

М. М. Братичак, мол., В. В. Красінський, Н. В. Чопик, В. М. Земке
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас
viktoriia.m.zemke@lpnu.ua

ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІДУ-6, ОДЕРЖАНИХ ІЗ РОЗЧИНУ

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.193>

Здійснено термомеханічні дослідження композицій поліаміду-6, модифікованого монтморилоніт – полівінілпіролідомовою сумішшю (МПС). Наноккомпозити поліаміду-6 одержано методом осадження із розчину. Досліджено вплив умов отримання наноккомпозитів на морфологічні особливості полімерних сумішей. Встановлення термомеханічних властивостей дає можливість визначити оптимальний вміст МПС у сумішах поліаміду-6. Наведено результати досліджень теплофізичних властивостей наноккомпозитів поліаміду-6, які характеризуються високим значенням показника теплостійкості за Віка.

Ключові слова: поліамід-6; мурашина кислота; монтморилоніт – полівінілпіролідомова суміш; наноккомпозит; осадження; теплостійкість за Віка.

Вступ

Дослідження та вивчення полімерних композитів протягом останніх років було спрямовано в бік нанорозмірних наповнювачів. Це зумовлено їхньою здатністю покращувати властивості композитів за порівняно низького вмісту. Впродовж невеликого часу вчені накопичили значний досвід у напрямку створення та властивостей наноккомпозитів [1, 2].

Під час створення полімерних наноккомпозитів, які модифіковані введенням наночастинок, спостерігається зміна в структурі матриці, що істотно впливає на покращення експлуатаційних властивостей. Перевагою нанорозмірних наповнювачів є те, що навіть за мінімальної концентрації вони на порядок покращують характеристики композитів.

Окреме місце посідають шаруваті силікати, зокрема смектити, яскравим представником яких є монтморилоніт, який легко розщеплюється на тонкі, гнучкі, пружні листочки та пластинки завдяки своїй структурі типу слою. Також монтморилоніти покращують фізико-механічні властивості наноккомпозитів та доволі дешеві, що дає змогу широко використовувати їх у дослідженнях.

Відомо доволі багато органо-неорганічних полімерних наноккомпозитів на основі різних по-

лімерних матриць: епоксидних [3], поліамідних [4], поліуретанів [5], полісилоксанів [6], термопластичних полімерів [7], поліакрилатів [8] та взаємопроникних полімерних сіток [9].

Силікатні наповнювачі заздалегідь модифікують фізичним або хімічним методом, який забезпечує рівномірний розподіл по поверхні та в об'ємі наповнювача [2].

Попередньо в розчині за допомогою ультразвукового поля монтморилоніт було модифіковано полівінілпіролідом. Одержано монтморилоніт – полівінілпіролідомову суміш (МПС) зі співвідношенням компонентів 1 : 5 у вигляді дрібнодисперсного порошку [10, 11]. Створений нанонаповнювач набуває перевагу над природним аналогом за рахунок доброго диспергування у полімерній матриці та можливості взаємодіяти із реакційноздатними полярними групами полімеру [12].

Поліаміди є одними із перспективних полімерних матеріалів, які можна використати для створення наноккомпозитів. Вони характеризуються комплексом цінних властивостей, проте їх одержання ускладнюється через високу швидкість кристалізації поліаміду під час осадження із розчину.

Отже, у досліджуваних композитах на основі поліаміду-6 відбувається зміна міжфазних

явищ на межі полімерна матриця – нанонаповнювач і, як наслідок, вони набувають принципово нових ознак.

Унікальність властивостей нанокompatитів, призначених для використання у різних сферах, насамперед, зумовлена їхньою складною та особливою структурою.

Мета досліджень.

Мета роботи – дослідити вплив вмісту монтморилоніт – полівінілпіролідонової суміші (МПС) та умов одержання на термомеханічні властивості нанокompatитів поліаміду-6. Визначити теплофізичні показники одержаних сумішей.

Матеріали і методи досліджень

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

Як модифікатор поліаміду використано отриману із розчину в ультразвуковому полі [4, 5] монтморилоніт – полівінілпіролідонову суміш зі співвідношенням компонентів ММТ : ПВП = 1 : 5.

Для одержання суміші використовували полівінілпіролідон (ПВП) із молекулярною масою 12600 ± 2700 , температурою розм'якшення $140\text{--}160$ °С, густиною за 20 °С $1,19$ г/см³. Перед змішуванням його сушили у вакуумі за температури $60\text{--}70$ °С упродовж 2–3 год.

Використовували монтморилоніт марки “Fluka” фірми SIGMA-ALDRICH з площею поверхні 250 м²/г та рН – 4–5, колір – білий із сірватим відтінком.

Ацетон технічний (вищий сорт), C₃H₆O, ТМ “Хірезерв” (Україна), виготовлений за ТУ У 20.3-37168244-002:2014 “Розчинники органічні”, безколірна прозора рідина зі специфічним запахом, легкозаймиста.

Бензен “хч”, C₆H₆, безбарвна прозора рідина із характерним запахом; температура кипіння $80,1$ °С, температура плавлення $5,5$ °С. Нерозчинний у воді, токсичний.

Методика одержання зразків із розчину. В попередніх дослідженнях було визначено, що в концентрованій мурашиній кислоті (85 %) оптимально розчиняється 15 % мас. ПА-6. Повне розчинення ПА-6 у мурашиній кислоті відбувається упродовж 2–3 год [13].

В одержаний поліамідний комплекс вводили МПС у кількості 5, 10, 20 % мас. від маси ПА-6. Осадження отриманих сумішей здійснювали за допомогою суміші розчинників, зокрема ацетону та бензену.

Експериментально було встановлено, що для осадження полімерного комплексу оптимальне співвідношення розчинників – 1 : 1 об. од.

На початковому етапі осадження використовували 200 мл суміші розчинників. Одержану суміш відстоювали 15 хв, верхній шар зливали, після чого осаджували сумішшю розчинників у кількості 100 мл за 23 °С. Утворений осад відфільтровували за допомогою водяної помпи. Отриманий поліамідний комплекс висушували у вакуумній сушарці за температури 80 °С протягом 8 год з подальшим збільшенням температури і висушуванням у вакуумі до 105 °С [14, 16].

Потім полімерну суміш ПА-6 з МПС механічно змішували за кімнатної температури, використовуючи мішалку барабанного типу.

Термомеханічний аналіз одержаних нанокompatитів поліаміду-6 виконували на консистометрі Хеплера. Для випробувань підготували зразки у вигляді таблетки завтовшки 4–5 мм та діаметром 11,28 мм. Деформацію визначали через кожні 2 °С за допомогою індикатора. Використовували шток площею $23,7$ мм² і навантаженням 5,0 кг. Деформацію зразків ϵ розраховували за формулою:

$$e = (Dl/h) \times 100 = (l - l_0/h) \times 100,$$

де l_0 – покази індикатора без навантаження, мм; l – покази індикатора під навантаженням, мм; h – висота таблетки.

Теплофізичні властивості досліджували згідно із ГОСТ 15088-83 (ISO 306:2004) [15]. Зразки для випробувань готували аналогічно, як для термомеханічного аналізу. Визначення температури розм'якшення полягало у втискуванні наконечника циліндричної форми зі стандартним перерізом у зразок на глибину 1 мм під дією постійного навантаження (5,0 кг), при цьому забезпечували постійне нагрівання у термостаті зі швидкістю 50 °С за 1 год. Температура, за якої наконечник втискається у зразок на 1 мм, є показником теплостійкості матеріалу за Віка.

Результати досліджень та їх обговорення.

Під час одержання нанокompatитів фізико-механічні властивості є визначальними для вивчення змін надмолекулярної структури. Морфо-

логічні зміни в сумішах полімерів тісно пов'язані із гнучкістю макромолекул та природою полімерної матриці. Їх можна вивчати за допомогою методу термомеханічного аналізу. В плані наших досліджень він дає змогу визначити вплив моди-

фікованого монтморилоніту на технологічність одержаних нанокomпозитів із розчину на основі поліаміду-6.

Термомеханічні криві нанокomпозитів на основі ПА-6 подано на рис. 1.

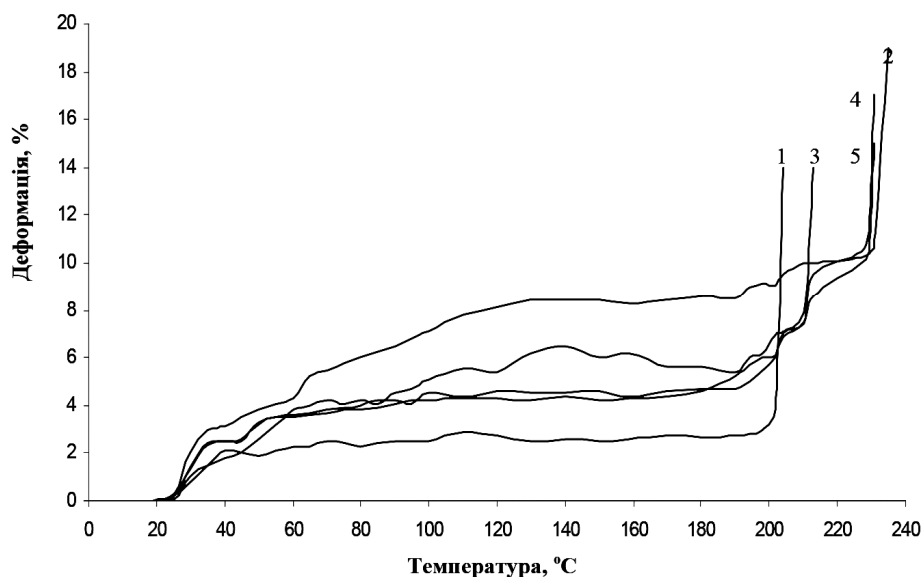


Рис. 1. Термомеханічні криві ПА-6 та нанокomпозитів на його основі*:
1 – ПА-6; 2 – ПА-6 + МПС 5 % мас. м. з.; 3 – ПА-6+МПС 5 % мас. розч.;
4 – ПА-6+МПС 10 % мас. розч.; 5 – ПА-6+МПС 20 % мас. розч.

*м.з. – композит, одержаний механічним змішуванням, розч. – композит, отриманий осадженням з розчину

Як бачимо (рис. 1), вигляд термомеханічних кривих великою мірою залежить від компонентного складу полімерних композицій на основі ПА-6, насамперед від вмісту модифікованого наповнювача. Як модифікатор для поліаміду використано одержану з розчину в ультразвуковому полі монтморилоніт – полівінілпіролідоніву суміш зі співвідношенням компонентів ММТ : ПВП = 1 : 5 [16]. Виявлено, що зі збільшенням вмісту наповнювача деформація зразків стає екстремальною в інтервалі температур 30–70 °C. Це пояснюється подібністю надмолекулярних структуроутворень у системах, наявністю мікрогеторенності та перехідного шару на межі розподілу ПА-6 – МПС. Під час нагрівання полімерних сумішей понад 70 °C, швидше за все, утворюється мезофаза, що містить у деяких областях гексагональне циліндричне упакування [17].

Зазначимо, що під час термомеханічних досліджень за швидкості нагрівання матеріалів 2 °C/хв може відбуватися додаткове структурування, яке призводить до утворення нових,

різної довжини містків між молекулами, та лінійне структурування, яке спричиняє збільшення розмірів макроланцюгів. Одночасно фізичні процеси можуть впливати на термомеханічні залежності.

Також варто відзначити, що характер термомеханічних кривих зумовлений як способом одержання нанокomпозитів на основі ПА-6, так і температурою, за якої воно відбувається.

Для модифікованих полімерних композицій на основі ПА-6 перехідний шар, швидше за все, утворений внаслідок зміни вільного об'єму системи. А макромолекули двох полімерів, що контактують між собою, не можуть займати ті конфорації, що макромолекули в об'ємі. Але, водночас, є можливість переходу макромолекул одного полімеру в шар іншого. Це, своєю чергою, зумовлює виникнення флуктуаційної сітки, утвореної зачепленнями різнорідних макромолекул. Флуктуаційна сітка істотно впливає на властивості суміші полімерів та залежить від гнучкості макромолекул цих полімерів. Це можна пояснити тим, що достатньо лише незначній кількості

сегментів будь-якої макромолекули зафіксуватись у деякому об'ємі, як відбувається фіксація всієї макромолекули, а рухливість усіх сегментів макромолекул стає обмеженою. Це відчутно впливає на характер термомеханічних кривих у діапазоні температур склування. Така поведінка полімеру, в нашому випадку, зумовлена наявністю дисперсної фази та міжфазної області, утвореної між макромолекулами поліаміду-6 та МПС.

Отже, модифікацією поліамідів у в'язкоплинному стані макромолекулами МПС можна, впливаючи на структуру надмолекулярних утворень у сумішах ПА – МПС, регулювати їхні технологічні та експлуатаційні властивості, зокрема термомеханічні, а також температурні інтервали фізичних переходів. Морфологічні особливості досліджуваних сумішей і, зрозуміло, їхні властивості великою мірою визначаються природою поліаміду та вмістом МПС.

Дослідження термомеханічних властивостей полімерних матеріалів на основі модифікованого

ПА-6 (термомеханічні криві – рис. 1; теплостійкість за Віка – рис. 2 та рис. 3), з одного боку, дають змогу встановити максимальну температуру експлуатації виробів та обґрунтувати технологічний інтервал перероблення матеріалу, оцінити експлуатаційні властивості в широкому інтервалі температур, а з іншого – дають уявлення про їхню надмолекулярну структуру.

Здійснені термомеханічні дослідження також підтверджують різноманітність фізичних процесів, які відбуваються у багатокомпонентних системах. На термомеханічні залежності модифікованих матеріалів впливатимуть такі фізичні процеси, як модифікація наповнювача та умови одержання.

Показник теплостійкості за Віка є однією із важливих характеристик полімерної композиції, що показує зміну властивостей під дією температури.

Вплив складу на теплофізичні параметри сумішей на основі ПА-6 відображено на рис. 2.

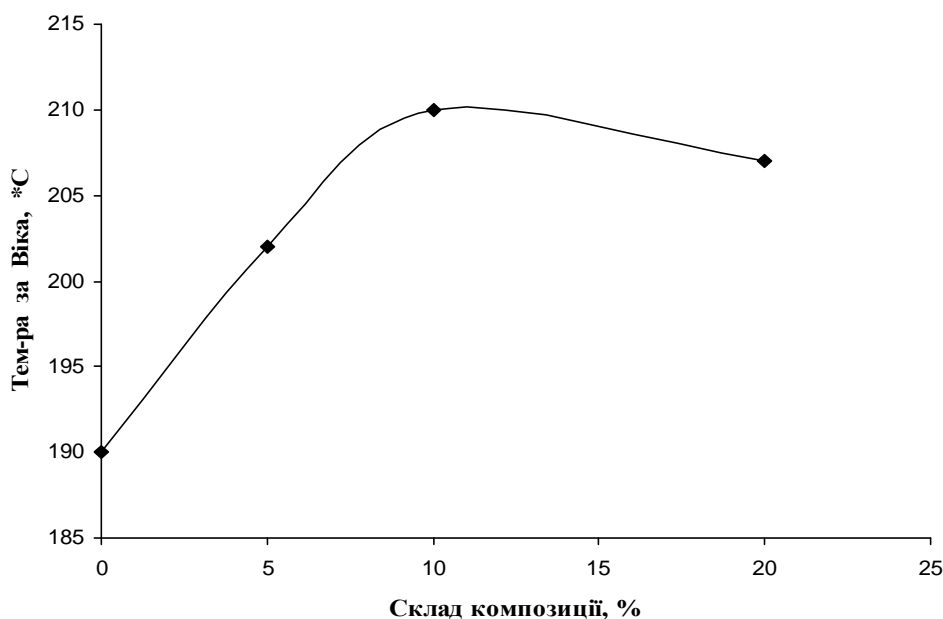


Рис. 2. Вплив вмісту МПС на теплофізичні властивості композицій на основі ПА-6, одержаних із розчину

Введення у полімерну композицію модифікованого монтморилоніту істотно вплинуло на теплостійкість за Віка, різниця температур перевищила 20 °C. Найбільшим показником теплостійкості відзначається нанокомпозит із вмістом модифікованого МПС 10 % мас. Подальше збільшення вмісту не вплинуло істотно на

теплофізичні показники полімерних композицій на основі ПА-6. Це, очевидно, пов'язано із ущільненням структури композиту.

Такі особливості властивостей модифікованих матеріалів, насамперед, можна пояснити впливом полімерного модифікатора на морфологію полімерних композицій та різним харак-

тером взаємодії. Це, своєю чергою, спричиняє істотні зміни в надмолекулярній структурі полімерної матриці. Як наслідок, відбуваються зміни властивостей полімерних композицій.

Подана нижче діаграма демонструє вплив умов одержання на теплофізичні властивості модифікованих полімерних композицій на основі ПА-6 (рис. 3).

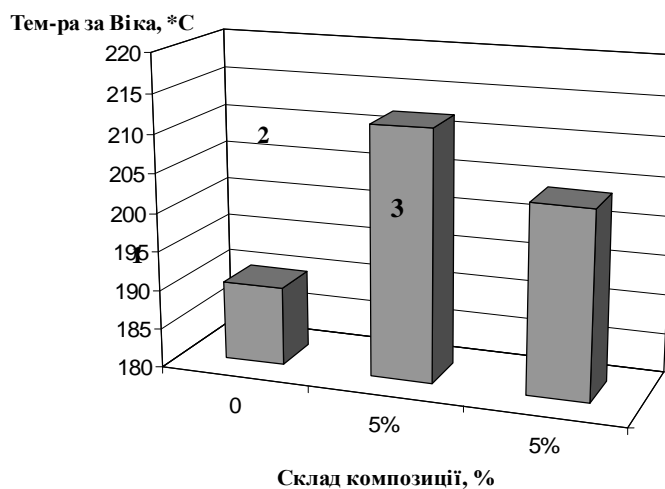


Рис. 3. Теплостійкість за Віка залежно від умов одержання композицій*:

1 – ПА-6; 2 – ПА-6+5 % МПС м. з.; 3 – ПА-6+5 % МПС розч.

*м. з. – композит, одержаний механічним змішуванням; розч. – композит, отриманий осадженням з розчину

Як бачимо (рис. 3), у зразків, одержаних методом осадження із розчину, також високі значення показника теплостійкості за Віка порівняно із вихідним поліамідом, тобто на значення теплостійкості за Віка вплинули умови отримання досліджуваних зразків. Найвищі показники композитів, одержаних механічним змішуванням, що пояснюється певним упорядкуванням надмолекулярної структури полімерного композиту та підвищенням його ступеня кристалічності [18].

Одержані результати можна використати для створення нових поліамідних матеріалів із покращеними теплофізичними показниками та комплексом цінних специфічних властивостей матеріалу чи виробу.

Висновки

Виявлено, що збільшення концентрації модифікованого наповнювача у композитах на основі поліаміду-6, одержаних із розчину, призводить до істотних змін деформацій у діапазоні температур склування, а саме 30–70 °С.

Досліджено, що характер термомеханічних кривих зумовлений як способом одержання нанокompозитів на основі ПА-6, так і температурою, за якої воно відбувається.

Визначено, що на теплофізичні параметри нанокompозитів істотно впливають умови одержання. Композити на основі ПА-6, отримані механічним змішуванням, характеризуються вищими показниками.

Встановлено, що модифікацією поліаміду-6 монтморилоніт – піролідоною сумішшю можна впливати на структуру та властивості нанокompозитів, регулювати їхні технологічні та експлуатаційні властивості, а також температурні інтервали фізичних переходів.

References

1. Gavryliuk, N. A., Prychodiko, G. P., Kartel, M. T. (2014). Oderzhannya ta vlastivosti nanokompozitiv na osnovi termoplastychnykh polimeriv, napovnenykh vuglevyymy nanotrubkamy. *Poverchnost*, 6(21), 206–240. http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv.
2. Suhyi, K. M. (2013). Technologia oderzhannya nanokompozitiv na osnovi poliamidu I organomodyfikovanogo montmorylonitu. *Voprosu himii i himichnykh technologii*, 5, 44–50. <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2013/5/Sukhyy%202.pdf>.
3. Wang, Z., Pinnavaia, T. J. (1998). Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. *Chem. Mater.*, 10, 7, 1820–1826. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cm980448n>.
4. Garcia, Lopez D., Gobernado-Mitrel, Fernandez, J. F., Merino, J. C., Pastor, J. M. (2009).

Properties of polyamide 6/clay nanocomposites processed by low cost bentonite and different organic modifiers. *Polymer Bull.*, 62(6), 2493–2498. <https://ur.booksc.me/book/7506240/3827f1>.

5. Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. (1998) Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane. *Chem. Mater.*, 10 (12), 3769–3771. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cm980448n>.

6. Burnside, S. D., Giannelis, E. P. (1995). Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chem. Mater.*, 7(9), 1597–1600. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm00057a001>.

7. Vaia, R. A., Giannelis, E. P. (1997). Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules*, 30(25), 8000–8009. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma9603488>.

8. Chang, K.-C., Chen, S.-T., Lin, H.-F., Lin, C.-Y., Huang, H.-H., Yeh, J.-M., Yu, Y.-H. (2008). The development of anthracene derivatives for organic light-emitting diodes. *Eur. Polymer J.*, 44(1), 13–23. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/JM/C2JM16855C>.

9. Jia, Q., Zheng, M., Shen, R., Chen, H. (2006). Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks. *Chinese Sci. Bull.*, 51(3), 293–298. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S01430570600365X>.

10. Krasinskyi, V., Suberlyak, O., Klym, Y. (2016). Operational properties of nanocomposites based on polycapromide and modified montmorillonite. *Acta Mechanica Slovaca*, 20(1), 52–55. <https://www.actamechanica.sk/artkey/ams-201601-0008>.

11. Krasinskyi, V. V., Suberlyak, O. V., Zemke, V. M., Chekailo, M. V., Pankiv, M. O. (2021). Otrymannya nanokompozytiv na osnovi montmorylonitu ta poliamidu v rozchyni. *Chemistry, technology and application of*

substances, *Bulletin of the National University Lviv Polytechni*, 4(1), 172–178. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.172>.

12. Mishurov, D. O., Avramenko, V. L., Brovko, O. O. (2013). Nanokompozyty na osnovi polimeriv i sharuvatych sylikativ. *Polimernyi zhurnal*, 35(3), 217–230. http://gntb.gov.ua/files/vv/nanot13_2.pdf.

13. Suberlyak, O. V., Baran, N. M., Yatsulchak, G. V. (2017). Fizyko-mechanichni vlastyvoli plivok na osnovi sumishej poliamidu z polivinilpirolidonom. *Phizyko-himichna mechanika materialiv*, 53(3), 93–97. http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.

14. Krasinskyi, V., Suberlyak, O., Kochubei, V., Jachowicz, T., Dulebova, L., Zemke, V. (2020). Nanocomposites based on polyamide and montmorillonite obtained from a solution. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 14(3), 192–198. <http://www.astrij.com>.

15. ISO 306:2004. *Plastics. Thermoplastic materials determination of Vicat softening temperature (VST)*, 1991, 8. <https://docs.cntd.ru/document/1200110856>.

16. Krasinskyi, V., Suberlyak, O., Sikora, J., Zemke, V. (2021) Nanocomposites based on polyamide-6 and montmorillonite intercalated with polyvinylpyrrolidone. *Polymer-Plastics Technology and Materials*. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/25740881.2021.1924201>.

17. Levytskyi, V. Ye., Tarnavskyi, A. B., Suberlyak, O. V. (2004). Termomechanichni vlastyvoli sumishei poliamid-polivinilpirolidon. *Chemistry, technology and application of substances*, 497, 141–143. <https://ena.lpnu.ua/handle/ntb/12005>.

18. Levytskyi, V., Masyuk, A., Katruk, D., Kuziola, R., Bratyshak, M. jr., Chopyk, N., Khromyak, U. (2020). Influence of polymer-silicate nucleator on the structure and properties of polyamide 6. *Chemistry & Chemical Technology*, 14(4), 496–503. <https://science2016.lp.edu.ua>.

M. M. Bratyshak, jr., V. V. Krasinskyi, N. V. Chopyk, V. M. Zemke

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Plastics Processing

THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON POLYAMIDE-6, OBTAINED FROM THE SOLUTION

Thermomechanical studies of polamide-6 compositions, modified with (MPM) montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture, were performed. Polyamide-6 nanocomposites were obtained by the solution deposition. The influence of nanocomposite production conditions on morphological features of polymer blends were researched. Determination of thermomechanical properties makes it possible to define the optimal content of MPM in polyamide-6 blends.

Key words: polyamide-6; formic acid; montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture; nanocomposite; thermomechanical curve; precipitation from solution; Vicat softening point.