

Ф.Г. ФАБУЛЯК, докт.хім.наук, проф., НАУ, Київ,
Л.Д. МАСЛЕННИКОВА, проф., НАУ, Київ,
К.С. НЕДАЙХЛІБ, студ., НАУ, Київ

ВПЛИВ МОДИФІКОВАНОГО КАОЛІНУ НА МОЛЕКУЛЯРНУ РУХЛИВІСТЬ І ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІІЗОПРЕНУ

Наведені результати досліджень молекулярної рухливості поліізопрену в натуральному латексі модифікованого кальцинованим каоліном. Встановлено, що в разі додавання модифікатора до 50 %, поліізопрен пластифікується з одночасним збільшенням електропровідності в полімерній системі.

Ключові слова: НК-натуральний каучук, кальцинований каолін, $\text{tg}\delta$, модифікатор.

Приведены результаты исследований молекулярной подвижности полиизопрена в латексе модифицированного кальцинированным каолином. Установлено, что в случае добавления модификатора до 50%, полиизопрен пластифицируется с одновременным увеличением электропроводности в полимерной системе.

Ключевые слова: НК-натуральный каучук, кальцинированный каолин, $\text{tg}\delta$, модификатор.

The results of studies of molecular mobility of polyisoprene in natural rubber latex modified calcined kaolin. Found that when adding a modifier to 50% observe softening of rubber with a simultaneous increase in electrical conductivity in polymer systems.

Keywords: NR-natural rubber, calcined kaolin, $\text{tg}\delta$, modifier.

1. Вступ

Серед матеріалів, основу яких складають полімери, латекси займають одне з місць за кількістю можливих областей використання[1]. При застосуванні латексів можуть вирішуватися проблеми покращення якості виробів та матеріалів (промочені латексами папір та шинний корд, апретовано латексами килими), екологічні проблеми (вилучення токсичних, пожежовибухонебезпечних розчинників при виготовленні та застосуванні адгезивів, фарб, покриттів), проблеми охорони праці і техніки безпеки (виробництво захисних рукавиць). Із застосуванням латексів виготовляють вироби, які неможливо і нераціонально виробляти із інших матеріалів (наприклад радіозондні оболонки).

Метою даної роботи є дослідження молекулярної рухливості і електропровідності поліізопрену в натуральному латексі за допомогою експериментального визначення діелектричної релаксації і електропровідності.

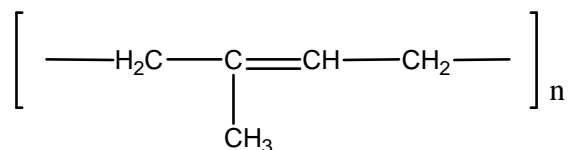
У зв'язку із поставленою метою можна сформулювати такі завдання дослідів:

1. Експериментально визначити $\text{tg}\delta$ модифікованого натурального латексу в залежності від частоти.
2. На основі експериментальних даних побудувати криві залежності $\text{tg}\delta$ від частоти, і залежності електропровідності від частоти.
3. Дослідити зміну структури поліізопрену в латексі.

2. Матеріали дослідження

2.1. Склад і будова натурального каучуку

Натуральний (природний) каучук (НК) є високомолекулярним неграничним вуглеводнем, молекули якого містять велику кількість подвійних зв'язків; склад його може бути виражений формулою:



Природний каучук міститься в молочному соку каучуконосних рослин, головним чином, тропічних [1].

Довгу молекулу каучуку можна було б спостерігати безпосередньо за допомогою сучасних мікроскопів, але це не вдається, оскільки ланцюжок дуже тонкий.

Ланки молекули каучуку можуть обертатися не безперешкодно в будь-якому напрямі, а обмежено - тільки навкруги одинарних зв'язків. Теплові коливання ланок примушують молекулу згинатися, при цьому кінці її в спокійному стані зближують.

При розтягуванні каучуку кінці молекул розсуються і молекули орієнтуються по напрямку розтягуючого зусилля. Якщо усунути зусилля, розтягування каучуку, що викликало, то кінці його молекул знов зближуються і зразок приймає первинну форму і розміри.

Молекулу каучуку можна уявити собі як круглу, незамкнуту пружину, яку можна сильно розтягнути, розвівши її кінці. Звільнена пружина знов приймає колишнє положення. Деякі дослідники представляють молекулу каучуку у вигляді пружинячої спіралі.

Якісний аналіз показує, що каучук складається з двох елементів - вуглецю і водню, тобто, відноситься до класу вуглеводнів.

Спочатку прийнята формула каучуку була C_5H_8 , але вона дуже проста для такої складної речовини як каучук. Визначення молекулярної маси показує, що вона досягає декількох стільників тисяч (150 000 - 500 000).

Молекула натурального каучуку складається з декількох тисяч початкових хімічних груп (ланок), сполучених один з одним і що знаходяться в безперервному коливально-обертальному русі. Така молекула схожа на спутаний клубок, в якому складові його нитки місцями утворюють правильно орієнтовані ділянки.

Основний продукт розкладання каучуку - вуглеводень, молекулярна формула якого однозначна з найпростішою формулою каучуку. Це ізопрен (2-метил-1,3-бутадиєн).

Можна вважати, що макромолекули каучуку утворені молекулами ізопрена.

Молекули каучуку, хоча і мають лінійну будову, не витягнуті в лінію, а багато разів зігнуті, як би згорнуті в клубки. При розтяганні каучуку такі молекули розпрямляються, зразок каучуку від цього стає довшим.

При знятті навантаження, унаслідок внутрішнього теплового руху, ланки молекули повертаються в колишній згорнутий стан, розміри каучуку скорочуються. Якщо ж каучук розтягувати з достатньо великою силою, то

відбудеться не тільки випрямлення молекул, але і зсув їх щодо один одного - зразок каучуку може порватися.

2.2. Склад та будова кальцинованого каоліну

Кальцинований каолін являє собою дисперсну систему, в якій дисперсною фазою служать вапняк, глина та добавки, а дисперсійним середовищем є вода [2]. Тверда фаза є полідисперсним матеріалом, розмір частинок якої змінюється від 3 до 200 мкм. Найбільш грубодисперсні є зерна вапняку, кварцу, польових шпатів, а дрібнодисперсними - глинисті мінерали, гідроксиди алюмінію і заліза. Загальний вміст твердої фази коливається в каоліні від 35 до 50%. Такі каоліни можуть розглядатися як колоїдні системи. Як кожна колоїдна система, кальцинований каолін характеризується певними структурно-механічними властивостями - в'язкістю, граничним напруженням зсуву і здатні до коагуляції або пептизації. Ці властивості змінюються в залежності від заряду частинок, їх дисперсності, наявності обмінних іонів. Стійкості дисперсних систем сприяє електричний заряд частинок. Електричне стан колоїдної частинки залежить від зв'язаного з нею електричного заряду і дифузної іонної сфери, що складається з

іонів, що мають протилежний заряд. Заряд поверхневого шару частинок залежить від ступеня ненасиченості зв'язків в поверхневому шарі і від ізоморфного заміщення іонів в решітці сторонніми іонами. Ізоморфні заміщення кремнію на алюміній і алюмінію на магній, характерні для глинистих мінералів, призводять до того, що на поверхні часток з'являється незкомпенсований негативний заряд, причому цей заряд, як правило, зосереджується на спайних площинах. Заряд частинок $Al(OH)_3$ і $Fe(OH)_3$ залежить від рН середовища. У кислому середовищі ці частинки заряджені позитивно, в лужному - негативно. На

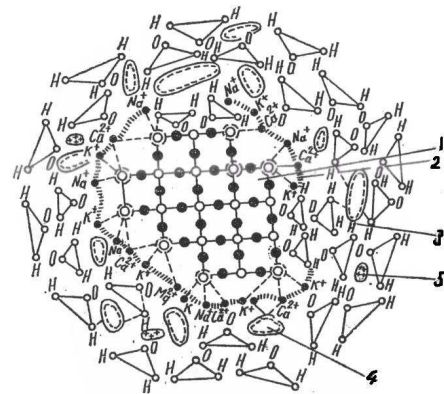


Рис.1. Колоїдна структура кальцинованого каоліну: 1-ядро; 2-адсорбційний шар; 3- дифузійний шар; 4- негативно заряджена глиняна частинка; 5- позитивно заряджені частинки гідроксиду алюмінію.

рис.1 наведена колоїдна структура кальцинованого каоліну.

Завдяки наявності на поверхні частинок електричних зарядів, вони сорбують з навколишнього середовища катіони і аніони. Такі іони утримуються недостатньо міцно і легко обмінюються. Найбільшу здатність до іонного обміну мають глинисті мінерали. Кількісний іонний обмін характеризується ємністю обміну, визначається в міліграм - еквівалентах на 100 г сухої речовини. Ємність обміну залежить від природи глинистого мінералу і дисперсності часток.

Найбільшою ємністю володіють монтморілонітові глини, найменшою - каолініт і галуазіт, так як у монтморілоніта, завдяки ізоморфним заміщенням, сорбуючі катіони розташовуються на гранях кристала, а в каолініте і галуазіті, де таких заміщень немає, тільки по краях.

Крім того, монтморілоніт характеризуються меншим розміром часток, що також збільшує ємність обміну.

Заміщуюча здатність іонів зростає зі збільшенням заряду і з ростом розміру іона.

Катіони в порядку їх заміни розташовуються в наступний ряд:

Al→Mg→Ca→H→K→Na→Li.

Крім адсорбованих іонів частки утримують біля себе шар адсорбційної води, яка знаходиться в іншому фізичному стані, ніж крапельно – рідка вода. Товщина такого шару води становить 4 – 40 молекулярних шарів, далі йде так названий дифузійний шар, який представляє собою рихлозв'язану воду, а потім незв'язана вода. Чим більше структурованої води в системі, тим більше взаємодія між частинками.

3.Методи дослідження

Дослідження проводилось на приладі – міст змінного струму Р-5083, вимірювання тангенса кута діелектричних втрат - за методом діелектричної релаксаційної спектроскопії.

За величиною питомої електричної провідності χ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) або зворотній їй величині питомого опору ρ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) полімери можуть бути провідниками ($\rho = 10^3 - 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$), напівпровідниками ($\rho = 10^3 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) або діелектриками ($\rho > 10^3 - 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Полімери є матеріалами з дуже важливими діелектричними (ізолюючими) властивостями. Діелектричні властивості полімерів характеризуються питомим об'ємом ρ_k і питомим поверхневим опором ρ_s , електричною міцністю, діелектричною проникністю і рівнем діелектричних втрат.

Діелектрична проникність ϵ' дорівнює відношенню ємності конденсатора, заповненого діелектриком (c), до ємності конденсатора, пластини якого розділені вакуумом (c_0):

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0}$$

Збільшення ємності конденсатора, заповненого діелектриком, обумовлене утворенням в його об'ємі під дією зовнішнього електричного поля електричного (дипольного) моменту, направленою вздовж поля. Цей момент дорівнює геометричній сумі моментів полів молекул діелектрика. Постійні або наведені диполі молекул створюють електричний момент, що називається моментом диполя μ . Постійний момент диполя, тобто той, що існує і за відсутності зовнішнього електричного поля μ_0 , для низькомолекулярних молекул рівний:

$$\mu_0 = ql$$

де q - величина заряду; l - відстань між розділеними позитивним і негативним зарядами (довжина диполя).

Кількісно діелектричні втрати характеризуються тангенсом кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta$, який чисельно дорівнює відношенню активної складової струму, що проходить через конденсатор, заповнений діелектриком (в даному випадку полімером), при прикладанні змінного поля I_a до ємкісної або реактивної I_c :

$$\text{tg } \delta = \frac{I_a}{I_c} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

де ϵ'' - коефіцієнт діелектричних втрат. У свою чергу, і ϵ'' пов'язані співвідношенням:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

де $i = \sqrt{-1}$ Величина ϵ^* називається узагальненою діелектричною проникністю.

4.Релаксаційна поведінка поліізопрену в присутності кальцинованого каоліну

Аналіз діелектричних втрат базується на розгляді процесів релаксації малих кінетичних одиниць при високих частотах і великих релаксаторів при малих частотних впливах[3]. Досліджували поліізопрен в присутності модифікатора – кальцинованого каоліна. Вміст модифікатора в полімері наведено в табл.1.

Таблиця 1. Вміст модифікатора в полімері

Склад	1	2	3	4	5	6
НК,г	10	10	10	10	10	10
Кальцинований каолін,г	-	1	2	3	4	5

Результати діелектричних досліджень немодифікованого НК показані на рис.2 (ряд 1) наявність двох процесів, малих кінетичних одиниць при 72 кГц і 88 КГц, які можна віднести до дипольно - групових процесів релаксації, при чому слідє відмітити, що максимуми,що проявляються по величині, однакові. При частоті 33 кГц проявляється тільки один невеликий максимум, який можна віднести до дипольно-сегментальному процесу релаксації.

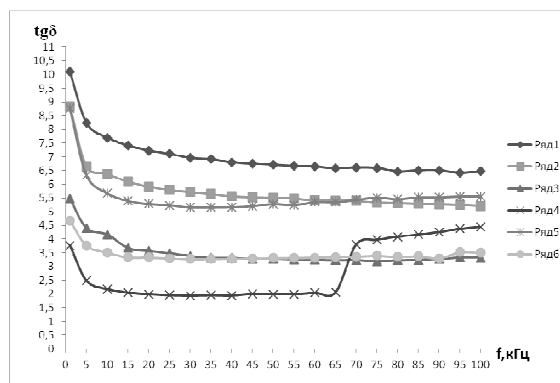


Рис.2. Залежність зміни tgδ від частоти в модифікованому НК

При вмісту модифікатора в полімерній системі 10 % (ряд 2)спостерігається 3 процеси релаксації. Раніше віднесений до дипольно – сигментальному процес значно змінився. На даному графіку максимум вже проявляється в області 10 кГц, що вказує про значне збільшення жорсткості полімерної системи, в результаті чого можна очікувати збільшення рухливості дипольно-групових процесів релаксації, но рухливість збільшується тільки одного з двох релаксаторів, а в іншого значно зменшується.

При подальшому збільшенні концентрації кальцинованого каоліну 20% в системі установлені чотири процеси релаксації (рис.2,ряд 3). Вже відомі дипольно – групові процеси релаксації з'являються в області 60 КГц і 75 кГц, що вказує на подальшу жорсткість системи. В то й же час з'явившись додатково в області 50 кГц максимум і зміщений максимум з області 33 кГц в область 25 кГц, який вказує на дипольно - сигментальну рухливість в полімері, дають можливість припустити, що полімерна система в цілому пластикувалася, що в

свою чергу підтверджується даними з електропровідності системи (рис.3,ряд 3), можна припустити, що електропровідність проявляється за рахунок дипольних взаємодій між малими кінетичними одиницями.

Модифікування НК до 30% (рис.3,ряд 4) призвело до значної зміни в характері протікання кривої. При повній відсутності дипольно-сигментальної рухливості спостерігається різкий скачок прояву максимуму в області 70 кГц і незначний максимум в області 45 кГц. Це вказує на хорошу провідність системи за рахунок взаємодії релаксаторів з модифікованим наповнювачем. Дослідження електропровідності системи підтвердили скачок стану(рис.3,ряд 4).

При збільшенні в системі модифікатора до 40 % (рис.2,ряд 5) помітно змінилися процеси релаксації. Всі три дипольно – групові процеси змістились в область високих частот, а дипольно – сигментальний в область низьких частот. Це вказує на те, що модифікатор в цілому робить жорсткою систему, що в свою чергу призвело до збільшення рухливості малих релаксаторів, що підтверджується результатами дослідження електропровідності (рис.2,ряд 5)

найбільший прояв електропровідності спостерігається при 95 кГц і невеликий при 85кГц, що в свою чергу вказує на те, що найбільшу провідність мають тільки кінетичні одиниці, які проявляються тільки в НК (рис.3,ряд 5).

Розглядаючи криву вміст модифікатора 50% (рис.2,ряд 6) можна відмітити, що великі релаксатори мають свої центри провідності (максимум області при 10 кГц), і малі релаксатори в свою чергу володіють невеликою провідністю (70 кГц і 95 кГц) (рис.3,ряд 6).

Таким чином можна прийти до висновку, що модифікація натурального поліізопрену кальцинованим каоліном призводить до пластифікації полімеру і одночасному збільшенні його електропровідності.

Список літератури: 1.Кошелев Ф.Ф.,Корнев А.Е., Буканов Л.М. Общая технология резины.- М.:Химия,1978-527 с. 2. Пашенко А.А.,Сербин В.П, Старчевская Е.А. Вяжущие материалы.- К.:Вища школа,1975.- 440 с. 3. Фабуляк Ф.Г. Молекулярное тепловое движение в поверхностных слоях полимеров.-К.:Наук.думка,1991.-304 с.

Поступила в редколлегію 05.04.2012

УДК 621.317

А.А. НЕСТЕР, канд. техн. наук, доц., ХНУ, Хмельницький,
С.П. ДЕМЧИК, канд .физ.-мат. наук., доц., РГГУ, Ровно

МОДЕЛЬ ФИЛЬТРОВАНИЯ

В статті розглядаються питання моделювання процесів фільтрації розчинів травлення друкованих плат. Створення моделі передбачає подальші роботи зі створення автоматизованих

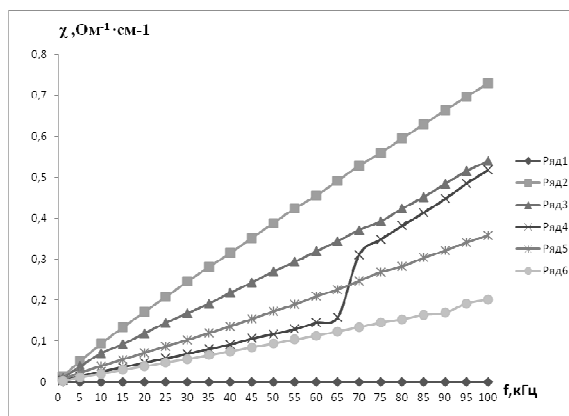


Рис.3. Залежність χ від частоти в модифікований НК