Якість зразків контролювали за допомогою металографічного мікроскопа “МІМ-8М” та ультразвукового дефектоскопа [2, 3].

Дослідження термічних та термодинамічних параметрів одержаних полімерних композитів проводили методами диференціального термічного аналізу (ДТА) і термогравіметричного аналізу (TGA).

Шляхом модифікації іонами важких металів *Pb*, *Bi*, *Hg* дисперсного наповнювача – CaCO_3 нами було одержані якісно нові наповнювачі: $\text{CaCO}_3 \text{ Pb}$,

Аналіз кривих ДТА (рис. 1–3) показує, що введення наповнювачів приводить до підвищення температури β -переходу ПК (рис. 4).

The figure consists of two vertically stacked plots sharing a common x-axis representing temperature T, K from 303 to 493. The top plot is labeled 'DTA' and shows six curves (1-6) with endo/exo direction indicated by arrows. The bottom plot is labeled 'TG' and shows six curves (1'-6') with weight loss percentage $\Delta m\%$ indicated by an arrow. Vertical dashed lines connect the curves between the two plots.

The figure consists of two vertically stacked plots sharing a common x-axis representing temperature in degrees Celsius (°C). The x-axis has major tick marks at 303, 383, and 493. The top plot is labeled 'DTA' and shows six stacked curves labeled 1 through 6 from bottom to top. Each curve exhibits a broad endothermic peak. An arrow on the left points downwards, labeled 'экз' (exothermic) and 'энд' (endothermic). The bottom plot is labeled 'TG' and shows six stacked curves labeled 1' through 6' from bottom to top. Each curve shows a significant weight loss step starting around 383°C and continuing towards 493°C. An arrow on the left points downwards, labeled 'Δm%'. The x-axis is labeled 'T, °C' at the bottom right.

The figure consists of two vertically stacked plots sharing a common x-axis representing temperature T in Kelvin (K), with major ticks at 303, 383, and 493 K.

The top plot is a Differential Thermal Analysis (DTA) graph. The y-axis is labeled ΔT and indicates the direction of exothermic (upward) and endothermic (downward) processes. Six curves, labeled 1 through 6 from bottom to top, show exothermic peaks. Vertical lines connect these peaks to the corresponding weight loss steps in the TG plot below.

The bottom plot is a Thermogravimetric (TG) graph. The y-axis is labeled $\Delta m\%$ and indicates the direction of weight loss (downward). Six curves, labeled 1' through 6' from bottom to top, show the percentage of material remaining as a function of temperature. The curves exhibit distinct weight loss steps that correspond to the exothermic peaks in the DTA plot. The x-axis is labeled T, K at the bottom right.

89

Для досліджуваних композитів вона складає приблизно 328 -338К (313К для вихідного ПБМА). При цьому величина T_{β} залежить не лише від типу наповнювача, а й від його вмісту. Так, T_{β} композитів ПБМА - CaCO_3Pb і ПБМА - CaCO_3Bi при вмісті наповнювача 0,5-3об.% зменшується і має екстремум при 2-3 об.% відповідно. При більш високих концентраціях зміщується на 10 -15К в область більш високих температур (рис.4).

Для композиту ПБМА - CaCO_3Hg T_{β} майже не залежить від вмісту наповнювача і становить приблизно 348К. Для композиту ПБМА - CaCO_3 T_{β} зсувається в область більш високих температур на 10-15К порівняно з T_{β} вихідного ПБМА. Така зміна T_{β} свідчить про те, що на межі поділу фаз „наповнювач-полімер” відбувається взаємодія бокових груп ПБМА з поверхнею наповнювача, яка зумовлює зміну рухливості структурних елементів системи [6-8]

Температуру склування (T_c), яка відповідає α -переходу, для ПК на основі ПБМА знаходили також шляхом аналізу кривих ДТА (рис. 1-3). При вмісті наповнювачів 0,1-20об.% вона знаходиться в інтервалі 355-368К. В основному для ПБМА-композитів при невеликих вмістах наповнювача (0,1- 0,5об.%) для всіх досліджуваних композитів вона зростає до 363К. При малому вмісті наповнювача ($8 \div 10$ об.%) для систем ПБМА - CaCO_3Pb і ПБМА- CaCO_3Bi спостерігається зростання температури склування композитів до 363-368К. При цьому, з усіх одержаних ПК, композиція ПБМА - 10об.% CaCO_3Bi має найвищу температуру склування (рис. 4).

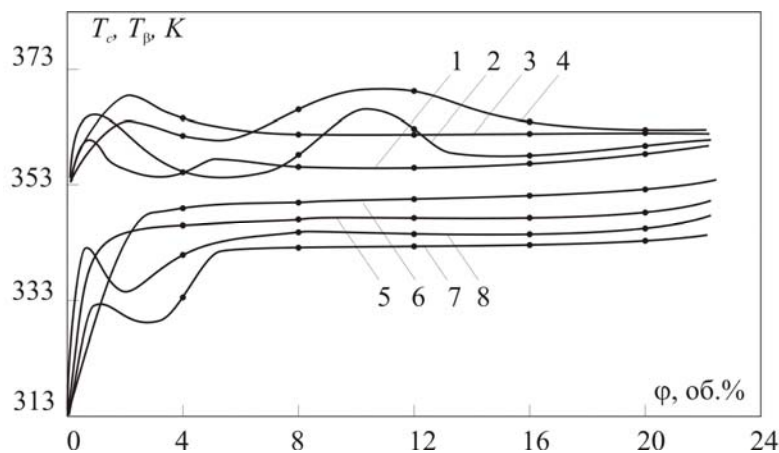


Рис. 4. Залежність T_c (1-4) та T_{β} (5-8) від вмісту наповнювача у ПК: 1 – ПБМА - CaCO_3 ; 2 – ПБМА - CaCO_3Pb ; 3 – ПБМА - CaCO_3Bi ; 4 –ПБМА - CaCO_3Hg .

Аналіз кривих TGA та ДТА (рис. 1–3) показав, що для вихідного ПБМА втрата маси розпочинається вже при 403К і найбільш інтенсивно протікає при температурі понад 493К. Для ПБМА-композитів, які містять CaCO_3 , температура початку першої стадії процесу термодеструкції зміщується в область невисоких температур (408 - 418К), а для інших композитів в область більш високих температур (433-443К). При цьому найбільш термостійкими виявились ПБМА - CaCO_3Bi , максимальна температура початку першої стадії процесу термодеструкції яких складає $T_d = 443\text{K}$.

Отже, введення в ПБМА високодисперсних наповнювачів на основі кальцій карбонату, модифікованого іонами важких металів Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , істотно підвищує температуру початку першої стадії процесу термодеструкції. Це, очевидно, пов'язане з тим, що при введенні такого типу наповнювачів

відбувається взаємодія ПБМА з поверхнею металів при більш високих температурах, ніж у вихідного полімеру, тобто модифіковані форми кальцій карбонату виступають в ролі термостабілізаторів полібутилметакрилату. Одержані нами дисперсні наповнювачі CaCO_3Pb , CaCO_3Bi та CaCO_3Hg здатні змінювати термодинамічні параметри полімерних композитів на основі ПБМА, проявляючи термодинамічну активність.

Література

1. Спорягін, Е. О. Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів : навч. посіб. / Е. О. Спорягін, К. Є. Варлан. – Д. : Вид-во ДНУ, 2012. 190 с.
2. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 270 с.
3. Огар Г.О. Модифікація поверхні дисперсних наповнювачів макрофотоініціатором з фрагментами бензоїну для застосування в фотополімерних композиціях / Г.О. Огар, Н.М. Букартик, О.М. Шевчук, В.С. Токарев // Доповіді Національної академії наук України. – 2013. – № 8. – С. 128–134.
5. Караваєв Т. А. Властивості поверхні карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський, І. В. Земляной // Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: технічні науки. – 2012. – № 4. – С. 95–100.
6. Караваєв Т. А. Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: “Хімія, хімічні технології та екологія”. – 2012. – № 32. – С. 116–124.
7. Moczo J. Adsorption of surfactants on CaCO_3 and its effect on surface free energy / J. Moczo, E. Fekete // Progress in Colloid and Polymer Science. – 2004. – № 125. – P. 134–141.
8. Комаха В. О. Реологічні властивості водних суспензій карбонату кальцію модифікованих ПАР / В. О. Комаха // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. Серія «Технічні науки». – 2014. – № 2 (73). – С. 43–48.

УДК 544.7 : 549.5

Миронюк К. С., Богатиренко В. А.

Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова

НАНОВУГЛЕЦЬ ЯК КОМПОНЕНТ ПРИРОДНОГО МІНЕРАЛУ ШУНГІТУ

У статті наведено оглядову інформацію про результати останніх досліджень структур, які утворюють атоми Карбону в природних породах – шунгітах і зумовлюють їхні особливі властивості. Показані напрямки використання шунгітів у сучасних технологіях.

Ключові слова: шунгіти, фулерени, графітоподібні шари, застосування в технологіях.

*III Міжнародна заочна науково-практична
конференція молодих учених*

**ФУНДАМЕНТАЛЬНІ
та ПРИКЛАДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
В СУЧАСНІЙ ХІМІЇ**

(Ніжин, 12 квітня 2016 року)

Технічний редактор – І. П. Борис
Верстка, макетування – С. А. Циганков

Тираж виготовлено з оригінал-макету замовника

Підписано до друку 05.05.2016 р.
Гарнітура Times New Roman.

Формат 60×80×16.
Обл.-вид. арк. 8,83

Папір офсетний.
Тираж 100 прим.

Замовлення №

Ум. друк. арк. 9,07



Ніжинський державний університет
імені Миколи Гоголя.

м. Ніжин, вул. Воздвиженська, 3/4
(04631)7–19–72

E-mail: vidavn_ndu@mail.ru
www.ndu.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2137 від 29.03.05 р.

