

О.В. Суберляк, Н.М. Баран, Ю.Я. Мельник
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЙ У СИСТЕМІ ПОЛІАМІД-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН У РОЗЧИНАХ

© Суберляк О.В., Баран Н.М., Мельник Ю.Я., 2008

Проведено віскозиметричні дослідження розчинів сумішей поліамід-полівінілпіролідон у мурашиній кислоті з додатками води. Доведено макромoleкулярну взаємодію між ПА і ПВП у розчинах. ІЧ-спектральними дослідженнями підтверджено утворення інтерполімерного комплексу [ПА:ПВП], що впливає на надмолекулярну структуру плівок на основі їх сумішей.

The viskosymetric researches of blends solutions of polyamide – polyvinylpyrrolidone in formic acid with the water additions are conducted. The macromolecular interaction PA and PVP in solutions is proved. By IR-spectroscopy researches have been confirmed the inter-polymer complex [PA:PVP] creation that has influences on the under-molecular structure of films on the basis of its blends.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Сьогодні процеси з використанням полімерних мембран широко застосовуються у різноманітних галузях людської життєдіяльності [1]. Серед промислових технологій отримання плівкових мембран широко використовується метод формування мембран з розчинів полімерів [2]. Характер структури мембран дуже чутливий до стану полімерних розчинів, з яких вони формуються. Далеко не у всіх випадках вдається свідомо керувати цим процесом, скеровуючи його на створення мембран із заданими дифузійними характеристиками і механічними властивостями. Сукупність чинників, які впливають на властивості кінцевого продукту, часто робить методи отримання мембран погано відтворюваними. Тому одним з основних завдань в цій області є детальне вивчення властивостей розчинів полімерів, процесів, які відбуваються під час розчинення полімеру чи суміші полімерів та під час утворення полімерної мембрани з розчину, і створення на цій основі стійкої технології виробництва.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. До компонентів полімерного розчину висувають багато загальних вимог, зокрема: необмежене змішування з утворенням однорідного концентрованого розчину, відсутність хімічних взаємодій з підкладкою і між компонентами, доступність і невисока вартість сировини, можливість регенерації розчинника.

Розчинення полімерів з метою одержання вихідних робочих розчинів для формування плівок є важливим етапом технологічного процесу переробки полімерів, оскільки визначає надмолекулярну структуру полімеру у плівці, як наслідок різних фізичних взаємодій у розчині. Кінцева концентрація робочого розчину залежить від природи полімеру, його молекулярної маси, вибраного розчинника, і визначає умови формування плівки. Одним із основних лімітуючих параметрів, що визначають концентрацію робочого розчину, є його в'язкість [3]. Під час розчинення сполуки високої молекулярної маси в рідині в'язкість цієї рідини різко зростає, причому в'язкість зростає із збільшенням як концентрації молекулярної маси розчиненого полімеру, так і від фізичної взаємодії полімер-розчинник [4].

Авторами попередньо доведена можливість і перевага формування мембран з суміші поліамід-полівінілпіролідон (ПА-ПВП) [5] під час відливання з розчину у мурашиній кислоті сухим методом, який ґрунтується на безпосередньому упарюванні розчинника.

Мета роботи – дослідити реологічні властивості і взаємодії в системі поліамід-полівінілпіролідон у водних розчинах мурашиної кислоти з метою встановлення оптимальних складів формувальних розчинів для одержання функціоналізованих високогідрофільних мембран.

Результати досліджень і їх обговорення. Залежність в'язкості розчинів від концентрації і співвідношення компонентів полімерної суміші, а також встановлення параметрів взаємодії ПА-ПВП у розчинах, проводили віскозиметричним методом з використанням розведених розчинів у мурашиній кислоті за допомогою віскозиметра Уббелодє та за методом падаючої кульки у віскозиметрі Хеплера для концентрованих розчинів.

Віскозиметричним методом визначали:

а) відносну в'язкість

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (1)$$

де τ і τ_0 – відповідно час витікання розчину і час витікання розчинника, с;

б) питому в'язкість

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = \eta_{\text{відн}} - 1; \quad (2)$$

в) характеристичну в'язкість визначали з графічної залежності

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{пит}}}{c} \right), \quad (3)$$

де c – концентрація розчину, г/100 мл.

Середньов'язкісну молекулярну масу (M) визначали із залежності Марка-Куна-Хаувінка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (4)$$

де K – константа, яка характеризує ступінь взаємодії розчинника з полімером для цього полімергомологічного ряду; α – величина, яка характеризує форму макромолекул в розчині (для поліамідів у мурашиній кислоті $K = 7,5 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,7$ [6]).

Динамічну в'язкість (μ , сПз) концентрованого розчину визначали за методом падаючої кульки у віскозиметрі Хеплера типу ВН-2 [3] на основі тривалості падіння металеві кульки за формулою

$$\mu = t \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot K_k, \quad (5)$$

де t – час падіння кульки, с; ρ_1 – густина матеріалу кульки, г/см³; ρ_2 – густина рідини за температури вимірювання, г/см³; K_k – стала кульки, сПз·см³/(г·с).

Специфіка концентрованих розчинів полімерів полягає у тому, що окремі макромолекули не можуть переміщатися незалежно одна від одної. В таких розчинах утворюється складна просторова система переплетених макромолекул і статистичні надмолекулярні утворення (флуктуаційні сітки), що обумовлює дуже високу ефективну в'язкість, яка може змінюватись у широких межах залежно від стійкості утворених вузлів та сили фізичної взаємодії між полімером і розчинником.

Реологічні дослідження концентрованих розчинів показали, що їх динамічна в'язкість різко зростає через збільшення концентрації полімерної суміші ПА-6/ПВП у розчиннику з мурашиної кислоти з додатками води. Збільшення вмісту низькомолекулярного ПВП у суміші закономірно приводить до зниження в'язкості концентрованих розчинів, причому для концентрованіших розчинів спостерігається відчутніше зниження в'язкості за збільшення вмісту ПВП у сумішах (таблиця). Встановлено, що в'язкість розчинів навіть із високим вмістом ПВП з часом змінюється не значно, що свідчить про їх стабільність і можливість тривалого зберігання (таблиця, п. 5).

Реологічні властивості розчинів сумішей ПА-6/ПВП у системі мурашина кислота-вода

№ з/п	Склад полімерної суміші, % мас.		Динамічна в'язкість розчинів ПА-6/ПВП (сПз) для концентрацій, % мас.		
	ПА-6	ПВП	5,0	7,2	15,0
1	100	0	22,0	46,9	395,2
2	99	1	21,4	45,4	381,9
3	98	2	21,0	44,5	372,3
4	95	5	20,0	41,9	338,7
5	90	10	18,5	37,8/37,3	290,1/280,1

Розчинник: $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O} = 83,7:16,3$; / – у знаменнику – через 7 діб.

В'язкість розведених полімерних розчинів дає інформацію про об'єм, форму і гнучкість макромолекул і їх взаємодію з розчинником [7].

Дослідженнями встановлено, що в усіх випадках за низького вмісту ПВП у полімерній суміші в'язкість розчинів зменшується порівняно з чистим ПА з мінімумом за вмісту ПВП у межах 2...2,5 % мас. (рис. 1), після чого спостерігається зростання в'язкості розчину. Додавання іншого полімеру (ПВП) до розчину полімеру (ПА) може спричинювати зниження в'язкості розчину лише тоді, коли додаток бере активну участь у створенні інтерполімерного комплексу зі складником розчину, а саме – поліамідом [8], зменшуючи міжмолекулярну взаємодію в ПА і сприяючи згортанню його ланцюгів, що, як бачимо з одержаних результатів (рис. 2), позначилось на молекулярній масі полімеру-матриці.

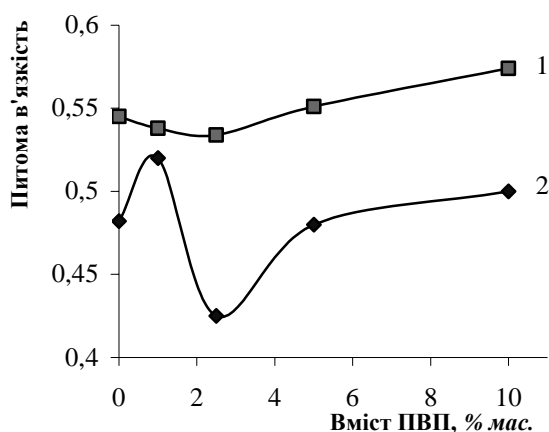


Рис. 1. Вплив вмісту ПВП на питому в'язкість розчинів поліамідів у мурашиній кислоті:
 $T = 20^\circ\text{C}$; $d_{\text{кан}} = 0,56$ мм; $C_{\text{ПА/ПВП}} = 5$ г/л.
Розчинник: 85 % HCOOH .
1 – ПА-6/ПВП; 2 – ПА-66-6/ПВП

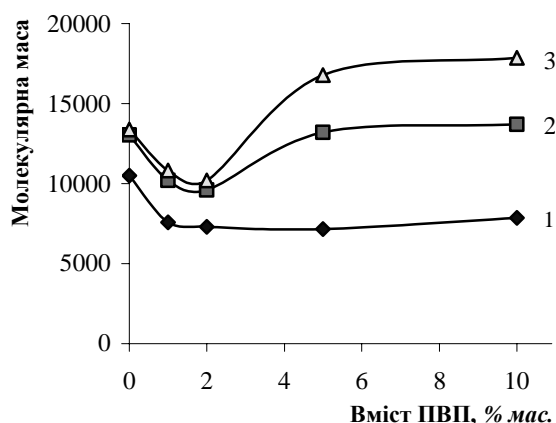


Рис. 2. Вплив вмісту ПВП у розчинах мурашиної кислоти на молекулярну масу ПА-6:
 $T = 20^\circ\text{C}$; $d_{\text{кан}} = 0,56$ мм; HCOOH , %: 1,2 – 90; 3 – 85.
Розчинник – $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O}$, мас. %:
1 – 81:19; 2 – 85,5:14,5; 3 – 85:15

Дослідження впливу складу розчиняючої системи, зокрема співвідношення мурашина кислота-вода на в'язкість, а отже, молекулярну масу полімерної складової у розчині сумішшю ПА-6/ПВП показали, що середньов'язкісна молекулярна маса поліаміду є вищою за більшої концентрації мурашиної кислоти (рис. 2). Це може свідчити про факт сильної взаємодії кислоти як розчинника з поліамідом, яка призводить до умовного зростання в'язкості внаслідок спрямлення макромолекул поліаміду. Вода у цьому випадку діє як розбавлювач розчину і не виступає співрозчинником, послаблюючи, мабуть, сольватацію кислотою макромолекул поліаміду.

Підтвердженням утворення комплексу між ПА і ПВП можуть слугувати дані ІЧ-спектральних досліджень плівок цих полімерів, сформованих з водних розчинів мурашиної кислоти. Фрагменти ІЧ-спектрів ПА-6 і ПВП показано на рис. 3.

ПВП має характерні смуги поглинання в області 580, 650, 1275, 1320, 1415, 1480 і 1680 cm^{-1} [9]. Для ПА-6 (рис. 3, кр. 1) характерними є смуги поглинання: 3300 cm^{-1} – смуга відповідає валентним коливанням амідної групи ν (NH); 3065 cm^{-1} – належить до валентних коливань ν (NH); смуги поглинання 2943 cm^{-1} – валентні коливання ν_a (CH_2); 2871 cm^{-1} – ν_s (CH_2); 1464 cm^{-1} – деформаційні коливання δ (CH_2) груп; 1266 cm^{-1} , 1202 cm^{-1} – смуга амід III α -модифікації; 1172 cm^{-1} – смуга належить до γ -модифікації CH_2 групи γ (CH_2) або ν (C_aN); 1120 cm^{-1} – ν (CC); 1075 cm^{-1} –

ν (C_aN); 1029 cm^{-1} і 960 – амід IV, Δ (CONH); 929 cm^{-1} – ν ($0,\pi$), амід IV, Δ (CONH); 835 cm^{-1} – γ_r (CH_2), N- або CO- віцинальний зв'язок; 691 cm^{-1} – амід V, δ_0 (NH); 580 cm^{-1} , 524 cm^{-1} – амід VI, σ_0 (C=O).

Для сумішей ПА-ПВП порівняно із спектрами чистих полімерів можна помітити зміщення смуг поглинання, характерних для третинного атома азоту ПВП з 1275 cm^{-1} в область 1293 cm^{-1} , для NH-групи ПА з області 3300 cm^{-1} в 3280 cm^{-1} (рис. 3, кр. 2,3) та 3320 cm^{-1} (рис. 3, кр. 4,5) і для CH_2 -групи ПА помітне зміщення смуги поглинання з області 2943 cm^{-1} в область 2936 cm^{-1} . Скелетні коливання піролідонного циклу ПВП в області 1424 cm^{-1} зміщені в область 1416 cm^{-1} . Зміщення смуг поглинання дає можливість стверджувати про участь відзначених груп у міжмакромолекулярних взаємодіях через комплексоутворення.

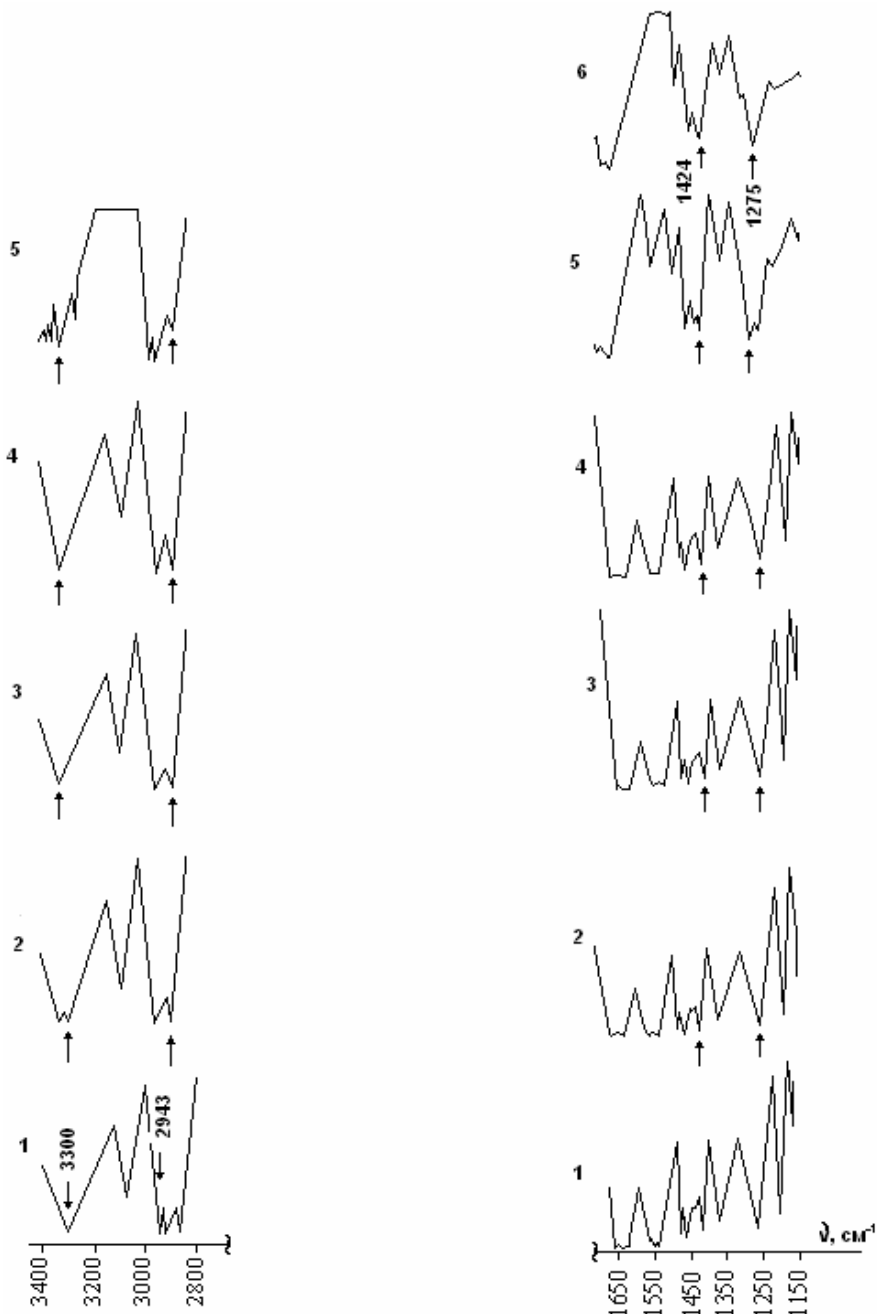


Рис. 3. ІЧ-спектри плівок ПА-6 і ПВП та з їх сумішей.

Склад формувального розчину, мас. %:

ПА-6/ПВП:НСООН:Н₂О = 7,2:77,67:15,13. $T_{уп. розч.} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ПА-6:ПВП, % мас.: 1 – 100:0; 2–4 – 98:2; 5 – 20:80; 6 – 0:100;

1, 2 – плівки гідратовані; 3 – плівка гідротермооброблена за $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$

З отриманих результатів можна зробити висновок, що додавання ПВП до ПА може спричинити зниження в'язкості розчину лише тоді, коли додаток бере активну участь у створенні інтерполімерного комплексу з полімером-матрицею, а саме – поліамідом. У розчині виникає макромолекулярний комплекс [ПА:ПВП] внаслідок міжмолекулярних водневих зв'язків, змінюючи конформацію полімерних ланцюгів, що, безумовно, вплине на надмолекулярну структуру і властивості отриманих плівок, такі як фізико-механічні і дифузійно-транспортні.

Вплив міжмакромолекулярної взаємодії ПА-ПВП значно менший у разі нерегулярної будови ПА, яким є кополімер ПА-66-6. Також виявлено, що додаткова гідратація та термічне оброблення плівок на основі сумішей ПА-6/ПВП, які проводять для покращання експлуатаційних властивостей мембран, незначно впливає на їх структуру (рис. 3, кр. 2–4).

Висновок. Доведено міжмакромолекулярну взаємодію між поліамідом і полівінілпіролідом у розчині, яка впливає на конформацію макромолекул поліаміду, а отже, і на надмолекулярну структуру полімеру у сформованій плівці, що закономірно вплине на селективно-транспортні характеристики мембран.

1. *Baker R.W. Membrane Technology and Applications.* – N.-Y.: McGraw-Hill, 2000. – 514 p.
2. *Брык М.Т., Цапюк Е.А., Твердый А.А. Мембранная технология в промышленности.* – К.: Техника, 1990. – 246 с.
3. *Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров.* – М.: Химия, 1971. – 372 с.
4. *Тагер А.А. Растворы высокомолекулярных соединений.* – М.: Госхимиздат, 1951. – 207 с.
5. *Баран Н.М., Мельник Ю.Я., Суберляк О.В. Формування та властивості гідрофільних мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”.* – 2005.– № 529. – С. 246–250.
6. *Липатов Ю.С. Справочник по химии полимеров.* – К.: Наук. думка, 1971. – 536 с.
7. *Нельсон У.Е. Технология пластмасс на основе полиамидов / Пер. с англ.; Под ред. А.Я. Малкина.* – М.: Химия, 1979. – 256 с.
8. *Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.В. Полимерные комплексы и катализаторы.* – Алма-Ата: Наука, 1982. – 192 с.
9. *Дехант И., Данц Р., Коммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров.* – М.: Химия, 1976. – 472 с.