

ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 678.743

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

ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ ПОЛІАМІД-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН

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

Досліджені термомеханічні властивості сумішей поліамід (ПА-6 та ПА-6/66) – полівінілпіролідон (ПВП). Встановлено вплив ПВП на надмолекулярну структуру сумішей, температурні інтервали фізичних станів та характер термомеханічних кривих.

Thermomechanical properties of PA-6 and PA-6/66 mixture polyvinyl pyrrolidone (PVP) have been investigated. Polyvinyl pyrrolidone influence on besides molecular structure of mixture, temperature interval of phase condition and nature of thermomechanical curve have been determined.

Постановка проблеми. Встановлення термомеханічних властивостей сумішей полімерів, з одного боку, дає можливість обґрунтовано вибрати технологічні параметри переробки, оцінити експлуатаційні характеристики в широкому інтервалі температур, а з іншого, дає досить чітке уявлення про їх надмолекулярну структуру. Термомеханічні властивості полімерів, які тісно пов'язані з гнучкістю макромолекул полімерів і характером їх надмолекулярних структур, зручно вивчати за допомогою термомеханічної кривої, яка характеризує деформацію за певний проміжок часу при різній температурі в умовах заданого статичного навантаження. У цей же час термомеханічні криві дають інформацію про температурні інтервали фізичних станів полімерів та їх здатність до структуроутворення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останнім часом все більша увага приділяється модифікації матеріалів різноманітними за своєю хімічною природою речовинами: низькомолекулярними продуктами, полімерами тощо. За допомогою модифікації можна змінювати внутрішню структуру полімеру з можливістю створення комплексу необхідних властивостей матеріалу чи виробу. Насамперед, така зміна характерна при модифікації високомолекулярними сполуками. Тому з метою покращання експлуатаційних характеристик промислових поліамідів все актуальніше постає питання у використанні як модифікатора різноманітних полімерів та олігомерів. Вибір ПВП зумовлений тим, що він, з одного боку, за полярністю, хімічною природою є близьким до поліамідів, що дає можливість передбачити його термодинамічну сумісність у сумішах з ПА при модифікації у в'язкоплинному стані; а з іншого – він є представником функціонально-активних полімерів і має ряд унікальних властивостей, серед яких, в першу чергу, слід відзначити біосумісність, селективну сорбційну здатність, здатність до комплексоутворення з різними за природою сполуками [1]. Завдяки своїм специфічним властивостям ПВП широко використовується в таких різноманітних галузях промисловості, як медицина, фармація, текстильна та харчова промисловість тощо.

Мета роботи. Встановити вплив ПВП на термомеханічні властивості модифікованих поліамідів, а також на надмолекулярні структури сумішей в широкому інтервалі температур.

Результати досліджень та їх обговорення. Було проведено термомеханічні дослідження полімерних сумішей ПА – ПВП. Одержані результати наведено на рис. 1, 2.

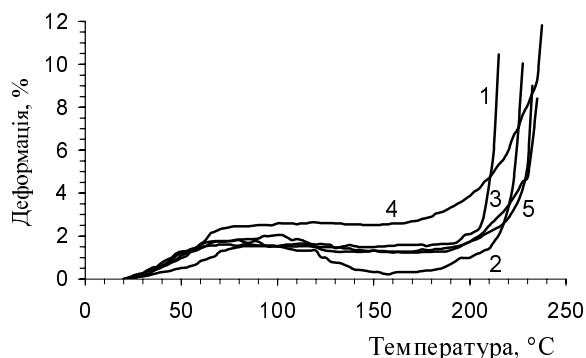


Рис. 1. Термомеханічні криві сумішей ПА-6 – ПВП. Вміст ПВП (%): 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2,5; 4 – 5; 5 – 10

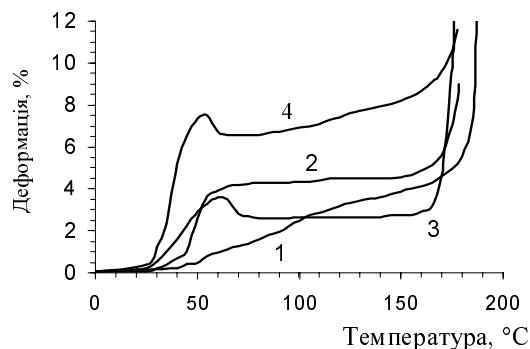


Рис. 2. Термомеханічні криві сумішей ПА-6/66 – ПВП. Вміст ПВП (%): 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2,5; 4 – 10

Як бачимо, на термомеханічних кривих зразків сумішей як ПА-6/66 – ПВП, так і ПА-6 – ПВП спостерігається дещо подібна залежність деформації від температури – однаковий екстремальний характер у діапазоні температур 50–100 °С. Це, ймовірно, може бути пояснено подібністю надмолекулярних утворень в системах, наявністю мікрогетерогенності та перехідного шару на межі розділу поліамід – ПВП. Під час нагрівання сумішей полімерів вище ніж 50 °С утворюється, швидше всього, мезоморфна структура ланцюгів, яка містить в деяких областях гексагональне циліндричне упакування. Для суміші поліамід – ПВП перехідний шар, швидше всього, утворений внаслідок сегментальної розчинності полімерів на межі контакту, що спричинене подібністю хімічної будови компонентів суміші: пептидних груп поліаміду та карбаматних груп ПВП. При цьому макромолекули двох полімерів, що контактують між собою, не можуть займати ті конформації, що макромолекули в об'ємі. Внаслідок цього вони мають значно менші ентропійні показники. Але, в цей же час, є можливість переходу сегментів макромолекул одного полімеру в шар іншого. Це, в свою чергу, зумовлює виникнення флуктуаційної сітки, утвореної зачепленнями різнорідних макромолекул. Флуктуаційна сітка зачеплень в шарі сегментальної розчинності значною мірою впливає на властивості суміші полімерів і залежить від гнучкості макромолекул цих полімерів. Це можна пояснити тим, що достатньо лише незначної кількості сегментів будь-якої макромолекули бути зафіксованими в деякому об'ємі, як відбувається фіксація всієї макромолекули. При цьому рухливість всіх сегментів макромолекул стає обмеженою [2]. Це має відчутний вплив на характер термомеханічних кривих у діапазоні температур склування. При цьому частина сегментів зафіксована, а частина має деяку свободу переміщення, що забезпечує відповідно велику деформацію полімеру. Такій поведінці полімеру, у нашому випадку, також сприяє наявність дисперсної фази, яка складається з макромолекул ПВП та міжфазної області, яка, швидше всього, утворена внаслідок сегментальної розчинності контактуючих макромолекул поліаміду та ПВП.

Також слід звернути увагу на різну поведінку сумішей у діапазоні температур топлення: у випадку ПА-6 температура топлення сумішей зростає, а у випадку ПА-6/66 – зменшується. Це, на нашу думку, можна пояснити тим, що ПА-6/66 можна розглядати як блок-співполімер, оскільки його макромолекули складаються як з ланок капролактаму, так і солі АГ. Структура блок-співполімеру звичайно описується як двофазна, в якій блоки різної хімічної природи утворюють домени. В ПА-6/66, швидше всього, також існують перехідні області, які містять блоки обох компонентів [3]. Відносний вміст проміжних областей під час агрегації блоків зменшується. Однак існує взаємний вплив блоків, який проявляється в усередненні гнучкості молекул блок-спів-

полімерів. У розглянутих системах можуть утворюватися водневі зв'язки не тільки за участю макромолекул ПВП, але і між амідними групами жорстких блоків ПА-6/66, а також між амідними групами і ефірним киснем гнучких блоків. Це ускладнює агрегацію блоків і призводить до появи перехідних областей. Останні можуть формуватися за рахунок суміжних фрагментів складових блоків, кожен з яких впливає на поведінку іншого. Агрегати жорстких блоків також можуть розглядатися як частинки полімерного наповнювача, які впливають на молекулярну рухливість і структуру гнучких блоків ланцюга, в той час як гнучкі блоки викликають пластикуючу дію на жорсткі.

Особливий інтерес становить введення в таку блок-співполімерну систему ПВП, який концентрується в різних областях і по-різному впливає на їх структуру. Введення ПВП зменшує взаємодію між гнучкими та жорсткими блоками і, таким чином, сприяє сегрегації блоків у домени. ПВП селективно взаємодіє з блоками, які відрізняються за хімічною природою, що призводить до появи нових типів мікро- і макрорегулярності в системі. Відповідно, в блок-співполімерах, крім доменів, які утворені гнучкими і жорсткими блоками, існують проміжні області, розмір і характер яких залежить від взаємодії суміжних фрагментів ланцюгів і впливу ПВП як агента, який є промотором загальної гетерогенності системи. На основі цього також можна пояснити і відмінності в характері термомеханічних кривих для сумішей ПА-6 – ПВП (рис. 1) і ПА-6/66 – ПВП (рис. 2).

Також на вигляд термомеханічних кривих значний вплив має попередня теплова обробка зразків (відпал) (рис. 3). У досліджуваних зразках після відпалу в інтервалі температури склування зникає екстремальна залежність деформації від температури і суттєво знижується деформація. Це пояснюється, на нашу думку, тим, що під час теплової обробки зменшуються розміри надмолекулярних утворень та підвищується ступінь їх кристалічності.

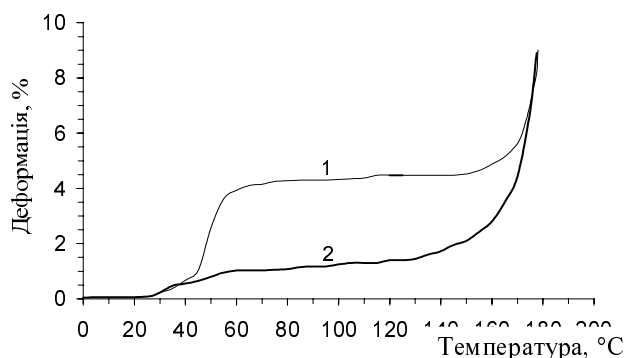


Рис. 3. Термомеханічні криві сумішей ПА-6/66 – ПВП. Вміст ПВП – 1%:
1 – без попередньої термічної обробки;
2 – з попередньою термічною обробкою

У цей же час, відпал, очевидно, впливає і на характеристики міжфазних областей, а саме, на зачеплення у флуктуаційній сітці, а також на специфічні взаємодії між макромолекулами різної хімічної будови.

Висновки. Отже, модифікацією поліамідів у в'язкоплинному стані макромолекулами ПВП можна, впливаючи на структуру надмолекулярних утворень в сумішах ПА – ПВП, регулювати їх технологічні та експлуатаційні властивості, зокрема і термомеханічні, а також температурні інтервали фізичних переходів. Морфологічні особливості досліджуваних сумішей і, зрозуміло, їх властивості значною мірою визначаються природою поліаміду, вмістом ПВП та наявністю термічної обробки відформованих зразків.

1. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М., 1970. 2. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М., 1982. 3. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М., 1980. – 303 с.