

УДК 678(075):667.6

Ю.Я. Мельник, Г.В. Яцульчак, Н.В. Гіль, О.В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ТОНКОПЛІВКОВІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ МЕМБРАННОГО ТИПУ З ПІДВИЩЕНИМИ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

© Мельник Ю.Я., Яцульчак Г.В., Гіль Н.В., Суберляк О.В., 2013

Синтезовано тонкоплівкові композити мембранного типу на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом і аліфатичного поліаміду-6. Досліджено вплив умов формування на фізико-механічні і сорбційні властивості синтезованих плівок.

Ключові слова: тонкоплівкові полімерні композити, гідрогелі, полівінілпіролідон, поліамідний шар.

The membrane type thinly-film composites on the basis of cross-linked co-polymers of 2-hydroxyethyl methacrylate with polyvinyl pyrrolidone and aliphatic polyamide -6 are synthesized. The influence of formation conditions on physical and mechanical and sorption properties of synthesized films is investigated.

Key words: thinly-film polymeric composites, hydrogels, polyvinyl pyrrolidone, polyamides layer.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Плівкові матеріали займають особливе місце серед продуктів переробки пластмас. Це пояснюється мінімальною витратою сировини на одиницю продукції, широким асортиментом, який дає змогу вибрати плівку з необхідним комплексом властивостей та можливістю модифікування їх у необхідному напрямі. Перспективним напрямом виготовлення нових полімерних плівок є фізико-хімічне модифікування плівок і створення багатошарових комбінованих матеріалів. Створення комбінованих плівок набуває останнім часом усе більшого розвитку, оскільки їх формування дає можливість спростити процес виготовлення за рахунок вилучення з технологічного циклу деяких операцій. Виготовлення комбінованих плівкових матеріалів у вигляді покриттів або багатошарових плівок здійснюють для того, щоб покращити міцнісні характеристики плівок, зменшити їх товщину, отримати бездефектний поверхневий шар, надати плівці складної конфігурації і спеціальних властивостей [1].

Процес виготовлення комбінованих плівок пов'язаний з суміщенням полімерних плівкових матеріалів із забезпеченням необхідної міжшарової адгезії. Питання спрямованого впливу на фізико-механічні та експлуатаційні властивості плівок вирішують використанням різноманітних методів фізичної та хімічної модифікації. У першому разі перетворення, наприклад, надмолекулярних структур

полімерів відбувається під впливом фізичних чинників. Під час хімічної модифікації відбуваються зміни в хімічній будові макромолекул, змінюється характер зв'язку між ними.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для формування композитних плівок мембранного типу на основі гетерогенної структури полімерів використовують різноманітні методи, зокрема, методи інверсії фаз і отримання композиційних плівок нанесенням покриттів. Інверсія фаз є дуже гнучкою методикою, яка дає змогу отримувати всі види морфологій плівок мембранного типу [2, 3].

Комбіновані полімерні плівки можуть бути отримані будь-яким відомим способом, які використовуються для виготовлення багатошарових матеріалів. Покриття з розчинів полімерів наносять за допомогою філь'єр, валиків, розпилювання розчину, зануренням підкладки матеріалу в розчин або його розпилення тощо. Вибір методу визначається в'язкістю розчину, складом рідких компонентів (велике значення має легкість рідин), товщиною необхідного покриття. Метод занурення застосовують для двостороннього покриття і просочення плівкових матеріалів і для отримання покриттів, зокрема під час виготовлення тонкоплівкових полімерних композитів мембранного типу. Формування двошарових плівок гетерогенної структури нанесенням полімерного розчину на підкладковий шар дає змогу одержати плівкові композити з бездефектним тонким поверхневим шаром. Технологічно простим і водночас ефективним є метод нанесення тонкоплівкового покриття зануренням пористої підкладки у полімерний розчин, що дає змогу формувати композиційні пористі плівки з функціоналізованими поверхневими полімерними шарами [2, 3].

Мета роботи. Метою роботи було формування комбінованих плівок мембранного типу з підвищеними фізико-механічними характеристиками на основі рідкоструктурованих кополімерних гідрогелів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП) і поліаміду.

Результати дослідження та їх та обговорення. Як основу для створення комбінованих двошарових плівок використовували гідрогелеві плівки на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА і ПВП, що характеризуються вмістом води 48 % мас., які одержували ініційованою персульфатом калію полімеризацією $gkxsvth-vjyvjvthyb[$ композицій у водному середовищі, у разі співвідношенні композиція : вода, що дорівнює 1:1 мас. ч. [4].

Гідрогелеві плівки занурювали у розведені модифікувальні розчини на основі аліфатичного поліаміду-6 (ПА-6) з додаванням ПВП у розчинювальній системі мурашина кислота – вода, із вмістом кислоти 80 % мас. У результаті відбувалося осадження поліамідного шару на гідрогелях. Після цього проводили упарювання розчинника за температури 60–95 °С і одержані комбіновані плівки промивали водою до повного видалення розчинника. Для досліджень використовували плівки у гідратованому стані.

Фізико-механічні властивості визначали методом прориву плівки, закріпленої в кільцеподібному затискачі спеціального пристосування, під дією штиревого індентора з використанням універсальної розривної машини “Kimura” типу RT-601U із швидкістю деформування гідратованого зразка 25 мм/хв за розробленою методикою [5]. Розраховували границю міцності і відносне видовження у разі прориву плівок у гідратованому стані.

Сорбційні характеристики отриманих плівок щодо води і вологи повітря визначали ваговим методом за відомою методикою [6].

Сорбцію (S , %) і десорбцію (DS , %) вологи розраховували за формулами:

$$S_{H_2O} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \% \quad \text{і} \quad DS_{H_2O} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \cdot 100 \%,$$

де m_1 – маса зразка після 24 год кліматизації у повітряному середовищі з відносною вологістю 65 %, г; m_2 – маса зразка після 16 год сорбції у повітряному середовищі з відносною вологістю 95 %, г; m_3 – маса зразка після 8 год десорбції у повітряному середовищі з відносною вологістю 65 %, г.

Водопоглинання (W , %) розраховували за формулою:

$$W = \frac{m_r - m_c}{m_c} \cdot 100 \%,$$

де m_r – маса зразка, гідратованого протягом 24 год, г; m_c – маса висушеного зразка, г.

Досліджено вплив складу модифікувальних розчинів і режимів формування на фізико-механічні властивості одержаних плівкових композитів. Встановлено, що міцнісні характеристики комбінованих плівок зменшуються у разі збільшення концентрації ПА-6 у модифікувальному розчині (рис. 1, а), а у разі збільшення часу високотемпературного упарювання розчинника дещо зростає міцність плівок, проте знижується їх еластичність (рис. 1, б).

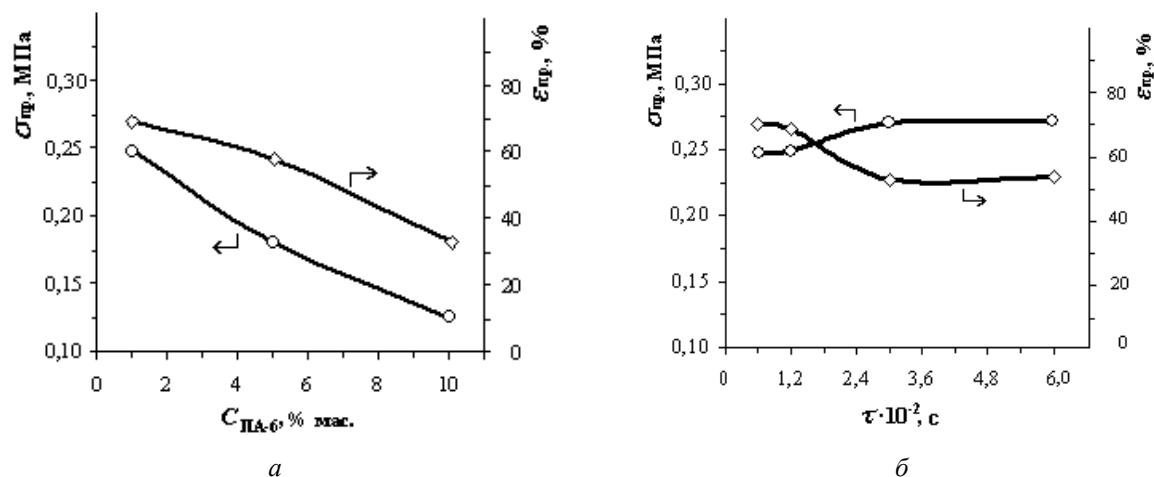


Рис. 1. Залежність міцності (σ_{np}) і видовження (ϵ_{np}) у разі прориву тонкоплівкових композитів на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА:ПВП від концентрації ПА-6 ($C_{ПА-6}$) у модифікувальному розчині (а) і часу ($t_{yn.}$) упарювання розчинника (б): Розчинник: $HCOOH:H_2O = 80:20$ мас. %; $T_{yn.} = 60^\circ C$; а- $t_{yn.} = 0,6 \cdot 10^{-2}$ с; б- $C_{ПА-6} = 1$ % мас.

Встановлено, що міцнісні характеристики плівкових композитів зростають у разі підвищення температури упарювання розчинника з модифікувального розчину (рис. 2, а), проте підвищення температури вище $80^\circ C$ не значно впливає на підвищення міцності комбінованих плівок. Також дослідили вплив на фізико-механічні характеристики плівкових композитів додавання до модифікувального розчину водорозчинного полімеру (ПВП), який слугував додатковим чинником формування пористої структури поліамідної плівки [7]. Встановлено, що наявність у модифікувальній суміші невеликої кількості ПВП (до 5 % мас.) міцнісні характеристики залишаються на високому рівні, а у разі збільшення вмісту ПВП у суміші з ПА-6 до 10 % мас. відбувається різке зменшення міцності за прориву комбінованої плівки (рис. 2, б).

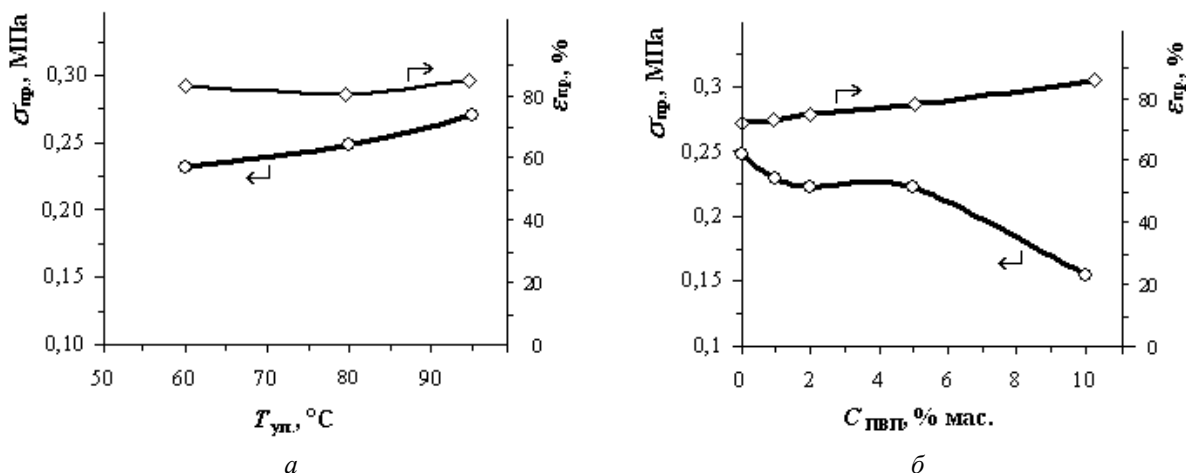


Рис. 2. Залежність міцності (σ_{np}) і видовження (ϵ_{np}) у разі прориву тонкоплівкових композитів на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА:ПВП від температури ($T_{yn.}$) упарювання розчинника (а) і вмісту ПВП ($C_{ПВП}$) у модифікувальній суміші (б): Розчинник: $HCOOH:H_2O = 80:20$ мас. %; $C_{ПА-6} = 1$ % мас.; а- $t_{yn.} = 0,6 \cdot 10^{-2}$ с; б- $T_{yn.} = 80^\circ C$

Отже, проведені дослідження показали, що механічні характеристики одержаних комбінованих плівок можна у значних межах регулювати як співвідношення складу і концентрацією модифікувального розчину, так і режимами упарювання розчинника. Встановлено, що найкращі міцнісні характеристики властиві плівкам, отриманим під час використання модифікувальних розведених розчинів ПА-6 (1 % мас.) за невеликої тривалості упарювання розчинника при 80 °С.

Також дослідили сорбційні властивості синтезованих плівкових композитів щодо вологи повітря і води. Встановлено, що велике значення на формування пористої структури двошарових плівок має склад суміші ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність сорбційних властивостей двошарових полімерних плівок на основі кополімерів ГЕМА:ПВП від композиційного складу модифікувального розчину
(Розчинник: $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O} = 80:20$ мас. %; $C_{\text{ПА-6}} = 1$ % мас.; $T_{\text{уп.}} = 80$ °С; $t_{\text{уп.}} = 0,6 \times 10^{-2}$ с)

№ з/п	Склад модифікувальної суміші, мас. %		Сорбція вологи, S, %	Десорбція вологи, DS, %	Водопоглинання, W, %
	ПА-6	ПВП			
1	100	0	19,1	15,5	58,2
2	99	1	23,5	18,9	60,7
3	98	2	25,1	19,5	62,7
4	95	5	26,7	22,0	64,9
5	90	10	30,6	26,3	83,9

Синтезовані плівки вирізняються високими сорбційними характеристиками, які можна направлено регулювати як полімерним складом модифікувального розчину. Причому, плівки, сформовані під час використання модифікувальних розчинів із більшим вмістом ПВП, характеризуються підвищеними волого- і водопоглинанням.

Висновок. Дослідженнями встановлено, що метод занурення гідрогелевих плівок на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА і ПВП дає змогу отримати композиційні плівки зі зміцненим тонким селективним осадженням поліамідним шаром. Варіювання композиційного складу і концентрації модифікувальних розчинів, а також режимів формування дає змогу синтезувати тонкоплівкові полімерні композити мембранного типу з підвищеними фізико-механічними характеристиками.

1. Каган Д.Ф., Гуль В. Е., Самарина Л. Д. Многослойные и комбинированные пленочные материалы. – М.: Химия, 1989. – 288 с. 2. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. – М.: Химия, 1981. – 232 с. 3. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 513 с. 4. Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Скорохода В.Й. Гідрогелеві мембрани на основі кополімерів полівінілпіролідону. Особливості технології формування // Хімічна промисловість України. – 2009. - № 4 (93). – С. 26–31. 5. Галишин О.З., Мельник Ю.Я., Скорохода В.Й. Наповнені гідрогелеві плівки для систем контролюваного вивільнення речовин // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. - 2010. - № 667. - С. 408–411. 5. Wirpsza Z., Jagiełło S. Mikroporowaty poliamid 6 // Polimery. Tworzywa Wielkocząsteczkowe. – 1985. – № 30 (II). – S. 409–411. 7. Мельник Ю.Я., Яцульчак Г.В., Суберляк О.В. Особливості формування композиційних гідрогелевих мембран // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. - № 700. – С. 434–437.