

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., Федушинская 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

вологу із довкілля [1]. З одного боку, при повному висушуванні в дуже сухому повітрі, вироби на основі поліамідів стають крихкими, в них з'являються волосяні тріщини, які при підвищеному напруженні можуть привести до їх руйнування. З іншого боку, при порівняно високому вмісті вологи, властивості поліамідних матеріалів коливаються в досить широких межах, важко контролюються та прогножуються [2, 3].

У зв'язку з цим, становлять інтерес дослідження, спрямовані на встановлення водопоглинання як чистих поліамідів, так і сумішей на їх основі, оскільки при використанні сумішей полімерів є більша можливість регулювання сорбційних властивостей. У цей же час, введення такого модифікуючого доданка, як ПВП, що здатний в широких межах змінювати гідрофільність полімерних матеріалів [4], дасть змогу, на нашу думку, не тільки спрямовано регулювати сорбційні властивості сумішей, але і розширити галузі використання таких матеріалів, зокрема, в мембранних технологіях, в текстильній промисловості тощо.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Дослідження процесів дифузії води в аліфатичні поліаміди становить значний інтерес, оскільки в літературних даних по цьому питанню є ще досить багато суперечностей [5, 6]. Встановлено, що при збільшенні вмісту полярних CONH-груп в поліаміді спостерігається, з одного боку, зниження коефіцієнта дифузії води внаслідок взаємодії цих груп з молекулами води, а з іншого, його підвищення, яке зумовлене зростанням кількості води в полімері і підсилення ефекту його пластикації. Також волога приводить до зміщення температурних залежностей механічних властивостей у діапазоні нижчих температур.

Дослідження процесу формування зразків з сумішей як ПА-6 – ПВП, так і ПА-66/6 – ПВП показало [7], що при вмісті вологи більше 0,25 % розплав полімерів сильно спінюється водяною парою та продуктами деструкції поліамідів, виливається з сопла литтєвої машини. У результаті цього зразки мають сліди від бульбашок, повітряні включення та інші дефекти. При вмісті вологи менше 0,1 % в'язкість розплаву сильно зростає і він погано захоплюється шнеком литтєвої машини. Внаслідок більш тривалого перебування розплаву в циліндрі литтєвої машини при високих температурах він темніє, окислюється, а отримані з нього вироби мають на своїй поверхні темні лінії. Встановлено, що найбільш оптимальним для отримання якісних виробів є вміст вологи в гранулах 0,2–0,3 %.

**Мета роботи.** Встановлення факторів впливу на сорбційні властивості сумішей поліамід – ПВП та можливостей їх направлено регулювання.

**Результати досліджень та їх обговорення.** З метою дослідження характеру встановлення сорбційної рівноваги, а також впливу ПВП та вологи на реологічні властивості були використані ПВП-вмісні суміші таких промислових поліамідів, як ПА-6 та ПА-66/6.

Особливе технологічне значення має процес водопоглинання в щойно виготовлених литтям під тиском деталей, які мають вміст вологи  $\approx 0$  % і набувають свої оптимальні властивості тільки при визначених умовах шляхом поглинання вологи своєю поверхнею. При цьому суттєвою також є швидкість водопоглинання, яка залежить від якості поверхні, температури, часу, концентрації водних парів в навколишньому середовищі тощо. На рис. 1 і 2 наведені результати дослідження кінетики водопоглинання зразків з сумішей ПА-6 – ПВП та ПА-66/6 – ПВП.

Як бачимо, водопоглинання суттєво зростає з підвищенням вмісту ПВП в сумішах. Це, очевидно, зумовлено як збільшенням мікрогетерогенності системи у зв'язку з наявністю включень дисперсної фази ПВП та перехідного шару, а також внутрішньою будовою вихідних полімерів. Як відомо, ПА-6 є більш кристалічним матеріалом, ніж ПА-66/6. Структура ПА-66/6 має меншу кількість водневих зв'язків між макромолекулами, а отже, більше значення вільного об'єму [8]. Тому насичення ПА-66/6 водою відбувається швидше ніж у ПА-6. При введенні ПВП в ПА-6 та ПА-66/6 зменшується кількість водневих зв'язків між поліамідними макромолекулами і утворюються зв'язки між поліамідом та ПВП. А це, в свою чергу, приводить до підвищення еластичності

матеріалу і покращує умови проникнення води всередину матеріалу. Крім цього, збільшення водопоглинання можна пояснити також зростанням кількості ПВП, який є гідрофільним матеріалом [4]. З іншого боку, макромолекули ПВП сприяють збільшенню дефектів кристалічної решітки  $\alpha$  і  $\beta$ -форм як ПА-6, так і ПА-66/6 [9]. Також слід звернути увагу на те, що насичення досліджуваних зразків водою у випадку ПА-66/6 проходить найбільш інтенсивно упродовж однієї години, а потім процес дещо сповільнюється. Передбачається [1], що це пов'язано з щільною упаковкою і утворенням містків із молекул води в поліамідній матриці, оскільки ПВП, який має у своїй структурі карбаматні групи, здатний сорбувати велику кількість води. При подальшому вмісті вологи домінуючим процесом стає утворення кластерів з молекул води.

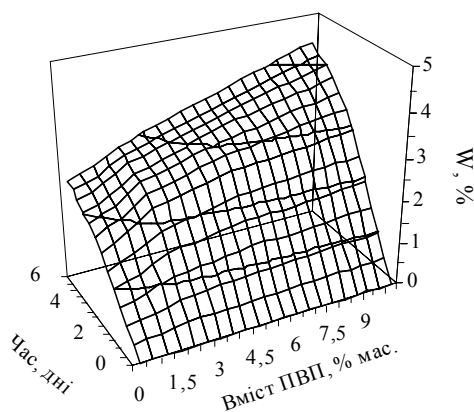


Рис. 1. Кінетика сорбції вологи сумішами ПА-6 – ПВП

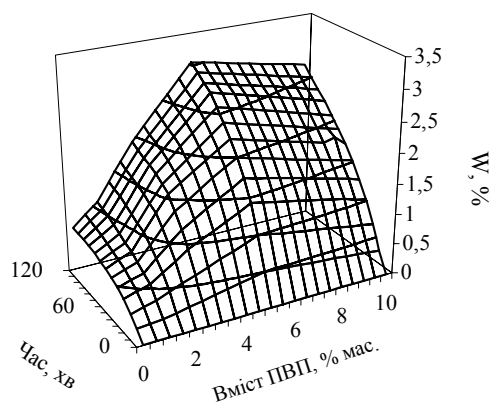


Рис. 2. Кінетика сорбції вологи сумішами ПА-66/6 – ПВП

Більш наочно вплив ПВП на водопоглинання простежується з результатів, наведених на рис. 3.

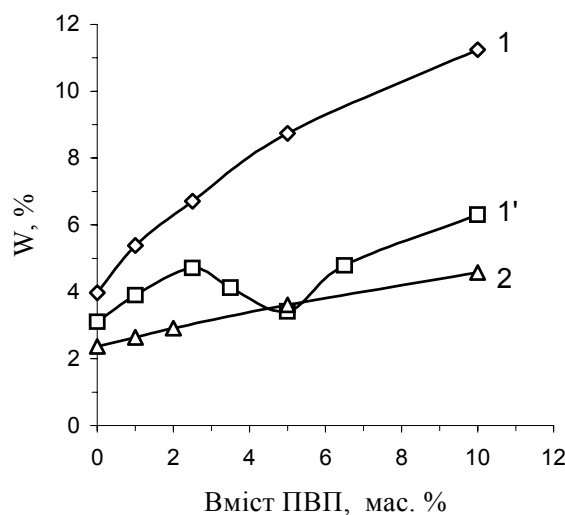


Рис. 3. Залежність максимального вмісту вологи в сумішах ПА-66/6 – ПВП (крива 1, 1') та ПА-6 – ПВП (крива 2) від вмісту ПВП.  
1' – з попередньою термічною обробкою

Як бачимо, величина водопоглинання на зразках без попередньої термообробки (рис. 3, криві 1 і 2) монотонно зростає зі збільшенням вмісту ПВП. Дещо інша картина спостерігається на

зразках, що пройшли попередню термообробку (крива 1'). На цій залежності простежується аномальне пониження водопоглинання при вмісті ПВП 5 %. Це, швидше всього, пов'язано зі зміною надмолекулярних структур під впливом термообробки, а саме з можливим розшаруванням областей, збагачених гнучкими ділянками та областей, збагачених ПВП. При цьому товщина перехідного шару зменшується, що приводить, очевидно, до більш відчутних міжмолекулярних взаємодій між групами поліамідів і ПВП та блокуванням останніх.

**Висновки.** Отже, введення ПВП в ПА-6/66 та ПА-6 значно підвищує їх сорбційні властивості, що може розширити сфери застосування цих матеріалів, а саме при створенні селективно-проникних мембран, сорбентів, а також в текстильній промисловості при створенні матеріалів, які б мали властивості, подібні до властивостей природної шерсті.

1. Роуленд С. Вода в полімерах / Пер. с англ. под ред. Г.Е. Замкова. – М., Мир, 1978. 2. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. – М.: Химия, 1984. 3. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров / Пер. с нем. под ред. М.М. Котона. – М., Химия, 1966. – 1121 с. 4. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М., 1970. 5. Разумовский Л.П., Арцис М.И. Диффузия воды в алифатические полиамиды // Пласт. массы. – 1985. – № 7. – С. 58–59. 6. Федотова М.Д., И.В. Иванкина и др. Влияние содержания влаги на механические свойства полиамидов // Пласт. массы. – 1989. – № 3. – С. 30–32. 7. Левицький В.Є., Тарнавський А.Б. Реологічні властивості суміші поліамід – полівінілпіролідон // Вісн. нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2003. – № 488. – С. 294–296. 8. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 536 с. 9. Campbell C. // J. Polym. Sci. – 1969. – B7, № 9. – P. 629–631.

УДК 541.14:678.746:744.339

М.Л. Шекета, Н.І. Терешко

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

## ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДЕЯКИХ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОВОЇ МАТРИЦІ

© Шекета М.Л., Терешко Н.І., 2004

Досліджено фотополімеризацію деяких вінілових мономерів відмінної будови у присутності полівінілпіролідонкової (ПВП) матриці без використання ініціаторів. Підтверджено активуючу дію ПВП як фотосенсибілізатора, ефективність дії якого визначається природою і полярністю мономера.

The photopolymerization of some vinyl monomers of another construction at the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP) matrix without initiators usage is investigated. It was confirmed the initiating action of PVP as photosensibilizer, its efficiency of action is determined by nature and polaricity of monomer.

**Постановка проблеми.** Фотополімеризаційноздатні композиції (ФПК) на основі водорозчинних полімерів і вінілових мономерів широко застосовуються для синтезу полімерів біомедичного призначення, виробів для мембранної, клейової, друкарської, вимірювальної та інших технологій. Особливої уваги заслуговують (ко)полімери (мет)акрилатів і полівінілпіролідону, який характеризується нетоксичністю, доброю розчинністю у воді, високою хімічною і термічною стійкістю, а