

епоксидному покритті на вуглецевій сталі // Вісник НУ "Львівська політехніка". – 2007. – № 590. – С. 376–381. 7. Пат. 80518 Україна, МПК С 09 С 1/36, С 09 С 3/00. Спосіб модифікації двооксиду титану / Суберляк О.В., Левицький В.Є., Шибанова А.М.; заявл. 02.01.2008; опубл. 26.05.2008, Бюл. № 10. 8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 327 с. 9. Шибанова А.М., Кочубей В.В., Суберляк О.В. Дериwатографічні дослідження композитів на основі поліестерних смол // Вісник НУ "Львівська політехніка". – 2010. – № 667. – С. 435–439.

УДК 678.746:744

О.М. Гриценко, О.В. Суберляк, П.П. Волошкевич*, Ю.Б. Коваль
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас,
*кафедра нарисної геометрії та інженерної графіки

РОЗРАХУНОК ТА ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОДЕРЖАННЯ ПЛІВКОВИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ВІДЦЕНТРОВИМ ФОРМУВАННЯМ

О Гриценко О.М., Суберляк О.В., Волошкевич П.П., Коваль Ю.Б., 2014

На основі експериментальних та теоретичних досліджень проаналізовано технологічні параметри процесу формування гідрогелевих плівкових матеріалів методом відцентрового формування. Дослідженням механіки руху композиції у відцентровій формі отримані теоретичні залежності, які встановлюють зв'язок між геометричними характеристиками форми та швидкістю її обертання з технологічними параметрами формування плівок.

Ключові слова: відцентрове формування, гідрогелі, гідрогелеві плівки.

The analysis of technological parameters of hydrogel film materials formation process is carried out on the basis of experimental and theoretical investigations by centrifugal forming method. The theoretical dependences that are determining the relationship between geometric characteristics of form and it's rotation rate with technological parameters of films formation were received through investigation of composition movement mechanics in centrifugal form.

Key words: centrifugal forming, hydrogels, hydrogel films.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімерні гідрогелі – матеріали, зацікавленість якими з погляду як науки, так і практики з кожним роком зростає. На особливу увагу заслуговують гідрогельні матеріали на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП), які завдяки здатності до набрякання у воді та інших розчинниках, сорбції низькомолекулярних речовин, зокрема лікарських форм, проникності для рідин та газів є основою використання для виготовлення плівкових матеріалів, які використовуються як напівпроникні мембрани для розділення та очищення речовин у медицині, біохімії та фармації, плівкові трансдермальні терапевтичні системи тощо. Сьогодні найпоширенішими методами одержання полімерних мембран як в Україні, так і за кордоном, є методи формування поливом за допомогою формувального ножа [1] та у формах між двома скляними пластинами [2, 3]. Однак такі методи є не достатньо технологічними. Метод поливу з розчину полімеру у багатьох випадках вимагає попереднього одержання полімеру, витрати великої кількості розчинника є багатостадійним та довготривалим в часі. Крім того, методом поливу важко одержати рівнотовщинні плівки з якісною та рівною поверхнею. Під час виготовлення плівок у формах є проблема заповнення формувальної порожнини композицією без повітряних включень, особливо під час використання сітки-арматури. Ця проблема посилюється із збільшенням розмірів

форми та зменшенням відстані між стінками форми, тобто зменшення товщини плівки. Також утрудненим є процес відведення тепла, яке виділяється під час полімеризації. Отже, проблема пошуку нових технологій та методів формування гідрогелевих плівок є сьогодні дуже актуальною.

Аналіз останніх досліджень. Відцентрове формування є одним із методів виготовлення виробів з пластмас у вигляді тіл обертання заливкою матеріалу, який знаходиться у в'язкотекучому стані у форму, яка обертається в одній площині. Під дією відцентрових сил матеріал рівномірно розподіляється на внутрішній поверхні форми суцільним шаром, отримуючи під час отвердження необхідну конфігурацію. Відцентровим формуванням переробляють композиції (компаунди) на основі поліефірних, епоксидних та інших зв'язних, капролактаму, поліакрилатів, поліетилену низької густини, поліамідів, а також пастоподібні формувальні композиції (пластизолі) на основі полівінілхлориду. Цим методом можуть також перероблятися тонкодисперсні сипкі полімерні матеріали у вигляді порошків та гранул. Формування виробів під час обертання форми, відбувається або внаслідок реакції отвердження (для терморективних матеріалів), або внаслідок зменшення температури форми, нижче від температури склування T_c чи температури плавлення $T_{пл}$ (для термопластів).

Аналіз процесу відцентрового формування показує можливість використання цього методу для переробки ГЕМА-ПВП композицій у присутності йонів металів змінного ступеня окиснення та виготовлення плівкових матеріалів на їхній основі. Крім того, цьому сприяє висока реакційна здатність таких композицій та можливість у широких межах регулювати час перебування вихідної композиції у рідкому стані [4].

Мета та завдання роботи. Мета роботи – встановити можливість одержання гідрогелевих плівок на основі кополімерів ГЕМА з ПВП методом відцентрового формування. Для досягнення встановленої мети виконувались такі завдання: проектування та виготовлення установки і оснащення для відцентрового формування гідрогелевих плівок; встановлення технологічних параметрів переробки ГЕМА-ПВП композицій під час формування плівки.

Експериментальна частина. Для отримання плівок відцентровим формуванням використовували гідрогельні матеріали на основі кополімерів ГЕМА з ПВП, одержаних полімеризацією ГЕМА-ПВП композицій в присутності йонів металів змінного ступеня окиснення, а саме – $FeSO_4$ [4]. Для синтезу використовували композиції зі складом ГЕМА:ПВП= 90...60:10...40 мас.ч у присутності 0,01 % мас. $FeSO_4$. Полімеризацію здійснювали у розчиннику – воді. Склад композиції вибраний експериментально на основі результатів попередніх досліджень з аналізу в'язкості та швидкості полімеризації таких композицій. Для синтезу використовували: ГЕМА ($\rho_{20}=1079$ кг/м³, $n_D^{20}=1,4520$), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск – 14 Н/м², $T_{кип}=351$ К); ПВП з ММ 12 та 28 тис. перед використанням сушили у вакуумі за 338 К протягом 2–3 год. Полімеризацію здійснювали за температури 293 К на повітрі.

Результати та їх обговорення. Прототипом для конструювання установки для відцентрового формування плівкових гідрогелевих матеріалів був вибраний пристрій з механізмом обертання форми від вала центрифуги, який приводиться в рух ремінною передачею [5]. Розроблений пристрій має форму у вигляді пустотілого циліндра, який приводиться в рух через ремінну передачу електродвигуном (рис. 1).

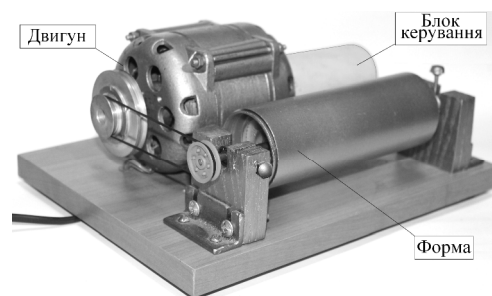


Рис. 1. Установка для відцентрового формування плівок з полімерних гідрогелів

Існуючі установки та форми для відцентрового формування широко використовуються для переробки полімерних матеріалів, які характеризуються певними значеннями усадження, завдяки яким сформований виріб легко видаляється з форми. Матеріали, які мають малі значення усадження, або характеризуються високою адгезією до поверхні форми, наприклад, композиції на основі епоксидних та поліефірних смол, переробляються з використання опорних рідин (гексанат свинцю, ртуть). Високою адгезією до формувальної поверхні форми характеризуються і кополімери ГЕМА з ПВП. Однак використання антиадгезійних рідин у цьому випадку є неможливим через високу реакційну здатність рідких ГЕМА-ПВП композицій (можлива взаємодія як із солями, так і з ртуттю). Для вирішення цієї проблеми у циліндричній формі передбачена трубчаста полімерна вставка, до поверхні якої гідрогелевий матеріал має низьку адгезію. Це забезпечує можливість безперешкодного видалення вставки з відформованим виробом з форми з подальшим зняттям готового виробу, що виключає можливість його руйнування або пошкодження, а також підвищує якість поверхні плівки (рис. 2).

Незважаючи на простоту конструкції форми та принцип дії відцентрової установки, в процесі її експлуатації виникає необхідність у виконанні багатьох завдань, до яких належить встановлення основних технологічних параметрів процесу.

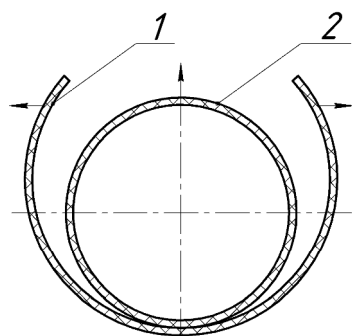


Рис. 2. Схема видалення гідрогелевого виробу із полімерної вставки:
1 – вставка; 2 – виріб

Від коректності вибору технологічних параметрів переробки залежить як технологічна ефективність роботи установки, так і властивості, і якість готового виробу. На основі проведених експериментальних досліджень та аналізу типового технологічного процесу відцентрового формування встановлено, що основними технологічними параметрами методу відцентрового формування плівкових матеріалів з полімерних гідрогелів є температура формування (T_{ϕ}), тривалість формування (τ_{ϕ}), частота обертання форми (n) та тиск формування (P_{ϕ}). Для формування плівок з реакційноздатних композицій, зокрема на основі ГЕМА з ПВП, введемо ще один технологічний параметр – час життєздатності композиції ($\tau_{ж}$).

Температура формування. Температура формування – температура, за якої відбувається синтез ГЕМА-ПВП кополімерів. Звичайно, за збільшення температури формування швидкість полімеризації, а відповідно і швидкість формування плівки буде зростати. Але, як показують проведені дослідження [4], полімер-мономерні ГЕМА-ПВП композиції у присутності іонів металів змінного ступеня окиснення характеризуються високими швидкостями полімеризації вже за кімнатної температури на повітрі, що є основною перевагою таких систем. До того ж оснащення форми системою термостатування значно ускладнює її конструкцію. За необхідності, можливо встановити установку у термошафу, або здійснювати інфрачервоне нагрівання поверхні форми. Тому для роботи приймаємо температуру, близьку до кімнатної (20°C).

Тривалість формування. Тривалість формування – час затверднення полімер-мономерної композиції, який лімітується швидкістю її полімеризації. Залежить від температури, складу композиції, вмісту розчинника та концентрації ініціатора. Саме τ_{ϕ} впливатиме на тривалість усього процесу плівкоутворення. Встановлено [4], що під час полімеризації у розчиннику (воді) найбільша швидкість спостерігається за концентрації $[\text{FeSO}_4] = 0,01\%$. Одночасно, під час полімеризації в масі – за концентрації $\text{FeSO}_4 - 0,1\%$. Тому для подальших досліджень використовували саме такі концентрації FeSO_4 . Змінюючи температуру полімеризації, склад композиції, вміст розчинника та ініціатора τ_{ϕ} можна змінювати у межах від 5 до 180 хв. Тривалість формування приймали як час, коли ступінь конверсії становить 98–99 %.

Час життєздатності. Стадії приготування та завантаження композиції у форму здійснюються, коли композиція перебуває у рідкому стані. Час, протягом якого композиція перебуває у в'язкотекучому стані, називається часом життєздатності, який і лімітує тривалість

приготування композиції та заповнення форми. Цей параметр є одним із основних під час формування виробів з ГЕМА-ПВП-композицій. Він залежить, як і тривалість формування, від температури, складу композиції, вмісту розчинника та ініціатора.

У роботі час життєздатності встановлювали експериментально. Залежно від температури, складу композиції, вмісту розчинника та ініціатора $\tau_{жс}$ знаходився у межах 2÷60 хв.

Частота обертання форми. Від робочої частоти обертання форми залежить якість та фізико-механічні властивості плівки. Частота обертання впливає на величину відцентрової сили, а відповідно і на тиск формування плівки і щільність плівки. У роботі встановлені залежності, які дають можливість визначити ці параметри та зв'язок між ними.

Зв'язок між параметрами руху досліджуваного тіла та силами, що діють на це тіло, математично описується II законом Ньютона [6]:

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a}, \quad (1)$$

де \vec{F} – сумарний добуток усіх сил, що діють на тіло; m – маса тіла; \vec{a} – прискорення тіла;

За рівномірного обертання матеріальної точки по колу її прискорення визначається як

$$a = \frac{v^2}{R}, \quad (2)$$

де v – лінійна швидкість, м/с; R – радіус кола, м.

Тоді для розрахунку відцентрової сили F_e , яка діє у циліндричній формі на композицію на основі ГЕМА та ПВП, використовуватимемо рівняння

$$F_e = \frac{mv^2}{R}, \quad (3)$$

де m – маса композиції, завантаженої у форму кг; R – внутрішній радіус форми (зовнішній радіус виробу), м (рис. 3).

Лінійна швидкість визначається через кутову швидкість із залежності

$$v = \omega \cdot R, \quad (4)$$

де ω – кутова швидкість, c^{-1} ;

Кутова швидкість пов'язана із частотою обертів n (c^{-1}):

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot n. \quad (5)$$

Використовуючи (4), (5) та (3), отримаємо

$$F_e = 4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot n^2 \cdot R \text{ або } F_e = 2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot n^2 \cdot D. \quad (6)$$

З рівняння (6) бачимо, що відцентрова сила, яка діє на композицію у циліндричній формі, залежить від частоти обертання та діаметра формувальної порожнини. Оскільки відцентрова сила є основним чинником, який впливає на якість виробів під час відцентрового формування, то характер заповнення форми, а саме – розподіл матеріалу на формувальній поверхні форми залежить від частоти її обертання, тобто від кутової швидкості. Так, за недостатньої швидкості обертання композиція буде підніматись на деяку висоту у пристінному шарі у напрямку обертання і стікати по стінці донизу (рис. 4, а). Із збільшенням частоти обертів форми висота піднімання композиції зростає. За деякої кількості обертів композиція досягає певної точки, а потім падає донизу (рис. 4, б). Формування плівки у такому випадку також буде неможливим. За подальшого збільшення кутової швидкості обертання форми відцентрова сила, що діє на матеріал, набуває значення, за якого композиція починає обертатись разом із формою, не відриваючись від її внутрішньої поверхні (рис. 4, в).

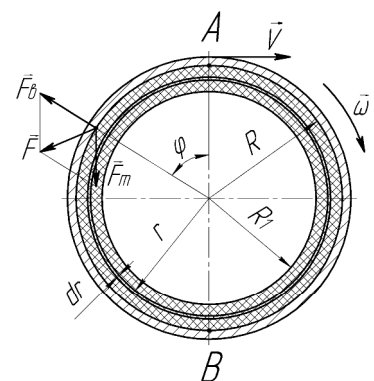


Рис. 3. Поперечний переріз циліндричної форми з композицією та схема діючих сил під час відцентрового формування

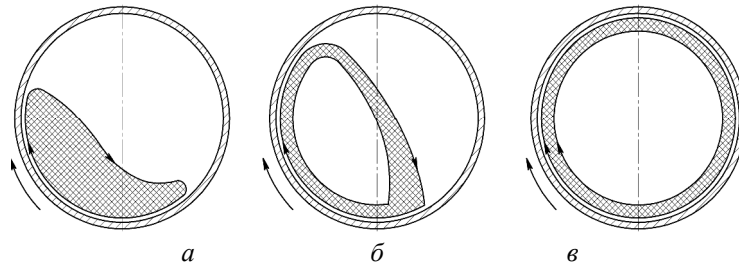


Рис. 4. Схема руху композиції в циліндричній формі за різних швидкостей обертання

Частота обертання форми у такому випадку називається критичною $n_{кр}$. Для формування плівок з якісною поверхнею робоча частота обертання форми $n_{роб}$ повинна бути більшою за критичну:

$$n_{роб} > n_{кр}. \quad (6)$$

На рис. 3 показані сили, які діють на композицію під час формування виробу. Вектор відцентрової сили направлений вздовж радіуса від центра, вектор сили тяжіння, яка діє на матеріал, – вниз, перпендикулярно до осі обертання форми. Використовуючи теорему косинусів [7], отримаємо

$$F^2 = (mRw^2)^2 + (mg)^2 - 2mw^2R \cdot mg \cdot \cos j. \quad (7)$$

За $\varphi=0^0$ (точка А) $\cos\varphi=1$, тоді

$$F_а = \sqrt{(mRw^2 - mg)^2} = mRw^2 - mg. \quad (8)$$

За $\varphi=180^0$ (точка В) $\cos\varphi=-1$, тоді

$$F_в = \sqrt{(mRw^2 + mg)^2} = mRw^2 + mg. \quad (9)$$

Отже, коли полімер-мономерна композиція знаходиться у точці В, на неї діє більша сила, ніж у точці А. Це змушує матеріал розподілятися рівномірно по внутрішній поверхні горизонтальної форми. З рівняння (8) бачимо, що композиція почне рухатись разом з поверхнею форми за певного значення (критичного) відцентрової сили, яке буде більшим за величину сили тяжіння:

$$F_е > F_m, \text{ тобто } mRw_{кр}^2 > mg. \quad (10)$$

Враховуючи, що $w = 2 \cdot p \cdot n$:

$$mR4p^2n_{кр}^2 > mg, \\ n_{кр} > \sqrt{\frac{g}{4p^2R}}. \quad (11)$$

Тиск формування. Звичайно, що якість поверхні плівки насамперед залежатиме від тиску формування – зусилля притискання плівки до формотвірної поверхні, яке, своєю чергою, буде залежати від відцентрової сили. Тиск, який буде спричиняти відцентрова сила на шар композиції, дорівнюватиме:

$$P = \frac{F_е}{S} = \frac{F_е}{2pRl}, \quad (12)$$

де $S = 2pRl$ – площа поверхні шару композиції, m^2 ; l – робоча довжина формувальної порожнини форми, м.

Масу елементарного шару dm можна розрахувати як

$$dm = r \cdot 2p \cdot r \cdot l \cdot dr, \quad (13)$$

де ρ – густина композиції, $кг/м^3$; r – радіус елементарного шару композиції, м; dr – товщина елементарного шару композиції, м.

Тоді величину відцентрової сили, яка діє на елементарний шар з радіусом r та товщиною dr (рис. б), можна подати як

$$dF_g = \frac{r \cdot 2p \cdot r \cdot l \cdot dr \cdot w^2 \cdot r^2}{r} = 2p \cdot l \cdot r \cdot w^2 \cdot r^2 \cdot dr \quad (14)$$

Інтегруючи рівняння (14) від R_1 до R , отримаємо рівняння для визначення відцентрової сили, яка діє на композицію:

$$F_g = 2plrw^2 \int_{R_1}^R r^2 dr = \frac{2plrw^2(R^3 - R_1^3)}{3}, \quad (15)$$

де R – зовнішній діаметр плівки, м; R_1 – внутрішній діаметр плівки, м.

З рівняння (12), використовуючи (15), визначаємо тиск, який діє на зовнішню поверхню плівки:

$$P = \frac{rw^2(R^3 - R_1^3)}{3R} \text{ або } P = \frac{4rp^2n^2(R^3 - R_1^3)}{3R}. \quad (16)$$

Однією з переваг розробленого методу формування гідрогелевих плівкових матеріалів є можливість одержання плівок з наперед заданою товщиною. З цією метою були отримані залежності, використання яких дасть можливість одержувати плівки контрольованої товщини через зміну об'єму завантажуваної у форму композиції V_k , см^3 . Для матеріалів з відомим усадженням:

$$V_k = \frac{pdl}{4}(1 + 0,01S)(2D - d(1 - 0,01S)), \quad (17)$$

де δ – товщина плівки, см; D – діаметр формотвірної порожнини циліндричної форми, см; S – усадження полімерного матеріалу, %.

Для плівок, які формуються з реакційноздатних мономерних композицій з одночасною полімеризацією (поліконденсацією):

$$V_k = \frac{pdl}{4} \cdot \frac{r_n}{r_m} \cdot (2D - d), \quad (18)$$

де ρ_n, ρ_m – відповідно густини полімеру та вихідної композиції, $\text{кг}/\text{см}^3$.

Висновки. За допомогою методу відцентрового формування в роботі були отримані гідрогелеві плівки на основі ГЕМА-ПВП кополімерів, які відзначаються підвищеною якістю та рівнотовщинністю, що робить перспективним його використання у цьому напрямку. Крім того, запропонований метод дає можливість одержувати плівкові матеріали з різною, наперед заданою товщиною, на основі композицій з різною в'язкістю, наповнених (дисперсними порошковими наповнювачами органічної та неорганічної природи), багат шарових, армованих підкладками різної природи. Проведений аналіз технологічних параметрів процесу відцентрового формування, а також встановлені математичні залежності між геометричними параметрами форми та швидкістю її обертання з технологічними параметрами формування гідрогелевих плівок у поєднанні з експериментальними результатами дадуть можливість оцінити вплив цих параметрів на якість готових виробів з метою прогнозування їх характеристик.

1. Композитні мембрани на основі флуоровмісних полімерів для мембранної дистиляції / П. В. Вакулюк, В. В. Петрук, Н. О. Манжос, М. Я Вортман, С. І. Лобок, А. Ф. Бурбан // Наукові записки НаУКМА. "Хімічні науки і технології". – 2012. – Т. 131. – С.33–39. 2. Macromolecule release and smoothness of semi-interpenetrating PVP-pHEMA networks for comfortable soft contact lenses / Fernando Yaftez, Angel Concheiro, Carmen Alvarez-Lorenzo // Eur. J. Pharm. Biopharm. (2008), doi:10.1016/j.ejpb.2008.01.023. 3. Гідрогелеві мембрани на основі кополімерів полівінілпіролідону. Особливості технології формування / Ю.Я. Мельник, О.З. Галишин, В.Й. Скорохода, О.В. Суберляк // Хім. пром. України. – 2009. – №4. – С.26–30. 4. Suberlyak O. Complex PVP-Meⁿ⁺ – active catalyst of vinyl monomers polymerization / O. Suberlyak, V. Skorokhoda, O. Grytsenko // Materialy polimerowe i ich

przetworstwo. – Czenstohowa, 2004. – P.140–145. 5. Пат. 546484 СССР, М.Кл. В29С5/04. Установка для центробежного формования полых изделий / Середин Д.Г. – № 2067071/05; заявл. 15.10.74; опубл. 15.02.77, Бюл. № 6. 6. Савельев И.В. Курс физики: учеб.: в 3-х т. – Т.1: Механика. Молек. физика. – М.: Наука, 1989. – 352 с. 7. Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике. – М.: Наука, 1964. – 420 с.

УДК 620.197.3

Т.В. Гуменецкий, О.П. Хлопик, І.М. Зінь, Д.С. Самойлюк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЗАХИСНА ДІЯ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ ПІД ЧАС РЕПАСИВАЦІЇ АЛЮМІНІЮ

Об Гуменецкий Т.В., Хлопик О.П., Зінь І.М., Самойлюк Д.С., 2014

Досліджена захисна дія хроматного та фосфатного неорганічних інгібіторів корозії на механічно активованій поверхні алюмінію. Значення електродного потенціалу алюмінію під час його репасивації у контрольному та інгібованому корозійних середовищах на 100–400 мВ менше, ніж під час вільної корозії, що вказує на можливість перебігу гальванічної взаємодії між активованими та непошкодженими ділянками металу. Швидкість репасивації алюмінію найвища в неінгібованому та інгібованому хроматом середовищі і трохи нижча у фосфатовмісному розчині. Два інгібітори істотно знижують густину струму потенціостатичної поляризації зрізу алюмінію внаслідок утворення захисної плівки. Найефективніший за цих умов хроматний інгібітор корозії.

Ключові слова: корозія, неорганічні інгібітори корозії, алюміній, електродний потенціал, потенціостатична поляризація.

The protective effect of chromate and phosphate inorganic corrosion inhibitors on the mechanically activated aluminium surface was studied. It was determined that the value of the electrode potential of aluminum during its repassivation in the control and inhibited corrosive environments was 100-400 mV lower than at free corrosion, which indicates the possibility of galvanic interaction between activated and not damaged areas of metal. Aluminium repassivation rate was highest in uninhibited and chromate inhibited solutions and somewhat lower in phosphate solution. Both inhibitors significantly reduce the current density of potentiostatic polarization of freshly cut aluminium in consequence of the formation of a protective film. The chromate inhibitor of corrosion is the most effective under these conditions.

Key words: corrosion, inorganic corrosion inhibitors, aluminium, electrode potential, potentiostatic polarization.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Корозійна тривкість алюмінію та його сплавів у нейтральних та слабокислих середовищах переважно визначається наявністю на поверхні металу пасивної оксидної плівки. Ця плівка доволі швидко відновлюється після механічного руйнування. Однак часто трапляється, що та чи інша деталь конструкції з алюмінію або його сплаву працює у корозивному робочому середовищі в умовах фретингу чи трибокорозії, коли поверхнева оксидна плівка на металі механічно пошкоджується і втрачає свої захисні властивості. Під час руйнування пасивної плівки протягом наступного періоду її відновлення (репасивації) після припинення дії механічного чинника швидкість корозії металу