

В.С. Моравський, А.С. Масюк, В.Є. Левицький  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВОДОПОГЛИНАННЯ ТА СУШІННЯ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІКАПРОАМІДУ

© Моравський В.С., Масюк А.С., Левицький В.Є., 2011

Досліджено закономірності сушіння композиційних матеріалів на основі полікапроаміду і попередньо підготовлених відходів пінополістиролу. Встановлено вплив природи та кількості додатка на закономірності процесу сушіння.

**Ключові слова:** полікапроамід, пінополістирол, суміші.

The regularities of the drying of composite materials based on previously prepared polikaproamid and foam polystyrene waste are investigated. The influence of the nature and quantity of application on the drying process is defined.

**Key words:** polikaproamid, foam polystyrene, blend.

**Постановка проблеми.** Полікапроамід завдяки поєднанню твердості, жорсткості і механічної міцності, високим антифрикційним і діелектричним властивостям знаходить широке застосування як конструкційний матеріал. Однак його істотним недоліком внаслідок особливостей надмолекулярної будови є значне технологічне усадження під час переробки у в'язкотекучому стані, що значно ускладнює проектування виробів та формувального оснащення та підвищена гідрофільність. З метою усунення вказаних недоліків на основі полікапроаміду створюють композиційні матеріали. Розроблено малоусадкові суміші полікапроаміду [1], одним з компонентів яких є гідрофільний полівінілпіролідон. У зв'язку з цим являють інтерес дослідження водопоглинання та сушіння одержаних композитів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Технологічні та експлуатаційні властивості полімерних матеріалів, особливо полярних, до яких належить і поліамід, істотно залежать від здатності сорбувати вологу з навколишнього середовища [2, 3]. За порівняно високого вмісту води властивості полікапроамідних матеріалів змінюються в широких межах і важко піддаються контролю та прогнозуванню [4].

Важливою технологічною стадією підготовки полікапроамідного матеріалу під час його переробки у вироби є видалення з нього води [5], оскільки її наявність призводить до гідролізу полікапроаміду в розтопі, його спінення, утворення пор і порожнин у виробах та зниження їхніх фізико-механічних показників. Для вибору методу та параметрів сушіння (температури та тривалості процесу) необхідно знати основні закономірності сушіння конкретних матеріалів.

**Мета роботи** – встановити вплив природи та кількості додатка на закономірності водопоглинання та сушіння модифікованих полікапроамідних композитів.

**Експериментальні дослідження.** Для модифікації полікапроаміду були використані ущільнені та модифіковані полівінілпіролідонем пінополістирольні відходи [6, 7]. Ущільнення проводили у нагрітому до 90° С бутанолі до залишкового вмісту газової фази 4–5 %. Модифікація пінополістиролу відбувалась внаслідок сорбції полівінілпіролідону з бутанольного розчину під час його ущільнення. Вміст полівінілпіролідону в модифікованому пінополістиролі 20–25 %.

Оскільки властивості матеріалів на основі полікапроаміду (ПА-6) значною мірою залежать від вмісту в них води, було досліджено водопоглинання модифікованих матеріалів на повітрі та у воді залежно від природи і вмісту додатка. Результати досліджень водопоглинання поліамідних зразків у воді показано на рис. 1.

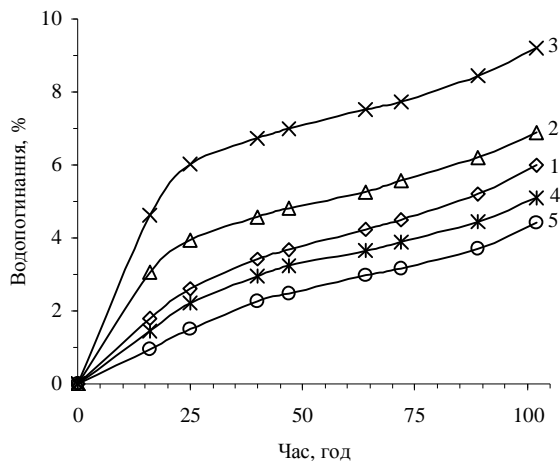


Рис. 1. Кінетичні залежності водопоглинання модифікованого ПА-6. Вміст додатка, мас. %: 1 – 0; 2, 5 – 5; 3 – 25; 4 – 1. 2, 3 – дегазований ППС; 4, 5 – модифікований ППС

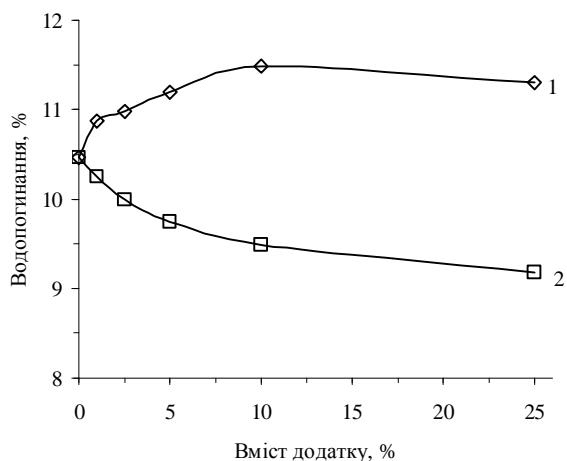


Рис. 2. Залежність граничного водопоглинання від природи та кількості додатка: 1 – дегазований ППС, 2 – модифікований ППС

Як бачимо, водопоглинання чистого ПА-6 є доволі великим і сягає 5 % за витримки зразків у воді впродовж 100 год; це можна пояснити частковим розчиненням молекул води в ПА-6 з утворенням водневих зв'язків між молекулами води та амідними групами ПА-6 [8]. Оскільки в процесі сорбції молекул води полікапроамідом загальний об'єм полімеру не змінюється, очевидно, що утворені асоціати молекул води у полікапроамідній матриці заповнюють лише вільний об'єм між надмолекулярними утвореннями ПА-6, в той час, як кристалічні області ПА-6 недоступні для вологи через підвищену щільність та фактично повну насиченість водневих зв'язків [9]. У разі додавання дегазованого пінополістиролу (ППС) водопоглинання поліамідних матеріалів зростає за збільшення вмісту додатка. Оскільки полістирол є гідрофобним додатком, його внесок у загальне водопоглинання композиційного матеріалу є незначним. Можна припустити, що водопоглинання збільшується внаслідок зростання гетерогенності системи під впливом дегазованого ППС, що призводить до збільшення вільного об'єму і питомої площі міжфазної поверхні.

Під час використання як додатка модифікованого ППС водопоглинання помітно зменшується за вмісту додатка до 5 %, а подальше збільшення його вмісту не призводить до істотної зміни водопоглинання. Зі збільшенням часу витримки водопоглинання зростає за збереження характеру залежностей. Таку особливість водопоглинання можна пояснити тим, що полярні гідрофільні центри ПА-6 (групи  $-NH_2$ ), які роблять основний внесок в сорбційну здатність, заблоковані і не беруть участі в процесі сорбції. Це стає можливим через присутність у модифікованому ППС полярного полівінілпіролідону (ПВП), який здатний утворювати водневі зв'язки з амідними групами ПА. Це підтверджується також багатьма інструментальними дослідженнями, зокрема рентгенофазовим аналізом [10]. Під впливом ПВП відбувається ущільнення структури полікапроаміду, завдяки чому зменшується вільний об'єм мікрodefektів, доступних для заповнення вологою. Усі ці чинники призводять до зниження загального водопоглинання модифікованого полікапроаміду (рис. 2).

Для встановлення закономірностей сушіння модифікованих матеріалів, виявлення впливу природи та кількості додатка на процес були проведені дослідження кінетики сушіння цих матеріалів за атмосферного тиску в сухоповітряній термошафі. Одержані результати показано на рис. 3.

Як бачимо, природа додатка істотно впливає на процес сушіння поліамідних сумішей. Збільшення вмісту дегазованого ППС призводить до зростання швидкості сушіння матеріалу, що, очевидно, можна пояснити збільшенням мікрodefektів у композиції внаслідок зростання гетерогенності системи. Оскільки сорбція вологи у поліаміді відбувається як завдяки утворенню водневих зв'язків з амідною групою, так і через заповнення молекулами води об'єму між

надмолекулярними структурами, очевидно, що зростання кількості мікродфектів збільшує ймовірність заповнення молекулами води вільного об'єму в композиції, а, значить, і сорбцію загалом. Враховуючи це, зростання швидкості сушіння можна пояснити збільшенням частки сорбованої вологи завдяки збільшенню вільного об'єму, в якому молекули води не пов'язані з поліамідом фізичними зв'язками і можуть швидко залишити матеріал.

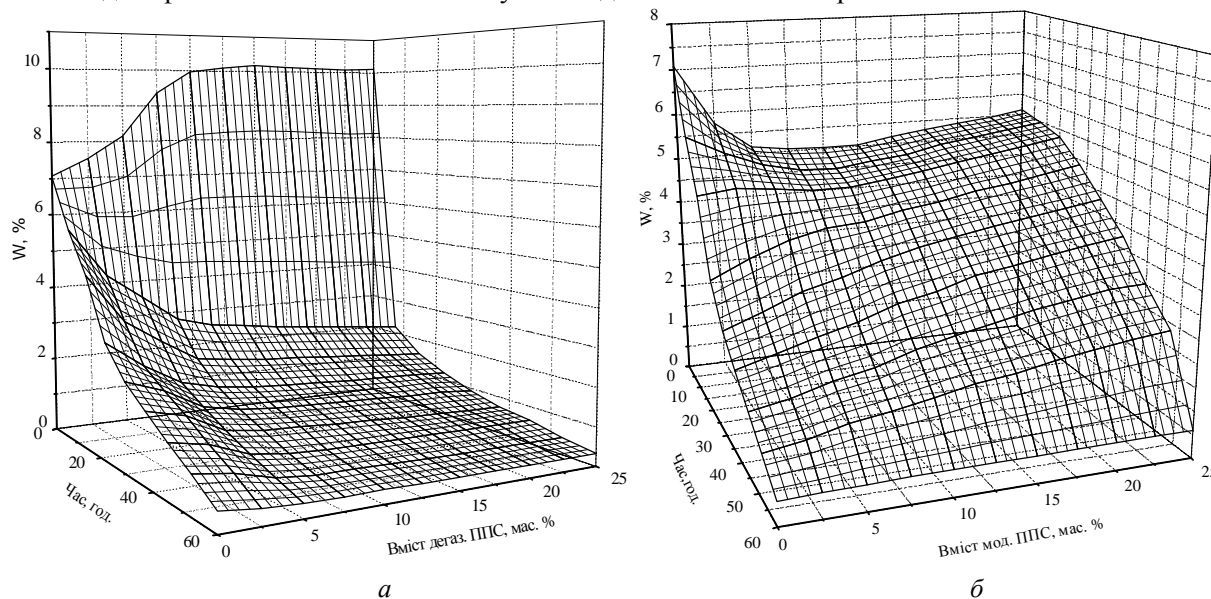


Рис. 3. Кінетика сушіння поліамідних композицій за атмосферного тиску залежно від природи модифікуючого додатка: а – дегазований ППС; б – модифікований ППС;  $T=90^{\circ}\text{C}$

У разі використання як додатка модифікованого ППС залежність вмісту вологи від часу сушіння має зовсім інший характер. Такий вигляд кривих, а також нижчий ступінь сорбції вологи за збільшення вмісту додатка, очевидно, пояснюється тим, що полярні гідрофільні групи поліаміду «заблоковані» і не беруть участі в процесі сорбції. Це відбувається внаслідок утворення водневих зв'язків між амідними групами поліаміду і карбаматними групами ПВП, завдяки чому полярні групи, які відповідають за сорбцію, можуть бути блоковані [11]. Такі міжмолекулярні взаємодії, очевидно, сприятимуть і ущільненню матеріалу, що зменшуватиме кількість мікродфектів в об'ємі матеріалу, а отже, і кількість сорбованої в них вологи. Саме малим вмістом сорбованої в мікродфектах вологи, очевидно, можна пояснити нижчу швидкість сушіння матеріалів з модифікованим ППС порівняно з матеріалами, в яких як додаток використаний дегазований ППС. Під час сорбції вологи композиціями з модифікованим ППС, очевидно, молекули води утворюють доволі міцні фізичні зв'язки з компонентами суміші.

Для інтенсифікації процесу сушіння цих модифікованих матеріалів були проведені дослідження з використанням розрідження (2,5 кПа). Встановлено, що характер кривих, незалежно від природи додатка, аналогічний до кривих сушіння за атмосферного тиску, що свідчить про однотипність впливу тих чинників, на які було звернено увагу вище. Слід відзначити, що процес сушіння під час використання розрідження істотно інтенсифікується ( $\approx 3$  рази).

**Висновок.** Встановлено вплив природи та кількості додатка на закономірності сушіння полікапроамідних композитів. Показано, що швидкість сушіння істотно залежить від природи та вмісту додатка. Модифікований пінополістирол збільшує тривалість сушіння, що, очевидно, зумовлено міжмолекулярними взаємодіями між компонентами системи.

1. *Opracowanie technologii modyfikacyjnych odgazowania styropianu oraz wytwarzanie materiałów konstrukcyjnych o małym skurczu pnetwórczym / O. Suberlak, W. Lewicki, W. Morawski, W. Baranowski // Tworzywa sztuczne i chemia. – 2009. – № 1, (44). – С. 40–43.* 2. *Нелсон У.Е. Технология пластмасс на основе полиамидов; пер. с англ.; под. ред. А.Я. Малкина. – М.: Химия, 1979. – 256 с.* 3. *Роуленд С.*

Вода в полимерах / пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 555 с. 4. Влияние содержания влаги на механические свойства полиамидов / М.Д. Федотова, И.В. Иванкина, Н.Ф. Пиляева и др. // Пласт. массы. – 1989. – №3. – С. 30–32. 5. Сажин Б.С. Основы техники сушки / Б.С. Сажин. – М.: Химия, 1984. – 320 с. 6. Суберляк О.В. Полімерні композиції з відходів полістиролу. Технологічні особливості одержання. / О.В. Суберляк, В.Є. Левицький, В.С. Моравський, А.Б. Тарнавський // Хімічна промисловість України. – 2006. – №6. – С. 13–16. 7. Левицький В.Є. Модифікація пінополістиролу полівінілпіролідом у водних та спиртових розчинах / В.Є. Левицький, В.С. Моравський, О.В. Суберляк // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 3. – С. 100–103. 8. Структурно-сорбционные и массопроводные свойства покапроамида / М.К. Кошелева, Г.Д. Кавецкий, С.П. Рудобахта, Л.Ф. Шibaева, Н.Г. Крохин // Пластические массы. – 1977. – №7. – С. 23–24. 9. Гойхман А.Ш. Кристаллическая структура поликапроамида (полиамида-6) / А.Ш. Гойхман, В.П. Соломко // Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1983. – Т. 18. – С. 92–151. 10. Моравський В.С. Фізико-механічні властивості композитів на основі поліаміду та модифікованого полістиролу / В.С. Моравський, А.Б. Тарнавський, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, техн. речовин та їх застосування”. - 2008. - № 609. – С. 378–381. 11. Сорбция воды в композиционных материалах на основе поливинилхлорида / А.Е. Чалых, А.П. Белокурова, Т.И. Чалых, О.И. Койфман // Композиционные полимерные материалы. – 1989. – Вып. 43. – С. 46–49.

УДК 541.14:678.746:744.339

М.Л. Шекета, О.І. Сенюра

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## КОМПЛЕКСООТВОРЕННЯ В КОМПОЗИЦІЯХ 2-ГІДРОКСІЕТИЛ-МЕТАКРИЛАТ-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-СОЛІ МЕТАЛІВ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ФОТОАКТИВНІСТЬ ЦИХ СИСТЕМ

© Шекета М.Л., Сенюра О.І., 2011

Методом фотоколориметрії досліджена комплексотвірна здатність систем 2-гідроксіетилметакрилат-полівінілпіролідон-солі металів та її вплив на процеси фотозатвердження цих композицій. Результати досліджень дають можливість корегувати фотореакційну здатність полівінілпіролідон-2-гідроксіетилметакрилатних композицій та властивості полімерів на їх основі.

Ключові слова: фотополімеризація, 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, солі металів, комплексотворення.

The complex-forming ability of 2-hydroxyethyl-methacrylate-polyvinylpyrrolidone-metals salts systems and its effect on photo-hardening of such compositions is investigated by photocolourimetry method. The results of investigations make possible to correct photoreactive ability of polyvinylpyrrolidone-2-hydroxyethylmethacrylate compositions and characteristics of polymers on their basis as well.

Key words: photopolymerization, 2-hydroxyethyl-methacrylate, polyvinylpyrrolidone, metals salts, complex-forming.

**Вступ.** Під час створення рідких фотополімеризаційноздатних композицій основним завданням є надання їм фоточутливості, кінетичних і технологічних характеристик, що уможливає одержання полімерів з необхідними властивостями. Серед таких композицій на особливу увагу заслуговують системи на основі (мет)акрилатів і полівінілпіролідону, полімери з яких широко застосовуються у медицині і різноманітних галузях техніки. Перспективи фотохімічного пере-