

УДК 541.678.5

**ПОВЕДІНКА НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ ПОЛІЗОПРЕНУ В
ГРАВІТАЦІЙНОМУ ПОЛІ**

Л.Д. МАСЛЕННИКОВА, О.В. КЛАДНІЦКА

Національний авіаційний університет

Дана робота присвячена дослідженню розбавлених розчинів поліізопрену методом мікроскопії. Встановлено зміщення і зафіксоване положення надмолекулярної структури

Розчини високомолекулярних речовин знаходять широке застосування в медицині і фармацевтиці. Для більш широкого використання розчинів полімерів слід добре знати закономірності взаємодії високомолекулярних речовин з низькомолекулярними рідинами. В даний час більшість досліджень надмолекулярних структур виконуються методом прямого спостереження мікроскопічним. Метод мікроскопії є одним з найбільш перспективних методів вивчення структури полімерів, оскільки він дозволяє розгледіти надмолекулярні структури та їх взаємне положення [1].

Дослідження полімерів легко проводити в їх розчинах. Розчини полімерів розглядають під електричним мікроскопом і таким чином встановлюють його надмолекулярну будову. В сильно розбавлених розчинах середня відстань між макромолекулами настільки велика, що вони практично не взаємодіють між собою. Тому вивчення розчинів може дати цінні про будову властивості окремих макромолекул. Оскільки розчинник може суттєво впливати на висоту бар'єра оборотності, то ступінь формування макромолекули в значній мірі залежить від природи розчинника. Якщо потенціальний бар'єр невеликий, а ланка довга і гнучка, вона може приймати в розчині різні конформації; але якщо бар'єр високий, ланка коротка і жорстка, число конформації її обмежене і ланка має більш або менш витягнуту форму.

Гранично гнучкі ланки, які добре взаємодіють з розчинником, рівномірно і безладно розподілені в ньому, приймаючи всі можливі конформації; при слабкій взаємодії з розчинником спостерігатиметься в основному взаємодія ланцюгів однієї і тієї ж ланки, яка скрутиться в клубок. Доки ланка ланцюга не дуже довга, цей клубок буде досить нещільним, з багатьма просвітленнями, крізь які може проходити розчинник, але в міру росту молекулярної маси і збільшення числа макромолекули зовнішні частинки клубка будуть дедалі сильніше екранувати внутрішні. В кінцевому результаті безладний клубок настільки зміцнюється, що він стає непроникним для розчинника, який може тепер лише обтікати його, подібно тому як він обтікав би суцільну тверду частинку еквівалентної форми. Коли йдеться про «прозорий» клубок, розчинник буде взаємодіяти з усіма ланками макромолекул, якщо ж статично скручена ланка «непрозора», то ця взаємодія стосується тільки зовнішніх частин клубка. Тому «прозорий» клубок в своєму русі зустрине зі сторони розчинника значно більше опору, ніж «непрозорий» [2].

Механізм розчинення полімерів відрізняється від механізму розчинення низькомолекулярних речовин. При розчиненні останніх їх частинки дифундують в об'єм розчинника. У разі розчинення

полімерів полімер виконує роль розчинника, а низькомолекулярна рідина — розчиненої речовини. Тобто відбувається дифузія молекул розчинника в об'єм полімеру. У початковий період молекули розчинника проникають у «порожнини» між макроланцюгами полімеру. При цьому відбувається зменшення загального об'єму системи [3].

В результаті дії водневих і міжмолекулярних сил макромолекули полімерів, так як і молекули низькомолекулярних сполук в конденсованому стані, вступають у взаємодію один з одним і утворюють агрегати різних ступенів і з різним часом існування. Будова агрегатів залежить від хімічного складу взаємодіючих мономерних ланок макромолекул. Числа і розміру атомів або груп, умов (температура, тиск, середовище). Найбільш стійкі структури, в яких число міжмолекулярних і водневих зв'язків максимальне. Фізична структура полімерних тіл, обумовлена різними видами упорядкування у взаємному розміщенні макромолекул, називається надмолекулярною структурою. Вивчення надмолекулярної структури полімерів вкрай актуально, так як вона визначає комплекс їх фізичних властивостей і механізм фізико-хімічних і хімічних процесів [4].

При взаємодії полімеру з низькомолекулярними рідинами можуть утворюватися дійсні розчини (частинки роздроблені до молекулярних розмірів і між компонентами немає межі розділу фаз, оборотність), колоїдні системи (частинки роздроблені до колоїдних розмірів і між компонентами є межа розділу фаз, безповоротність). Прикладом колоїдної системи може служити молочний сік каучукових рослин, який називають латексом [5].

Відомо, що в основі будь-яких технологічних процесів переробки латексів лежить перетворення водної колоїдної системи на плівку високополімера. Здатність латексів утворювати за певних умов безперервну, достатньо міцну плівку при видаленні з системи води, не дивлячись на зовнішню простоту, пов'язана з складним комплексом фізико-хімічних процесів. Єдина точка зору на механізм плівкоутворення латексів відсутня.

Випаровування вологи при плівкоутворенні латексу пов'язаний з тими структурними змінами, які відбуваються і латексі під час переходу його з текучого стану до плівки (рис. 1).

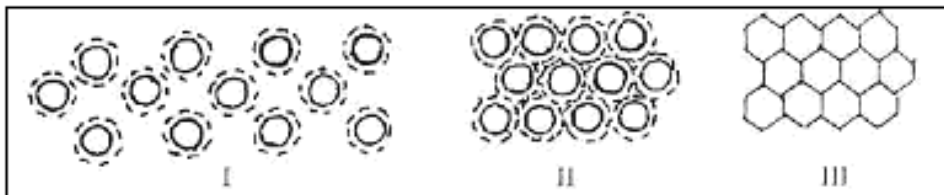


Рис. 1. Схема структурних перетворень в латексній системі при плівкоутворенні:

I – перша стадія. Ізольовані частинки латексу; **II** – друга стадія. Частинки латексу, що прийшли в контакт між собою; **III** – третя стадія. Щільна упаковка деформованих частинок латексу

Одній з перших спроб теоретичного розгляду механізму плівко-утворення з латексів була робота Брауна [6]. Розглядаючи другу стадію плівко-утворення автор перерахував вагу сили, здатні викликати коалесценцію і деформацію частинок латексу, і сили, перешкоджаючи коалесценції.

Силами, сприяючими коалесценції частинок латексу, вважаються капілярні сили, що діють в зазорах між частинками латексу, сили, обумовлені міжфазним натягненням на поверхні розділу полімер-водна фаза, сили міжмолекулярного тяжіння полімеру частинок, гравітаційні сили, що викликають седиментацію частинок латексу. Силами, що перешкоджають коалесценції, вважаються: опір латексних частинок деформації і сили відштовхування однойменно заряджених частинок [7].

У відомих літературних джерелах тлумачення мікроскопічних досліджень не було враховано вплив сил гравітації на надмолекулярну структуру полімерів.

Будь-яка маса є джерелом гравітаційного поля. Через гравітаційні поля здійснюється взаємодія мас. Гравітаційні сили найслабкіші зі всіх сил, відомих науці; проте, за наявності великих мас (наприклад, Земля) ці сили в багато чому зумовлюють поведінку фізичних систем. Кількісно гравітаційні взаємодії описуються законом всесвітнього тяжіння. Сила тяжіння пропорційна масі. Така пропорційність призводить до того, що прискорення, яке набуває в даній точці гравітаційного поля різними тілами, для всіх тіл однакове (звичайно, якщо на ці тіла не діють ніякі інші сили - опір повітря і так далі). Якщо розглядати рух тіл під дією сили тяжіння Землі, то цей рух буде мати прискорення, яке має ті або інші конкретні причини - обертання Землі, її не сферичність, несиметричний розподіл мас усередині Землі, опір повітря або іншого середовища, наявність електричних або магнітних полів і так далі.

Гравітаційна нестійкість – це розвиток збурень густини і швидкості середовища під дією сил власного тяжіння. Гравітаційна взаємодія елементарних частин – тип фундаментальних взаємодій (поряд з сильними, електромагнітними і слабкими), який характеризується участю гравітаційного поля (поля тяжіння) в процесах взаємодії. За сучасними уявленнями будь-яка взаємодія частинок здійснюється шляхом обміну між ними віртуальними (або реальними) частинками – переносниками взаємодії. Гравітаційна нестійкість – це розвиток збурень густини і швидкості середовища під дією сил власного тяжіння. Важлива властивість гравітаційного поля полягає у тому, що воно визначає геометрію простору – часу в якому рухається матерія. Геометрія не може бути задана наперед і змінюється при русі матерії, яка створює гравітаційне поле.

Постановка завдання

Методом даної роботи є дослідження розбавлених розчинів поліізопрену методом мікроскопії.

Об'єкти та методи дослідження

Серед матеріалів, основу яких складають полімери, латекси (колоїдні водні дисперсії полімерів) займають одне з перших місць за кількістю можливих областей застосування.

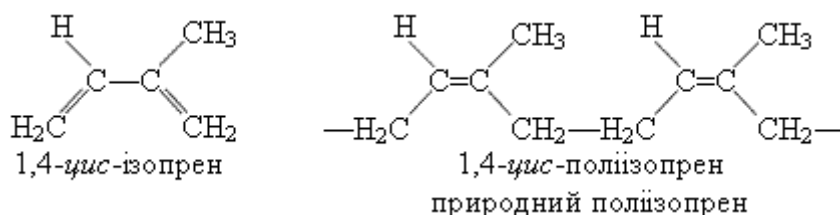
Форма та розміри частинок латексів тісно пов'язані з закономірностями процесу емульсійної полімеризації вихідних мономерів. Частинки синтетичних латексів найчастіше мають сферичну або

близьку до неї форму. Латексні глобули стабілізовані йоногенною поверхнево-активною речовиною частіше аніонного типу.

При застосуванні латексів можуть вирішуватися проблеми покращення якості виробів та матеріалів; екологічні проблеми (вилучення токсичних, пожежо-вибухонебезпечних розчинників при виготовленні та застосуванні адгезивів, фарб, покриттів); проблеми охорони праці і техніки безпеки (виробництво захисних рукавиць). Нарешті, технологічні процеси виготовлення виробів із латексів піддаються комплексній механізації і автоматизації, що особливо важливо при виробництві масового виду продукції.

Натуральні латекси є концентратами молочного соку каучуконосної рослини (в основному, бразильської гевеї), що містять 60...75% сухої речовини і спеціальні речовини, що оберігають латекс від мимовільної коагуляції, розвитку бактеріальних процесів і забезпечують можливість його тривалого зберігання [8].

Природний поліізопрен (C_5H_8)_n (n=1000-3000) є основним компонентом природного каучуку. За хімічною будовою природний поліізопрен є лінійним полімером 1,4-цис-ізопрену:



Існують п'ять основних фундаментальних характеристик латексів, які визначають особливості їх колоїдно-хімічних властивостей, виявляють вплив на технологічні властивості латексів в процесах їх переробки та, на кінець, визначають властивості виробів і матеріалів, виготовлених з застосуванням латексів. До таких характеристик латексів відносяться: розмір частинок та їх полідисперсність; склад компонентів водної фази; особливості поверхні розділу полімер-вода; властивості полімерної фази; вміст в латексу полімерної фази [8].

В даній роботі дослідження розбавлених розчинів поліізопрену проводили методом мікроскопії. Мікрображення зразків «на просвічування» були отримані з використанням мікроскопа 2ПТВ, що містить мікровідео, зі збільшенням в 400 раз.

Результати та їх обговорення

Проведене дослідження для розбавлених розчинів поліізопрену концентрації 1%; 1,5%; 2%; 2,5%; 3%; 3,5%; 4%; 5%; 6%; 7%; 8%. В якості розчинника використовувалась дистильована вода. Розчини ретельно перемішували та досліджували на предметному склі під мікроскопом за нормальних умов (температура $t = 23^\circ\text{C}$). Результати дослідження розчинів латексу представлені на рисунках. У розчині латексу концентрацією 1% (рис.2) спостерігаються добре виражені частинки (міцели) латексу всі

однакового розміру, які рухаються в гравітаційному полі від «-» до «+». Абсолютний розмір міцел порядку 2,5–7,5 мкм.

Розглядаючи розчин концентрацію 1,5% (рис. 3) помічено, що багато міцел з'єднуються і утворюється агрегат розміром 37,5 мкм. Глобули пливають на південний захід, зупиняються і знову продовжують рухатись. Абсолютний розмір частинок не змінився.

На мікроскопічному зображенні концентрації поліізопрену 2% (рис. 4) було виявлено, що міцели намагаються рухатись на південний схід, вони пливають одна за одною і спостерігається часткова помірність. Цей рух спричинений не тільки за рахунок незначної взаємодії між молекулами. Гравітаційна сила, що впливає на напрямок руху будь-яких надмолекулярних структур, координує цей рух у нашому досліді з півночі на південний схід. Сила гравітації, залежить від широти місця і завжди напрямлена по радіусу до центра Землі. Агрегат розміром 70 мкм.

Для концентрації поліізопрену 2,5% (рис.5) характерне, як показує дослід, збільшення агрегатних угруповань, що упорядковуються в ланцюги і пливають з півночі на південний захід. Збільшення кількості агрегатів спричинене ущільненням упаковки міцел і посилення взаємодії між ними. Спостерігається відхилення від основного напрямку руху.

В 3% розчині поліізопрену (рис. 6) спостерігається, що кількість агрегатів зростає. Їх розмір для деяких досягає 17,5 мкм. Рухаються вони з півночі на південь. Тобто, міцели при концентрації 2,5% утворили енергетично стабільні структури, і при концентрації поліізопрену 3% відновився основний напрямок руху. Отже, в такому випадку можна сказати, що спостерігається врівноваження надмолекулярних взаємодій і магнітне поле Землі (гравітаційні сили) координують напрям з півночі на південь.

Розглядаючи концентрацію 3,5% (рис. 7) помічено, що агрегати значно стали крупнішими досягаючи навіть 125 мкм по довжині. Рухатись вони почали в південно-західному напрямі, не мають чіткої геометричної форми.

Структура розчину, з концентрацією 4%, ущільнилась (рис. 8), агрегати розпалися (розрушилися). Також ми бачимо зменшення швидкості, що спричинене змішуванням шарів, оскільки розподіл міцел відбувається не тільки в площині, яку ми бачимо під мікроскопом, а по всьому об'єму. Середній розмір міцел 10 мкм. Точного напрямку руху немає, положення зафіксоване.

При концентрації поліізопрену 5% (рис. 9) побачено утворення декількох агрегатів невеликих розмірів 12,5 мкм. Швидкість їхнього руху збільшилась і пливають вони на південний-захід, не змінюючи напрямку.

Взявши до розгляду концентрацію латексу 6% (рис. 10) спостерігається збільшення розміру частинок (до 65 мкм) і мають місця просвітлення. Спочатку глобули з'єдналися утворивши агрегати, але раптово почали роз'єднуватися. Рух впорядкований і спрямований на південний схід.

Для 7%-го (рис. 11) розчину видно, що появилися агрегати, але малих розмірів 7,5 мкм і тільки деякі 17,5 мкм. Спостерігається впорядкований рух на південь. З підвищенням концентрації розчину

одиночні міцели контактують між собою і зливаються, утворюючи бі-, три-, і полі молекулярні міцели. Швидкість виросла, але майже непомітно.

І в останньому досліді при концентрації поліізопрену 8% (рис. 12) спостерігається розвертання уже утворених більших агрегатів. Цей рух спрямований на південний схід. Агрегати розміром до 50 мкм мають деякі просвітлення.



Рис. 2. Мікрофотографія розбавленого розчину поліізопрену концентрацією 1%



Рис. 3. Мікрофотографія розбавленого розчин у поліізопрену концентрацією 1,5%



Рис. 4. Мікрофотографія розбавленого розчину поліізопрену концентрацією 2%

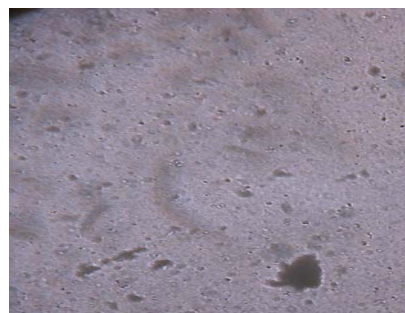


Рис. 5. Мікрофотографія розбавленого розчину поліізопрену концентрацією 2,5%

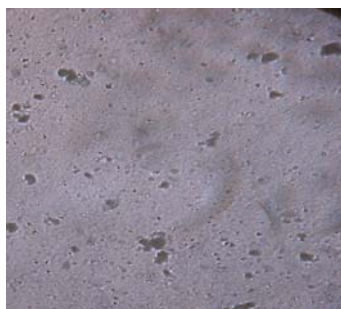


Рис. 6. Мікрофотографія розбавленого розчину поліізопрену концентрацією 3%

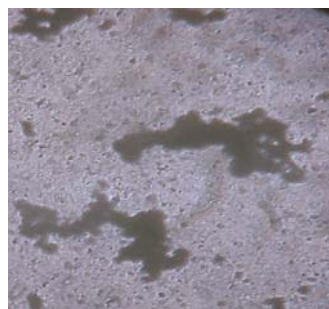


Рис. 7. Мікрофотографія розбавленого розчину поліізопрену концентрацією 3,5%

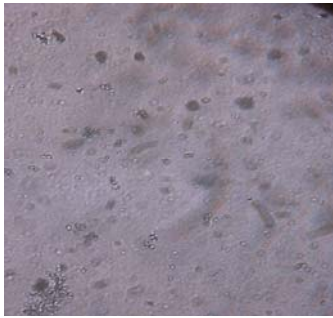


Рис. 8. Мікрофотографія розбавленого розчину поліізопрену концентрацією 4%

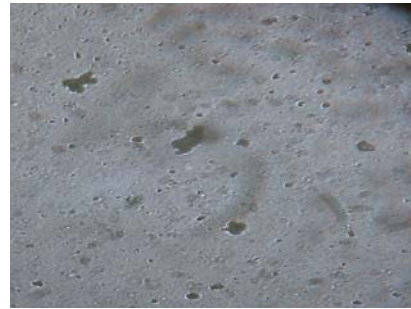


Рис. 9. Мікрофотографія розбавленого розчину поліізопрену концентрацією 5%



Рис. 10. Мікрофотографія розбавленого розчину поліізопрену концентрацією 6%



Рис. 11. Мікрофотографія розбавленого розчину поліізопрену концентрацією 7%



Рис. 12. Мікрофотографія розбавленого розчину поліізопрену концентрацією 8%

Розрахунок абсолютних розмірів глобули проводиться за формулою:

$$L = \frac{L_{\text{відн}}}{400} \cdot 106, \text{ мкм},$$

де $L_{\text{відн}}$ – довжина зразка на фото

Висновки

Встановлено, що гравітаційне поле розбавлених розчинів натурального поліізопрену в латексі при збільшенні концентрації змінює кардинально напрямки руху надмолекулярних структур при концентрації 4% спостерігається зафіксоване зображення структури латексу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Методы исследования структуры и свойств полимеров Учеб. пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин; КГТУ. Казань, 2002 .– 604 с.
2. Фізико-хімія полімерів : підруч. / Л. Д. Масленнікова, С. В. Иванов, Ф. Г. Фабуляк, З. В. Грушак. – К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2009. – 312 с.
3. Бартнев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров: Учеб. Пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1983. – 391 с.
4. Тугов И. И., Кострыкин Г. И. Химия и физика полимеров: Учеб. Пособие для вузов.– М.: химия, 1989.– 432 с.
5. Физика полимеров/ Братнев Г. М., Френкель С. Я./ Под ред. д-ра физ.-мат.наук А. М. Ельяшевича. – Л.:Химия, 1990.– 432 с.
6. Brown G.L., J. Polymer Sci, 1956, v. 22, p. 423–434.
7. Технология переработки латексов / под. ред. Д. П. Трофимович, В. А. Берестенева, – М.: ООО Издательство «Научтехлитиздат», 2003. – 372 с.
8. Физическая энциклопедия: в 5-ти т. / Гл.ред. А. М. Прохоров, Редкол.: Д. М. Алексеев (зам. Гл. редактора), А. М. Балдин, А. М. Бонч-Бруевич и др.; – М.: «Советская энциклопедия», 1988. – т.1.