

УДК 687.158.009

Шаран Т.Г., Рокицька В.Й., Прошина Н.В.
Хмельницький національний університет

ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧОГО КОМПЛЕКСУ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ З ХРОМОМ

В роботі розглянуто удосконалення поверхні тканини для спецодягу робітників металообробних цехів шляхом нанесення полімерної композиції. Виконано оцінку властивостей даного плівкоутворюючого комплексу на основі полівінілового спирту з хромом. Ключові слова: полімерне покриття, властивості полімеру, плівкоутворююча композиція/

Постановка проблеми

Якість спецодягу та термін експлуатації значною мірою залежить від відповідності матеріалів та конструкції спецодягу умовам виробництва [1, 2]. Для перешкоджання та зменшення впливу дії шкідливих виробничих факторів (ШВФ) металообробних цехів (МОЦ), запропоновано використовувати спецодяг з нанесеним на поверхню матеріалу підсилюючих накладок захисного покриття [3]. Дане покриття повинно перешкоджати проникненню мастил та виробничого бруду в товщу матеріалу, та покращувати захисні властивості. Тканини з полімерним покриттям переважно закордонного виробництва є дорогішими. Тому запропоновано створити нове полімерне покриття, полімерна композиція для якого повинна володіти високими показниками до фізико-хімічних впливів.

Аналіз останніх досліджень. В результаті проведеного аналізу хімічних компонентів існуючого асортименту для покриттів та засобів для їх нанесення встановлено, що використання більшості існуючих речовин є недоцільним [4, 6, 7]. Недоцільність обумовлена високою ціною та шкідливістю більшості речовин як під час виготовлення композиції, так і під час експлуатації плівкового покриття. Таким чином необхідно обрати полімерну композицію, складові якої повинні бути нетоксичними та недорогими, а також володіти високими структурними характеристиками (ступенем поперекового зшивання).

Постановка мети та завдання дослідження. Метою даної роботи є вибір плівкоутворюючого комплексу для матеріалу спецодягу робітників МОЦ. Для досягнення поставленої мети необхідно сформулювати плівки з полімерної композиції та зшиваючого та виконати оцінку структурних характеристик композиції

Виклад основного матеріалу. За результатами попередніх досліджень та аналізу існуючого асортименту складових полімерних композицій, в умовах лабораторії кафедри хімії Хмельницького національного університету створено полімерну композицію для тканин спецодягу [3]. Для створення композиції обрано плівкоутворюючий полімер полівініловий спирт (ПВС). ПВС – синтетичний полімер, виробляється в основному омиленням полівінілацетата в метанолі, випускається декількох марок в залежності від ступеню омилення та полімеризації [5, 8].

В залежності від ступеня полімеризації ПВС може бути високого і низького ступеню полімеризації. Для утворення плівкоутворюючої композиції рекомендовано застосовувати ПВС з високим ступенем полімеризації: 11/2, 16/1, 20/1, 18/11, 7/1, 8/2, 40/2 [8].

Як багатоатомний спирт, ПВС може утворювати прості і складні ефіри (етери і естери), комплексні сполуки з різними металами, реагувати з альдегідами і кетонами і т.п.

В'язкість, водонерозчинність, механічна міцність і теплостійкість ПВС збільшується при обробці сполуками хрому (хроматами, біхроматами, хромовою кислотою) [9]. Тому для подальшого створення плівкового полімерного покриття обрано комплекс ПВС з хромом. Реакція комплексоутворення відбувалась під дією світла променів ультрафіолету (УФ). В результаті даної реакції утворився комплекс ПВС з хромом, схема елементарної ланки якого зображена на рис. 1.

Зв'язки між ланцюгами відносяться як до валентних, так і до координаційних, які є слабкішими за валентні. При утворенні комплексу відбувається зшивка полімерних ланцюгів з утворенням дво- і тривимірних структур, в результаті чого ПВС втрачає здатність розчинятись у воді і інших розчинниках.

Обробка ПВС для надання йому нерозчинності супроводиться збільшенням його жорсткості, крихкості. Використанням відповідних пластифікаторів можна поліпшити властивості захисних плівок, збільшити їх еластичність в першу чергу. Підвищення міцності і еластичності полімерів при використанні пластифікаторів пояснюється збільшенням рухливості надмолекулярних структур, які при розтягуванні орієнтуються, що завжди призводить до підвищення міцності [9, 11].

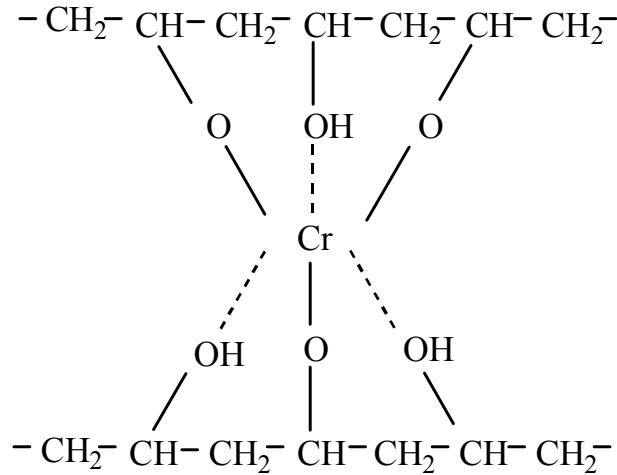


Рис. 1 Структурна схема елементарної ланки комплексу ПВС з хромом

При зберіганні і використанні полімерів спостерігається їхнє старіння, яке характеризується зміною механічної міцності, діелектричних властивостей, забарвлення, прозорості і т.д. [11]. Основною причиною старіння є дія світла, теплоти, окислення киснем повітря, а також вплив механічних дій. Добре відмитий і стабілізований ПВС є достатньо стійким по відношенню до дії світла і тепла. В зв'язку з цим вводити спеціальні препарати проти старіння при переробці ПВС не потрібно. При утворенні комплексу ПВС з хромом частина гідроксильних груп вступає в реакцію і тому зменшується можливість утворення подвійних зв'язків. Введення пластифікатора відноситься до типових методів уповільнення процесів всіх видів старіння [9].

Важливими вимогами, що пред'являються до використовуюваного полімеру, є високі показники до фізико-хімічних впливів. Важливою структурною характеристикою в оцінці полімерів при виборі в якості оздоблювальної композиції є ступінь поперекового зшивання. [5]

Процес зшивання в полімерній системі оцінюють за допомогою фазової контрастної чи електронної мікроскопії, інфрачервоної (ІЧ)- та ядерної магнітно-резонансної (ЯМР) спектроскопії, а також по зміні температури скловання при динамічних впливах.

Найбільш часто густину ланцюгів досліджують по даним рівноважного набухання (золь-гель аналіз) [11]. Вміст золь-фракцій в полімерних плівках дозволяє розрахувати ступінь поперекового зшивання полімеру.

Для оцінки утворення поперекових зв'язків в процесі зшивання полімеру із зшиваючими агентами в якості основного методу дослідження використано метод рівноважного набрякання.

З цією метою попередньо, на скляній підложці сформовано плівки з ПВС, з ПВС та додаванням солі сульфатхрому, з ПВС та додаванням суміші солей (біхромату натрію та сульфату хрому). Отримані варіанти плівок перебували під впливом УФ променів раз та два рази. Золь-гель аналіз полімерних плівок проведено за стандартною методикою [11] на апараті «Соксклета» при екстрагуванні ацетоном на протязі 18 год. та бензолом на протязі 16 год. Після екстрагування визначено масу набряклого зразку, а також сухий залишок цього зразка.

Кількість бензольного екстракту витраченого на екстракцію полімеру відповідає вмісту золь-фракції [11]:

$$S = \frac{m_a - m_b}{m_a}, \quad (1)$$

де S – вміст золь фракції;

m_a - маса зразка після екстрагування ацетоном, г;

m_b - маса зразка після екстрагування бензолом, г.

Оцінку ступеня зшивання виконано для сформованих попередньо варіантів плівок. Результати проведеного золь-гель аналізу представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Зміна мас полімерних плівок по методу рівноважного набуття

Склад плівки	Дія УФ	Маса зразка, г			Вміст золь-фракції S, %
		До екстрагування	Після екстрагування ацетоном	Набряклого після бензолу	
ПВС+пластифікатор	одноразова	0,1017	0,03755	0,0385	3,55
	дворазова	0,1014	0,0417	0,0403	0,16
ПВС+сульфат хрому+пластифікатор	одноразова	0,1021	0,0530	0,0543	4,35
	дворазова	0,1018	0,05150	0,05195	0,64
ПВС+сульфат хрому+біхромат натрію+пластифікатор	одноразова	0,1014	Плівка полімеру стає крихкою		
	дворазова	0,1016	Плівка полімеру стає крихкою		

Також до основних параметрів сітки, що характеризують ступінь зшивання полімеру відносяться: середня молекулярна маса ланцюга, молекулярна маса зшитого в сітку полімера, число ланцюгів сітки та число зшитих молекул, а також число та доля активних ланцюгів і ступінь зшивання [11].

Ступінь зшивання (j) полімеру оцінено по формулі:

$$j = \frac{1}{S + \sqrt{S}} \quad (2)$$

Долю активних ланцюгів (V_c) полімеру знайдено за формулою:

$$V_c = (1 - S)^2 (1 - 2jS) (1 + jS) \quad (3)$$

Рівноважну ступінь набрякання (a) визначено за формулою:

$$a = \frac{(m_H - m_a)}{m_a} \quad (4)$$

Частка сухого полімеру в набряклом гелі (V_r) оцінено з відношення:

$$V_r = \frac{1}{a} \quad (5)$$

Результати проведених розрахунків представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

Структурні параметри сітки полімеру

Склад плівки	Дія УФ	Ступінь зшивання, j, %	Доля активних ланцюгів, V_c	Рівноважна ступінь набрякання, a	Частка сухого полімеру в набряклом гелі, V_r
ПВС+пластифікатор	одноразова	18,359	0,9755	2,0385	0,4291
	дворазова	37,406	0,2817	1,0103	0,982
ПВС+сульфат хрому+пластифікатор	одноразова	51,088	0,02130	1,8041	0,5542
	дворазова	69,290	0,3165	0,8319	1,194

Дані таблиці 1 та 2 показують, що плівки полімерної композиції (ПВС+ хром + пластифікатор) утворені при освітленні УФ два рази, мають значно більший ступінь зшивання ніж плівки ПВС освітлені один раз. Збільшення ступеню зшивки свідчить про утворення комплексу ПВС з хромом. Також з табл. 1 видно, що плівки утворені з полімеру та суміші солей є крихкими. Це пояснюється тим, що натрій є окисником, та руйнує зв'язки полімерного ланцюга.

Висновки

Таким чином для створення полімерного покриття на підсилюючих накладках спецодягу робітників МОЦ обрано комплекс утворений з ПВС та зшиваючого агента (сульфат хрому).

© Шаран Т.Г., Рокицька В.Й., Прошина Н. В.

Плівка утворена з даного комплексу має кращу ступінь зшивання, ніж плівки що утворені з чистого ПВС. Для економії енергоресурсів та часу створення плівки достатньо і одноразової дії УФ.

1. Кокеткин П. П. Промышленное проектирование специальной одежды / Кокеткин П. П., Чубарова З. С., Афанасьева Р. Ф. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. - 184 с.
2. Эглит Л.А. Современные научные технологии создания спецодежды для защиты работающих от вредных производственных факторов/ Л.А. Эглит// Рабочая одежда.- 2002.- № 3(15).- с. 14
3. Шаран Т. Г. Вплив складових просочувала на зносостійкість спецодягу / Т. Г. Шаран, Н. В. Прошина, В. Й. Рокицька // Наукові розробки молоді на сучасному етапі: тези доп. – К.: КНУТД. 2010. – с.302-303.
4. Пасічник М. В. Створення полімерного покриття на основі акрилових полімерів для бавовняних текстильних матеріалів/ М. В. Пасічник, І. М. Куліш, Г. С. Сарібєков // Наукові розробки молоді на сучасному етапі: тези доп. – К.: КНУТД. 2010. – с.326-327.
5. Зубов П. И. Структура и свойства полимерных покрытий / П. И. Зубов, Л. А. Сухарева. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
6. Пол Д. Полимерные смеси: рецептуры и свойства / Д. Пол, К. Бакнелл; пер с англ.. В.Н. Кулезнева.- М.: Химия, 2009.-Т1,Т2,- 1224 с.
7. Волхонская Н.С. Ресурсосберегающие и малоотходные технологии печатания пигментированными системами. / Н.С Волхонская, С.Н. Веднеева, Л.И. Гандурин, Т.А. Дергачева // Текстильная промышленность.-1989.- №7.-2 с.
8. Бакалова З. Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Бакалова З. Х, Бектуров Е. А.- М.: Наука., 1981.- 248 с.
9. Карпунин О.Н. Определение срока службы полимерного материала как физико-химическая проблема / О.Н. Карпунин // Успехи химии, Наука, М., -1980.- №49(8) с. 1523-1553.
10. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий / Сухарева Л.А.- М.: Химия, 1984.- 240 с
11. Практикум по физике и химии полимеров / [Аввакумова Н.И., Бударина Л.А., Двигун С.М. и др.]: под. ред. Куренкова В.Ф. – М.: Химия, 1990. –с.193-195.