**Масленнікова Людмила Дмитрівна. Молекулярні взаємодії, структура і властивості полімерів сумішей - плівкоутворювачів для оздоблення натуральних та створення синтетичних. : Дис... д-ра наук: 05.19.05 – 2003**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | Масленнікова Л.Д. Молекулярні взаємодії в ліофобно-ліофільних полімерних сумішах – властивості та структура новостворених матеріалів. – Рукопис.  Захищається докторська дисертація за спеціальністю 05.19.05. – Технологія шкіри та хутра. – Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2002.  Дисертація присвячена вирішенню проблеми створення плівкоутворювачів для оздоблення натуральної і створення синтетичної шкіри. Наукову основу розв’язання проблеми склали дослідження молекулярних взаємодій в ліофобно-ліофільних полімерних сумішей внаслідок деформаційних ефектів електронних хмар з енергетичним перерозподілом, що приводить до нового структуроутворення з впровадженням сформованих полімолекулярних структур в структуру вихідних полімерів. Для одержання перспективних технічних рішень, конкурентноздатних і екологічно чистих матеріалів виявлені механізми взаємодій, що базуються на ефектах деформації електронних хмар в ненасичених, аніонних, складноефірних, бензолвінільних, гідроксилвмісних полімерах з застосуванням структурних, релаксаційних і фізико-механічних методів.  В результаті досліджень експериментально підтверджена правильність основних теоретичних положень і отримані нові дані про структурні, реологічні, діелектричні, теплофізичні та фізико-механічні властивості новостворених синтетичних шкір, плівкоутворювачів для оздоблення натуральних шкір та шкірної тканини хутра. Створені плівкоутворювачі на основі таких полімерних сумішей: поліізопрен-полівінілацетат, поліізопрен-силікатний поліаніоніт натрію (іоногенний у водному середовищі), поліефірмалеїнатуретанові іоногенні композиції та полімерцелюлозні матеріали при різних співвідношеннях компонентів. Відсутність органічних розчинників при одержанні композиційних полімерних матеріалів забезпечує екологічність при виробництві та експлуатації й вони знайшли практичне застосування.  Ключеві слова: плівкоутворювач, оздоблення, синтетична шкіра, натуральна шкіра, поліізопрен, полівінілацетат, силікатний поліаніоніт натрію, полімерцелюлоза, електронні хмари, полімолекулярні агрегати, молекулярна рухливість. | |
| |  | | --- | | 1. Вперше встановлено, що в сумішах полімерів з несиметричними і симетричними подвійними зв’язками, складноефірними групами, боковими бензольними кільцями, гідроксильними групами та іоногенними по довжині макромолекул, в яких деформаційні ефекти електронних хмар (відтяжки електронів) формують позитивні і негативні надлишкові заряди, створюють молекулярні взаємодії в сумішах поліізопрен-силікатний поліаніоніт натрію, поліізопрен-полівінілацетат, поліефірмалеїнат-стирол (диметакрилаттриетиленгліколь)-іоногенний додаток, полістирол-целюлоза з утворенням в них полімолекулярних агрегатів міцелярної будови. Взаємодія між цими полімерами і утворення надмолекулярних структур здійснюється внаслідок енергетичного перерозподілу та деформаційних ефектів електронних хмар, що виступає науковою основою в одержанні нових типів плівкоутворювачів для оздоблювання натуральної шкіри та шкірної тканини хутра, а також створення нових синтетичних шкір.  2. Показано вперше, що взаємодії між поліізопреном і силікатним поліаніонітом натрію слідують із зміщення смуги поглинання (дублет 1045-1070 см-1) груп –Si-O-Si- i –Si-O-R+ в сторону менших хвильових чисел з проявленням асиметричної смуги при 1030 см-1 і великого зменшення смуги 1450 см-1 (–Si-O-), яка не проявила адитивність смугою поглинання 1450 см-1 поліізопрену, що вказує на існування асоціатно-агрегативного структурованого стану суміші. В такі ефекти вносять вклад групи –СН3, інтенсивність яких дуже зменшилась, що свідчить про формування агрегатів при формуванні взаємодій і що вносять вклад деформації електронних хмар груп –СН3 у взаємодії. Наповнювач (СаСО3) ще більше зміщує смуги поглинання простоефірних груп в сторону менших хвильових чисел з проявленням смуги при 1020 см-1. Смуга поглинання атомарного кисню наповнювача 1740 см-1 зміщується в сторону більших хвильових чисел (1790 см-1), а смуга 1450 см-1не проявила адитивності, що вказує на створення взаємодій –СО3 з несиметричним подвійним зв’язком поліізопрену, а координаційні сили – з киснем силікатного поліаніоніту натрію. Тобто, наповнювач виконує роль компатибілізатора і нові агрегати формуються з меншим напруженим станом.  3. Вперше реологічні дослідження показали існування взаємодій в сумішах полімерів зміною ефективної в’язкості та напруги зсуву наявним малим гістерезисом, який в деяких сумішах менший ніж у вихідних полімерах. Найбільший перерозподіл взаємодій і структурної організації суміші має місце при вмісті компонентів 50:50 мас. %, тобто при новому структуруванні в процесі збільшення вмісту другої компоненти. Існування агрегатного структурування слідує із наявності в системах в’язкопластично-псевдопластичної реологічної течії. Наповнювач в різних кількостях приводить до збільшення зміни реологічних параметрів. Нелінійність (з максимумом) змін ефективної в’язкості, напруги зсуву, і граничної напруги зсуву говорить про існування агрегатно-міцелярної структури. Мікроскопічні дослідження показують існування взаємодій і міцелярної структури та формування її при різних вмістах компонентів суміші полімерів. Створений новий іоногенний клей у водному середовищі високої адгезійної міцності – 4 МПа, в прототипі – каучук в органічних розчинниках – 0,4 МПа. Встановлено, що іоногенний плівкоутворювач одержаний на основі сумішей полімерів, – каучук в латексі – силікатний поліаніоніт натрію у водному середовищі, – має застосування в оздобленні натуральної шкіри і хутра.  4. Вперше встановлено, що взаємодії сумішей поліефірмалеїнатних композицій з стиролом або з диметакрилаттриетиленгліколем, насиченим олігомером та іоногенним мономерним додатком в створенні іоногенних плівкоутворювачів базуються на існуванні відповідних механізмів. Симетричний подвійний зв’язок в поліефірмалеїнаті стає позитивним в силу відтяжки карбонілами електронних хмар, а електронні хмари бензольного кільця насичують подвійний зв’язок вінілового фрагменту стиролу електронами, що створює негативний заряд стиролу (смола ПН-1). Взаємодія дипольна. Негативний заряд несиметричного подвійного зв’язку другого активного розчинника (смола ПН-609) взаємодіє з позитивним зарядом поліефірмалеїнату. Насичений олігомер або макродіізоціанат реалізують водневі взаємодії і хімічні NCO-групами. Іонний мономерний додаток (метакриловокислий калій) вступає в співполімеризацію з компонентами композиції в присутності редокс-системи і якість плівкоутворювача обумовлюється іоногенними групами та координаційними силами калію. Плівкоутворювач має велику клейову здатність. При видержці у воді міцність клейового шва збільшується на 60 %. Такого типу поліефірмалеїнатні уретанові іоногенні плівкоутворювачі для оздоблювання натуральної шкіри та хутра формують якісні полімерні покриття. Олігооксипропіленгліколь виконує структуруючу роль не тільки в іоногенному клею, але і в бутадієнстирольному латексі і в вулканізаті – формує трьохвимірну структуруючу дію. Показано існування другої ньютонівської течії в наповнених системах.  5. Вперше спектроскопічним методом показано, що залежно від вмісту полівінілацетату в поліізопрені проходить нелінійна зміна величин оптичних густин смуг поглинання позаплощинних деформаційних коливань групи –СН в структурі –СН3С=СН- (840см-1) і деформаційних коливань у групах СН2 і СН3 з невеликим зростанням оптичних щільностей до вмісту 20 мас. % полівінілацетату з подальшим спадом. Одночасно група СН3 полівінілацетату не проявляє адитивність з смугою 1450 см-1 поліізопрену. Це вказує на існування взаємодій в сумішах полімерів. З урахуванням також того, що оптичні щільності смуги 1730 см-1 в сумішах зменшуються від 0,92 до 0,82 і також збільшення смуги 890 см-1 (ізопренових груп в положенні 3,4) установлено існування полімолекулярних агрегатів. Дані результати, мікроскопічні і оцінка щільності структурної сітки показала зміну структур в залежності від співвідношення компонентів суміші. Зменшення молекулярної рухливості і збільшення групової з формуванням вільного об’єму, наявність в’язкопластично-псевдопластичної течії та теплофізичні дослідження стверджують існування молекулярних взаємодій і полімолекулярних агрегатів створених за рахунок зміщення електронних пар і позитивного індикаційних ефектів груп СН3. Результати дослідження дозволили створити нові шкірозамінники і плівкоутворювачі для оздоблювання натуральних шкір і хутра з широкими межами в регулюванні властивостей покриттів.  6. Проведено модельні дослідження з використанням синтезу полістиролу в капілярах і порах целюлози при різних ступенях насичення. Показано існування молекулярних взаємодій полістиролу з целюлозою і часткової хімічної взаємодії між полімерами та формування нових структур впроваджених в сумішеву систему полімерів. Такі молекулярно-структурні зміни обумовлюються деформаційними ефектами електронних хмар. ІЧ-спектроскопічні дослідження вказують, що конформаційно-чутлива смуга 1493 см-1 в полістиролі стає набагато меншою в полімерцелюлозному матеріалі від конформаційно чутливої смуги 1452 см-1. Інтенсивність обох смуг (1452 і 1493 см-1) зменшилась, що говорить про існування взаємодій між полістиролом і целюлозою. Співвідношення смуг поглинання 756 см-1 і 696 см-1 в полімерцелюлозному матеріалі в два рази більше ніж у полістиролі, що одночасно зі зміною конформаційного стану і великого зменшення інтенсивності смуг 1452 і 1493 см-1 вказує на участь полістиролу в формуванні структурних агрегатів. Смуга кристалічності 1425 см-1 в полімерцелюлозному матеріалі зменшується, аморфності (898 см-1) збільшується (з 0,5 до 0,8 оптична густина). Тому аморфізація приводить до формування щільних агрегатів. Конформаційно-чутливими смугами також виступають 1377 см-1 (аморфна) і 1329 см-1 (кристалічна). Кристалічна дуже зменшується, а аморфна збільшується. Це вказує на формування аморфних структур в целюлозі. Групи ОН створюють водневі зв’язки з негативними центрами полістиролу, що слідує і аналізу оптичних густин і зміщення смуги –ОН групи в сторону менших хвильових чисел. Хімічні взаємодії видно із оптичних густин простоефірних зв’язків – збільшується в полімерцелюлозному матеріалі. Існування молекулярних взаємодій і формування агрегатів показано зменшенням рухливості сегментів і збільшення групової рухливості діелектричним і теплофізичним способами. Додатковий вільний об’єм вказує на існування агрегатів полімерів і впровадження їх полімерну суміш.  7. Вперше проведено дослідження молекулярної рухливості сумішей полімерів діелектричним і теплофізичним методами. Одержані результати показали великі зміщення високотемпературних процесів в сторону високих температур (до 23 градусів) і низькотемпературних в сторону низьких температур. Для іоногенного клею зміщення в сторону високих температур становить 36-40 градусів. Такі ж високі зміщення мають місце для максимуму (Дебая). Ці результати дали основу стверджувати існування молекулярних взаємодій в сумішах полімерів, які реалізуються центрами взаємодій створеними деформацією електронних хмар. Зміщення низькотемпературних процесів релаксації в сторону низьких температур (12-13 градусів) вказує на існування в системах додаткового вільного об’єму, який створюється сформованими агрегатами. Постійність діелектричної проникності в температурній залежності полімерцелюлози однозначно вказує на те, що молекулярні взаємодії залежать від деформації і структури електронних хмар. Так, як це має місце в полімерцелюлозі, то можна допустити формування асоціатів із макромолекул целюлози. Використання модифікатором целюлози сумішей поліефірмалеїнатної смоли ПН-609-МК з латексом та ПАР створило умови для застосування їх як плівкоутворювачів для оздоблювання натуральної шкіри і хутра.  8. Показано, що результати досліджень молекулярних взаємодій використані в практиці для створення нових полімерних сумішей. В промислових умовах проведено дослідний випуск іоногенних клеїв, синтетичної шкіри, полімерцелюлозного матеріалу, так як одержані нові клеї та плівкоутворюючі матеріали мають високі реологічні, релаксаційні, структурні фізико-механічні властивості, то використовують чотири типи плівкоутворювачів для одержання синтетичної шкіри та оздоблювання натуральної шкіри та хутра: іоногенні плівкоутворювачі з різним співвідношенням суміші латексу і силікатного поліаніоніту натрію, плівкоутворювачі з різним співвідношенням полівінілацетатної емульсії, іоногенні плівкоутворювачі на основі поліефірмалеїнату з різним вмістом функціональних олігомерів та іоногенного додатка, плівкоутворювачі на основі поліефірмалеїнату з латексу з вмістом поверхнево-активного компонента.  9. Проведеною математичною обробкою результатів досліджень плівкоутворювача на основі поліізпрену з силікатним поліаніонітом натрію і полімерцелюлоз при використанні стандартної інтегральної системи Mathematica 3 одержані графічні залежності у тривимірному просторі, які виявили кореляційні залежності між показниками реологічних і фізико-механічних досліджень розроблених нових матеріалів.  10. За результатами токсиколого-гігієнічної експертизи целюлозополімерні матеріали виявили себе як нетоксичні, не мають подразнюючої і сенсибілізуючої дії та за санітарно-хімічними показниками відповідають гігієнічним нормативам. Розроблені технології виробництва плівкоутворюючих матеріалів, які забезпечили випуск синтетичної шкіри та виготовлення з неї легкого взуття та галантерейних виробів. Проведені дослідно-виробничі оздоблення натуральних спилкових шкір трьома плівкоутворювачами показали високу якість покриттів і можливість широкого застосуванням з регулюванням їх властивостей. Акціонерним товариством "Київський завод гумових і латексних виробів" освоєно випуск синтетичних шкір для різних цілей. Собівартість іоногенного плівкоутворювача у водному середовищі в 13 разів є меншою собівартості прототипу, а впровадження полімерцелюлоз у виробництво дало можливість зекономити 1800 грн. на 4000 м2 матеріалу. Відсутність органічних розчинника в композиціях при одержанні нових матеріалів забезпечила екологічну чистоту. | |