

Оцінка молекулярних взаємодій в сумішах полівінілацетат – вулканізація поліізопрену зміною щільності вузлів просторової сітки

Л.Д. Масленникова, Ф.Г. Фабуляк

Національний технічний університет України "КПІ",
Україна, 03056 Київ, пр. Перемоги, 37; факс: (044) 241-76-09

Проведено дослідження ефективної щільності взаємодій в полімерних сумішах вулканізований поліізопрен–полівінілацетат. Встановлено, що вміст полівінілацетату приводить до зміни щільності вузлів сітки в сумішах полімерів. Зміна структурної організації сумішей пов'язана з деформацією електронних хмар.

Вивчення сумішей полімерів має велике значення для виявлення властивостей в системах полімер–полімер та встановлення оптимального складу полімерної суміші [1]. Тому наукові дослідження взаємопроникних і напіввзаємопроникних полімерних сіток є актуальними, оскільки дозволяють необмежено змінювати структуру і властивості полімерних матеріалів. Це особливо важливо тому, що подальше розширення асортименту полімерів з новим комплексом властивостей може бути досягнуто тільки на основі існуючого багатотонажного виробництва мономерів, смол, каучуків та інших хімічних речовин, а не на основі створення нових полімерів різної хімічної природи. Шлях до розв'язання цієї проблеми полягає у збільшенні кількості полімерних композиційних матеріалів та розширенні теоретичних досліджень в області сумішей полімерів і композиційних матеріалів.

Особливо важливим показником в регулюванні властивостей сумішей полімерів є ефективна щільність взаємодій в суміші полімерів. Тому було поставлено мету – вивчити вплив різного складу полімерів на ефективну щільність взаємодій в системах вулканізований поліізопрен–полівінілацетат.

Катализатором вулканізації поліізопрену з сіркою виступала суміш оксид цинку – органічна жирна кислота з утворенням проміжного вулканізуючого комплексу, що дозволило скоротити час вулканізації.

Для досягнення поставленої мети було проведено дослідження системи на основі вулканізація натурального каучуку – полівінілацетату. Такий вибір досліджуваних систем викликає певний інтерес з позицій вивчення взаємодій, де макромолекулам натурального каучуку притаманна ліофобність, а полівінілацетат містить по довжині ланцюга макромолекули бокові відгалуження з наявною ацетатною групою.

Зразки готували гомогенізацією зазначених полімерів із водного середовища, що забезпечило їх максимально взаємний розподіл. У процесі гомогенізації вихідних компонентів суміші полімерів формувалися нові

структури, які виникають за рахунок деформаційних ефектів електронних хмар із впровадженням молекулярних асоціатів одного компонента в інший. Після гомогенізації здійснювалася вулканізація каучуку з утворенням просторового зшивання макромолекул поліізопрену. При цьому зшивка проходила тільки на 7 %, оскільки це має місце в традиційних гумах у порівнянні з максимальною зшивкою, що є в ебонітах. Тому можна стверджувати, що структури поліізопрену могли руйнуватися в процесі вулканізації не більш ніж на 7 %. А це свідчить про те, що у вулканізованій полімерній суміші практично існує структурна організація, яка сформувалася під час гомогенізації вихідних компонентів, а також впровадження структурних асоціатів полівінілацетату в структуру вулканізованої матриці.

Нами застосовано теоретичні рівняння, виведені для наповнених полімерів, які описують залежність між модулем зсуву сумішних композицій і вихідного полімеру [1]. За матрицю прийнято вулканізований поліізопрен, а за дисперсну фазу – більш жорсткий полімер (полівінілацетат).

Вивчалась застосовність рівнянь Смолвуда [2], Гутто [3], Хащина і Штрікмана [4], Будянські [5], Девіса [6]. Установлено, що експериментальні значення модуля (E) найкраще описуються рівнянням Девіса, виведеного з урахуванням взаємодії між надмолекулярними структурами в композиції

$$E = \Phi_1 E_1 + \Phi_2 E_2,$$

де E, E₁, E₂ – модулі композита, матриці та дисперсної фази відповідно; Φ₁, Φ₂ – об'ємні частки матриці та дисперсної фази.

За цим рівнянням було розраховано теоретичні значення модуля для досліджуваних сумішей полімерів. На рис. 1, 2 наведено теоретичну залежність модуля від частки полівінілацетату в сумішній полімерній системі вулканізація поліізопрену–полівінілацетат. Експериментальні результати демонструються кривою 1 на рис. 1.

Як видно з рис. 1, експериментальне значення E достатньо добре описується теоретичною функціональною залежністю $E = f(c)$. Характер експериментальних і теоретичних концентраційних залежностей $E = f(c)$ є ідентичним.

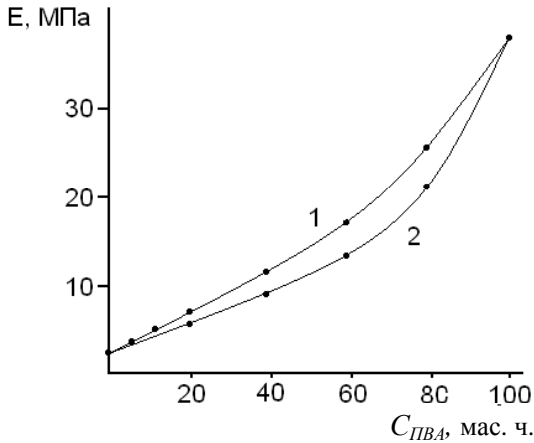


Рис. 1. Концентраційна залежність модуля при видовженні полімерної суміші вулканізований поліізопрен-полівінілацетат від вмісту полівінілацетату: 1 – експериментальна, 2 – теоретична залежність

Оскільки однією з основних характеристик структури сітчастого полімеру є ефективна щільність вузлів міжмолекулярних взаємодій, то для описання властивостей досліджуваних сумішей полімерів необхідно визначити зміну цього параметра. При оцінці ефективної щільності суміші полімерів слід знати їх густину, значення якої необхідне для розрахунків концентрації вузлів. Величини густини побічно характеризують концентрацію вузлів у сітці. Величина ступеня переплутаності, або захлестів, також впливає на щільність полімерів.

Концентрація вузлів просторової сітки полімера можна визначити за рівнянням

$$V_e = E/3\rho RT,$$

де E – модуль високоеластичності, ρ – густина зразка, V_e – концентрація вузлів у сітці.

Враховуючи те, що в досліджуваних системах мають місце хімічні та фізичні вузли тривимірної сітки, логічно буде оцінити величину міжвузлових довжин макромолекул, які створюються двома типами вузлів. Для цього необхідно визначити міжвузлові довжини макромолекул за співвідношенням

$$M_c = 1 / V_e.$$

На рис. 2 зображено концентраційну залежність M_c . Із рис. 2 видно, що до 22–24 мас. ч. полівінілацетату наведена залежність описує головним чином хімічні

вузли сітки і M_c спадає при збільшенні його концентрації. Великі вмісти лінійного полімера описують в основному фізичні вузли – нелінійну залежність, яка відрізняється від характеру першої ланки лінії. Це призводить до зростання ефективної щільності вузлів тривимірної сітки у полімерних сумішах тривимірний поліізопрен-полівінілацетат (рис. 2, 2). При високих вмістах полівінілацетату в суміші в зв'язку із селективною конкуренцією фізичних вузлів і вузлів зчеплення макромолекул між собою з хімічною сіткою перевага в формуванні щільності вузлів в сумішах полімерів має місце в області хімічної сітки і спостерігається до 22–24 мас. ч. полівінілацетату, а при більшому вмісті – в області фізичних взаємодій. Як видно з рис. 2, (криві 1 і 2 має місце відхилення від прямолінійної залежності із зломом у цій області.

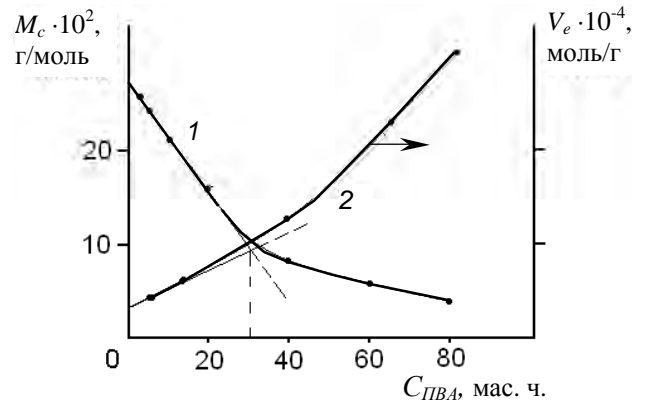


Рис. 2. Концентраційна залежність міжвузлових довжин макромолекул M_c (1) і ефективної щільності вузлів тривимірної сітки V_e (2) від вмісту полівінілацетату в досліджуваних сумішах полімерів тривимірний поліізопрен-полівінілацетат

Наведені результати показують, що у сумішах полімерів здійснюється селективний перерозподіл тривимірних сіток – хімічної та фізичної. При цьому хімічна тривимірна сітка переважає при малих вмістах лінійного полімера, а великі вмісти його описуються здебільшого властивостями матеріалу за рахунок фізичних взаємодій, і тут хімічна тривимірна сітка робить незначний внесок.

Таким чином, регулюючи концентрацію лінійного полімера в сумішно-полімерних композиціях, можна в широких межах регулювати властивості полімерних сумішних матеріалів і створювати композиційні матеріали заданих властивостей. Основний механізм формування фізичних взаємодій слід віднести до взаємодії груп $-C=O$ полівінілацетату з макромолекулами поліізопрену, в яких протікає деформаційний перерозподіл електронних хмар. Це приводить до формування нової структурної організації суміші, як до впровадження полімерних асоціатів полівінілацетату в хімічну сітку поліізопрену, так і до одночасного взаємного впровадження асоціатів обох компонентів суміші.

Література

1. Фабуляк Ф.Г., *Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях*, Київ, Наук. думка, 1983, 143.
2. Smalwood H.M., *J. Appl. Phys.*, 1994, **15** (10), 758–765.
3. Guth E., *Ibid.*, 1945, **16** (1), 20–25.
4. Hachin L., Shtrikman S., *J. Mach. Phys. Solids*, 1963, **11** (2), 127–140.
5. Budiansky B., *Ibid.*, 1965, **13** (4), 223–227.
6. Daities W. E. A., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1971, **4** (2), 318–328.

Надійшла до редакції 25 січня 2001 р.

Оценка молекулярных взаимодействий в смесях поливинилацетат – вулканизат полиизопрена изменением плотности узлов пространственной сетки

Л.Д. Масленникова, Ф.Г. Фабуляк

*Национальний технічний університет України “КПІ”,
Україна, 03056 Київ, пр. Перемоги, 37; факс: (044) 241-76-09*

Проведены исследования эффективной плотности взаимодействий в полимерных смесях вулканизированный полиизопрен–поливинилацетат. Установлено, что содержание поливинилацетата приводит к изменению плотности узлов сетки в смесях полимеров. Изменение структурной организации смесей связано с деформацией электронных облаков.

Estimation of molecular interactions in mixtures polyvinylacetate - cured stock of polyisoprene by density change of clusters of a spatial grid

L.D. Maslennikova, F.G. Fabuljak

*National Technical University Ukraine “KPI”,
37, Peremogy avenue, Kyiv, 03056, Ukraine, Fax: (044) 241-76-09*

The investigation of effective interaction in polymer mixtures vulcanized polyisoprene - polyvinylacetate have been conducted. It has been stated that polyvinylacetate content results in density change of clusters of a grid in polymer mixtures. The change of structural organization of mixtures is connected with deformation of electron clouds.