

В. В. Красінський<sup>1</sup>, Л. Дулебова<sup>2</sup>, І. Гайдос<sup>2</sup>, О. О. Іванух<sup>1</sup><sup>1</sup> Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімічної технології переробки пластмас<sup>2</sup> Технічний університет Кошице, Словаччина  
vkrasinsky82@gmail.com

## ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ МЕТОДОМ ДИФЕРЕНЦІЙНОЇ СКАНУВАЛЬНОЇ КАЛОРИМЕТРІЇ

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.02.188>

Представлено методики одержання структурованих та водорозчинних наноконпозиційних плівок на основі полівінілового спирту та інтеркальованого монтморилоніту. За допомогою диференційної сканувальної калориметрії досліджено структуру і теплофізичні характеристики одержаних плівок. Встановлено, що модифікування полівінілового спирту інтеркальованим монтморилонітом знижує ступінь кристалічності одержаних наноконполитів, але істотно підвищує їхню термостійкість. Структуровані плівки на основі полівінілового спирту мають однорідну шиту структуру.

**Ключові слова:** полівініловий спирт, монтморилоніт, полівінілпіролідон, ступінь кристалічності, теплота плавлення, диференційна сканувальна калориметрія.

### Вступ

Полівініловий спирт (ПВС) застосовується в промислових, комерційних, медичних та продовольчих секторах для виробництва багатьох кінцевих продуктів, таких як лаки, смоли, хірургічні нитки та упаковки харчових матеріалів, які часто знаходяться в контакті з їжею [1]. Тому покращення механічної та хімічної стійкості ПВС є актуальною проблемою, яку можна успішно вирішити, поєднавши ПВС з шаруватими силікатами.

Наноконполити на основі ПВС і шаруватого силікату володіють покращеними характеристиками, що пояснюється утворенням нової кристалічної структури. У роботі [2] структуру наноконполиту на основі ПВС з вмістом монтморилоніту (ММТ) 20 %мас. досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу (ТЕМ). В інтеркальованих структурах неорганічні шари зберігають паралельну один до одного орієнтацію, характерну для природних силікатів, і розділені ультратонкими (1,3–5 нм) шарами полівінілового спирту. Завдяки впорядкованій паралельній орієнтації силікатних шарів інтеркальовані структури мають чітко виражені піки кривих рентгенопроменевої дифракції.

У розшарованих структурах силікатні шари розміщуються значно далі один від одного ( $>>5$  нм). Орієнтація шарів хаотична, а паралельне агрегування відсутнє [3].

У роботі [4] методом рентгеноструктурного аналізу показано, що із зростанням вмісту ММТ у ПВС від 40 до 90 % мас. висота міжшарового простору в наноконполиті рівномірно зменшується. За нижчих концентрацій шаруватого силікату дифракційний пік, що відповідає величині міжшарового простору монтморилоніту, переміщується в області кутів  $2\theta$  менше ніж  $3^\circ$ . За таких концентрацій у матеріалі ще зберігається упорядкована структура інтеркальованих силікатних шарів монтморилоніту, які характеризуються величиною міжшарового простору більше ніж 5 нм.

Методом ДСК [2,5,6] встановлено, що із зростанням вмісту монтморилоніту у ПВС інтенсивність піків, які відповідають точкам склування і плавлення, зменшується. За вмісту ММТ у композиті більше ніж 60 %мас. піки повністю зникають [2]. Це свідчить про те, що в таких матеріалах увесь полімер перебуває під впливом неорганічних шарів. За менших концентрацій ММТ (до 20 %мас.) на кривих ДСК з'являються

два чіткі піки температури плавлення – один в районі точки плавлення ненаповненого полімеру, а другий за вищої температури. Здвоєній (подвійній) точці плавлення відповідають дві кристалічні фази: одна сформована переважно синдіотактичними молекулярними ланцюгами, а друга – атактичними. Різниця між температурами плавлення цих кристалів становить 15–22 °С.

Попередніми дослідженнями [7, 8] розроблено спосіб одержання нанокомпозитних плівок на основі ПВС з використанням ММТ, який інтеркальований полівінілпіролідом (ПВП). У роботі [9] за допомогою X-ray і ДТА аналізів обґрунтовано утворення інтеркальованої структури ММТ під час модифікації його ПВП у водному розчині за допомогою ультразвуку. Інтеркальований за допомогою ПВП монтморилоніт (монтморилоніт-полівінілпіролідонова суміш (МПС)) легко розподіляється в об'ємі водного розчину ПВС, не утворюючи агломератів. Показано, що оптимальною з погляду міцності та водостійкості плівок є композиція складу ПВС:МПС = 12:1 [10].

Метою цієї роботи було дослідити за допомогою диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) структуру та теплофізичні характеристики розроблених нанокомпозитів на основі ПВС залежно від складу композиції і умов одержання плівок.

### **Матеріали та методи досліджень**

Для одержання плівок використовували ПВС марки SUNDY PVA 088-20 китайської фірми “Sinopec Sichuan Vinylon Works” (PVA 088-20 – 23 мПа·с). Використовували 8 %мас. розчини ПВС у воді. Розчинення проводили за температури 60 °С, перемішуючи за допомогою магнітної мішалки впродовж 2–3 годин. До одержаних розчинів ПВС додавали МПС (ММТ : ПВП = 1 : 5), одержаний за методикою [9], у кількості, щоб співвідношення елементарних ланок ПВС до елементарних ланок ПВП в системі становило 12:1. Одночасно готували композиції на основі ПВС з аналогічною кількістю немодифікованого ММТ. Одержані суміші піддавали обробці ультразвуком частотою 22 кГц на апараті “Волна УЗТА-0,4/22-ОМ” (ТОВ “Центр ультразвукових технологій”, Росія) впродовж 3 хв. З метою одержання

водонерозчинних плівок до цих розчинів додавали акрилову кислоту у кількості 5 %мас. до маси ПВС та попередньо розчинений в ній ініціатор полімеризації ( $\text{FeSO}_4$ ) у кількості 0,5 %мас.  $\text{FeSO}_4$  ініціює реакцію зшивання внаслідок утворення активного комплексу з перенесенням заряду у присутності ПВП [11]. Для одержання плівок суміш виливали у спеціальні форми з поліетиленовою підкладкою. Після формування плівки сушили на повітрі за кімнатної температури. Готові плівки відділяли від форми та піддавали термообробці у термошафі за температури 110 °С упродовж 30 хвилин. Досліджували поведінку одержаних плівок у воді. Водонерозчинною є лише термооброблена плівка, що містить акрилову кислоту. Її водопоглинання становить 68 %.

Об'єктами термічних досліджень були: зразок 1 – плівка на основі вихідного ПВС; зразок 2 – плівка на основі композиції складу ПВС : МПС = 12 : 1, висушена за кімнатної температури; зразок 3 – плівка на основі композиції складу ПВС : МПС = 12 : 1, термооброблена за температури 110 °С; зразок 4 – плівка на основі композиції складу ПВС : ММТ = 12 : 1, висушена за кімнатної температури; зразок 5 – плівка на основі композиції складу ПВС : ММТ = 12 : 1, термооброблена за температури 110 °С; зразок 6 – плівка на основі композиції складу ПВС : МПС = 12 : 1, структурована за температури 110 °С в присутності 5 %мас. Акрилової кислоти та 0,5 %мас. ініціатора ( $\text{FeSO}_4$ ).

Термічні дослідження здійснювали на диференційному сканувальному калориметрі марки SDT Q600 фірми TA Instruments (США) (рис. 1). Він дає змогу одночасно реєструвати зміни маси зразка (термогравіметричний аналіз) і процеси, що супроводжуються виділенням або поглинанням тепла (диференційна сканувальна калориметрія / диференційний термічний аналіз) в діапазоні температур від кімнатної до 1500 °С. Зразки нанокомпозитних плівок досліджували в атмосфері аргону за швидкості нагрівання 10 °С/хв у діапазоні температур 20–450 °С. Наважки зразків становили 3–4 мг. За виміряними теплотами плавлення зразків  $\Delta H_p$  і теплотою плавлення кристалітів ПВС  $\Delta H_k = 156,8$  Дж/г [12] розраховували ступінь кристалічності

композитів за формулою:

$$S_k = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_k} 100, \%$$

### Результати досліджень та їх обговорення

Термоліз зразків 1–5 відбувається за схожим механізмом, проходячи п'ять стадій (рис. 1,

табл. 1). На 1 стадії в області температур 44–46 °С відбуваються процеси переходу композитів із склоподібного у високоеластичний фізичний стан, які супроводжуються появою незначних ендотермічних ефектів на кривих ДСК. Варто зазначити, що склад композицій та умови одержання плівок практично не впливають на температуру склування зразків.

Таблиця 1

Результати термічного аналізу зразків композитів

Зразок	Стадія термолізу	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %	Ентальпія, Дж/г	Ступінь кристалічності, %
1	I	44–46	–	–	–
	II	75–163	4,0	–	–
	III	172–217	–	19,51	12,4
	IV	237–292	10,0	358,2	–
	V	292–450	74,0	–	–
2	I	44–46	–	–	–
	II	75–162	5,0	–	–
	III	172–215	–	15,55	9,9
	IV	258–291	8,0	326,0	–
	V	291–450	71,0	–	–
3	I	44–46	–	–	–
	II	70–167	5,0	–	–
	III	175–208	–	13,53	8,6
	IV	258–289	8,0	296,1	–
	V	289–450	74,0	–	–
4	I	44–46	–	–	–
	II	75–167	4,0	–	–
	III	176–218	–	16,97	10,8
	IV	237–293	9,0	313,6	–
	V	293–450	72,0	–	–
5	I	44–46	–	–	–
	II	75–166	4,0	–	–
	III	172–204	–	20,04	12,8
	IV	240–295	9,0	358,8	–
	V	295–450	71,0	–	–
6	I	44–46	–	–	–
	II	63–163	4,5	–	–
	III	169–181	–	188,5	–
	IV	181–286	27,0	–	–
	V	286–450	48,0	–	–

У температурному інтервалі 70–167 °С, на другій стадії термолізу відбувається виділення фізично зв'язаної води. Цей процес супроводжується незначною втратою маси зразків (4–5 %) та появою неглибоких ендотермічних ефектів на кривих ДСК. Зразки 2 і 3 відзначаються вищим вмістом вологи (близько 5 %), що зумовлено наявністю в їх складі гігроскопічнішого ПВП.

У температурному інтервалі 172–218 °С,

на третій стадії термолізу на кривих ДСК зразків композитів присутній ендотермічний ефект без втрати маси, який відповідає процесу плавлення композиту (рис. 1). Найгострішим та найглибшим цей ефект характерний для зразків 1, 4, 5, які не містять аморфного ПВП. Також ці зразки відзначаються вищими значеннями теплоти плавлення і, відповідно, ступеня кристалічності (табл. 1). Зразки композитів з немодифікованим ММТ, які термооброблені за температури 110 °С,

мають найвищий ступінь кристалічності. Додавання до ПВС модифікованого за допомогою ПВП монтморилоніту знижує ступінь кристалічності одержаних композитів. Термооброблення цих зразків підвищує ступінь кристалічності на 2 %, але він залишається нижчим, ніж вихідного ПВС. Відсутність подвійних піків плавлення на кривих ДСК створених наноком-

позитів, на відміну від ендотерм ДСК, отриманих для нанокомпозитів на основі ПВС/ММТ у роботах [2, 5, 6], свідчить про повне розподілення монтморилоніту в ПВС і утворення монокристалічної структури. Це додатково підтверджує правильність обраної нами технології одержання нанокомпозитних плівок на основі ПВС.

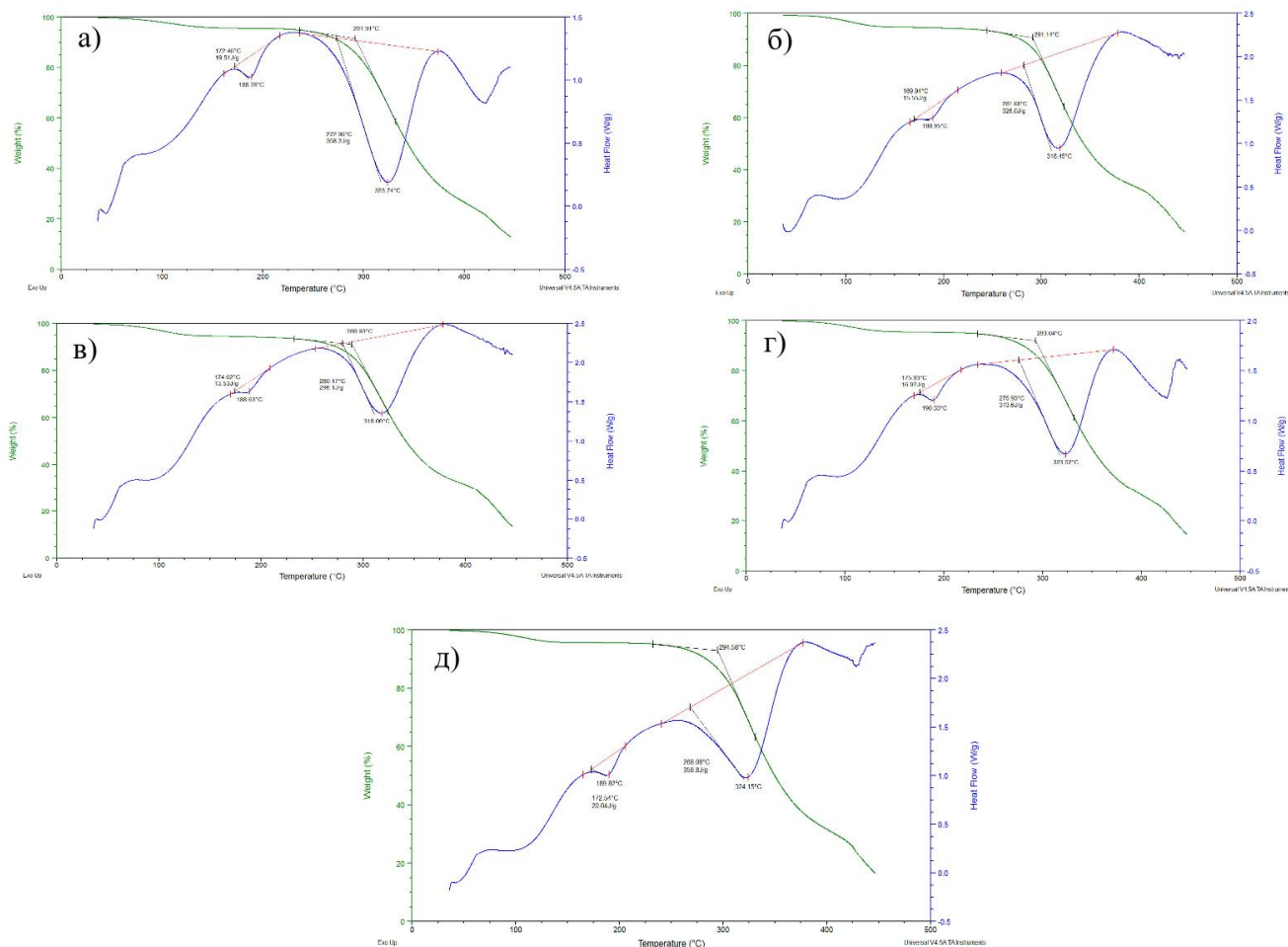


Рис. 1. Криві ДСК композитів на основі модифікованого ПВС: а – зразок 1 – плівка на основі вихідного ПВС; б – зразок 2 – плівка на основі композиції складу ПВС:МПС = 12:1, висушена за кімнатної температури; в – зразок 3 – плівка на основі композиції складу ПВС:МПС = 12:1, термооброблена за температури 110 °С; г – зразок 4 – плівка на основі композиції складу ПВС:ММТ = 12:1, висушена за кімнатної температури; д – зразок 5 – плівка на основі композиції складу ПВС:ММТ = 12:1, термооброблена за температури 110 °С

У температурному інтервалі 237–295 °С (4-та стадія термолізу) відбуваються одночасно процеси структурування (зшивання) ПВС, гідролітичної та окисної деструкції композитів. Ці процеси супроводжуються втратою маси зразків та появою ендотермічних ефектів на кривих ДСК. Зразки композитів, що містять інтеркальований ММТ, відзначаються вищою на 21 °С термостійкістю і меншою втратою маси

порівняно із вихідним ПВС (температура термоокисної деструкції ПВС – 237 °С) та композитами, що містять неінтеркальований ММТ. Температура початку термоокисної деструкції композитів, що містять модифікований ММТ, знаходиться в межах 258 °С (табл. 1, рис. 1, б, в). Термооброблення цих зразків за температури 110 °С не впливає на їх термостійкість. Зразки композитів, що містять немодифікований ММТ,

мають температуру початку термоокисної деградації в межах 237 °C, яка зростає (до 240 °C) після термооброблення. Композити, що містять інтеркальований ММТ, відзначаються також найвищими температурами початку інтенсивної втрати маси, зокрема для зразка складу ПВС:МПС = 12:1 вона становить 282 °C і знижується після термооброблення (до 280 °C). Інтенсивна втрата маси композитів складу ПВС:ММТ = 12:1 починається за температури 276 °C, а після термооброблення знижується до 268 °C. Зразок вихідного ПВС інтенсивно втрачає масу за температури 273 °C.

На 5-й стадії термолізу зразків 1–5 в температурному інтервалі 289–450 °C відбуваються процеси термоокисної деградації продуктів гідролізу та їх згоряння, що супроводжуються інтенсивною втратою маси. Втрата маси всіх зразків на цій стадії становить більше ніж 70 %, причому зразки композитів відзначаються меншими втратами маси порівняно з вихідним ПВС. Також варто зазначити, що глибина деструктивних процесів у зразках композитів є значно нижчою, ніж у зразку вихідного ПВС, про що свідчать значно менші екзопіки в цій області.

Таким чином, встановлено, що композити на основі ПВС з інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом у співвідношенні 12:1 мають вищу термостійкість, ніж вихідний ПВС чи композити з немодифікованим ММТ. Відомі дослідження [13], в яких термічні та механічні властивості суміші ПВС/ММТ підвищують додаванням до композиту прокаленої яєчної шкарлупи. Покращення властивостей автори пояснюють блокуванням атомів гідрогену в гідроксильних групах ПВС. Тоді як в наших дослідженнях вдається підвищити термостійкість композиту ПВС/ММТ завдяки використанню інтеркальованого за допомогою ПВП монтморилоніту. Однак попередніми дослідженнями встановлено, що плівки такого складу не є повністю структурованими навіть після термооброблення за температури 110 °C, внаслідок чого мають високе водопоглинання [7]. Тому методом ДСК досліджено водонерозчинну плівку на основі композиції складу ПВС:МПС = 12:1, структуровану за температури 110 °C в присутності 5 %мас. акрилової кислоти та 0,5 %мас. ініціатора ( $\text{FeSO}_4$ ) (рис. 2, табл. 1, зразок 6).

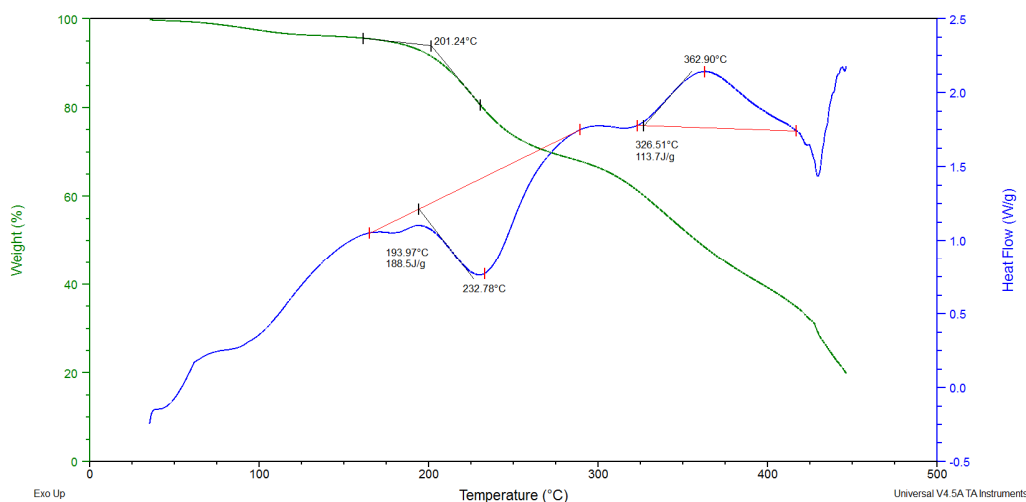


Рис. 2. Термічний аналіз плівки на основі композиції складу ПВС:МПС = 12:1, структурованої за температури 110 °C в присутності 5 %мас. акрилової кислоти та 0,5 %мас. ініціатора ( $\text{FeSO}_4$ )

Термоліз структурованого композиту також відбувається впродовж 5-ти стадій. На перших двох стадіях відбуваються процеси аналогічні тим, що відбувалися у зразках 1–5. В області температур 44–46 °C відбувається перехід матеріалу із склоподібного у високоеластичний

фізичний стан, а в області 63–163 °C – випаровування фізично зв'язаної води з втратою маси зразка 4,5 %. На третій стадії термолізу, в інтервалі температур 169–181 °C відбувається розм'якшення зразка з появою незначного ендотермічного ефекту на кривій ДСК. Цей процес

супроводжується значним поглинанням тепла 188,5 Дж/г (теплота плавлення вихідного ПВС 19,51 Дж/г), що підтверджує високий ступінь структурування композиту. В області температур 181–286 °С (4-а стадія термолізу) відбуваються одночасно процеси додаткового зшивання ПВС, випаровування акрилової кислоти та окисної деструкції композиту. Ці процеси супроводжуються втратою маси 27 % та появою чіткого ендотермічного ефекту на кривій ДСК. Можна передбачати в цьому температурному інтервалі ефект фізичного та хімічного зшивання ПВС. Фізичне зшивання відбувається внаслідок утворення водневих зв'язків та асоціатів між гідроксильними групами ПВС і акрилової кислоти. Одночасно відбувається хімічне структурування ПВС з утворенням міжмакромолекулярних мостиків внаслідок полімеризації за подвійними зв'язками в системі під дією температури і ММТ як каталізатора. Ці процеси приводять до утворення однорідної зшитої структури. Це підтверджується низькою глибиною перебігу деструктивних процесів на 5-й стадії термолізу в температурній області 286–363 °С (рис. 2). У цій області на кривій ДСК зразка спостерігається розмитий і неглибокий ендотермічний ефект.

### Висновки

У роботі за допомогою диференційної сканувальної калориметрії досліджено структуру і теплофізичні характеристики розроблених нанокомпозитів на основі полівінілового спирту та інтеркальованого полівінілпіролідонмонтморилоном залежно від складу композиції та умов одержання. Встановлено, що модифікування полівінілового спирту інтеркальованим монтморилоном знижує ступінь кристалічності одержаних нанокомпозитів, але суттєво підвищує їх термостійкість. Зразки композитів з немодифікованим ММТ, які термооброблені за температури 110 °С, мають найвищий ступінь кристалічності. Показано, що під дією ультразвуку інтеркальований монтморилоном повністю розподіляється в розчині полівінілового спирту з утворенням монокристалічної структури, про що свідчить відсутність подвійних піків плавлення на кривих ДСК одержаних нанокомпозитів. Зразки композитів, що містять інтеркальований ММТ, характеризуються вищою на 21 °С термо-

стійкістю і меншою втратою маси порівняно із вихідним ПВС (температура термоокисної деструкції ПВС – 237 °С), а також порівняно з композитами, що містять неінтеркальований ММТ. Термооброблення одержаних нанокомпозитів за температури 110 °С практично не впливає на їх термостійкість.

Встановлено, що плівки на основі полівінілового спирту з модифікованим монтморилоном, структуровані за температури 110 °С в присутності 5 %мас. акрилової кислоти та 0,5 %мас. ініціатора, мають однорідну зшиту структуру, яка утворена внаслідок хімічного та фізичного зшивання.

### References

1. Qu L. J. (2010). Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol/Polyvinyl Pyrrolidone Blend Films. *Applied Mechanics and Materials*, 44–47, 2381–2384. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.44-47.2381.
2. Strawhecker K. E., Manias E. (2000). Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na Montmorillonite Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 12(10), 2943–2949. doi:10.1021/cm000506g.
3. Strawhecker K. E., & Manias E. (2001). AFM of Poly(vinyl alcohol) Crystals Next to an Inorganic Surface. *Macromolecules*, 34(24), 8475–8482. doi:10.1021/ma0101862.
4. Aslam M., Kalyar M. A., Raza Z. A. (2018). Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 58(12), 2119–2132. doi:10.1002/pen.24855.
5. Suzuki K., Mori T. (1990). Thermal and catalytic properties of alumina-pillared Montmorillonite prepared in the presence of polyvinyl alcohol. *Applied Catalysis*, 63(1), 181–189. doi:10.1016/s0166-9834(00)81714-5.
6. Părpăriță E., Cheaburu C. N., Pașachia S. F., Vasile C. (2014). Polyvinyl alcohol/chitosan/montmorillonite nanocomposites preparation by freeze/thaw cycles and characterization. *Acta Chemica Iasi*, 22(2), 75–96. doi:10.2478/achi-2014-0008.
7. Krasinskyi V., Suberlyak O., Viktoria A., Jachowicz T. (2017). Rheological Properties of Compositions Based on Modified Polyvinyl Alcohol. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 11(3), 304–309. doi:10.12913/22998624/76584.
8. Khamula N., Antoniuk V., Krasinskyi V., Suberlyak O., Dulebova L. (2017). Investigation of the impact of modified montmorillonite on the viscosity of the solutions of polyvinyl alcohol. 2017 IEEE 7th

International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). doi:10.1109/nap.2017.8190268.

9. Krasinskyi V., Suberlyak O., Dulebova L., Antoniuk V. (2017). Nanocomposites on the Basis of Thermoplastics and Montmorillonite Modified by Polyvinylpyrrolidone. *Key Engineering Materials*, 756, 3–10. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.756.3.

10. Krasinskyi V., Suberlyak O., Viktoria A., Jachowicz T. (2017). Rheological Properties of Compositions Based on Modified Polyvinyl Alcohol. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 11(3), 304–309. doi:10.12913/22998624/76584.

11. Suberlyak O., Grytsenko O., Kochubei V. (2015). The Role of FeSO<sub>4</sub> in the Obtaining of

Polyvinylpyrrolidone Copolymers. *Chemistry & Chemical Technology*, 9(4), 429–434. doi:10.23939/chcht09.04.429.

12. Cho J. D., Lyoo W. S., Chvalun S. N., Blackwell J. (1999). X-ray Analysis and Molecular Modeling of Poly(vinyl alcohol)s with Different Stereoregularities. *Macromolecules*, 32(19), 6236–6241. doi:10.1021/ma9908402.

13. Bee S., Liew S., Ang W., Sin L. T., Bee S., Rahmat A. R. (2017). Interactive effect of calcined eggshell and montmorillonite on the characteristics of polyvinyl alcohol blends. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 24(4), 324–338. doi:10.1002/vnl.21595.

**V. V. Krasinskyi<sup>1</sup>, L. Dulebova<sup>2</sup>, I. Gajdos<sup>2</sup>, O. O. Ivanukh<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Plastics Processing

<sup>2</sup> Technical University of Kosice, Slovakia

#### **RESEARCH OF NANOCOMPOSITE BASED ON POLYVINYL ALCOHOL BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY**

The methods of obtaining structured and water-soluble nanocomposite films based on polyvinyl alcohol and intercalated montmorillonite are presented in the paper. The structure and thermophysical characteristics of the obtained films were investigated by differential scanning calorimetry. It was found that the modification of polyvinyl alcohol by intercalated montmorillonite reduces the degree of crystallinity of the obtained nanocomposites but significantly increases their heat resistance. Structured films based on polyvinyl alcohol have a homogeneous crosslinked structure.

**Key words:** polyvinyl alcohol, montmorillonite, polyvinylpyrrolidone, degree of crystallinity, the heat of fusion, differential scanning calorimetry.