

З малюнка випливає, що з ростом відносини k , тобто зі зменшенням орієнтації макромолекул на поверхні плівки P росте, досягаючи свого максимального значення при $k = 1,4$. Подальше збільшення відносини k не приводить до зміни P . Така кореляція змін k і P говорить про істотний вплив стану оболонки полімеру на її проникність по сечовині.

У даній роботі ми досліджували орієнтацію оболонки, хоча, очевидно, для процесів проникності більш суттєвий інший фактор - щільність упакування, під якою розуміють співвідношення кристалічної й аморфної фаз у полімері. Хоча щільність упакування й орієнтація поняття не тотожні (велика щільність упакування може бути досягнута і при незначній орієнтації, коли відбуваються утворення великих кристалітів), мабуть, у даному випадку можна говорити про взаємозв'язок обох факторів. Макромолекули, орієнтуючись, наближаються друг до друга, при цьому усе більша кількість ланок вступає у взаємодію й утворюються кристаліти, завдяки чому частка аморфної частини речовини зменшується. Отже, у даному випадку зростання орієнтації макромолекул, мабуть, приводить до підвищення щільності упакування. Приймаючи таку концепцію, ми зможемо пояснити і залежність діалізної проникності від товщини плівок (мал.1). З літератури відомо, що найбільш щільна перехідна зона від поверхні до внутрішніх шарів існує в плівки товщиною 25-30 мкм. У роботі [1] методом МНПВО досліджувалася залежність діхроїзма смуги 1162 см⁻¹ від товщини ГЦ плівок. Було показано, що крива залежності R від l проходить через максимум при значеннях $l = 25-30$ мкм (мал.1, крива 2). Отже, що спостерігається відхилення від лінійної залежності R від l (при $l > 20$ мкм) можна пояснити тим що збільшується внеском оболонки плівки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гусев С.З, Калуцкая Э.П., Александрович И.Ф., Розенберг АЯ. Высокомолек.соед. А. 1978. Т.20. № 1. С.77.
2. Гетце К. Виробництво віскозного волокна. М.: Хімія, 1972. 600 с.

Надійшла 15.07.2010

УДК 677.463.021.34

ОРИЄНТАЦІЙНА НЕОДНОРІДНІСТЬ ГІДРАТЦЕЛЮЛОЗНИХ ПЛІВОК

В.М. ІРКЛЕЙ, Ю.Я. КЛЕЙНЕР, О.С. ВАВРИНЮК

Київський національний університет технологій та дизайну

Робота присвячена виявленню неоднорідності орієнтації гідратцелюлозних плівок методом багаторазового порушеного повного внутрішнього відображення. Досліджено взаємозв'язок умов формування гідратцелюлозних плівок та їх властивостей по перед всього показника індексу орієнтації та неоднорідності орієнтації

У ряді робіт виявлена підвищена орієнтація макромолекул у поверхневому шарі в порівнянні з об'ємом матеріалу. Були проведені дослідження на ряді полімерних плівок - поліпропілену [1], полікапроаміду і поліетилену [1], гідратцелюлози [2] і ін. Дослідження причин, що обумовлюють таку структурну неоднорідність, представляється актуальною задачею. Метою досліджень, описаних у дійсній статті, було встановлення залежності між орієнтаційною неоднорідністю макромолекул методом

багаторазового порушеного повного внутрішнього відображення (БППВВ) і ступенем витяжки шарів плівки по її товщині.

Об'єктами дослідження служили зразки промислової гідратцелюлозних плівок товщиною 17 мкм, вирізані із середньої частини полотна. Такий вибір зразків плівки обумовлено тим, що на орієнтацію краєвих частин гідратцелюлозних плівок суттєво впливають умови формування на краєвих частинах технологічного обладнання.

ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі UR-20. Для одержання спектрів БППВВ використовували приставку на оптичних елементах з KRS-5 (число відображень 12). Застосування елементів з різними кутами падіння лучачи (40, 45, 55 і 65°) дозволило змінювати глибину проникнення випромінювання в досліджуваний зразок (від 0,9 до 4 мкм). Поляризацію ІЧ- випромінювання здійснювали плівковим поліетиленовим поляризатором, установлюваним перед вхідною щілиною монохроматора так, щоб вектор напруженості електричного поля випромінювання був рівнобіжний щілині. Напрямок поляризації змінювали шляхом повороту досліджуваного зразка. Ідентичність умов виміру спектрів здійснювали встановленням однакового фонового поглинання при частоті 1700 см⁻¹ шляхом притиску зразка до елемента БППВВ.

З отриманих спектрів розраховували діхроїчні відносини $R = D_{||} / D_{\perp}$ (де $D_{||}$ і D_{\perp} — оптичні щільності поглинання відповідної поляризації) π-смуги 1162 см⁻¹, основний внесок у який вносять валентні коливання зв'язків С - О. Діхроїзм зазначеної смуги у визначеній мері характеризує молекулярну орієнтацію щодо напрямку осі витягування [3], що можливо тільки у випадку переважного розташування моменту коливального переходу уздовж напрямку ланцюгів. Отже, анізотропія поглинання зв'язків С - О може бути використана для характеристики зміни молекулярної орієнтації гідратцелюлози.

Орієнтаційна неоднорідність макромолекул речовини в основному формується під дією силового поля, що діє на полімер при формуванні його структури в пластичному стані. При екструзії розчину полімеру через плоску щілину фільтри швидкості прядильного розчину віскози, як і будь-якої в'язкої рідини, по товщині струменя розподіляються за законом параболи: швидкість розчину в стінок фільтри дорівнює нулю, у центральному перетині — максимальна.

Вибираємо умовну модель формування гідратцелюлозних плівок. Нехай прядильний розчин впливає з плоскої фільтри, висота щілини якої дорівнює h . Ширину фільтри приймемо рівної 1. Швидкість розчину на відстані y від стінки фільтри та дорівнює: [4]:

$$\omega_y = 6W \left(\frac{y}{h} - \frac{y^2}{h^2} \right)$$

де W — середня швидкість проходження віскози в щілині, обумовлена її витратою V і розмірами щілини.

При $y/h = 0$ (стінка) $\omega_y = 0$; при $y/h = 1/2$ (вісь щілини) $\omega_y = W_{\max} = 3/2 W$.

Визначимо середню швидкість проходження віскози в щілині висотою y : $w_y = V_y / y$, де V_y — витрата віскози через ділянку щілини висотою y :

$$V_y = \int_0^y \omega_y dy = \int_0^y 6\omega \left(\frac{y}{h} - \frac{y^2}{h^2} \right) dy = 6\omega \left(\frac{y^2}{2h} - \frac{y^3}{3h^2} \right)$$

Тому середня швидкість проходження віскози на ділянці щілини висотою h буде дорівнює

$$\omega_y = 6\omega \left(\frac{y}{2h} - \frac{y^2}{3h^2} \right)$$

Якщо позначити через w_{np} швидкість прийому плівки, то кратність витяжки ділянки, сформованого із шару віскози висотою Y , буде дорівнює $\lambda = w_{np}/w_y$.

Підставивши замість w_y її значення, одержимо:

$$\lambda = \frac{\omega_{np}}{6\omega \left(\frac{y}{2h} - \frac{y^2}{3h^2} \right)}$$

При одержанні досліджених зразків на целофановій машині $w_{np}/w = 1,1$. З обліком цього розраховували кратність витяжки для різних значень товщини шарів плівки. Результати розрахунку представлені на малюнку. Відразу приведені значення дихроїзма смуги 1162 див^{-1} , отримані при різній глибині проникнення випромінювання в ГЦ плівку. Значення $\cos^2 \theta$ при $y/h=0,5$ узято з розрахунку дихроїзма смуги 1162 см^{-1} , отриманої зі спектрів пропущення (з огляду на симетричність розглянутої системи щодо центрального перетину). Слід зазначити, що методом БППВВ виміряється поглинання зв'язків молекул, що лежать не на глибині, рівній глибині проникнення випромінювання d , а усереднене значення поглинання слоя от 0 до d . Ця обставина враховувалась при розрахунку λ .

ЛІТЕРАТУРА

1. Гусев С.С., Калуцкая Э.П., Александрович И.Ф., Розенберг А.Я. Формование гидратцеллюлозных пленок// Высокомолекулярные соединения. А. 1988. Т. 20 №1. с.77
2. Гетце К. производство вискозного волокна // М. Химия, 1972. 600 с.

Надійшла 15.07.2010

УДК 675.046

ТЕХНОЛОГІЯ ЕМУЛЬСІЙНОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІР КОМПОЗИЦІЯМИ З ПІДВИЩЕНИМИ АДГЕЗІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІАКРИЛАТІВ

Е.Є. КАСЬЯН

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті наводяться результати розробки технології емульсійного оздоблення шкіри покривними композиціями з підвищеними адгезійними властивостями. Показано ефективність даної технології, яка забезпечує формування покриття на шкірі з високими показниками якості

Емульсійне оздоблення полягає у формуванні на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату багат шарового непрозорого покриття, здатного маскувати присутні на поверхні напівфабрикату дефекти. Оскільки більше половини шкір виготовляється із крупної сировини важких мас, яка має значну