

В. В. Красінський, В. М. Земке, Ю. В. Клим, Н. В. Чопик
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімічної технології переробки пластмас

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ ТА НАНО-МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІАМІДУ

© Красінський В. В., Земке В. М., Клим Ю. В., Чопик Н. В., 2017

Розроблено метод одержання композитів на основі поліпропілену і поліаміду-6, попередньо модифікованого монтморилоніт-полівінілпіроліденовою сумішшю та встановлено оптимальні параметри їх переробки методом лиття під тиском. Досліджено вплив вмісту модифікованого поліаміду на текучість та фізико-механічні властивості поліпропілену. Показано, що ПТР розроблених композитів є істотно нижчим, ніж вихідного ПП. Встановлено, що додавання до ПП модифікованого ПА-6 призводить до зменшення еластичності композитів у 2 рази, не впливаючи на їх міцність.

Ключові слова: поліпропілен, поліамід-6, монтморилоніт, показник текучості розплаву, криві розтягу.

V. V. Krasinsky, V. M. Zemeck, Yu. V. Klym, N. V. Chopyk

FEATURES OF RECOMMENDATION OF COMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE AND NANO-MODIFIED POLYAMIDE

© Krasinsky V. V., Zemeck V. M., Klym Yu. V., Chopyk N. V., 2017

The method of obtaining composites based on polypropylene and polyamide-6 pre-modified montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture and set optimal parameters of processing by injection molding. The influence of the content of the modified polyamide in fluidity and physical and mechanical properties of polypropylene. It is shown that melt flow index developed composites are significantly lower than the original PP. It was established that the addition to the PP modified PA-6 leads to hardening of composites 2 times, without affecting their strength.

Key words: polypropylene, polyamide-6, montmorillonite, melt flow rate, tensile curves.

Постановка проблеми та аналіз останніх досліджень. Створення полімерних нанокompозитів на основі полімерів конструкційного призначення є сьогодні дуже актуальним. Великий інтерес щодо створення полімерних нанокompозитів представляє монтморилоніт, як нанорозмірна гетерофаза. Монтморилоніт (ММТ), по-перше, – доступна сировина – основний компонент (до 85 %) бентоніту, по-друге, монтморилоніт має особливу матричну структуру, яка забезпечує його унікальні властивості – у водному середовищі первинні кристалічні елементи монтморилоніту розпадаються на нанорозмірні елементи структури – шари.

Розроблення та дослідження властивостей шарувато-силікатних полімерних нанокompозитів є перспективним напрямком полімерної хімії у зв'язку з можливістю отримання наноструктурованих матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями.

Наприкінці 80-х років двадцятого століття дослідники концерну “Toyota” отримали перший нанокompозит на основі поліаміду-6 і органомодифікованого монтморилоніту [1], який відзначався підвищеними фізико-механічними та термічними властивостями, що визначило перспективність

таких систем і спричинило різкий розвиток досліджень у цій області. Сьогодні ринок шарувато-силікатних полімерних нанокompозитів найінтенсивніше розвивається з обсягом близько 950 млн доларів у 2014 році [1–2].

Перші спроби створення композитів на основі полімерів і алюмосилікатів були зроблені в 50-х роках минулого століття [1]. Однак введення до 40–50 % (мас.) глин (бентоніт, гектор та ін.) не викликало поліпшення властивостей полімерного матеріалу і насамперед через незадовільне диспергування силікатного наповнювача. Значний прогрес у створенні полімер-силікатних нанокompозитів з поліпшеними фізичними та механічними властивостями порівняно з вихідним полімером і традиційними дисперсно-наповненими композитами був досягнутий тільки у 1990 роках [2–4].

Щоб домогтися істотного поліпшення властивостей полімерного матеріалу, необхідно досягти рівномірного розподілу наночастинок силікату у полімерній матриці. Найбільші зміни фізико-хімічних властивостей можна очікувати за введення у полімерну матрицю анізотричного нанорозмірного наповнювача. Значну анізотрію мають частинки шаруватих алюмосилікатів, зокрема монтморилоніту.

Для створення полімер-силікатних матеріалів використовується здатність шаруватих силікатів інтеркалювати у їх міжшаровий простір мономерів і полімери з подальшим розшаруванням (ексfolіацією) частинок наповнювача на моношари завтовшки 1 нм, тим самим досягається диспергування наночастинок у полімерній матриці (ексfolіювання системи) [6].

Отже, створення шарувато-силікатних полімерних нанокompозитів з покращеними експлуатаційними властивостями є актуальним.

Мета роботи – встановити особливості та параметри одержання композитів на основі поліпропілену і поліаміду-6, попередньо модифікованого монтморилоніт-полівінілпіролідом сумішшю (МПС) [7], а також дослідити вплив співвідношення компонентів у композиті на міцнісні характеристики та текучість.

Матеріали і методи досліджень. У роботі використовували поліпропілен (ПП) марки Morlen HF501N (Нідерланди) з ПТР_{230/2,16} = 9,50 г/10 хв, теплостійкістю за Віка 155 °С, густиною $\rho^{20} = 0,900$ г/см³, насипною густиною $\rho_n = 0,53$ г/см³.

Поліамід марки ПА6-210/310 (Білорусь) з ПТР_{230/2,16} = 19 г/10 хв, з температурою топлення 215 °С, густиною $\rho^{20} = 1,12$ г/см³, відносною в'язкістю 2,68. Перед використанням ПА-6 сушили у вакуумі за 90 °С впродовж 2 год.

Як модифікатор для поліаміду використовували одержану з розчину в ультразвуковому полі [7, 8] монтморилоніт-полівінілпіролідом суміш із співвідношенням компонентів ММТ:ПВП=1:5.

Для одержання суміші використовували полівінілпіролідон (ПВП) з молекулярною масою 12600±2700, температурою розм'якшення 140–160 °С, густиною за 20 °С 1,19 г/см³. Перед змішуванням сушили у вакуумі за 60–70 °С впродовж 2–3 год.

Використовували монтморилоніт марки “Fluka” фірми SIGMA-ALDRICH з площею поверхні 250 м²/г та рН – 4–5.

Показник текучості розплаву (ПТР) вихідних полімерів та їх сумішей визначали на приладі ИИРТ за ГОСТ 11645-73 [7].

Міцність зразків за розтягу та відносне видовження під час розривання визначали згідно з ГОСТ 11262-80 [8]. Для досліджень були виготовлені зразки у вигляді стандартних лопатей із загальною довжиною 150 мм, шириною головки – 20 мм, довжиною робочої частини – 50 мм, шириною робочої частини – 10 мм і її товщиною – 4 мм. Випробування здійснювали на розривній машині марки TiraTest 2200 (Німеччина) за швидкості розтягування 50 мм/хв.

Методика одержання зразків для випробувань. Для покращення сумісності монтморилоніту з термопластичними полімерами попередньо одержали суміш монтморилоніту з полівінілпіролідом у співвідношенні ММТ:ПВП = 1:5 у вигляді дрібнодисперсного порошку [7, 8].

Відомо, що спосіб змішування і умови здійснення процесу мають істотний вплив на властивості одержуваних сумішей. З метою одержання композитів з комплексом високих експлуатаційних та технологічних характеристик на основі поліпропілену і модифікованого ПА-6 їх змішування здійснювали у кілька етапів.

На першому етапі одержували поліамід ПА-6, модифікований 10 % мас. МПС. Змішуванням МПС в розтопі ПА-6 впродовж 15 хв на плунжерно-капілярному пластикаторі (діаметр сопла $d = 2,095 \pm 0,005$ мм) за температури 230 °С і навантаження 5 кг отримували стренги, які подрібнювали за допомогою роторно-ножової дробарки.

На другому етапі одержаний агломерат сушили у вакуумі за 80 °С і механічним способом змішували з поліпропіленом у співвідношеннях 30:70, 50:50, 70:30 % мас. Далі на термопласт-автоматі Kuasy 32/25 здійснювали пластикацію одержаних композицій за таких параметрів: температура по зонах інжекційного циліндра – 170, 195, 230 °С, час змішування – 4–5 хв та отримували методом інтрузії прутки, які подрібнювали за допомогою роторно-ножової дробарки.

На третьому етапі з одержаних композицій відливали зразки для досліджень у вигляді стандартних лопаток на термопласт-автоматі Kuasy 32/25 за таких оптимальних технологічних параметрів:

- 1) температура по зонах матеріального циліндра литтєвої машини – 170, 195, 235 °С;
- 2) температура литтєвої форми – 68–70 °С;
- 3) тиск лиття – 100 МПа;
- 4) час витримки під тиском – 6 с;
- 5) час витримки на охолодження – 25 с.

Результати досліджень та їх обговорення. Для встановлення здатності полімерних матеріалів до переробки та встановлення технологічних параметрів процесу потрібно знати їх реологічні характеристики. Тому визначали показник текучості розплаву (ПТР) одержаних у роботі композитів на основі поліпропілену. Результати досліджень наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Показник текучості розплаву композитів на основі модифікованого поліпропілену

Композиція	Склад, % мас.	ПТР, г/10 хв
ПП (чистий)	-	9,50
ПА-6 (чистий)	-	19,0
ПП : (ПА-6/МПС*)	70:30	2,76
	50:50	4,20
	30:70	8,90

* ПА-6/МПС = 90/10.

Додавання до поліпропілену поліаміду-6, модифікованого за допомогою МПС, зумовлює зменшення ПТР композитів, що пов'язано з утворенням щільної флуктуаційної сітки у структурі матеріалу. Причому введення до ПП від 30 до 50 % мас. модифікованого ПА-6 знижує ПТР композитів майже у 3 рази. У зв'язку з цим, важливим завданням було встановити оптимальні параметри переробки розроблених композитів методом лиття під тиском, які наведені у розділі “Методика одержання зразків для випробувань”.

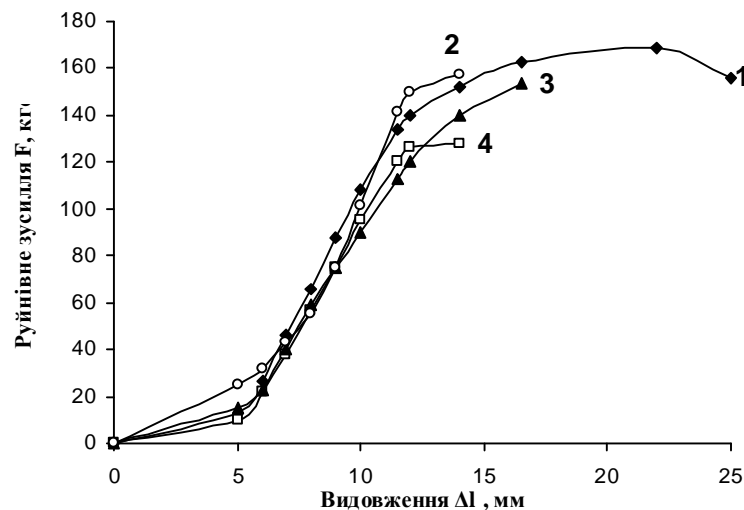
Для полімерів характерний широкий діапазон механічних характеристик, який дуже залежить від їх структури. Крім структурних параметрів, великий вплив на механічні властивості полімерів чинять зовнішні чинники: температура, тривалість і частота або швидкість навантаження, тиск, вид напруженого стану, термообробка, характер навколишнього середовища тощо.

Особливостями механічних властивостей полімерів є їх задовільна міцність, але мала твердість порівняно з металевими матеріалами. Для полімерів характерні яскраво виражена анізотропія властивостей, зниження міцності і розвиток повзучості під час тривалого навантаження. До того ж полімери мають високий опір “втомі”. Для полімерів характерна різко виражена температурна залежність механічних властивостей порівняно з металами.

Полімерні матеріали поділяються на тверді з модулем пружності $E = 1-10$ ГПа (пластмаси, волокна, плівки) і м'які високоеластичні матеріали з модулем пружності $E = 1-10$ МПа (гуми). Механізм та закономірності руйнування тих та інших істотно відрізняються.

З метою встановлення механізмів руйнування зразків розроблених композитів їх досліджували під час одноосного розтягування. Одержані криві розтягу показані на рисунку.

Як бачимо, для ПП властива крива (крива 1), характер якої типовий для кристалічних полімерів, тобто умовно на кривій розтягування можна виділити три ділянки. На першій ділянці розвивається пружна деформація зразка, яка характеризується порівняно високими значеннями модуля пружності і малими значеннями відносного видовження та описується законом Гука. У той момент, коли напруження досягає такої величини, що процес деформації не може розвиватися повністю зворотно, у робочій частині досліджуваного зразка з'являється т. зв. "шийка" – місцеве звуження поперечного перерізу зразка. На діаграмі розтягування це проявляється незначним зменшенням напруження. Максимум на кривій 1 позначають як границю текучості (42 МПа). За подальшої деформації у робочій частині зразка відбувається процес перегрупування і орієнтації ланцюгів аморфної і кристалічної фракцій у напрямку розтягування. Як тільки закінчиться орієнтація усієї робочої частини досліджуваного зразка, напруження знову починає зростати.



Криві розтягування зразків композитів залежно від складу:

1 – ПП; 2 – ПП : (ПА-6/МПС) = 70:30; 3 – ПП : (ПА-6/МПС) = 50:50; 4 – ПП : (ПА-6/МПС) = 30:70

Криві розтягування композитів (криві 2–4, рис. 1) мають інший характер порівняно з чистим ПП – напруження постійно зростає до границі текучості з подальшим руйнуванням зразків на стадії утворення шийки за малих значень відносного видовження під час розривання, які знаходяться у межах 30 % (17 мм). Це означає, що міцність цих композитів знаходиться у межах напруження рекристалізації.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості композитів на основі ПП та модифікованого ПА-6

Композиція	Склад, %	Руйнівне напруження σ_p , МПа	Відносне видовження ϵ , %	Границя текучості σ_T , МПа
ПП (вихідний)	-	38,7	50	42
ПА-6-210/310*	-	70,0	70	-
ПП : (ПА-6/МПС)	30/70	39,1	27	-
	50/50	38,4	30	-
	70/30	31,9	28	-

*ОСТ 6-06-С9-93.

Найбільше відносне видовження під час розтягування має чистий ПП, відносне видовження зразків композиту є меншим майже у 2 рази, незалежно від складу (табл. 2). Руйнівне напруження зразків чистого ПП та композитів із вмістом модифікованого ПА-6 до 50 % мас. є фактично однаковим, але найвищою міцністю відзначаються зразки композиту з вмістом модифікованого ПА-6 30 % мас. Збільшення кількості модифікованого ПА-6 у композиті до 70 % мас. призводить до істотного зниження руйнівного напруження зразків за розтягу, однак не впливає на відносне видовження зразків.

Висновок. Отже, внаслідок виконаних досліджень розроблено метод одержання композитів на основі поліпропілену і поліаміду-6, попередньо модифікованого монтморилоніт-полівінілпіроліденовою сумішшю, та встановлено оптимальні параметри переробки їх у вироби методом лиття під тиском. Показано, що ПТР розроблених композитів є істотно нижчим, ніж вихідного ПП, що пов'язано з утворенням щільної флуктуаційної сітки у структурі матеріалу. Встановлено також, що додавання до ПП модифікованого ПА-6 призводить до зменшення еластичності композитів у 2 рази, однак фактично не впливає на їхню міцність. Одержані результати дають можливість значно розширити спектр досліджень та створити нові конструкційні матеріали.

1. Kovalevski V. V., Rozhkova N. N., Zaidenberg A. Z., Yermolin A. N. *Fullerene-like structures in shungite and their physical properties* // *Mol. Mat.* – 1994. – 4. – P. 77–80. 2. Mucha M., Marszalek J., Fidrych A. *Crystallization of Isotactic Polypropylene Containing Carbon Black as Filler* // *Polymer.* – 2000. – Vol. 41. – P. 4137–4142. 3. Nicolais L., Narkis M. *Stress-strain Behaviour of SAN / Glass Bead Composites in the Glassy Region* // *Polym. Enging. Sci.* – 1971. – Vol. 11. – P. 1971. 4. Pike G. E., Seager C. H. *Percolation and conductivity: A computer study* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 1974. – Vol. 10, No. 4. – P. 1421. 5. Ponomarenko A. T., Dubois P., Tchmutin I. A. *et al. Correlation Between processing Methods and Electrical Properties of Carbon Black – Filled Polymer Composites. Eurofillers 97. Manchester (UK) September 8–11, 1997. CD.* 6. Rozhkova N. N. *Shungite-a carbon-mineral filler for polymeric composite materials* // *Composite Interfaces.* – 2000. – Vol. 8, No. 3, 4.– P. 307. 7. Krasinskyi V., Suberlyak O., Klym Y. *Operational properties of nanocomposites based on polycapromide and modified montmorillonite* / *Acta Mechanica Slovaca.* – 2016. – Vol. 20, No 1. – P. 52–55. 8. Красінський В. В., Кочубей В. В., Клим Ю. В., Гайдос І. *Термогравіметричні дослідження полівінілпіролідону, модифікованого монтморилонітом* / *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”.* - Львів, 2015. - № 812. - С. 378–382. 9. ГОСТ 11645-73. *Пластические массы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов: Взамен ГОСТ 11645-65; введен 01.07.74.* – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 3 с. 10. ГОСТ 11262-80. *Пластические массы. Метод испытания на растяжение: взамен ГОСТ 1162-65; введен 01.01.77.* – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 5 с.