

Одержані результати свідчать про позитивний вплив наповнення дисперсними наповнювачами модифікованих полімерами (ПСВ, ПВП) гібридних матриць на основі ненасиченої полієфірної смоли ПН-1. При цьому спостерігається кореляція залежностей фізико-механічних характеристик композитів від природи наповнювача з відповідними величинами усадки полімерів. Так, композити з графітовим наповнювачем характеризуються мінімальною усадкою при найкращих механічних властивостях.

Висновки. Вивчені гібридні матриці на основі ненасиченої полієфірної смоли ПН-1, досліджений вплив полімерних та дисперсних мінеральних наповнювачів на кінетику отвердження композицій. Показано, що наповнення полієфірних композитів приводить до суттєвого зниження ефекту тепловиділення з одночасним покращанням їх фізико-механічних характеристик. Досліджені композиції можна рекомендувати для одержання методом холодної заливки виробів з підвищеною точністю розмірів.

1. Липатов Ю.С. *Физико-химические основы наполнения полимеров.* – М.: Химия, 1991. – С. 260. 2. Берлин А.А. и др. *Полиэфиракрилаты.* – М.: Наука, 1967. – С. 372.

УДК 678.743

В.Є. Левицький, І.Д. Сподар, О.В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА АГРЕГАТИВНУ ТА СЕДИМЕНТАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСІЙ ПІГМЕНТІВ

© Левицький В.Є., Сподар І.Д., Суберляк О.В., 2004

Встановлено вплив полівінілпіролідону (ПВП) на агрегативну та седиментаційну стійкість дисперсій ZnO та TiO₂. Визначено ступінь агрегації і коефіцієнт сповільнення коагуляції залежно від концентрації пігментів.

Influence polyvinylpyrrolidone (PVP) on aggregation and sedimentation stability of suspensions ZnO and TiO₂ has been determined. A degree of aggregation and coefficient of retardation of coagulation depending on concentration of pigments has been detected.

Постановка проблеми. Сьогодні одержання та застосування колоїдних систем стабілізованих полімерами набуває з кожним роком все більшої актуальності. Вони використовуються при виробництві різноманітних емульсій та дисперсій, продуктів харчування, у сільському господарстві, у фармацевтиці, в лакофарбовій промисловості тощо. Поведінка диспергованих частинок в таких системах залежить, перш за все, від характеру взаємодії між твердою поверхнею і полімером, при цьому можуть спостерігатися явища дезагрегації частинок та утворення стійких до осадження дисперсій.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одною з основних властивостей дисперсних систем є їх термодинамічна нерівноважність, яка пов'язана з великим запасом вільної поверхневої енергії на розвинутій міжфазній поверхні поділу. У зв'язку з цим самочинно відбуваються процеси, які спричиняють до злипання частинок дисперсної фази. В багатьох роботах [1, 2], наводяться приклади стабілізації колоїдних систем полімерами за рахунок стеричної стабілізації та стабілізації, що проходить витісненням. При стеричній стабілізації дисперсних систем спостерігається утворення адсорбційно-сольватних шарів макромолекул полімеру на поверхні твердих частинок, що перешкоджають їх зближенню та швидкому злипанню. Передбачається, що використання ПВП,

який є дифільним полімером, що здатен адсорбуватися на поверхні пігментів, повинно привести до підвищення стабільності досліджуваних дисперсій. Останнім часом для дослідження стабільності пігментованих систем використовують різноманітні методи, серед яких можна виділити метод седиментаційного аналізу [3].

Мета роботи. Встановити вплив полівінілпіролідону на агрегацію та седиментаційну стійкість дисперсій оксидів цинку та титану.

Результати досліджень та їх обговорення. Для проведення седиментаційного дисперсного аналізу пігментів нами було використано метод неперервного зважування седиментаційного осаду з використанням торсійних ваг. За отриманими експериментальними даними побудовано інтегральну і диференціальну криві розподілу, на основі яких визначено еквівалентний радіус частинок, що відповідає найбільшій кількості частинок певного розміру в даній системі.

Кінетичні криві седиментації пігментів в присутності ПВП і без нього наведені на рис. 1, 2.

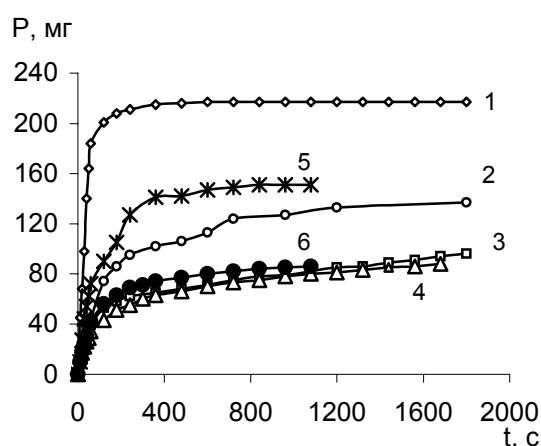


Рис. 1. Криві седиментації для дисперсій ZnO, (1–4) та TiO₂ (5, 6) в розчинах ПВП різних концентрацій (%):
1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2,5; 5 – 0; 6 – 1

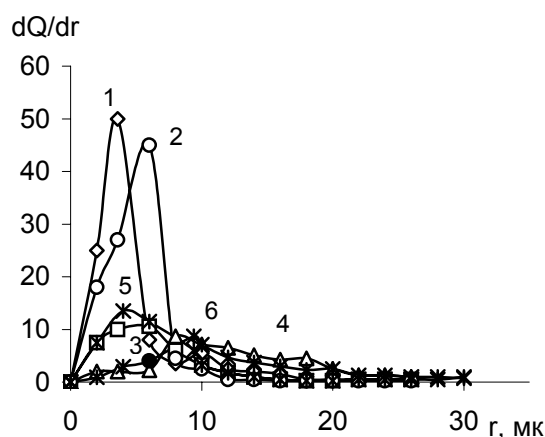


Рис. 2. Дисперсний склад дисперсій ZnO, (1–4) та TiO₂ (5, 6) в розчинах ПВП різних концентрацій (%):
1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2,5; 5 – 0; 6 – 1

Як бачимо, дисперсії як ZnO, так і TiO₂ швидше осаджуються у воді, ніж у водному розчині ПВП. При цьому слід звернути увагу на те, що оптимальною концентрацією ПВП у водному розчині є 1 %. Саме при цій концентрації швидкість осадження частинок значно зменшується, а подальше підвищення концентрації ПВП не значно впливає на характер седиментаційних кривих. Це, швидше всього, можна пояснити тим, що при концентрації 1 % створюються оптимальні умови для утворення адсорбційно-сольватних шарів макромолекул ПВП на поверхні пігментів, що є, на нашу думку, визначальним фактором агрегативної стійкості твердих частинок в даних системах. Адсорбційно-сольватні шари макромолекул ПВП перешкоджають зближенню і злипанню частинок дисперсної фази. Механізм стабілізуючої дії адсорбційно-сольватних шарів може бути пояснений осмосом молекул води, які прагнуть проникнути в щілину між частинками внаслідок підвищеної концентрації макромолекул ПВП в цій області, що приводить до “зависання” частинок у водному середовищі, тобто до зростання агрегативної стійкості. Також слід звернути увагу на те, що саме така концентрація ПВП є критичною концентрацією міцелоутворення для цього полімеру, у водних розчинах. У цей же час, присутність макромолекул ПВП приводить до зростання в’язкості середовища, що поряд з іншими факторами, також підвищує і седиментаційну стійкість розглядуваних дисперсій. На основі седиментаційного аналізу були побудовані залежності в координатах dQ/dr від r (рис. 2), що дають інформацію про дисперсний склад дисперсій та еквівалентний радіус частинок, які наведені в таблиці.

За допомогою одержаних значень радіусів частинок можна судити про агрегативну стійкість дисперсій, але точніше агрегативну стійкість оцінюють за допомогою коефіцієнта сповільнення коагуляції.

Для визначення коефіцієнта сповільнення коагуляції частинок скористаємося методом [4], який повною мірою враховує характеристики дисперсійного середовища і базується на використанні такої залежності:

$$W = \frac{8kTc_1N_0}{300\eta(N_0/N_1 - 1)},$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища; k – константа Больцмана; T – температура; c_1 – концентрація дисперсії; N_0 і N_1 – кількість частинок в 1 г осаду для дисперсії без і з коагуляцією; t – час проходження седиментаційного аналізу.

Одержані результати наведено у таблиці:

Результати седиментаційного аналізу дисперсій оксиду цинку і оксиду титану

№ з/п	Дисперсія	C, г/дм ³	τ , с	$v_0 \cdot 10^{-9}$	$v_\tau \cdot 10^{-9}$	m	$W \cdot 10^2$	r, мкм
1	ZnO у воді	2,5	402	0,31	0,31	1	—	7
2		5	360	0,62	0,42	1,5	3,9	8
3		10	348	1,24	0,58	2,2	3,2	9
4		15	330	1,86	0,65	2,9	2,8	10
5		20	300	2,48	0,50	4,9	1,6	12
1	ZnO у 1%-му розчині ПВП	2,5	660	1,68	1,68	1	—	4
2		5	600	3,35	2,35	1,4	32,3	4,5
3		10	510	6,70	3,40	2,0	30,1	5
4		15	480	10,05	2,96	2,7	21,5	6
5		20	420	13,40	2,48	4,5	17,2	7
1	TiO ₂ у воді	2,5	80	0,66	0,66	1	—	4
2		5	60	1,32	0,70	4,6	1,1	5
3		10	55	2,63	0,78	12,6	0,8	7
4		15	45	3,95	0,99	26,9	0,7	9
5		20	30	5,26	0,84	48,8	0,6	11
1	TiO ₂ у 1%-му розчині ПВП	2,5	540	5,26	5,26	1	—	3
2		5	270	10,51	8,60	2,4	4,6	4
3		10	180	21,02	16,60	3,4	3,0	5
4		15	150	31,53	11,78	4,0	1,7	7
5		20	60	42,04	10,55	6,3	1,2	7

Примітки: C – концентрація дисперсії; г/дм³; τ – час седиментації, с; v_0 – концентрація частинок у вихідній дисперсії; v_τ – концентрація частинок в агрегованій дисперсії; m – ступінь агрегації дисперсії; W – коефіцієнт сповільнення коагуляції; r – середньочисловий радіус частинок, мкм

Як бачимо (див. таблицю), зі збільшенням концентрації пігментів як TiO₂, так і ZnO коагуляція частинок пришвидшується та зменшується агрегативна і седиментаційна стійкість дисперсій, про що свідчить зменшення часу седиментації і коефіцієнта сповільнення, а також збільшення середньочислового радіусу частинок. При цьому додавання ПВП приводить до зростання стабільності дисперсій, зменшення ступеня агрегації m, коефіцієнта сповільнення коагуляції W та середньочислового розміру частинок.

Для оцінки агрегативної стійкості дисперсій та порівняння розмірів частинок нами також були проведені мікроскопічні спостереження, які наведені на рис. 3.

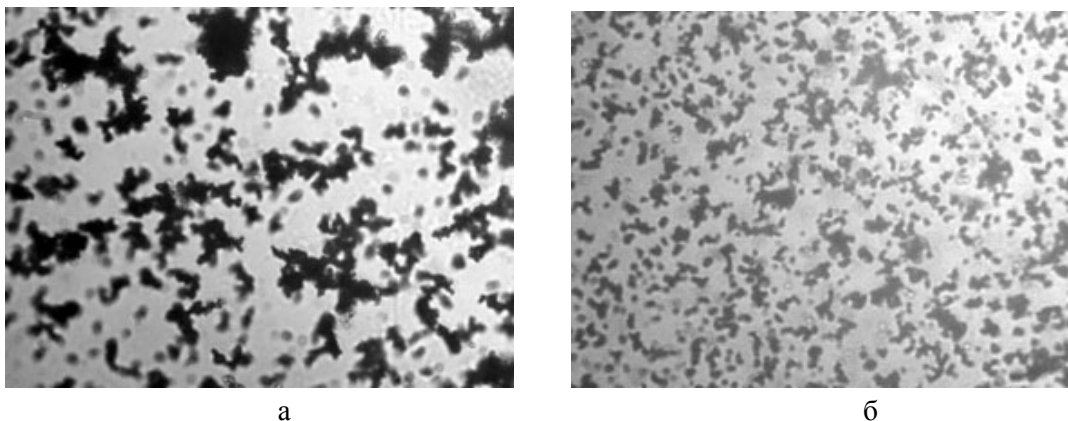


Рис. 3. Мікрофотографії дисперсії TiO_2 у воді (а) та у водному розчині ПВП (б) ($\times 1200$)

Як бачимо (рис. 3), при додаванні ПВП різко зростає кількість частинок та зменшується їх розмір. Це, на нашу думку, відбувається, перш за все, за рахунок руйнування агрегатів. Дезагрегація, що спричинена міжмолекулярними взаємодіями між поверхнею та полімером, приводить до вирівнювання розмірів частинок, а отже, до збільшення стійкості дисперсії до осадження.

Висновок. Отже, наявність у водних дисперсіях макромолекул ПВП значно підвищує агрегативну та седиментаційну стійкість як TiO_2 , так і ZnO , а також приводить до зменшення середньочислового радіуса частинок. Поряд з цим оптимальною концентрацією ПВП при стабілізації таких дисперсій є 1 %.

1. Нептер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. – М., 1986. – 487 с. 2. Верхованцев В.В. Водные краски на основе синтетических полимеров. – Л., 1968. – 200 с. 3. Баранова В.І., Бирик Є.Є, Кожевникова Н.М. і ін. Практикум по коллоидной химии. – М., 1983. – 216 с. 4. Яремко З.М., Федущинская Л.Б., Солтыс М.Н. Определение коэффициента замедления коагуляции частиц высокодисперсных суспензий по данным седиментационного анализа // Коллоидный журн. – 1981. – Т. 43, № 6. – С. 1200.

УДК 678.675.019.34

В.Є. Левицький, А.Б. Тарнавський, О.В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАМІДІВ

© Левицький В.Є., Тарнавський А.Б., Суберляк О.В., 2004

Досліджено сорбційні властивості сумішей поліамід (ПА-6 та ПА-6/66) – полівінілпіролідон (ПВП). Встановлено вплив ПВП на сорбційні та реологічні характеристики даних сумішей.

Absorption properties of PA-6 and PA-6/66 mixture polyvinylpyrrolidone (PVP) have been investigated. PVP influence on absorption and moldable characteristics these mixtures been determined.

Постановка проблеми. Технологічні і експлуатаційні властивості полімерних матеріалів, особливо полярних, до яких належить і поліаміди, суттєво залежать від їх здатності сорбувати