

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

ВЛАСТИВОСТІ МУРАШИНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ СУМІШЕЙ ПОЛІАМІД-6-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН

© Баран Н.М., Мельник Ю.Я., Суберляк О.В., 2006

Проведено віскозиметричні дослідження розчинів сумішей поліаміду-6 (ПА-6) і полівінілпіролідону (ПВП) в мурашиній кислоті. Встановлено, що при змішуванні ПА-6 і ПВП в розчині відбувається фізична взаємодія між їх макромолекулами з утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків, які приводять до утворення інтерполімерного комплексу за відповідних співвідношень ПА-6 : ПВП.

The viscosimetric researches of solutions of polyamide-6 and polyvinylpyrrolidone blends in formic acid have been conducted. It was investigated, at blending of PA-6 and PVP in the solution had been taken place a physical interaction between their macromolecules. It lead to formation of intermolecular hydrogen links, which cause the creation of interpolymer complex at the suitable correlations of PA-6:PVP.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Природа і склад розчинної суміші, з якої відливають пористі полімерні плівки, істотно впливають на їх структуру та властивості. Дифузійні і міцнісні характеристики пористих плівок, отриманих з розчинів полімерів, значною мірою залежать від природи розчинника, а також складу формувального розчину.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одержання полімерних розчинів є одним з найбільш широко використовуваних і універсальних способів перетворення гранульованих або порошкоподібних синтетичних полімерів в кінцеву форму мембрани у вигляді плоскої плівки. Формування з розчинів є одним з найбільш перспективних методів отримання мембран на основі аліфатичних поліамідів, зокрема поліаміду-6 [1].

Більшість поліамідів практично нерозчинні в звичайних розчинниках, оскільки їх можна розглядати, як стійкі по відношенню до розчинників. Особливо це відноситься до однорідних поліамідів, які розчинні тільки в сильно полярних розчинниках [2].

Відомо [1], що для формування пористих плівок на основі ПА-6 з розчинів найбільш придатними є кислотні розчинники, зокрема мурашина кислота із вмістом основного компонента більше 77 %. Низька в'язкість таких розчинів за підвищених температур зручна для їх розведення водою, причому нерозчинник – вода, яку додають до суміші, сформованої до розведення, є пороутворювачем. Цю суперечність можна пояснити, урахувавши сильні взаємодії полімер-полімер у формі міжмолекулярних і (або) внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між активними амідними групами. Структура розчину у цьому разі відіграє досить відчутний вплив на розмір пор мембран.

Полімерні розчини є однорідною дисперсією макромолекул в розчинній системі, що містить один або декілька компонентів, сила взаємодії яких з полімером значно вища, ніж сила конкуруючої взаємодії полімерних молекул одна з одною. Існує декілька критеріїв оцінки сили взаємодії полімер-розчинник в розчинах: в'язкість розчинів, їх мутність, сумісність з нерозчинниками (розбавлювачами), різноманітні когезійні параметри і льюїсівські кислотно-основні характеристики полімерів і розчинників.

В'язкісні характеристики полімерних розчинів використовують для того, щоб зробити висновок про взаємодію між компонентами розчинної системи. В'язкість розведеного розчину дає інформацію про об'єм, форму і гнучкість полімерних молекул і їх взаємодію з розчинником. Цей метод використовують, зокрема, для вивчення молекулярної структури і міжмолекулярних взаємодій

розчинів на основі поліамідів. На практиці згідно з рекомендаціями ISO R 307 “Визначення числа в’язкості поліамідів в розведеному розчині” як розчинник використовують мурашину кислоту [3].

Мета роботи – оцінити специфіку конформаційного стану макромолекул суміші поліаміду-6 і полівінілпіролідону в мурашинокислих розчинах.

Результати досліджень і їх обговорення. Для досягнення поставленої мети можуть бути використані різноманітні фізико-хімічні і фізичні методи аналізу: віскозиметрія, ультрацентрифугування, дифузія, світлорозсіювання, осмометрія тощо. Нами були проведені віскозиметричні дослідження розведених розчинів полімерних сумішей, оскільки цей метод є найбільш доступним і продуктивним.

Теорія в’язкості двокомпонентних систем є дуже складною, тому її можна використовувати під час дослідження розчинів на основі полімерних сумішей тільки в тому випадку, якщо прийняти спрощуючі припущення. Велика різниця у розмірах між молекулами розчиненої речовини і розчинника в розведених розчинах полімерів дає змогу ввести спрощуючі припущення, згідно з якими структуру розчинника розглядають як неперервне середовище.

Перш ніж розглядати взаємозв’язок між в’язкістю розчину полімеру і його структурою, необхідно виділити чинники, які впливають на в’язкість полімерних розчинів. Найважливішим із цих чинників є, звичайно, концентрація розчиненої речовини, тому встановлення залежності в’язкості від концентрації є однією з основних задач під час дослідження в’язкісних характеристик розчинів полімерів. Як правило, різниця між в’язкістю розведеного розчину полімеру і в’язкістю чистого розчинника зростає швидше ніж концентрація розчиненої речовини. Такий характер залежності зумовлений тим, що із зростанням концентрації збільшується можливість взаємодії окремих макромолекул, в результаті чого виникають відповідні порушення течії. На сьогодні не існує теорії, яка доволі точно описує залежність в’язкості розчинів полімерів від концентрації, тому вплив цього чинника необхідно за можливості виключати, проводячи вимірювання за малих концентрацій.

Для встановлення параметрів взаємодії ПА-6 і ПВП в розчинах, які використовуються для формування мембран, нами були проведені віскозиметричні дослідження в’язкісних характеристик із розведених мурашинокислих розчинів. Широко використовуваним критерієм в’язкості розведених розчинів полімерів є їх відносна в’язкість (η), яка визначається відношенням часу витікання через капіляр розчину до часу витікання розчинника. Дослідження проводили за стандартною методикою згідно з рекомендаціями ISO R 307 “Визначення числа в’язкості поліамідів в розведеному розчині”, використовуючи віскозиметр Уббелодє з діаметром капіляра 0,56.

Дослідженнями встановлено, що відносна в’язкість розчинів сумішей ПА-6/ПВП закономірно збільшується пропорційно до збільшення полімерної частки в розчинах, причому в усіх випадках спостерігалось зменшення відносної в’язкості розчинів за вмісту ПВП в полімерній суміші 1 і 2 % мас. (рис. 1).

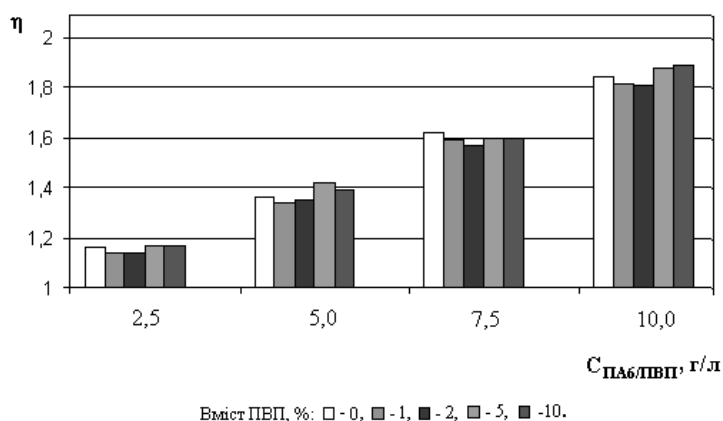


Рис. 1. Залежність відносної в’язкості (η) розчинів від концентрації сумішей ПА-6/ПВП ($C_{\text{ПА6/ПВП}}$) в розчиннику

(Розчинник: $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O} = 85:15$ мас. %.

$d_{\text{кан.}} = 0,56$ мм; $T = 20$ °С)

Дослідження впливу на в'язкість розчинів сумішей ПА-6/ПВП складу розчинної системи, зокрема співвідношення мурашина кислота – вода, показали, що в'язкість розчинів зростає 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 випрямлення макромолекул поліаміду. Вода в цьому випадку діє як розбавлювач розчину і не виступає співрозчинником, послаблюючи, мабуть, сольватацію кислотою макромолекул ПА-6.

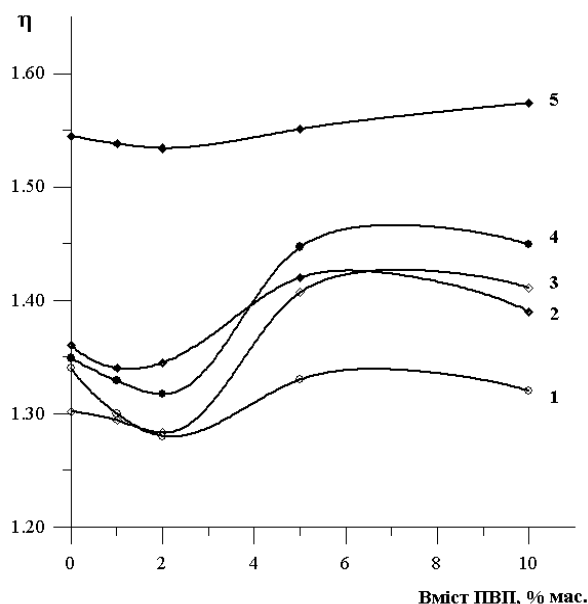
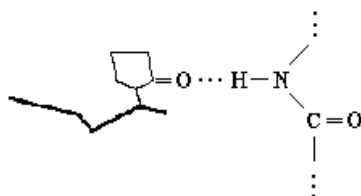


Рис. 2. Залежність в'язкості (η) розчинів сумішей ПА-6/ПВП від вмісту ПВП
(Розчинник: $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O}$, мас. %: 1,3 – 81:19; 2,5 – 85:15; 4 – 90:10.
Розчинну систему готували з HCOOH : 1,2,4 – 90 %; 3,5 – 85 %;
 $C_{\text{ПА-6/ПВП}} = 5$ г/л; $T = 20$ °С; $d_{\text{кан.}} = 0,56$ мм)

Також досліджували залежність в'язкості розчинів сумішей ПА-6/ПВП від умов приготування розчинної системи мурашина кислота – вода. Для цього для досліджень використовували мурашину кислоту двох марок: з вмістом основної речовини 90 і 85 %. Встановлено, що в'язкість розчинів сумішей ПА-6/ПВП вища під час використання кислоти з вмістом основної речовини 85 % як для чистої мурашиної кислоти, так і з додаванням до неї води під час приготування розчинної системи (рис. 2, крива 3, 5). Це, на нашу думку, свідчить про той факт, що вода, яка входить до складу мурашиної кислоти, виступає у вигляді сольватованої форми молекул кислоти, а співрозчинник під час приготування формувальних розчинів на основі сумішей ПА-6/ПВП, мабуть, бере участь у сольватації ПВП.

Дослідженнями встановлено, що в усіх випадках за низького вмісту ПВП в полімерній суміші в'язкість розчинів зменшується порівняно з чистим ПА-6 з мінімумом при вмісті ПВП 2 % мас., після чого відбувається зростання в'язкості розчину з максимумом при вмісті ПВП 5 % мас. (рис. 2). Додавання полімеру (ПВП) до розчину іншого полімеру (ПА-6) може спричинити пониження в'язкості розчину лише тоді, коли доданок бере активну участь у створенні інтерполімерного комплексу зі складником розчину, а саме – поліамідом [4].

З отриманих результатів можна зробити висновок, що найбільш стійка взаємодія між ПА-6 і ПВП в мурашинокислих розчинах є за їх співвідношень в сумішах 98:2–95:5 % мас. Очевидно, при змішуванні досліджуваних полімерів у розчині виникає макромолекулярний комплекс [ПА-6:ПВП] з утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків, впливаючи на надмолекулярну структуру кінцевої полімерної суміші.



У результаті відбувається блокування амідних груп та утворення асоціатів, що зменшує взаємодію кислоти з ланцюгами поліаміду. Це явище повинно сприяти підвищенню біологічної стійкості пористих плівок на основі сумішей ПА-6/ПВП, що, своєю чергою, відкриває перспективу для використання цих плівок в медицині.

Висновки. Дослідженнями встановлено, що під час змішування ПА-6 і ПВП в мурашино-кислих розчинах, які використовуються для формування мембран, відбувається фізична взаємодія між макромолекулами полімерів з утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків, яка впливає на надмолекулярну структуру кінцевої полімерної суміші, а отже, на технологічні властивості розчинів і властивості плівок, отриманих з них. Виявлено, що найбільш стійка взаємодія між ПА-6 і ПВП в розчинах спостерігається за їх співвідношень в сумішах 98:2 % мас. Також встановлено, що вода, яка входить до складу формувального розчину, може бути як співрозчинником, так і розбавлювачем, залежно від способу його приготування.

1. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. – М., 1991. 2. Хопфф Г., Мюллер А., Венгер Ф. Полиамиды. – М., 1958. 3. Коршунова Т.А., Жаркевич Л.В., Поплевко И.Г., Артамонов В.А. Влияние состава растворителя на свойства микрофильтрационных капроновых мембран // Вестн. АН БССР, Сер. хим. наук. – 1991. – № 1. – С. 75–78. 4. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.В. Полимерные комплексы и катализаторы. – Алма-Ата, 1982.

УДК 678.743

Мих. Мих. Братичак, О.І. Лавренюк

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

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СТИРОЛУ В ПРИСУТНОСТІ ЕПОКСИПЕРОКСИДНОГО ОЛІГОМЕРУ

© Братичак Мих. Мих., Лавренюк О.І., 2006

Вивчено основні кінетичні закономірності реакції полімеризації стиролу з використанням як ініціатора 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропану. Запропоновано методику і синтезовано полістирол з епоксидними групами. Визначено молекулярну масу синтезованого полімеру.

The basic (main) kinetic regularities of styrene polymerization reaction with using of 1,2-epoxy-3-tert-butylperoxidepropan as initiator are investigated. The method of receiving of polystyrene with epoxy groups is proposed. The molecular weight of synthesized polymer is determined

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Дослідників завжди цікавили полімеризаційні системи з застосуванням компонентів (мономерів, ініціаторів, емульгаторів) поліфункціонального характеру, здатних до реакцій за різними функціональними групами [1]. Такі полімеризаційні системи дають змогу скоротити кількість компонентів в рецептурах полімеризаційних систем, наприклад, за рахунок поєднання функцій мономера і ініціатора в одній молекулі, спростити технологію проведення процесу, отримати нові за хімічною будовою реакційноздатні полімерні системи, здатні (без спеціальних добавок) до подальшої хімічної або