

значення у 1000 пФ/см², що пропонує Розенфельд [1] як граничний критерій для оцінки захисних властивостей лакофарбових покриттів.

Висновок

За присутності композиції інгібіторів на основі фосфату цинку та порошку мармуру спостерігається істотне гальмування корозії на сталі в районі наскрізного дефекту алкідного покриття, що проявляється у збільшенні опору перенесення заряду та зменшенні ємності подвійного шару. Наповнення алкідного ґрунту вказаною сумішшю перспективне з погляду одержання високоефективних лакофарбових покриттів для захисту сталевих металоконструкцій від атмосферної корозії.

1. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. *Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями.* – М.: Химия, 1987. – 224 с. 2. Kalendova A. *Comparison of the efficiencies of anticorrosive pigments based on phosphate // Pigment&Resin Technology.* 2002. –31, № 6. – P. 381–388. 3. Walter G.W. *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals // Corrosion Science.* 1986. – 26, № 9. – P. 681–703. 4. Taylor S.R. *Assessing the moisture barrier properties of polymeric coatings using electrical and electrochemical methods // IEEE Transactions on Electrical Insulation.* 1989. –24, № 5. – P. 787–806.

УДК 54.678.5

А.Ю. Острогруд, Ф.Г. Фабуляк

Національний авіаційний університет, м. Київ

МОДИФІКАЦІЯ СІТЧАСТОГО ПОЛІІЗОПРЕНУ ПОЛІАКРИЛАМІДОМ

© Острогруд А.Ю., Фабуляк Ф.Г., 2012

Діелектричні дослідження модифікації поліізопрену поліакриламідом у діапазоні частот 1-100 кГц показали збільшення або зменшення молекулярної рухливості груп атомів і міжвузлових сегментів сітчастого поліізопрену через зміщення наявних процесів релаксації у бік високих чи низьких частот за різного вмісту поліакриламідом. Установлено, що поліакриламід впроваджується в міжмолекулярний простір поліізопрену, одночасно створюючи вільний простір між його макромолекулами. Це призводить до збільшення їх гнучкості та взаємодії амідних груп поліакриламідом із π -зв'язками поліізопрену з можливим частковим збільшенням жорсткості.

Ключові слова: поліізопрен, поліакриламід, модифікація, діелектричні втрати.

Concluded dielectric researches of modification on the polydispersity by polyacrylamid in the ranges of frequencies of 1-100 kGc rotined existence of increase of molecular mobility of groups of atoms and between key segments of the reticulated polydispersity from displacements of present process of relaxation toward high or low frequencies at different maintenance of polyacrylamid. It is set that polyacrylamid is inculcated in between key space of polydispersity and this simultaneously forms free space between it macromols, that results in the increase of their flexibility of co-operation of amide group of polyacrylamid with π -bonds with the possible partial increase of hardness.

Key words: polyisoprene, polyacrylamide, modification, dielectric losses.

Вступ

У науці про полімери останніми роками однією з найважливіших стає проблема створення нових полімерних композитів. Це матеріали на основі полімерів і наповнювачів органічної і

неорганічної природи – скляних і синтетичних волокон, аеросилу, кварцу тощо. Розроблення наукових основ отримання таких матеріалів має принципове значення: воно дає змогу значно розширити коло полімерних матеріалів і різноманітність їх властивостей уже на основі створених і випущених промисловістю полімерів. Звісно, щоразу, коли виникає необхідність у матеріалі з новим комплексом властивостей, не можна по-новому синтезувати нові полімери і розвивати їх виробництво – це шлях дуже складний, довгий, дорогий та й не завжди можна добитися успіху. Фізична модифікація наявних полімерів, їх комбінація з речовинами іншої природи, іншої структури – це один із перспективних шляхів вирішення проблеми. Інший шлях – отримання сплавів полімерів, подібне до одержання сплавів металів. З отриманням сплавів полімерів тісно пов'язана інша проблема – легування полімерів малими добавками інших полімерів. У всіх цих випадках сутність процесів різко відрізняється від процесів, що проходять у металах.

Переваги використання модифікованих полімерів зумовлені суттєвим покращенням фізико-механічних характеристик матеріалу завдяки поєднанню в них властивостей різнорідних матеріалів; скороченням витрати полімерів; здешевленням матеріалу завдяки введенню до його складу недефіцитних дешевих модифікаторів, можливості використання вторинної полімерної сировини і відходів полімерів. Одним з ефективних полімерних модифікаторів, зокрема для модифікації поліізопрену, є поліакриламід.

Мета роботи

У зв'язку з вищевикладеним необхідно було виявити вплив вмісту поліакриlamіду на зміну діелектричної релаксації, дослідити високо- і низькочастотні процеси релаксації модифікованих поліакриlamідом поліізопренових еластомерів для оцінки взаємодій аміних груп поліакриlamіду з негативними зарядами π -зв'язків та надлишковими зарядами поліізопрену і модифікатора.

Експериментальна частина

Для дослідження впливу поліакриlamіду на властивості сітчастих поліізопренових матеріалів використано натуральний латекс «Ревультекс» і 8 % розчин поліакриlamіду промислового виробництва. Зразки виготовлено за ретельною гомогенізацією поліакриlamіду в латексі. Вміст поліакриlamіду становив 1, 3, 4 та 6 %. Полімеризація сумішевих композицій проводилась при 85 °С.

У дослідженнях використано міст змінного струму Р-5083 за частоти 1–100 кГц. Проведені дослідження діелектричних втрат і діелектричної проникності модифікованих поліізопренових матеріалів.

Результати досліджень та їх обговорення

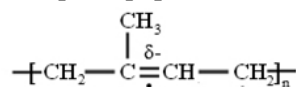
Раніше проведено дослідження температурних залежностей $\text{tg}\delta$ із впливу низькомолекулярних добавок на реакційну поведінку 8 % поліакриlamіду. Установлено наявність зміщення процесів релаксації сегментів макромолекул у бік вищих температур, а дипольно-групового процесу – в бік нижчих температур – одночасно з обмеженням рухливості сегментів через сумарну зміну упакування міжвузлових ланцюгів макромолекул, яка полегшує рухливість груп. Становлять інтерес одержані результати з виявлення діелектричних втрат поліакриlamіду різної концентрації у воді. Якщо для 9 % водного розчину поліакриlamіду в температурній шкалі проявляється основний процес релаксації за низьких температур, то для 19 % поліакриlamіду цей процес ще більше зміщується у бік низьких температур і максимум $\text{tg}\delta$ значно більший за величиною. Для сухого поліакриlamіду процес релаксації проявляється при високій температурі дуже малої інтенсивності*. Це показує, що в поліакриlamіді є щільне упакування між макромолекулярними ланцюгами через взаємодії груп $-\text{CONH}_2$ сусідніх макромолекул, тобто відсутні ступені свободи кінетичних релаксаторів, тоді як в розчинах поліакриlamіду створюються умови вільної рухливості ланцюгів макромолекул і їх орієнтації при накладанні електричного поля. В розчинах поліакриlamіду вода руйнує взаємодії і створює умови релаксаційної поведінки.

* Фабуляк Ф.Г. Молекулярное тепловое движение в поверхностных слоях полимеров. – К.: Наук. думка, 1991. – 304 с.

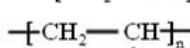
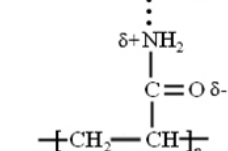
Особливістю досліджуваних сумішевих систем поліізопрен – поліакриламід є те, що поліізопрен володіє від'ємними π -зв'язками, які відтягують електронну густину (електронні хмари) і створюють надлишкові заряди (δ^-) з одночасним формуванням надлишкових зарядів груп атомів мономерної ланки, а в амідних групах поліакриламіду карбоніл відтягує електронні хмари і також формуються надлишкові заряди. Необхідно відзначити, що навіть у вулканізованому поліізопрені кількість π -зв'язків зменшується на 3-5 %.

Оскільки формуються фізичні взаємодії -NH_2 (δ^+) з π -зв'язком однієї макромолекули поліізопрену, а інша макромолекула поліізопрену взаємодіє π -зв'язком з позитивною молекулярною ланкою поліакриламіду (δ^+), то це призводить до того, що макромолекула поліакриламіду частково або ж повністю міститься між макромолекулами поліізопрену, тому, оскільки макромолекули поліакриламіду входять в міжмолекулярний простір поліізопрену, розміщуючись їх по довжині ланцюга макромолекул, створюються умови для збільшення гнучкості макромолекул поліізопрену, що призводить до збільшення рухливості груп і сегментів сітки полімеру.

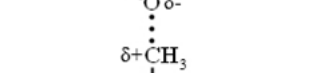
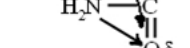
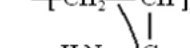
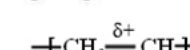
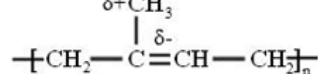
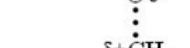
Характер фізичних взаємодій можна зобразити так:



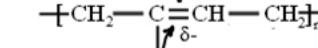
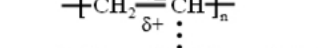
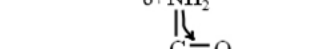
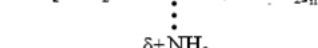
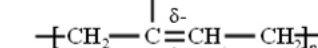
I. Взаємодія надлишкового заряду азоту амідної групи з π -зв'язками поліізопрену.



II. Взаємодія надлишкового заряду карбонілу амідної групи поліакриламіду з надлишковим зарядом CH_3 -групи поліізопрену.



III. Взаємодія поліакриламіду з макромолекулами поліізопрену. Дві макромолекули поліакриламіду вступили у фізичну взаємодію з двома молекулами поліізопрену.



На рис. 1 наведено частотну залежність діелектричних втрат для вихідного еластомеру.

Як видно, є шість процесів релаксації. Процес релаксації, що проявляється в області 55 кГц – це середньої величини релаксатори між сегментами міжвузлових ланцюгів і дипольно-груповими процесами релаксації. У областях 40, 27 і 10 кГц проявляються сегменти полімерної сітки.

Для модифікованого поліізопрену з вмістом 1,0 % поліакриламіду (рис. 1, кр. 2, рис. 2) процеси релаксації зміщені у бік високих частот, тобто збільшується молекулярна рухливість кінетичних одиниць, що релаксують через збільшення вільного об'єму між молекулами поліізопрену і за наявності між ними фізично провзаємодіяних макромолекул поліакриламіду, що сформувало більшу гнучкість поліізопренових макромолекул.

Вплив поліакриламідру на зміну вияву релаксаційних процесів за вмісту поліакриламідру 1, 3, 4 і 6 % наочно продемонстровано на рис. 2.

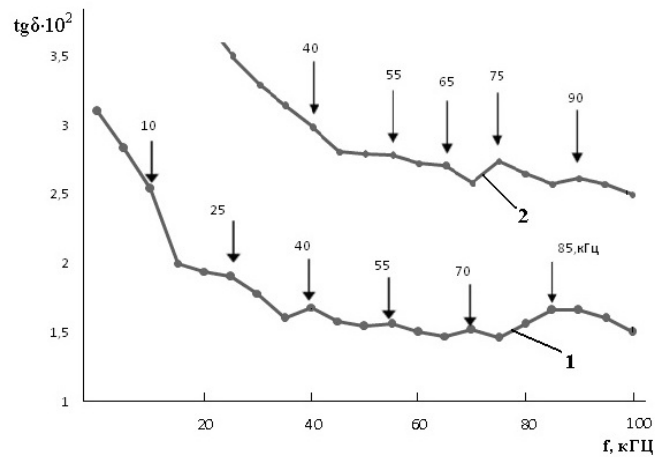


Рис. 1. Частотна залежність діелектричних втрат:
1 – поліізопрен; 2 – поліізопрен з вмістом поліакриламідру 1 % мас.

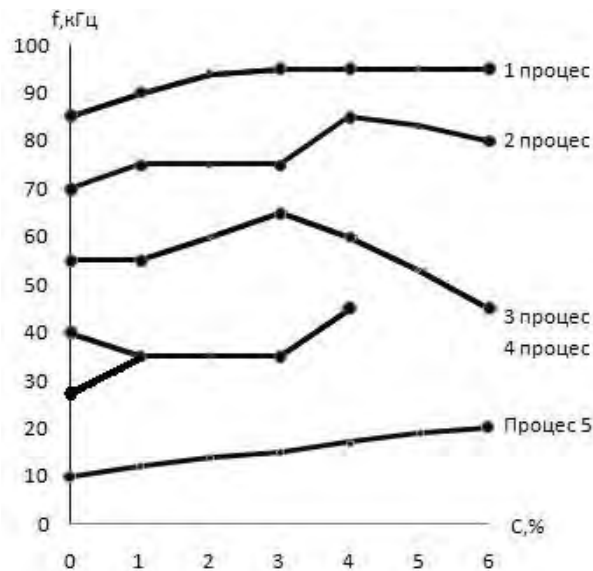


Рис. 2. Залежності зміни частоти проявлення процесів релаксації в поліізопрені
зо різного вмісту поліакриламідру

Як видно із рис. 2, другий процес релаксації із вмістом 3 % модифікатора практично не зміщується, але 4 % модифікатора приводить до значного зміщення у бік високих частот, 6 % поліакриламідру приводить до зміщення його у бік менших частот. Сегментальна рухливість міжвузлових ланцюгів макромолекул поліізопрену (27 кГц при 0 %) зміщується у бік високих частот (0–1 %), потім залишається постійним (з 2 до 3 %) і зміщується у бік високих частот (з 3 до 4 %). Процес релаксації сегментів сітки при 10 кГц (0 % модифікатора) проявляється в модифікованому поліізопрені за вмісту поліакриламідру 6 % зі зміщенням у бік високих частот до 20 кГц, що вказує на збільшення молекулярної рухливості.

Загальний аналіз характеру зміни вияву релаксаційних процесів вказує на те, що переважно вони зміщуються у бік високих частот, що вказує на збільшення молекулярної рухливості сегментів сітки і дипольно-групового процесу релаксації зі складним характером змін рухливості релаксаторів середніх величин (2 і 3 процеси релаксації).

Отже, викладені результати досліджень слугують основою вибору модифікованих поліакриламідом поліізопренових матеріалів з бажаною молекулярною рухливістю.

Проведені дослідження зміни діелектричної проникності в поліізопреновому матеріалі з вмістом поліакриламідю показали, що графічна залежність $\epsilon' = \varphi(c)$ описується нелінійною залежністю.

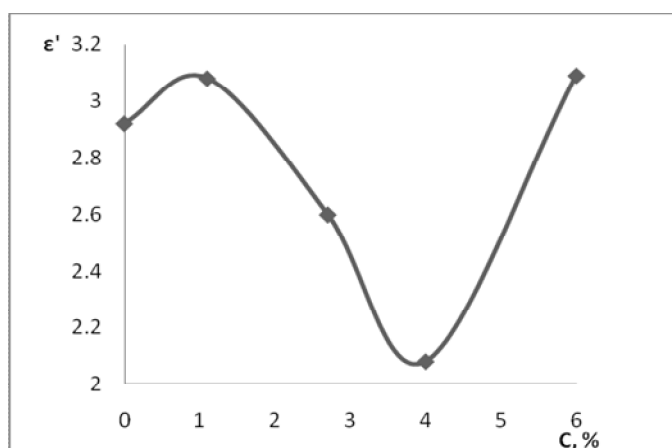


Рис. 3. Залежність діелектричної проникності від вмісту поліакриламідю в поліізопрені

За вмісту 1 % поліакриламідю відзначається екстремум, а при 4,0 % глибокий мінімум. Великий енергетичний стан модифікованого поліізопрену з вмістом 1 % поліакриламідю дає можливість допустити існування одночасного збільшення міцності модифікованого поліізопрену та його лінійного видовження. У модифікованого еластомера з вмістом 4 % поліакриламідю, тобто найменшої величини ϵ' , найменша сумарна поляризація і тому високі електроізоляційні властивості.

Висновки

1. Досліджено вплив поліакриламідю на релаксаційну поведінку поліізопрену. Показано, що введення поліакриламідю приводить до зміщення процесів релаксації у бік високих частот.
2. Установлено, що поліакриламід впроваджується у міжмолекулярний простір поліізопрену, створюючи вільний простір між його макромолекулами, що приводить до збільшення їх гнучкості та умов взаємодії цих груп з π -зв'язками поліізопрену з можливим частковим збільшенням жорсткості.
3. Дослідженнями діелектричної проникності установлено, що за вмісту поліакриламідю в поліізопрені 4 % відзначається мінімум ϵ' . Це вказує на те, що такий модифікований поліізопрен має найкращі електроізоляційні властивості.