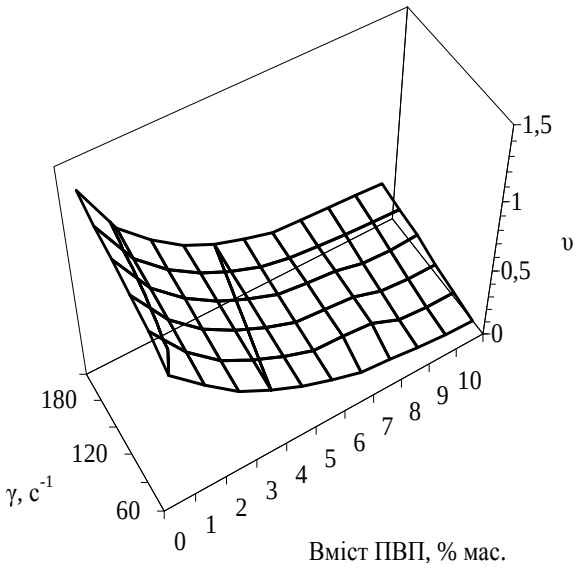


Рис. 5. Вплив швидкості зсуву γ та вмісту ПВП на значення входової поправки в сумішах ПА-6 – ПВП. Т = 240 ^{0}С

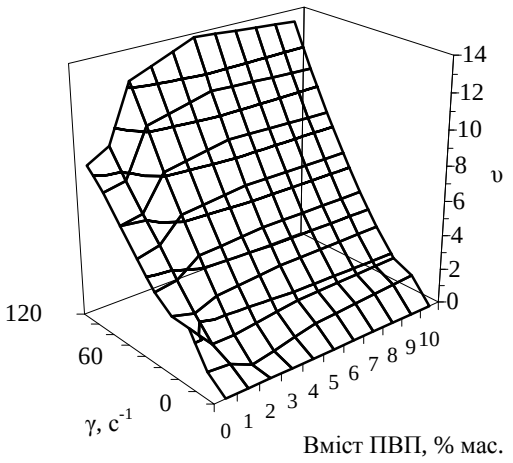


Рис. 6. Вплив швидкості зсуву γ та вмісту ПВП на значення входової поправки в сумішах ПА-66/6 – ПВП. Т = 190 ^{0}С

Як бачимо, характер залежностей входових поправок для досліджуваних матеріалів від швидкостей зсуву та вмісту ПВП в суміші є різний залежно від природи поліаміду. Такі значення входових поправок, а отже, і високоеластичні властивості для сумішей ПА-6 – ПВП значною мірою залежать від вмісту ПВП: зі збільшенням кількості ПВП в суміші значення входової поправки зменшується. Разом з тим, швидкість зсуву незначно впливає на високоеластичні властивості сумішей. Це також може бути підтвердженням зміни характеру міжмолекулярних взаємодій між компонентами суміші. На відміну від сумішей ПА-6 – ПВП в сумішах на основі ПА-66/6 не спостерігається істотного впливу ПВП на значення входової поправки. Це значення, в цьому випадку, істотно залежить від швидкості зсуву.

Висновки. Отже, реологічні властивості сумішей поліамід – ПВП значною мірою залежать від природи поліаміду і вмісту ПВП, обумовлені структурними утвореннями на межі поділу фаз та характером міжмолекулярних взаємодій. Проведені дослідження відкривають можливості цілеспрямованого регулювання реологічних властивостей сумішей поліамід – ПВП в процесах їх переробки.

1. Szymczyk A., Koulouri E., Kallitsis J. Struktura i właściwości mieszanin poliamidu 6 z poli (tereftalanem butylenu) // Polimery. – 44, №1. – 1999. – P. 30–37. 2. Pigłowski J., Gancarz I., Wlaźlak M., Kammer H.-W. Crystallization in modified blends of polyamide and polypropylene // Polymer. – 2000. – № 41 – P. 6813–6824. 3. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. – К., 1984. 4. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси / Пер. с англ.; Под ред. Ю.К. Годовского, В.С. Папкова, А.П. Коробко. – М., 1981. – Т.1. – 150 с. – Т. 2. – 454 с. 5. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие. – Л., 1983. 6. Глухов Е.Е. Входовые ефекты при течении термопластов // Пласт. массы. – 1978. – № 5. – С. 38–41. 7. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М., 1970. 8. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. – М., 1980.

УДК 678.675.126-19:678.477.135

А.Б. Тарнавський, В.С. Моравський, В.Є. Левицький, М.Л. Шекета
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

ВПЛИВ КОМПАТИБІЛІЗАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІСТИРОЛВМІСНИХ СУМІШЕЙ

© *Тарнавський А.Б., Моравський В.С., Левицький В.Є., Шекета М.Л., 2006*

Досліджено структуру компатибілізованих сумішей полістиролу з полівінілпіролідоном. Встановлено вплив природи компатибілізатора, який містить ланки стиролу та вінілпіролідону на морфологічні особливості сумішей, насамперед на термодинамічну сумісність між компонентами та розміри надмолекулярних утворень. Встановлено вплив ПВП та природи компатибілізатора на температурний інтервал α-переходу.

The structure of compatibilized polystyrene / polyvinylpirrolidone (PVP) blends is explored. The influence of a type of compatibilizer contained links of styrene and vinylpirrolidone on morphological features of blends, first of all, on thermodynamic compatibility of compatibility of components and sizes of permolecular formations has been determined. The influence of PVP and a type of compatibilizer on the temperature range of α-transferring has been obtained.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімерні суміші на основі полістиролу відзначаються недостатньою термодинамічною сумісністю компонентів. Це значною мірою впливає на морфологію таких сумішей та їх властивості.

Одним з методів підвищення термодинамічної сумісності між компонентами сумішей на основі полімерних матеріалів, в тому числі і полістиролу, є використання різних типів компатибілізаторів [1, 2], що дає можливість формувати різноманітні за структурою, гетерогенністю та властивостями полімерні системи.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останнім часом все більше уваги приділяється матеріалам на основі сумішей полімерів, в будові яких є структурні ланки полістиролу та полівінілпіролідону (ПВП) [3, 4]. Підвищена зацікавленість до таких матеріалів пов'язана з цінним комплексом властивостей, які їм притаманні. Це – підвищені сорбційна здатність, теплостійкість, стійкість до старіння в умовах експлуатації, фізико-механічні характеристики. Очевидно, що на властивості таких сумішей значною мірою впливатиме наявність компатибілізатора. У той самий час найкращі результати щодо підвищення сумісності компонентів дають компатибілізатори, що являють собою кополімери, в структурі яких містяться ланки полімерів, що суміщаються [5].

У зв'язку з цим, для підвищення сумісності між полістиролом та ПВП нами було синтезовано компатибілізатори різних типів, які містять структурні елементи кожного компонента.

Мета роботи – встановити вплив природи компатибілізатора та ПВП на морфологічні особливості сумішей на основі полістиролу.

Результати досліджень та їх обговорення. У цій роботі компатибілізатори різної хімічної природи одержували трьома методами: емульсійною полімеризацією стиролу в присутності ПВП, кополімеризацією стиролу з вінілпіролідоном (ВП) в емульсійних умовах та полімеризацією ВП в толуолі в присутності вторинного пінополістиролу. Полімеризацію проводили за температури 70±2 ^{0}C протягом 6–7 год до ступеня перетворення 96–98 %. Як ініціатор полімеризації в двох перших випадках використовували персульфат калію $K_2S_2O_7$, в третьому – пероксид бензоїлу. Під час кополімеризації стиролу і ВП співвідношення між компонентами було таким: стирол : ВП = 1 : 1 (моль); мономерна фаза : вода = 1 : 3; С $K_2S_2O_7$ = 1,5 % мас. від загальної маси мономерів. У разі емульсійної полімеризації стиролу в присутності ПВП співвідношення компонентів було таким: стирол : вода = 1 : 2,5; $C_{ПВП}$ = 10 % мас.; С $K_2S_2O_7$ = 1,5 % від маси стиролу. Продукти полімеризації осаджували квасцями, промивали водою, центрифугували і висушували за температури 60 ^{0}C. Дослідження ІЧ-спектрів синтезованих полімерів показали, що у випадку полімеризації стиролу з ВП утворюється блоккополімер (стирол-ВП), а під час полімеризації стиролу з ПВП і ВП з

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

пінополістиролом – прищеплені кополімери (стирол-пр-ПВП, ВП-пр-ПС). Основні властивості одержаних кополімерів зведені в табл. 1.

Таблиця 1

Властивості синтезованих кополімерів

№ з/п	Кополімер	Колір	$T_{розм.}$, ^{0}C	Розмір частинок, мкм	Густина, г/см^3
1	Стирол-пр-ПВП	білий	140-146	100-150	1,08
2	Стирол-ВП	кремовий	120-124	250-350	1,11
3	ВП-пр-ПС	білий	125-135	50-75	1,07

$T_{розм.}$ – температура розм'якшення

Для встановлення надмолекулярної структури компатибілізованих сумішей ПС – ПВП, впливу природи компатибілізатора на сумісність компонентів суміші, технологічні та експлуатаційні властивості було проведено багато інструментальних досліджень: ДСК, ДМТА, мікроскопічний аналіз.

Результати ДСК аналізу для сумішей ПС–ПВП з компатибілізатором на основі кополімеру стирол-пр-ПВП та з компатибілізатором на основі кополімеру стиролу з ВП показано на рис. 1, 2.

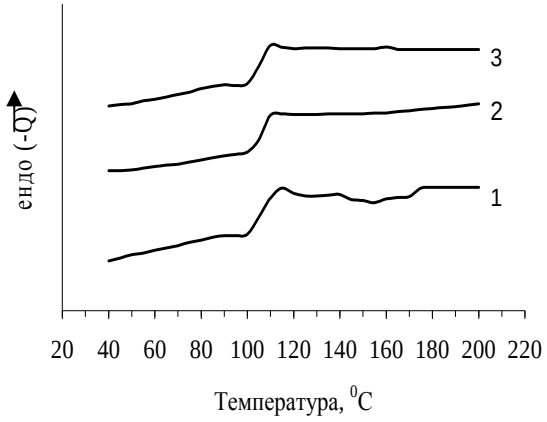


Рис. 1. Криві ДСК сумішей на основі полістиролу: 1 – ПС; 2 – ПС 99 % / стирол-пр-ПВП 1%; 3 – ПС 96,5 % / ПВП 2,5 % / стирол-пр-ПВП 1 %

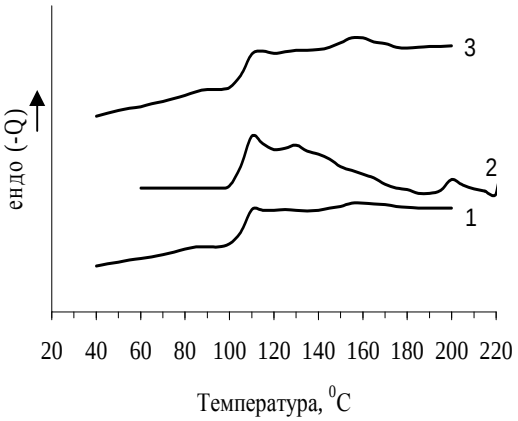


Рис. 2. Криві ДСК сумішей на основі компатибілізованого полістиролу: ПС 99 % / стирол-ВП 1 %; 2 – ПС 97,5 % / ПВП 2,5 %; 3 – ПС 96,5 % / ПВП 2,5 % / стирол-ВП 1 %

Як бачимо, на кривій ДСК чистого полістиролу в області температур 102–110 ^{0}C чітко спостерігається стрибкоподібна зміна теплоємності Δc_p (α-перехід), яка обумовлена конформаційними змінами сегментів макромолекул та параметрів їх коливального руху, збільшенням вільного об'єму. Також слід зазначити, що в області температур 75–95 ^{0}C спостерігається невеликий ендопік у вигляді перегину на низькотемпературному крилі α-переходу склування (β-перехід). Він переважно викликаний рухом невеликої кількості сегментів макромолекул або бензольних кілець, крутним коливанням коротких сегментів ланцюга в межах потенційних ям. Невеликі ендотермічні ефекти, які спостерігаються в області температур 130–180 ^{0}C викликані, ймовірно, зміною ентальпії зразка в результаті конформаційних перетворень в макромолекулах, а також внаслідок монолітизації, розтікання диспергованого зразка за температури T_{ll} та зниження внаслідок цього термічного опору між матеріалом і капсулою (псевдоентальпійний ефект) [6]. Під час введення в ПС прищепленого кополімеру стиролу з ПВП в кількості 1 % мас. (крива 2) ендотермічні ефекти за температур, які вищі за температуру α-переходу для чистого ПС, відсутні, що може бути зумовлено наявністю коливних рухів кополімерних сегментів насичених ланками ПВП.

При введенні в таку систему ПВП спостерігається один ендотермічний пік в області температур 155–165 ^{0}C (крива 3), а параметри α- та β-переходів залишаються майже незмінними. Цей пік викликаний, ймовірно, перегрупуваннями надмолекулярних структур, які утворені макромолекулами ПС, ПВП та прохідними макромолекулами кополімеру між фазою ПС та ПВП. Передба-

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

чається [7], що полістирольні блоки кополімеру суміщаються з полістиролом, а полівінілпіролідонові – з ПВП. Внаслідок цього кількість міжмолекулярних взаємодій між фазою ПС та ПВП зростає.

На відміну від прищепленого кополімеру стиролу з ПВП у випадку використання статистичного кополімеру стиролу з вінілпіролідоном на кривій 1 (рис. 2) вище T_c полістиролу спостерігається один невеликий ендопік, який охоплює доволі значний інтервал області температури 140–180 ^{0}C. Очевидно [8], це пов'язано з рухом сегментів макромолекул кополімеру, які внаслідок регулярності будови, відсутності стеричних перешкод за рахунок розгалуженості макроланцюгів, на відміну від прищепленого кополімеру, можуть утворювати незначні за розміром асоціати. Під час введення ПВП в ПС (крива 2) спостерігаються аномалії ендотермічного характеру в області температур T_c–T_{II}. Це може бути викликано, ймовірно, підвищенням значення ентальпії за рахунок розпаду надмолекулярних структур і молекулярних угрупувань окремої фази внаслідок неоднорідності системи. При введенні в систему, де є ПС з ПВП, статистичного кополімеру стиролу з вінілпіролідоном (крива 3) в цій же області температур спостерігається чітко виражений ендопік, який є значно вищим за величиною зміни Δc_p, ніж на кривій 1, та у випадку використання прищепленого кополімеру (рис. 1, крива 3). Цей пік, очевидно, є наслідком утворення більших за розміром надмолекулярних утворень, ніж у випадку прищепленого кополімеру стиролу з ПВП. Найшвидше, це пов'язано з більш регулярною та лінійною будовою макромолекул статистичного кополімеру порівняно з прищепленим кополімером [9]. Внаслідок цього сегменти статистичного кополімеру мають більшу термодинамічну та кінетичну гнучкість, що, своєю чергою, сприяє кращому пакуванню ланцюгів макромолекул у відповідній фазі ПС чи ПВП і цим самим підвищує сумісність між компонентами суміші.

Особливу увагу слід звернути на те, що вплив ПВП на характер кривих ДСК компатибілізованого ПС проявляється також в області α-переходу (табл. 2).

Таблиця 2

Температурні параметри α-переходу сумішей на основі компатибілізованого полістиролу

№ з/п	Склад суміші	$T_п$, ^{0}C	T_c, ^{0}C	ΔT_α, ^{0}C
1	Полістирол	103,1	106,5	6,9
2	ПС 99 % / стирол-пр-ПВП 1 %	102,2	105,8	7,2
3	ПС 99 % / стирол-ВП 1 %	102,0	106,0	7,9
4	ПС 96,5 % / ПВП 2,5 % /стирол-пр-ПВП 1%	102,1	105,4	6,6
5	ПС 96,5 % / ПВП 2,5 % / стирол-ВП 1%	102,5	105,9	6,8

$T_п$ – температура початку α-переходу; T_c – температура склування;

ΔT_α – температуратурний інтевал α-переходу.

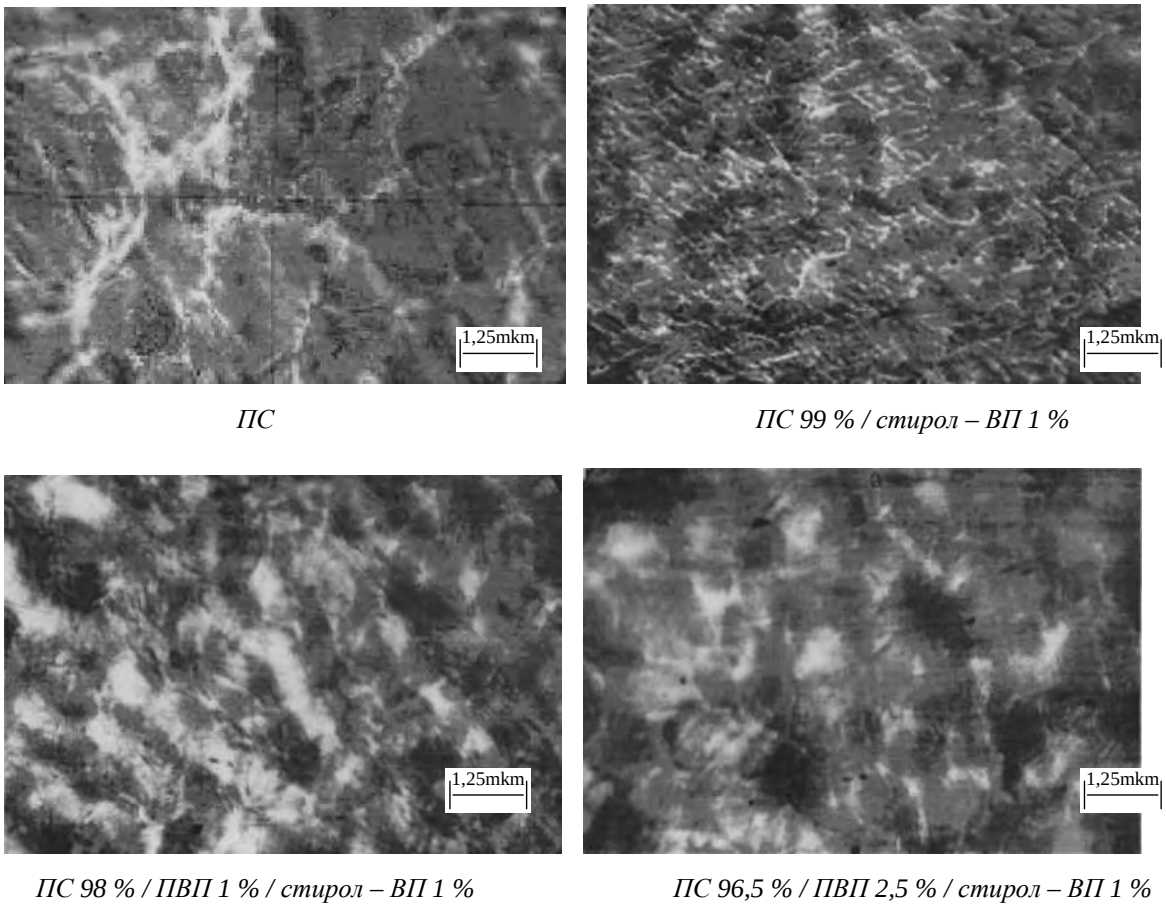
Як бачимо, температурні параметри α-переходу компатибілізованого ПС майже однакові і є дещо нижчими порівняно з чистим полістиролом. Це, ймовірно, зумовлено тим, що сегментальна рухливість макромолекул у випадку статистичного кополімеру має подібну природу з лінійними полімерами, які мають високу гнучкість ланцюгів макромолекул [9]. У разі прищепленого кополімеру навіть незначні за розміром надмолекулярні структури, які утворені в результаті взаємодії кополімерних ланцюгів один з одним або з певною фазою, перешкоджають щільному пакуванню сегментів порівняно з чистим ПС та приводять до збільшення вільного об'єму в матеріалі. Зменшення температурних параметрів α-переходу сумішей на основі компатибілізованого ПС може бути викликане також кінетично незалежними сегментальними рухами, тобто за рахунок "проміжних релаксацій" та посилення β-процесів [6].

Зміни в надмолекулярній структурі ПС та його сумішей з ПВП зі збільшенням в них кількості кополімеру підтверджують також мікрофотографії (рис. 3).

З одержаних мікрофотографій бачимо, що під час введення в полістирол компатибілізаторів різних типів відбувається зміна розмірів надмолекулярних утворень та відбуваються істотні зміни в міжфазних шарах. Також слід зазначити, що незначний вміст компатибілізатора на основі прищепленого кополімеру стиролу з ПВП мало впливає на структуру ПС. Значні зміни в надмолекулярній структурі ПС відбуваються за вмісту прищепленого кополімеру 2 % мас., а у разі

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

використання блоккополімеру – вже за незначних кількостей. Це насамперед проявляється у зменшенні гетерогенності системи та утворенні однорідніщої структури.



ПС *ПС 99 % / стирол – ВП 1 %*

ПС 98 % / ПВП 1 % / стирол – ВП 1 % *ПС 96,5 % / ПВП 2,5 % / стирол – ВП 1 %*

Рис. 3. Мікрофотографії сумішей на основі полістиролу

З наведених мікрофотографій бачимо, що суміші ПС – ПВП характеризуються досить значною гетерогенністю. При введенні компатибілізаторів в суміші ПС – ПВП спостерігається зростання термодинамічної сумісності між компонентами. У разі прищепленого кополімеру це проявляється у вигляді зменшення гетерогенності системи, а у разі статистичного – у збільшенні розмірів надмолекулярних утворень.

Висновки. Отже, морфологія компатибілізованих сумішей полістирол – ПВП, що значною мірою залежить від природи компатибілізатора і вмісту ПВП, обумовлена структурними утвореннями на межі поділу фаз та характером міжмолекулярних взаємодій. Введення компатибілізаторів, які містять структурні елементи ПС та ПВП, дає змогу підвищити термодинамічну сумісність між компонентами суміші. Проведені дослідження відкривають можливості цілеспрямованого регулювання структури досліджуваних сумішей і їх фізико-механічних властивостей.

1. Thomas S., Mathew M. Compatibilisation of heterogeneous acrylonitrile-butadiene rubber/polystyrene blends by the addition of styrene-acrylonitrile copolymer // Polymer. – 2003. – Vol.44, №4. – P. 1295–1307. 2. Cassu S.N., Felisberti M.-I. Polystyrene and polyether polyurethane elastomer blends compatibilized by SMA: morphology and mechanical properties // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – Vol.83, №4. – P. 830–837. 3. Белякова Г.Д., Курбанбеков Э., Ларионов О.Г., Муттик Г.Г. Исследование сорбционных свойств модифицированных поли-N-винилпирролидоном полистирольных сорбентов методом газовой хроматографии // Сорб. и хроматограф. процессы. – 2003. – Т.3, № 6. – P. 638–647. 4. Mother H.R., Painter P.C., Coleman M.M. Interactions in miscible blends of poly(styrene-co-methacrylic acid) with copolymers containing vinylpyrrolidone and vinylpyridine groups/ Macromolecules.– 2001.–Vol.34, №23. – P. 8390–8393. 5. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. – М.,

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

1981. – Т. 1. – 150 с., Т.2. – 454 с. 6. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л., 1990. 7. Siangchew K., Libera M. Measurement of interfacial width in a poly(styrene)/poly(2-vinylpyridine) homopolymer blends by spatially resorved inelastic electron scattering // Macromolecules. – 1999. – Vol.32, №9. – P. 3051–3056. 8. А. Ношей, Дж. Мак-Грат. Блок-сополимеры. – М., 1980. 9. Schawe J.E.K. Description of thermal relaxation of polystyrene close to the thermal glass transition // J. Polym. Sci. 1998. – B. Vol. 36, №12. – P. 2165–2175.

УДК 678.746.744. – 415.138

Х.Я. Гіщак, В.Й. Скорохода, Є.В. Охремчук, О.В. Суберляк
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З ПЕРЕНЕСЕННЯМ ЗАРЯДУ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

© Гіщак Х.Я., Скорохода В.Й., Охремчук Є.В., Суберляк О.В., 2006

Досліджено полімеризацію з перенесенням заряду на поверхні металів змінного ступеня окиснення композицій на основі 2 – гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідоном. Підтверджено ініціюючу здатність металів, встановлено вплив композиційного складу та природи розчинника на кінетику процесу та склад синтезованих кополімерів.

The polymerization of compositions on the basis of 2 – hydroxyethylmethacrylate and polyvinylpirrolidone with charge transferring on the surface of metal are explored. Their initiating effect was confirmed, the influence of ingredients correlation and nature of solvent on kinetic and synthesized copolymers composition are determined.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімери на основі 2 – гідроксіетилметакрилату (ГЕМА), а також його кополімери з полівінілпіролідоном (ПВП) викликають значний науковий та практичний інтерес, оскільки вони біосумісні, відзначаються селективною сорбційною здатністю і є перспективними для застосування у фармації та медицині [1]. Для розширення можливих меж використання кополімерів ПВП потрібні розроблення нових і глибше вивчення уже відомих способів полімеризації. У зв'язку з цим, дослідження закономірностей синтезу таких (ко)полімерів перспективними методами, у тому числі полімеризацією за кімнатної температури за участю перенесення заряду з твердих металевих поверхонь, є актуальними.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Реакцію прищепленої кополімеризації проводять з метою отримання модифікованих полімерних матеріалів, які мають кращу термодинамічну стійкість, ніж механічні суміші полімерів. Властивості отриманих прищеплених кополімерів адитивно поєднують властивості вихідного полімерного субстрату і прищепленого макроланцюга [2]. Під час проведення електрохімічної реакції утворюються вільні радикали або карбйони, які можуть брати участь в реакціях ініціювання полімеризації і кополімеризації.

Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі ХТПП, встановлено закономірності матричної полімеризації систем, що містять ГЕМА – ПВП, ініційованої солями металів змінного ступеня окиснення. Запропоновано механізм реакції, що включає стадії комплексоутворення між мономером і ПВП, передачу електрона на мономер, утворення йон-радикала [3, 4].

Мета роботи – дослідити основні закономірності полімеризації з перенесенням заряду з поверхні металу композицій на основі ПВП та ГЕМА, отримати зразки кополімерів і вивчити їх структуру і властивості.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua