

УДК 541.678

Л.Д. Масленникова, Ф.Г. Фабуляк*

Київський національний торговельно-економічний університет,

*Національний технічний університет “Київський політехнічний інститут”

ОЦІНКА МОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ З СИЛКАТНИМ ПОЛІАНІОНІТОМ НАТРІЮ ТА ЙОГО СУМІШІ З ПОЛІЗОПРЕНОМ СПЕКТРОСКОПІЧНИМ МЕТОДОМ

© Масленникова Л.Д., Фабуляк Ф.Г., 2002

Методом ІЧ-спектроскопії показано, що координаційні сили кальцію і дипольний момент CaCO_3 селективно взаємодіють з компонентами суміші поліізопрен-силікатний поліаніоніт натрію з реалізацією енергетичного перерозподілу і ефектів деформації електронних хмар та взаємним впровадженням структурних формувань в компоненти полімерної суміші.

By method IR-spektroskopii is shown, that the coordination forces of calcium and dipole moment CaCO_3 selectively interact with components of a mixture poliizopren-silicate polianionit natrium with a realization of power redistribution and effects of deformation of electron clouds, and mutual introduction of structural organizations in components of a mixture.

Дослідження наповнених полімерних систем має велике значення для вивчення молекулярних взаємодій між наповнювачем і полімером та зміни молекулярного теплового руху, що має важливе значення у визначенні шляхів створення композиційних полімерних матеріалів [1]. В поверхневих шарах наповнених полімерів на межі з поверхнею наповнювача відбувається зменшення молекулярної рухливості, що пов'язано з обмеженням кількості можливих конформацій макромолекул в поверхневих шарах і молекулярними взаємодіями полімеру з наповнювачем.

Нами були проведені дослідження сумішей полімерів поліізопрен-силікатний поліаніоніт натрію ІЧ-спектроскопічним методом. Встановлено існування енергетичного перерозподілу в сумішних системах і молекулярних взаємодій, які виникають за рахунок іон-дипольних взаємодій, формування нової структурної морфології і диформацій електронних хмар.

Зразки одержували змішуванням і гомогенізацією латексу з силікатним поліаніонітом натрію у водному середовищі в присутності карбонату кальцію. Після цього із вихідних полімерів і сумішей виливались плівки завтовшки 0,5–0,7 мм, які висушувались до постійної ваги. Дослідження проводили на спектрометрі UR-20 з використанням методу багатократного повного внутрішнього нарушеного відображення. Інтенсивність спектрального променя становила більше ніж 30 %. Оцінювався характер наявних смуг поглинання у вихідних полімерах, їх сумішах і систем з вмістом карбонату кальцію та оптична густина.

На рис. 1 наведені спектри карбонату кальцію, а суміші силікатного поліаніоніту натрію з карбонатом кальцію на рис. 2

Віднесення смуг поглинання в карбонаті кальцію такі: смуги поглинання при 880 см^{-1} (інтенсивна вузька смуга) і $1410\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ (інтенсивна широка смуга) зумовлені коливанням іону CO_3^{2-} , а смуга 1740 см^{-1} зумовлена коливанням кисню ($=\text{O}$) в групі CO_3 . Як впливає із проведених досліджень, смуга зв'язана з коливанням С-О проявляється при 1050 см^{-1} .

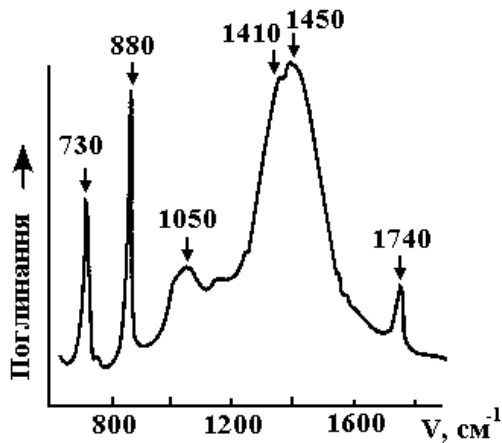


Рис. 1. ІЧ-спектр карбонату кальцію

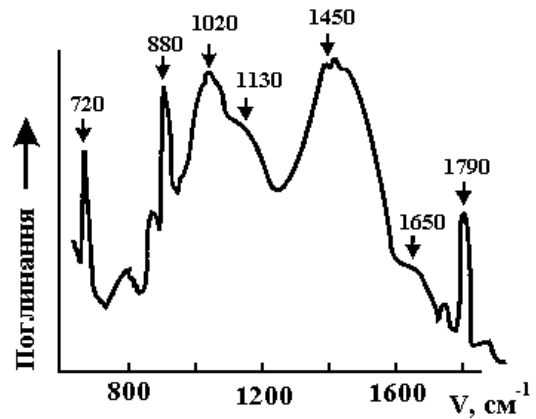


Рис. 2. ІЧ-спектр суміші силікатний поліаніоніт натрію – карбонат кальцію

При аналізі спектра суміші силікатного поліаніоніту натрію з карбонатом кальцію (рис. 2) будуть вказуватись віднесення смуг поглинання силікатного поліаніоніту натрію. Необхідно відзначити велике зміщення смуги поглинання $1045\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ силікатного поліаніоніту натрію ($-\text{Si-O-Si}-$) [2] в бік менших хвильових чисел і становить 1020 cm^{-1} з виродженням дублета в одну смугу з незначною асиметрією. Це уже вказує на існування сильних взаємодій в досліджуваній суміші. Факт виродження дублету $1045\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$, який має місце в силікатному поліаніоніті натрію, в одну смугу поглинання 1020 cm^{-1} в суміші вказує на те, що молекулярні взаємодії в досліджуваних сумішах приводять до зменшення кристалічної фази в силікатному поліаніоніті натрію, тобто до аморфізації його при взаємодії з карбонатом кальцію. Це також впливає з того, що в лужних силікатах в указаній вище області поглинання на спектрах проявляються дублети [3], які автори зв'язують з внутрішнім коливанням кристалів. При цьому необхідно відмітити, що мікроскопія показує наявність в силікатному поліаніоніті натрію кристалічних і аморфних структур і зміну структури при вмісті карбонату кальцію. Крім цього, смуга поглинання кисню ($\text{O}=\text{C}$) зміщується в сторону більших хвильових чисел і проявляється при 1790 cm^{-1} , всі інші смуги зміщуються в сторону менших хвильових чисел, крім смуги 880 cm^{-1} . Смуги в області 1450 cm^{-1} в CaCO_3 і в силікатному поліаніоніті натрію адекватно не накладаються і інтенсивність її сумірна з смугою 1020 cm^{-1} . Звідси випливає, що в суміші CaCO_3 з силікатним поліаніонітом натрію смуги поглинання відрізняються по оптичній густині. Це підтверджується значеннями оптичних густин, які нижче наведені.

Це підтверджується значеннями оптичних густин, які наведені нижче:

а) для карбонату кальцію, внутрішній стандарт смуга 1450 cm^{-1}

$$D_{880}/D_{\text{вн.ст.}} = 1,07; D_{730}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,52; D_{1790}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,16;$$

б) для силікатного поліаніоніту натрію, внутрішній стандарт 1460 cm^{-1}

$$D_{1045}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,68; D_{1130}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,48; D_{1650}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,29;$$

в) для суміші карбонату кальцію з силікатним поліаніонітом натрію, внутрішній стандарт 1420 cm^{-1}

$$D_{1020}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,88; D_{1130}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,49; D_{1790}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,60$$

$$D_{880}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,78; D_{720}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,80.$$

Аналіз приведених результатів показує, що в суміші карбонату кальцію з силікатним поліаніоном натрію мають складний характер взаємодії між компонентами суміші. Великі зміщення смуг поглинання пов'язані з великим дипольним моментом CaCO_3 і координаційними силами кальцію. Карбонат кальцію приводить до значних структурних змін силікатного поліаніону натрію, енергетичного перерозподілу при взаємодії компонентів суміші.

Становить інтерес прослідити за характером ІЧ-спектроскопії в системі суміш полімерів – наповнювач. Тому розглянемо систему суміш латексу з силікатним поліаніоном натрію – карбонат кальцію. В наповненій карбонатом кальцію суміші поліізопрену з силікатним поліаніоном натрію проявляються такі смуги поглинання (рис. 3): 1790 см^{-1} (вносить карбонат кальцію), 1450 см^{-1} (вносить карбонат кальцію, силікатний поліаніон натрію, латекс), 1025 см^{-1} (вносить вклад силікатний поліаніон натрію), 880 см^{-1} (вносить вклад карбонат кальцію і незначний – латекс – 890 см^{-1}).

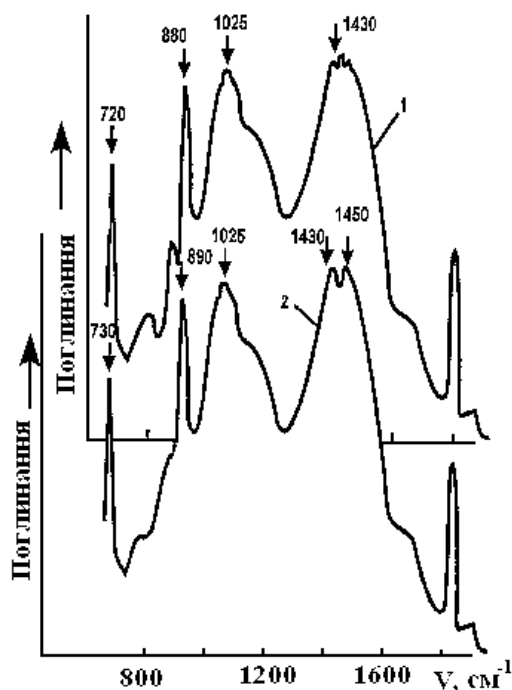


Рис. 3. ІЧ-спектр суміші латекс – поліаніон силікату натрію – карбонат кальцію:
1 – 60 мас. ч. латексу; 2 – 30 мас. ч. латексу

Як видно із наведених спектрів, смуга поглинання $1045\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$ силікатного аніону натрію зміщується в бік низьких хвильових чисел і проявляється при 1025 см^{-1} . Смуги поглинання в області 1450 см^{-1} зміщення практично не спостерігається. Зважаючи на те, що при однаковому вмісті карбонату кальцію змінювалось співвідношення компонентів полімерної суміші, розглянемо вплив різного вмісту латексу на спектральну поведінку трикомпонентної системи. За внутрішній стандарт приймаємо смугу поглинання 1025 см^{-1} .

Оптична густина смуг поглинання така:

1) для наповненої системи з 30-ма мас.ч. латексу в полімерній суміші:

$$D_{1790}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,34; D_{1450}/D_{\text{вн.ст.}} = 1,69; D_{890}/D_{\text{вн.ст.}} = 1,08; D_{730}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,85$$

2) для наповненої системи з 60-ма мас.ч. латексу в полімерній суміші:

$$D_{1790}/D_{\text{вн.ст.}} = 0,78; D_{1430}/D_{\text{вн.ст.}} = 1,53; D_{880}/D_{\text{вн.ст.}} = 1,34; D_{720}/D_{\text{вн.ст.}} = 1,31.$$

Наведені результати показують, що латекс впливає на оптичні густини як карбонату кальцію, так і на смуги силікатного поліаніоніту натрію.

Таким чином, в досліджуваних системах має місце складний комплекс взаємодій, що дозволяє регулювати властивості, трикомпонентної системи. Складний характер молекулярних взаємодій сумішної системи полімерів з карбонатом кальція заключається в тому, що координаційні сили кальцію і дипольний момент CaCO_3 селективно взаємодіють з компонентами полімерної суміші, з реалізацією енергетичного перерозподілу і ефектів деформації електронних хмар та взаємним впровадженням структурних формувань в компоненти полімерної суміші. В інтегральному комплексі властивостей створюються компактні полімерні наповнені суміші заданих властивостей, які знайшли практичне застосування.

1. Фабуляк Ф.Г., Молекулярное тепловое движение в поверхностных слоях полимеров. – К., 1991. – 304 с. 2. Торяцков В.С., Тимащев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. – М., 1981. – 334 с. 3. Инфракрасные спектры щелочных силикатов / Под. ред. А.Г. Власова и В.А. Флоринской. – Л., 1970. – 344 с.

УДК 678.675.278:54-126.61

Ю.Я. Мельник, Н.Т. Хоміцька, О.В. Суберляк, Ю. Кошкуль*
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімічної технології переробки пластмас
 * Ченстоховська політехніка, Польща

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ МЕМБРАН З СУМІШЕЙ ПОЛІАМІДУ-6 І ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

© Мельник Ю.Я., Хоміцька Н.Т., Суберляк О.В., Кошкуль Ю., 2002

Досліджені технологічні особливості формування мембран з розчинів на основі сумішей поліаміду-6 і полівінілпіролідону. Вивчено вплив складу вихідної полімерної суміші, складу розчинника (співвідношення HCOOH і вода) і технологічного режиму формування мембран на їх властивості.

It was investigated technological membranes forming peculiarities from solutions on mixtures base polyamide-6 and polyvinylpyrrolidone. Learned storage influence of outgoing polymeric mixture, solvent composition (the ratio HCOOH and water) and technological conditions of membranes formation on their property.

Внаслідок цінного комплексу властивостей – міцності, еластичності, високій хімічній стійкості, змочуваності і стійкості до лужного гідролізу, поліаміди справедливо вважають найбільш різностороннім класом полімерів для виготовлення мембран [1]. Проте мембрани на основі поліамідів, внаслідок їх кристалічної будови, ефективні лише в баромембранних процесах. Зусилля дослідників спрямовані на пошуки шляхів використання поліамідів для виготовлення мембран медичного призначення, які повинні бути біологічно сумісними і