

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КЛИМ ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 678.746.523;678.073

ДИСЕРТАЦІЯ

**Розроблення основ технології одержання термопластичних нанокомпозитів
на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону**

05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів
технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Ю. В. Клим

Науковий керівник

Суберляк Олег Володимирович
доктор хімічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, д.т.н., проф.

 /Б.О. Дзіняк/



Львів – 2019

АНОТАЦІЯ

Клим Ю.В. Розроблення основ технології одержання термопластичних нанокompозитів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – хімічна технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2019.

Дисертаційна робота присвячена актуальній проблемі – розробленню основ технології одержання конструкційних термопластичних нанокompозитів на основі поліпропілену (ПП) і поліаміду-6 (ПА-6), які модифіковані інтеркальованим за допомогою полівінілпіролідону монтморилонітом. Внаслідок здійснених досліджень розроблено технологію одержання наномодифікатора на основі монтморилоніту (ММТ) та полівінілпіролідону (ПВП) для термопластів, встановлено закономірності одержання нанокompозитів на основі суміші ПП/ПА-6 з модифікатором. В цих нанокompозитах ПА-6 та ММТ сприяють підвищенню термостійкості матеріалу, а ПВП покращує сумісність полярного ПА-6 з гідрофобним ПП.

Мета роботи – розробити основи технології одержання полімерних нанокompозитів поліпропілену та поліаміду з використанням нового наномодифікатора на основі інтеркальованого полівінілпіролідонм монтморилоніту та встановити вплив модифікатора на технологічні і експлуатаційні властивості одержаних матеріалів.

Під час досліджень виконано такі завдання:

- розроблено технологію інтеркаляції монтморилоніту полівінілпіролідонм в ультразвуковому полі та встановлено раціональний склад монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші;
- встановлено закономірності утворення термопластичних сумішей на основі поліпропілену та полікапроаміду з додатками ММТ;
- розроблено технологію диспергування інтеркальованого монтморилоніту у сумішах поліаміду та поліпропілену і досліджено технологічні та

експлуатаційні властивості одержаних нанокompозитів;

- одержано експериментальні зразки нанокompозитів та здійснено їх промислові випробування.

У першому розділі розглянуто загальні дані про особливості наповнення термопластів дисперсними та наноаповнювачами, а також висвітлено методи одержання нанокompозитів на основі алюмосилікатних глин. З приведенного огляду робіт слідує, що поліпропілен добре суміщається з багатьма дисперсними наповнювачами, які за певної концентрації в композиті покращують його термічні та фізико-механічні властивості. Наповнювачі типу монтморилоніту суттєво впливають на кристалічну структуру ПП та покращують його термічну стійкість, а також міцність під час розривання і згинання. Але дуже важливе значення у цьому випадку має метод суміщення ПП з ММТ та вміст ММТ у композиті. Як показує аналіз наукової літератури, поліпшення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей спостерігається за малих (до 10 % мас.) концентрацій органоглини в поліамідній матриці. При цьому поряд з явними досягненнями в області полімерних шаруватих силікатних композиційних матеріалів існують і невирішені проблеми – недостатньо вивчені питання про вплив хімічної структури органо модифікатора на якість утвореної органоглини і фізико-механічні властивості нанокompозитів, не виявлені оптимальні співвідношення мінеральної та органічної складової в органоглині, які б забезпечували найкраще диспергування, обмежений перелік органо модифікаторів шаруватих силікатів, що забезпечують високий ступінь ексfolіації шаруватих наночастинок в полімерних матрицях.

У другому розділі наведено загальну характеристику речовин, які використовувались у дослідженнях. Описано методики проведення аналізів та експериментів.

В третьому розділі здійснено опрацювання монтморилоніт-полівінілпіролідонного модифікатора та встановлено його раціональний для технології склад. Рентгенографічним, диференційно-термічним та термогравіметричним аналізами досліджено структуру одержаних композитів

на основі ПВП з ММТ, що дозволило обґрунтувати раціональний склад монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші (МПС). Виходячи з результатів проведених досліджень, можна стверджувати, що за умови змішування водних розчинів ПВП та ММТ в ультразвуковому полі між ними відбувається фізична взаємодія з утворенням нової частково кристалічної структури. Про це свідчить значно вища термостійкість одержаних композитів порівняно з чистим ПВП, а також рентгенографічний і диференційно-термічний аналізи. Найбільш повно фізична взаємодія між ПВП та ММТ відбувається за співвідношення ММТ:ПВП=1:5, оскільки така композиція має найвищу термостійкість, а на рентгенограмі майже відсутні піки, характерні для ММТ. Тому було досліджено вплив МПС такого складу на властивості термопластичних полімерів. Введення невеликих кількостей розробленої МПС до поліаміду-6 суттєво покращує його міцнісні, теплофізичні та електроізоляційні властивості, хоча знижує його деформативну здатність. Тому розроблені композити на основі ПА-6 з наномодифікатором можна рекомендувати для виготовлення конструкційних виробів підвищеної жорсткості і міцності, що працюють під тривалим статичним навантаженням.

В четвертому розділі дисертаційної роботи встановлено закономірності утворення термопластичних сумішей поліпропілену з полікапроамідом, який містить інтеркальований ММТ. Відомо, що для одержання однорідної суміші на основі полярного та неполярного полімерів необхідне використання компатибілізаторів складної хімічної будови. Одним з підходів до покращення термодинамічної сумісності неполярного полімеру з шаруватими силікатами є введення полімерного полярного модифікатора. Тому з метою одержання однорідної суміші ПП з ПА-6 було вирішено спочатку створити органофільні шари на поверхні монтморилоніту, модифікувавши його в розтопі поліаміду, а вже потім одержаний композит суміщати з поліпропіленом.

Модифікування поліпропілену поліамідом-6, який попередньо суміщений в розтопі з монтморилонітом, призводить до зниження еластичності композитів та зростання механічної міцності. Зниження температури експлуатації композитів до мінус 20 °С обумовлює підвищення механічної міцності зразків в

1,5-2 рази, відносно видовження під час розривання зменшується лише на 2-5 %, на відміну від чистого ПП (табл. 4). Одночасно, встановлено, що механічна міцність ПП також збільшується, але відносно видовження за таких умов зменшується більше, ніж в 4 рази. Тому можна рекомендувати розроблений композит на основі суміші ПП-ПА-6-ММТ для виготовлення виробів з підвищеною механічною міцністю і задовільною деформативною здатністю навіть за від'ємних температур.

Розроблені полімерні композити на основі суміші поліпропілену з полікапроамідом-6, що містить монтморилоніт, відзначаються значно вищими значеннями часів релаксації за кімнатної температури, що дозволяє їх рекомендувати для виготовлення виробів, які працюють за тривалих статичних навантажень і в умовах підвищених температур.

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню закономірностей утворення термопластичних сумішей поліпропілену з полікапроамідом з додатками модифікованого ММТ. На підставі виконаних досліджень було запропоновано новий спосіб суміщення ПП з ПА-6: спочатку одержували нанокompозит на основі ПА-6 з ММТ, який інтеркальований полівінілпіролідом. Потім одержували суміш ПП з синтезованим нанокompозитом. Передбачається, що використання інтеркальованого за допомогою ПВП монтморилоніту, буде сприяти підвищенню термостійкості ПА-6. Разом з тим, ПВП, зв'язаний з ПА-6, сприятиме підвищенню сумісності поліпропілену з поліамідом, що виключить використання реакційноздатних компатибілізаторів складної хімічної будови. Розроблено методику диспергування інтеркальованого монтморилоніту у сумішах поліаміду та поліпропілену і запроектовано принципову технологічну схему виготовлення виробів на основі одержаних сумішей методом лиття під тиском. Встановлено технологічні параметри переробки композитів на основі поліпропілену і поліаміду-6, попередньо модифікованого монтморилоніт-полівінілпіролідовою сумішшю, методом лиття під тиском.

За розробленою технологією одержано експериментальні зразки нанокompозитів і досліджено їх властивості. На основі одержаних результатів

встановлено, що найбільш придатною до використання і переробки є суміш поліпропілену з модифікованим поліамідом у співвідношенні 85:15 % мас. відповідно. Композити на основі такої суміші характеризуються найвищими міцністю, модулем пружності, твердістю та термостійкістю (321 °C у порівнянні з 235 °C для вихідного ПП). Такі результати можна пояснити утворенням інтер-полімерних комплексів з пластинами ММТ в структурі розроблених композитів.

За результатами досліджень виготовлена партія полімерного композиційного матеріалу на ТзОВ «Браш». Промисловими випробуваннями на ТзОВ «Завод Електронпобутприлад» встановлено, що технологія формування виробів з розробленого нанокompозиту на основі ПА-6/ПП не ускладнена в умовах виробництва і може бути здійснена без додаткових змін виробничого процесу, вироби відзначаються низькою усадкою, високими фізико-механічними показниками, якісною поверхнею без дефектів, з необхідною термостійкістю. Випробування на стенді прогону двигунів показали, що виріб «Втулка ізоляційна» під час зберігання і прогону не змінює своїх геометричних розмірів, не розм'якшується під дією відцентрової сили та температури, зберігає свої електроізоляційні властивості. Матеріал може бути впроваджений у виробництво.

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» для підготовки студентів наукового напрямку 161 «Хімічні технології та інженерія» в теоретичних та лабораторних заняттях з дисципліни «Основи метрології та оцінка якості сировини і пластмасових виробів», а також під час виконання магістерських кваліфікаційних робіт, що підтверджено актом впровадження.

Ключові слова: монтморилоніт, полівінілпіролідон, поліпропілен, полікапроамід, нанокompозит, модифікування.

Список публікацій здобувача:

1. Volodymyr Krasinskyi, Viktoria Kochubei, Yurii Klym, Oleh Suberlyak. Thermogravimetric research into composites based on the mixtures of polypropylene

and modified polyamide / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol 4, No 12 (88). – P. 44-50. (**Scopus**)

Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, участь у виконанні експериментальних досліджень, обговорення результатів.

2. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Viktoria Kochubei, Yurii Klym, Viktoria Zemke, Tomasz Jachowicz. Effect of small additives of polyamide modified by polyvinylpyrrolidone and montmorillonite on polypropylene technological properties and heat resistance / Advances in Science and Technology Research Journal. – 2018. – Vol. 12, №2. – P. 83-88. (**Web of Science**)

Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, одержання зразків для досліджень методом лиття під тиском, дослідження технологічних властивостей, аналіз результатів.

3. Красінський В.В., Кочубей В.В., Клим Ю.В., Гайдос І. Термогравіметричні дослідження полівінілпіролідону, модифікованого монтморилоном / Вісник НУ “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів. – 2015. – №.812. – С. 378-382.

Особистий внесок дисертанта полягає в одержанні та підготовці зразків для аналізу, обробці та обговоренні результатів досліджень.

4. Красінський В.В., Земке В.М., Клим Ю.В., Чопик Н.В. Особливості одержання композитів на основі поліпропілену та нано-модифікованого поліаміду // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2017. – № 868. – С. 395-399.

Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, обговорення результатів.

5. V. Krasinskyi, O. Suberlyak, Y. Klym. Operational properties of nanocomposites based on polycapromide and modified montmorillonite / Acta Mechanica Slovaca. – 2016, Vol. 20, No 1. – P. 52-55.

Особистий внесок дисертанта полягає в одержанні зразків для досліджень, виконанні фізико-механічних випробувань.

6. Krasinskyi V., Suberlyak O., Klym Y., Gajdos I., Jachowicz T. Nanocomposites on the basis of termoplastics and montmorillonite modified by

polyvinylpyrrolidone / Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography, Vol. III: Lublin, 2015. – P. 103-112.

Особистий внесок дисертанта: здійснення модифікування поліаміду інтеркальованим монтморилонітом, дослідження електричних властивостей композитів та твердості, обговорення результатів.

7. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Yurii Klym, Ivan Gajdos. Innovative production of nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone // XVII International Scientific Conference „Trends and Innovative Approaches in Business Processes“ (19 December 2014). – SjF TU Košice, Slovak Republic. – 2014. – P. 1-6.

Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, обговорення результатів.

8. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Aneta Tor-Swiatek, Yurii Klym. Effect of modified montmorillonite on operating characteristics of polyamide // Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing” (18-19 February 2015). – Lviv Polytechnic National University, Ukraine. – 2015. – P. 10.

Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, обговорення результатів.

9. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Tomasz Garbacz, Yurii Klym. Structure and characteristics of montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture // Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing” (18-19 February 2015). – Lviv Polytechnic National University, Ukraine. – 2015. – P. 23.

Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, обговорення результатів.

10. Заявка на патент України на винахід № а 2016 12693; МПК В28С 3/00, С08F 26/10 "Спосіб одержання наномодифікатора для термопластичних полімерів" / Красінський В.В., Суберляк О.В., Антонюк В.В., Клим Ю.В., Гарбач Т. – Заявл. 13.12.2016.

Особистий внесок дисертанта: отримано експериментальні дані, взято участь у формулюванні заявки патенту.

SUMMARY

Klym Yu.V. Development of fundamentals of the technology for obtaining thermoplastic nanocomposites based on montmorillonite and polyvinylpyrrolidone. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

The dissertation for the degree of candidate of technical sciences on the specialty 05.17.06 – chemical technology of polymer and composite materials. – "Lviv Polytechnic" National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2019.

The dissertation is devoted to the actual problem - the development of technology fundamentals for the production of structural thermoplastic nanocomposites based on polypropylene (PP) and polyamide-6 (PA-6) modified by intercalated with polyvinylpyrrolidone montmorillonite. Due to the research carried out the technology of obtaining of nanomodifier on the basis of montmorillonite (MM) and polyvinylpyrrolidone (PVP) for thermoplastics has been developed, the regularities of obtaining nanocomposites based on PP / PA-6 mixture and the modifier have been determined. In the mentioned nanocomposites PA-6 and MMT promotes an increase in thermal stability of material and PVP improves the compatibility of polar PA-6 with hydrophobic PP.

The purpose of the work is to develop the basics of the technology for obtaining polymeric nanocomposites of polypropylene and polyamide using a new nanodiplifier based on the intercalated polyvinylpyrrolidone montmorillonite and to establish the influence of the modifier on the technological and operational properties of the obtained materials. During the research the following tasks were performed:

- the technology of intercalation of montmorillonite by polyvinylpyrrolidone in ultrasonic field has been developed and the rational composition of montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture has been determined;

- the regularities of the formation of thermoplastic mixtures based on polypropylene and polycaproamide with MM additives were defined;

- the technology of dispersing of intercalated montmorillonite in the mixtures of polyamide and polypropylene has been developed also the technological and operational properties of nanocomposites have been studied;

- experimental samples of nanocomposites have been obtained and their industrial tests have been carried out.

In the first section the general data concerning the peculiarities of thermoplastics filling with dispersed and nano-fillers are considered, as well as the methods of nanocomposites obtaining based on aluminosilicate clays. From the above described review, it follows that polypropylene is well combined with many dispersed fillers. The last ones, at a certain concentration in the composite, improve its thermal and physical-mechanical properties. Fillers such as montmorillonite significantly affect the crystalline structure of PP and improve its thermal stability, as well as strength at breaking and bending.

But very important in this case is the method of combining PP with MM and MM content in the composite. As the analysis of scientific literature shows, improvement of physical-mechanical and working properties is observed within small (up to 10% by weight) concentrations of organo-clay in a polyamide matrix. At the same time, along with the obvious achievements in the field of polymer layered silicate composite materials there are also unresolved problems. There are insufficiently studied questions about influence of chemical structure of organo-modifier on quality of the formed organo-clay and the physical and mechanical properties of nanocomposites, not detected the optimal ratios of the mineral and organic components in organo-clay which would be provided the best dispersion, a limited list of organo-modifiers of layered silicates providing a high degree of exfoliation of the layered nanoparticles in a polymer matrix.

The second section provides a general description of the substances used in the studies. Methods of analysis and experiments conducting are described.

In the third section the working out of the montmorillonite-polyvinylpyrrolidone modifier was realized and its rational composition for technology was defined. Through the X-ray, differential-thermal and thermogravimetric analyzes the structure of obtained composites based on PVP with MMT was researched. It allowed

substantiating the rational composition of montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture (MPM).

Based on the results of the studies, it can be argued that during the mixing of aqueous solutions of PVP and MMT in the ultrasound field the physical interaction between them occurs with the following formation of a new partially crystalline structure. This is evidenced by significantly higher thermal stability of the composites obtained compared to pure PVP, as well as X-ray and differential-thermal analysis. The most complete physical interaction between PVP and MMT occurs for the ratio of MMT: PVP = 1: 5, since this composition has the highest thermal stability, and the X-ray has almost no peaks, which are characteristic for MMT.

Thus, the effect of MPM of such composition on the properties of thermoplastic polymers was studied. The injection of small amounts of the developed MPM to polyamide-6 significantly improves its strength, thermophysical and electrical insulation properties, although it reduces its deformability. Therefore, the developed PA-6 composites containing nanomodifier can be recommended for the manufacture of constructional products of increased rigidity and durability which work under long static load.

In the fourth section of the dissertation work the regularities of the formation of polypropylene with polycaproamide thermoplastic mixtures containing intercalated MMT were determined. It is known that in order to obtain a homogeneous mixture on the basis of polar and nonpolar polymers, it is necessary to apply compatibilizer of complex chemical structure. One of the approaches to improving the thermodynamic compatibility of a nonpolar polymer with layered silicates is injection of polymer polar modifier. Therefore, in order to obtain a homogeneous mixture of PP with PA-6, it was decided to first create organophilic layers on the montmorillonite surface modifying it in the melt of polyamide, and then obtained composite to combine with polypropylene.

Modification of polypropylene by polyamide-6 which is pre-combined with montmorillonite in the melt leads to a decrease in the elasticity of the composites and to the increase of mechanical strength. Reducing the operation temperature of composite to minus 20 ° C causes an increase in the mechanical strength of the

samples in 1,5-2 times, the relative elongation at breakage decreases by only 2-5%, in compared to the pure PP (Table 4). At the same time, it was determined that the mechanical strength of the PP also increases, but the relative elongation under such conditions decreases more than 4 times. Thus, it is possible to recommend the developed composite based on PP-PA-6-MMT mixture for the manufacture of products of increased mechanical strength and satisfactory deformability even at the negative temperatures.

Developed polymer composites based on a mixture of polypropylene with polycaproamide -6 containing montmorillonite have considerably higher values of relaxation times at the room temperature. It allows recommend above mentioned composites for the manufacture of products which work under long static loads and in conditions of elevated temperatures.

The fifth section of the dissertation is devoted to the study of formation of thermoplastic mixtures containing polypropylene with polycaproamide and with additives of modified MMT. On the basis of the conducted research a new method of combining PP with PA-6 was proposed: initially it was obtained nanocomposite based on PA-6 with MMT which was intercalated with polyvinylpyrrolidone. Subsequently, a mixture of PE with a synthesized nanocomposite was obtained. It is assumed that the use of intercalated by PVP montmorillonite will promote the increasing of thermal stability of PA-6. At the same time the PVP linked with PA-6 will increase the compatibility of polypropylene with polyamide that excludes the use of reactive-able composites of a complex chemical structure. The method of dispersing intercalated montmorillonite in polyamide and polypropylene mixtures was developed and the principal technological scheme of manufacturing products based on the obtained mixtures by the method of injection molding was designed.

The technological parameters of the processing of composites based on polypropylene and polyamide-6 pre-modified with a montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture by the injection molding method have been determined.

According to the developed technology an experimental samples of nanocomposites were obtained and their properties were researched. On the basis of

the obtained results it was found that the most suitable for use and processing is a mixture of polypropylene with modified polyamide in the ratio of 85:15% by weight respectively. Composites based on such mixture are characterized by the highest strength, modulus of elasticity, hardness and heat resistance (321 °C compared with 235 °C for the initial PP). Such results can be explained by the formation of inter-polymer complexes with the plates containing MMT in the structure of the developed composites.

According to the research results a batch of polymer composite material was manufactured at Brash Ltd.

By the industrial tests within the Plant Elektronpobutprilad Ltd have determined that the technology of products formation applying the developed nanocomposite based on PA-6 / PP is not complicated in the production conditions and can be carried out without any additional changes in the production process. The products are characterized by low shrinkage, high physical and mechanical performance, quality surface without defects with the necessary heat resistance. Testing of engines have shown that the product "Insulating bushing " does not change its geometric dimensions during storage and run, does not softened under the action of centrifugal force and temperature, retains its electrical properties. The material can be implemented into production.

The results of the conducted researches were applied in educational process at the Department of Chemical Technology of Plastics Processing of "Lviv Polytechnic" National University for the "Lviv Polytechnic" students education of the scientific direction 161 "Chemical technologies and engineering" in theoretical and laboratory classes on discipline "Fundamentals of metrology and evaluation of raw materials and plastic products" as well as during the master's qualification work. All above describe have confirmed by the act of implementation.

Key words: montmorillonite, polyvinylpyrrolidone, polypropylene, polycaproamide, nanocomposite, modification.

Researcher's publication list:

1. Volodymyr Krasinskyi, Viktoria Kochubei, Yurii Klym, Oleh Suberlyak. Thermogravimetric research into composites based on the mixtures of polypropylene

and modified polyamide / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol 4, No 12 (88). – P. 44-50. (**Scopus**)

Personal contribution of the respondent: saving the literary data, participation in experimental studies execution, discussing the results.

2. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Viktoria Kochubei, Yurii Klym, Viktoria Zemke, Tomasz Jachowicz. Effect of small additives of polyamide modified by polyvinylpyrrolidone and montmorillonite on polypropylene technological properties and heat resistance / Advances in Science and Technology Research Journal. – 2018. – Vol. 12, №2. – P. 83-88. (**Web of Science**)

Personal contribution of the respondent: saving the literary data, obtaining samples by the injection molding, research of the technological properties, analysis of the results.

3. Krasinsky VV, Kochubei VV, Klim Yu.V., Gaidos I. Thermogravimetric studies of polyvinylpyrrolidone modified by montmorillonite / Bulletin of the National University "Lvivska Polytechnika". "Chemistry, technology of substances and their application". - Lviv - 2015 - No. 812. - P. 378-382.

The personal contribution of the dissertation consists in obtaining samples and its preparation for analysis, evaluation and discussion of the research results.

4. Krasinsky V.V., Zemke V.M., Klim Y.V., Chopyk N.V. Features of the production of composites based on polypropylene and nano-modified polyamide // Bulletin of the National University "Lviv Polytechnic". Series "Chemistry, technology of substances and their application". - 2017. - No. 868. - C. 395-399.

Personal contribution of the respondent: saving the literary data, conducting of experimental researches, discussion of the results.

5. V. Krasinskyi, O. Suberlyak, Y. Klym. Operational properties of nanocomposites based on polycapraamide and modified montmorillonite / Acta Mechanica Slovaca. – 2016, Vol. 20, No 1. – P. 52-55.

Personal contribution of the respondent consists in obtaining samples for research, performing physical and mechanical tests.

6. Krasinskyi V., Suberlyak O., Klym Y., Gajdos I., Jachowicz T. Nanocomposites on the basis of termoplastics and montmorillonite modified by

polyvinylpyrrolidone / Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography, Vol. III: Lublin, 2015. – P. 103-112.

Personal contribution of the respondent: the modification of the polyamide by intercalated montmorillonite, the study of the electrical properties and hardness of the composites, discussion of the results.

7. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Yurii Klym, Ivan Gajdos. Innovative production of nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone // XVII International Scientific Conference „Trends and Innovative Approaches in Business Processes“ (19 December 2014). – Sjf TU Košice, Slovak Republic. – 2014. – P. 1-6.

Personal contribution of the respondent: planning of the experiment, participation in the implementation of experimental research, discussion of the results.

8. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Aneta Tor-Swiatek, Yurii Klym. Effect of modified montmorillonite on operating characteristics of polyamide // Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing” (18-19 February 2015). – Lviv Polytechnic National University, Ukraine. –2015.– P. 10.

Personal contribution of the respondent: planning of the experiment, participation in the implementation of experimental research, discussion of the results.

9. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Tomasz Garbacz, Yurii Klym. Structure and characteristics of montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture // Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing” (18-19 February 2015). – Lviv Polytechnic National University, Ukraine. – 2015. – P. 23.

Personal contribution of the respondent: planning of the experiment, participation in the implementation of experimental research, discussion of the results.

10. Application for the patent of Ukraine for the invention No. a 2016 12693;

МПК B28C 3/00, C08F 26/10 "Method for obtaining a nanomodifier for thermoplastic polymers" / Krasinsky VV, Suberlyak O.V., Antonyuk V.V., Klim Y.V., Garbach T. - Submitted. 13.12.2016.

Personal contribution of the respondent: experimental data have been obtained, participated in the formulation of the patent application.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ | 20 |
| ВСТУП | 21 |
| РОЗДІЛ 1 | |
| ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ | 27 |
| 1.1. Наповнення – ефективний спосіб покращення властивостей полімерів | 27 |
| 1.1.1. Термопластичні полімерні матеріали з дисперсними наповнювачами | 29 |
| 1.1.2. Наповнення термопластів наноматеріалами | 33 |
| 1.2. Наноглина – як силікатний наповнювач | 40 |
| 1.2.1. Методи одержання нанокомпозитів з використанням ММТ | 41 |
| 1.3. Специфіка одержання та структура полімерних нанокомпозитів на основі алюмосилікатних глин | 45 |
| 1.4. Основи технології одержання композитів на основі сумішей з ПП | 52 |
| РОЗДІЛ 2 | |
| ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ | 55 |
| 2.1. Методика одержання монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші | 55 |
| 2.2. Методика одержання композиту на основі полікапроаміду ПА-6 і монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші та одержання зразків для досліджень | 55 |
| 2.3. Методика одержання композиту на основі суміші поліпропілену, полікапроаміду ПА-6 і алюмосилікатного наповнювача та одержання зразків для досліджень | 56 |
| 2.4. Методика визначення часів релаксації | 57 |
| 2.5. Методика визначення міцності під час статичного згинання | 61 |
| 2.6. Методика визначення міцності і модуля Юнга зразків під час розтягування та відносного видовження під час розривання | 62 |
| 2.7. Методика термомеханічного аналізу (ТМА) | 64 |
| 2.8. Методика диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів | 65 |

| | |
|---|----|
| 2.9. Методика рентгенографічних досліджень | 18 |
| 2.10. Методика визначення твердості за Брінеллем | 66 |
| 2.11. Методика визначення теплостійкості за Віка | 67 |
| 2.12. Методика визначення електроізоляційних властивостей | 68 |
| 2.13. Методика визначення водопоглинання зразків | 68 |
| 2.14. Методика визначення показника текучості розтопу | 69 |
| 2.15. Статистична обробка результатів досліджень | 69 |

РОЗДІЛ 3

| | |
|---|----|
| РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ | 72 |
| 3.1. Опрацювання монтморилоніт-полівінілпіролідонового модифікатора та встановлення його раціонального складу | 72 |
| 3.2. Фізико-механічні, теплофізичні та електроізоляційні властивості композитів на основі ПА-6 та монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші (МПС) | 81 |

РОЗДІЛ 4

| | |
|---|----|
| ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕНУ З ПОЛІКАПРОАМІДОМ З ДОДАТКАМИ ММТ | 87 |
| 4.1. Вплив складу сумішей поліпропілен-полікапроамід-монтморилоніт на температурні характеристики та фізико-механічні властивості композитів | 87 |
| 4.2. Вплив малих додатків алюмосилікатного наповнювача на фізико-механічні і релаксаційні властивості композитів на основі сумішей поліпропілен-полікапроамід | 96 |

РОЗДІЛ 5

| | |
|--|-----|
| ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕНУ З ПОЛІКАПРОАМІДОМ, КОМПАТИБІЛІЗОВАНОГО ЗА ДОПОМОГОЮ МПС | 105 |
|--|-----|

| | |
|---|-----------|
| 5.1. Розроблення основ технології одержання нанокompозитів на основі сумішей ПП з ПА-6 та модифікатора МПС | 19 105 |
| 5.2. Технологічні і експлуатаційні властивості композиту на основі сумішей ПП/ПА-6 з інтеркальованим ММТ | 108 |
| 5.3. Вплив малих додатків поліаміду, модифікованого полівінілпіролідом з монтморилонітом, на технологічні властивості та термостійкість поліпропілену | 119 |
| ВИСНОВКИ | 128 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ | 131 |
| ДОДАТКИ | 142 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ММТ – монтморилоніт;

ПП – поліпропілен;

ПА-6 – полікапроамід-6 (поліамід-6);

ПВП – полівінілпіролідон;

ДТА – диференційно-термічний аналіз;

ДТГ – диференційний термогравіметричний аналіз;

ТГА – термогравіметричний аналіз;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

РСА – рентгено-структурний аналіз;

ТМА – термомеханічний аналіз;

ТМК – термомеханічна крива;

ПКМ – полімерний композиційний матеріал;

ШН – шунгітовий наповнювач;

ОММТ – органічно модифікований монтморилоніт;

МПС – монтморилоніт-полівінілпіролідонова суміш;

ПТР – показник текучості розтопу;

E – модуль пружності (Юнга), МПа;

G – модуль зсуву або модуль жорсткості, МПа;

K – модуль об'ємної пружності, МПа;

$\sigma_{руйн}$ – міцність під час розривання, МПа;

σ_{max} – максимальна міцність під час розтягування, МПа;

σ_T – границя текучості під час розтягування, МПа;

ϵ – відносне видовження під час розривання, %;

$\sigma_{згин}$ – міцність під час згинання, МПа;

НВ – твердість за Брінелем, МПа;

ρ_v – питомий об'ємний електричний опір, Ом·м;

$T_B, T_{пл}$ – теплостійкість за Віка та температура плавлення, °С;

$\tau_1 - \tau_4$ – часи релаксації, хв.

ВСТУП

Актуальність теми. Одержання нових полімерних нанокомпозитів на сьогоднішній день є одним з пріоритетних завдань полімерної технології. Використання неорганічних нанонаповнювачів дозволяє підвищити стійкість полімерів до дії різних середовищ, термічну стабільність і механічні властивості. Навіть невелика кількість (менше 5%) шаруватих неорганічних нанонаповнювачів покращують механічні і теплофізичні властивості, аналогічні тим, котрі досягаються за вмісту мікророзмірних наповнювачів в кількості 30-50%. Зазвичай як шаруваті нанорозмірні неорганічні наповнювачі для полімерних нанокомпозитів використовують глинисті мінерали групи монтморилоніту, синтетичні алюмосилікати, фосфати металів та ін. В даний час основну увагу в області створення шарувато-силікатних полімерних нанокомпозитів приділяють досягненню високого рівня ексфоціації нанорозмірних частинок в полімерній матриці, що визначає досягнення високих експлуатаційних властивостей. Тому актуальною проблемою є підбір ефективних модифікаторів шаруватого силікату, що забезпечує високу адгезію наповнювача з полімерною матрицею. Відомі дослідження для досягнення сумісності монтморилоніту (ММТ) з полярними полімерами, зокрема з поліамідом-6, які полягають у інтеркаляції ММТ низькомолекулярними амінокислотами чи олігомерними четвертинними амонієвими солями за підвищених температур впродовж тривалого часу. Змішування полярних полімерів з монтморилонітом (ММТ) забезпечує підвищення жорсткості і механічної міцності композиту та суттєве зростання температури початку деструкції. Останнім часом велику увагу вчені приділяють сумішам на основі поліпропілену (ПП) та поліаміду (ПА), змішування яких дозволяє зменшити негативні характеристики вихідних полімерів. Однак для одержання однорідної суміші ПП з ПА необхідне використання компатибілізаторів, як правило, складної хімічної будови, зокрема малеїнізованого ПП. Змішування ПА-6 з полівінілпіролідом (ПВП) дозволяє одержати однорідну суміш внаслідок фізичної взаємодії на основі водневих зв'язків, що зменшує полярність обох

полімерів і дає можливість змішувати їх з гідрофобними полімерами, зокрема з поліпропіленом (ПП). Окрім того, ПВП є перспективним у інтеркаляції ММТ для одержання нанокомпозитів. У зв'язку з цим, актуальним є дослідження спільного ефекту ММТ і ПВП на сумісність і властивості матеріалів на основі суміші ПП з ПА-6.

Тому розроблення фізико-хімічних основ технології одержання термопластичних нанокомпозитів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону є актуальним науково-технічним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету "Львівська політехніка" за напрямком "Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки функціоналізованих (ко)полімерів, полімерних (нано)композитів, гідрогелів; розроблення технологій одержання виробів (литєвих, конструкційних, ізоляційних, оптичних, плівкових, мембран, імплантатів, лікарських форм, клейових, адгезивів, синтетичних волокон, тканин і технологічних рідин) зі спеціальними властивостями" і виконана в межах проектів: "Наукові основи синтезу нових полімерних гідрогелевих (нано)композитів спеціального призначення" (№держреєстрації 0117U004452) та "Фізико-хімічні основи технологій синтезу та модифікування селективно-сорбційних полімер-неорганічних (нано)композиційних матеріалів" (№держреєстрації 0118U000263).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – розробити основи технології одержання полімерних нанокомпозитів поліпропілену та поліаміду з використанням нового наномодифікатора на основі інтеркальованого полівінілпіролідом монтморилоніту та встановити вплив модифікатора на технологічні і експлуатаційні властивості одержаних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішували такі завдання:

- розробити технологію інтеркаляції монтморилоніту полівінілпіролідом та встановити раціональний склад монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші;

- встановити закономірності утворення термопластичних сумішей на основі поліпропілену та полікапроаміду з додатками ММТ;
- розробити технологію диспергування інтеркальованого монтморилоніту у сумішах поліаміду та поліпропілену та дослідити технологічні і експлуатаційні властивості одержаних нанокompозитів;
- одержати експериментальні зразки нанокompозитів та здійснити їх промислові випробування.

Об’єкт дослідження: полімерні нанокompозити на основі модифікованих інтеркальованим монтморилонітом поліпропілену і поліаміду.

Предмет дослідження: фізико-хімічні закономірності та технологічні особливості одержання нанокompозитів на основі модифікованих інтеркальованим монтморилонітом поліпропілену і поліаміду, їхня структура та властивості.

Методи дослідження: Експериментальні дані одержані з використанням стандартних методик та сучасних методів досліджень – фізико-механічних, теплофізичних, електричних, сорбційно-десорбційних, термометричних. Використані скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), рентгено-структурний (РСА), термомеханічний (ТМА), термогравіметричний (ТГ), диференційний термічний (ДТА) аналізи.

Наукова новизна одержаних результатів.

Розроблено нові нанокompозити на основі модифікованих інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом поліпропілену і поліаміду-6 та основи технології їх одержання.

Розроблено наномодифікатор нового типу для термопластів на основі монтморилоніту (ММТ) та полівінілпіролідону (ПВП), методами ДТА, ДТГ, ТГ та рентгенографічного аналізів показано, що за умов змішування водних розчинів ПВП та ММТ в ультразвуковому полі між ними відбувається фізична взаємодія з утворенням композиту з підвищеною на 60°C термостійкістю порівняно з вихідним ПВП.

Показано, що модифікування в розтопі полікапроаміду-6 одержаним на основі полівінілпіролідону з ММТ композитом сприяє підвищенню міцнісних,

теплофізичних та електроізоляційних властивостей ПА-6, хоча суттєво знижується його деформативна здатність.

Вперше встановлено закономірності одержання нанокompозитів на основі суміші ПП/ПА-6 з модифікованим за допомогою ПВП монтморилонітом. В цих нанокompозитах ПА-6 та ММТ сприяють підвищенню термостійкості матеріалу, а ПВП покращує сумісність полярного ПА-6 з гідрофобним ПП. За результатами термогравіметричних досліджень встановлено, що нанокompозити на основі сумішей ПП з модифікованим ПА-6 є однорідними.

Встановлено, що полімерні композити на основі суміші поліпропілену з полікапроамідом-6, що містить монтморилоніт як нанонаповнювач, за вмісту останнього в композиції від 1 до 2 % мас. мають значно вищі значення часів релаксації за кімнатної температури, що є наслідком утворення нової фізичної ґратки у суміші ПП з ПА-6.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено основи технології одержання нанокompозитів на основі модифікованих інтеркальованим монтморилонітом поліпропілену і поліаміду. Обґрунтовано оптимальний склад та температурно-часові параметри одержання композитів.

Встановлено, що позитивний ефект модифікування монтморилоніт-полівінілпіроліденовою сумішшю проявляється в області концентрацій ММТ 5-7 %мас. до ПА-6, зокрема міцність та модуль пружності під час згинання зростають більше, ніж в 2 рази, твердість – в 3 рази, теплостійкість за Віка збільшується на 20 °С, питомий об'ємний електричний опір зростає на порядок.

Встановлено, що змішування в розтопі поліпропілену з поліамідом-6, який модифікований інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом, сприяє утворенню нанокompозиту з властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей вихідних полімерів – показник текучості розтопу одержаних нанокompозитів є значно вищим, ніж чистих ПП та ПА-6. Також композити характеризуються значно вищими значеннями твердості, модуля пружності та теплостійкості порівняно з вихідним ПП. Одночасно встановлено, що внаслідок змішування ПП з модифікованим поліамідом-6 відносно видовження та вимушено-еластична деформація зменшуються у 2 та 4 рази відповідно. Такі

результати можна пояснити утворенням в структурі розроблених композитів інтер-полімерних комплексів з фізичними зв'язками за участі ММТ та низькомолекулярного ПВП.

З технологічного та економічного погляду, а також виходячи з експлуатаційних характеристик матеріалу, найбільш оптимальний вміст модифікованого поліаміду-6 в суміші з ПП становить 15...30 % мас.

За результатами досліджень виготовлена партія полімерного композиційного матеріалу. Промисловими випробуваннями на ТзОВ «Браш» та на ДП "Електронпобутприлад" підтверджено технологічність розроблених нанокompозитів в умовах лиття під тиском і добрі експлуатаційні властивості одержаних виробів на їхній основі, що підтвердило можливість їх впровадження у виробництво.

Результати досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки магістрів у НУ «Львівська політехніка» за спеціальністю «Хімічні технології та інженерія» (спеціалізації «Хімічні технології високомолекулярних сполук» та «Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів»).

Особистий внесок здобувача полягає в самостійному аналізі джерел літератури та патентної інформації, опрацюванні методик експерименту, виконанні досліджень, обробленні та аналізі одержаних результатів. Формулювання мети, основних висновків та положень дисертації, обговорення результатів досліджень здійснено спільно з науковим керівником у співпраці з к.т.н., доцентом Красінським В.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались на XVII міжнародній науковій конференції „Trends and Innovative Approaches in Business Processes“ (Кошице, Словаччина, 2014); VIII Ukrainian-Polish conference «POLYMERS OF SPESIAL APPLICATIONS» (Bukovel, Ukraine, 2014); міжнародній науково-практичній конференції “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing” (Львів, 2015), VIII НТК "Поступ в нафто-газопереробній і нафтохімічній промисловості" (Львів, 2016).

Публікації. За результатами дисертаційних досліджень опубліковано 9 наукових праць, серед них 5 статей (2 статті опубліковано у виданнях, що входять до наукометричних баз даних), 1 розділ монографії, 3 тези доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях, подано заявку на патент України на винахід.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури (101 найменування), та трьох додатків. Загальний обсяг дисертації 141 стор., вона містить 20 таблиць та 39 рисунків.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Наповнення – ефективний спосіб покращення властивостей полімерів

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

Наприкінці 80-х років двадцятого століття дослідники концерну «Toyota» отримали перший нанокомпозит на основі поліаміду-6 і органомодифікованого монтморилоніту, який відзначався підвищеними фізико-механічними та термічними властивостями, що визначило перспективність таких систем і спричинило різкий розвиток досліджень у цій області. На сьогоднішній день ринок шарувато-силікатних полімерних нанокомпозитів найбільш інтенсивно розвивається з об'ємом фінансування близько 950 мільйонів доларів в 2014 році.

Перші спроби створення композитів на основі полімерів і алюмосилікатів були зроблені в 50-х роках минулого століття [1]. Однак введення до 40-50% (мас.) глини (бентоніт, гектор та ін.), основу яких складає ММТ, не привело до поліпшення властивостей полімерного матеріалу і насамперед через незадовільне диспергування силікатного наповнювача. Значний прогрес у створенні полімер-силікатних нанокомпозитів з поліпшеними фізичними та механічними властивостями в порівнянні з вихідним полімером і традиційними дисперсно-наповненими композитами був досягнутий лише в 90-х роках [2-4].

Щоб домогтися істотного поліпшення властивостей полімерного матеріалу, необхідно досягти рівномірного розподілу наночастинок силікату в полімерній матриці. Найбільші зміни фізико-хімічних властивостей можна очікувати під час введення в полімерну матрицю анізотричного нанорозмірного наповнювача. Значною анізотриєю володіють частинки шаруватих алюмосилікатів, зокрема, монтморилоніт (ММТ).

Для створення полімер-силікатних матеріалів використовується здатність шаруватих силікатів інтеркалювати в їх міжшаровий простір мономерів і

полімери з подальшим розшаруванням (ексфоліацією) частинок наповнювача на моношари товщиною 1 нм, тим самим досягається диспергування наночастинок в полімерній матриці (ексфоліювання системи) [6].

Для зміни експлуатаційних характеристик полімерних матеріалів і створення гетерогенних систем з новими показниками використовують наповнювачі. Наповнення ВМС зумовлює збільшення міцності, тепло- і термостійкості, жорсткості та інших властивостей полімерів.

Наповнення полімерів – це суміщення полімеру з твердою, рідкою чи газоподібною речовиною, яка відносно рівномірно розподіляється в об'ємі утвореної композиції і має чітко виражену границю з неперервною полімерною фазою (матрицею) [1-4].

Наповнення полімерів є одним із способів отримання пластмас, гуми, лакофарбових матеріалів, синтетичного клею тощо.

У більшості випадків для отримання наповнених полімерів застосовуються тверді наповнювачі: тонкодисперсні з частинками зернистої (діоксид кремнію, крейда, каолін, метали і т.д.) або пластинчастої (графіт, тальк, слюда) форми, а також різноманітні волокнисті матеріали, що застосовуються у вигляді елементарних волокон, ниток, джгутів, сіток, матів. В особливу групу, серед твердих наповнювачів, виділяють так звані еластифікатори, якими служать полімери з низьким модулем пружності, що використовуються в поєднанні з такими жорсткими полімерами, як полістирол і більшість реактопластів [5-7].

Численні експериментальні дослідження наповнених полімерних систем підтвердили перспективність використання як наповнювачів полімерів високодисперсних металевих порошоків, зокрема, порошоків нікелю, алюмінію, заліза, золота, молібдену, цинку, сплавів олова, германію і галію та інші. За основу для виготовлення полімерних матеріалів наповнених металами найчастіше використовують (фенолформальдегідні смоли, поліаміди, полівінілхлорид, поліметилметакрилат, полістирол, різноманітні еластомери).

Введення таких наповнювачів сприяє не тільки зміні електропровідності і теплопровідності полімерних матеріалів, а й зміні інших фізико-механічних характеристик. Метали і оксиди можуть в полімерних системах виконувати

різну роль – бути наповнювачами, пігментами, зшиваючими агентами, стабілізаторами і т.д.

Необхідною умовою ефективного використання наповнювачів є суміщення компонентів, яке в значній мірі визначає здатність полімеру змочувати поверхню частинок наповнювача, яка в свою чергу залежить від характеру взаємодії полімерного середовища з активними центрами поверхні. Змочування полімерами, які знаходяться у в'язкотекучому або високоеластичному і, в меншій мірі, в розчиненому станах, суттєво відрізняється від змочування низькомолекулярними середовищами [8]. Обмежена рухливість макроланцюгів і надмолекулярних утворень обмежує розтікання полімеру по поверхні. Прагнення гнучких ланцюгових молекул до збереження найбільш вигідних конформацій приводить до того, що густина контактів виявляється меншою, ніж очікувана (виходячи тільки з питомої поверхні наповнювача) [9].

У полімерних композиційних матеріалах значна частина зв'язуючого полімеру знаходиться під безпосереднім впливом наповнювача. Під час взаємодії полімерної матриці з наповнювачем на границі їх розділу утворюється граничний шар. Граничний або поверхневий шар речовини поблизу поверхні твердого тіла можна описати як шар, властивості якого змінюються під впливом поля поверхневих сил порівняно з властивостями в об'ємі. Цей шар характеризується ефективною товщиною, за межами якої відхилення величин локальних властивостей від їх об'ємних значень стає несуттєвим [3].

1.1.1. Термопластичні полімерні матеріали з дисперсними наповнювачами

Релаксаційні процеси в полімерах, які знаходяться на межі розділу компонентів полімер-наповнювач, викликають теоретичний і практичний інтерес у зв'язку з проблемою створення конструкційних наповнених полімерних матеріалів і знаходження оптимальних умов переробки та експлуатації. Наявність граничного шару приводить до зміни температури текучості, механічних характеристик і цілого ряду інших властивостей гетерогенної полімерної системи. Це пов'язано із зміною густини

молекулярного упакування, зменшенням рухливості сегментів полімерних ланцюгів і більш масштабних кінетичних елементів внаслідок їх взаємодії з твердою поверхнею. Зміна молекулярної рухливості приводить до суттєвих змін ефективних характеристик граничних шарів полімерів [10]. На границі розділу полімер-наповнювач відбуваються зміни густин розміщення кінетичних елементів полімерної матриці, в той же час сама поверхня може виступати центром формування певних структур. Властивості гетерогенних систем визначаються часткою полімеру, зосередженою в граничному шарі [3].

Між тим, наявний на вітчизняному ринку асортимент мінеральних наповнювачів, що використовуються в промислових масштабах для створення ПКМ на основі ПП, обмежений і не може задовольнити постійно зростаючі вимоги споживачів. Ряд наповнювачів, що успішно пройшли лабораторні випробування (польовий шпат, волластоніт), не можуть широко використовуватися з технічних причин, враховуючи їх високу твердість (4,0-5,5 за шкалою Мооса) і абразивність [11]. Застосування таких наповнювачів приводить до інтенсивного зносу робочих частин обладнання для переробки – корпусів, шнеків, фільтрів, ножів. Тому пошук ефективних вітчизняних наповнювачів природного походження, що мають велику сировинну базу, доступність, низьку вартість, є актуальним.

В роботі [11] успішно здійснено модифікування поліпропілену шунгітовим наповнювачем (ШН), зокрема встановлено взаємозв'язок між зародкоутворюючою активністю ШН і деформаційною поведінкою шунгітонаповненого поліпропілену. Нуклеюючий ефект ШН проявляється в підвищенні температури кристалізації ПП, зменшенні розміру кристалітів і збільшенні частки кристалічної фази. Характер отриманих залежностей фізико-механічних властивостей композицій ПП - ШН узгоджується з висновком про високу адгезію частинок наповнювача до полімерної матриці і підвищенні ступеня кристалічності в досліджуваних системах внаслідок «активності» ШН як зародкоутворювача. Шунгітовий наповнювач може бути більш перспективним порівняно з традиційними вуглецевими наповнювачами (сажею, графітом) для отримання матеріалів з електропровідністю в інтервалі 10^{-11} - 10^{-2}

(Ом см)⁻¹, коли потрібно підвищити відтворюваність електричних характеристик під час виготовлення виробів з таких композицій. Для підвищення міцнісних і провідних характеристик композицій ПП - ШН можуть бути використані трикомпонентні суміші.

Авторами роботи [12] досліджено тертя ковзання по металевій поверхні композицій поліпропілен – деревна мука (30:60 % мас.) в діапазоні температур від 20 до 220 °С, типовому для процесів переробки у виробі. Встановлено залежність коефіцієнту тертя від ступеня наповнення, розмірів частинок, температури, тиску і швидкості ковзання. Підтверджена важлива роль полімерної матриці в змінах коефіцієнтів тертя.

Широко для наповнення ПП використовується тальк. В роботі [13] методами ДСК досліджена кристалізація ПП і композитного матеріалу ПП / тальк. Кінетика неізотермічної кристалізації описується комбінацією рівнянь Аврамі і Озава. Показано, що частинки тальку служать зародками кристалізації ПП. Модифікування поверхні частинок тальку покращує механічні властивості і ударостійкість матеріалу.

Модифікування високодисперсного порошку тальку здійснюють обробкою титанатним зшиваючим агентом [14]. Тестуванням механічних властивостей композитів на основі ПП і поліоксиетилену показано збільшення ударної в'язкості композитів за рахунок модифікування тальку. Методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням доведені фізична абсорбція титанату і хімічна взаємодія тальку і титанату під час модифікування. Методом скануючої електронної мікроскопії показано покращення диспергованості частинок порошку тальку в полімерній матриці і збільшення адгезії тальку до матриці.

Для модифікування-наповнення ПП також використовують натуральні волокнисті наповнювачі. В роботі [15] досліджено фізико-механічні властивості полімерної композиційної системи на основі поліпропілену, де як армівний матеріал використано апретовані полімерною четвертинною амонієвою сіллю натуральні волокна. Встановлено, що апретування волокон льону полімерною четвертинною амонієвою сіллю призводить до значного зростання ударної

в'язкості (25-45 %) і відносного видовження (2-2,5 рази) за незначного зниження міцності під час розтягування.

Перспективною мінеральною сировиною для створення ПКМ на основі термопластів є охра [16]. Експериментально доведено можливість використання охри в ролі наповнювача для ПП, що дозволяє розширити асортимент наповнювачів, створити нові ПКМ, а також отримати нові дані про взаємодію полімерної матриці з мінеральним наповнювачем. Встановлено, що технологія отримання ПКМ на основі ПП з охрою повинна включати стадію термообробки наповнювача. Визначена оптимальна температура термообробки охри – 300 °С. Розтопи ПКМ на основі ПП і охри є неньютонівськими (псевдопластичними) рідинами. Визначено, що збільшення вмісту наповнювача в ПП призводить до монотонного підвищення в'язкості розтопів ПКМ. Охра є структурно-активним наповнювачем, тому що дозволяє регулювати ступінь кристалічності і розміри надмолекулярних утворень; однорідна структура за розмірами надмолекулярних утворень формується під час введення 3-5 % об. охри. Експериментально доведено, що введення охри змінює такі теплофізичні характеристики ПКМ, як теплоємність і температуропровідність, значення яких також залежать від вмісту наповнювача. Зниження теплоємності ПКМ показує, що охра є ще й кінетично активним наповнювачем. Підвищення температуропровідності ПКМ із збільшенням вмісту наповнювача дозволяє зменшити час циклу під час виготовлення виробів литтям під тиском, що підвищує продуктивність обладнання для переробки.

Вплив дисперсних наповнювачів на властивості ПП досліджувався і в роботі [17]. На відміну від більшості робіт, де закономірності температурної і тимчасової стабільності електретного стану композитних матеріалів на основі поліпропілену з дисперсними наповнювачами пояснюються структурними змінами, що виникають в полімерній матриці під час введення в неї наповнювача, зниженням молекулярної рухливості фрагментів ланцюгів полімеру внаслідок їх адсорбції на поверхні твердого наповнювача, в даній роботі показано, що релаксація електретного стану в цих матеріалах може бути пов'язана з їх об'ємною провідністю. Також встановлено, що частинки аеросилу

в полімерній матриці, поміщеній в зовнішнє електричне поле, являють собою макродиполі. В індукуванні дипольного моменту частинки беруть участь гідроксильні групи, що знаходяться на поверхні частинок. Показано, що за певного вмісті наповнювача в полімерній матриці відбувається агломерація частинок по більш «шорстких» ділянках їх поверхні. Додавання аеросилу в поліпропілен призводить до зменшення провідності поліпропілену, що може бути пояснено зв'язуванням молекул води частками наповнювача, і, як наслідок, до підвищення температурної і тимчасової стабільності електретного стану. В композитних матеріалах, що містять в ролі наповнювача алюмінієву пудру, відбувається агломерація частинок наповнювача по найбільш шорстких поверхнях, що приводить до погіршення електретних властивостей композиту.

1.1.2. Наповнення термопластів наноматеріалами

Останнім часом для наповнення поліпропілену використовують силікатні шаруваті наповнювачі типу монтморилоніту (ММТ). Композити типу поліпропілен-монтморилоніт (ПП-ММТ) отримані способом змішування в розтопі [18]. Вплив модифікатора на мікроструктуру, термічні і динамічні властивості прищепленого малеїновим ангідридом поліпропілену (МПП) досліджено з використанням рентгенівської дифракції, ДСК, ТГА та динамічно-механічного термічного аналізу. Результати показують, що, коли кількість МПП досягає певної величини (21%), утворюється майже повністю розшарована структура, а динамічно-механічні властивості ПП-ММТ-композитів помітно покращуються (максимум в 2 рази).

Композиційні матеріали на основі ПП і монтморилоніту (ММТ) також отримують інтеркаляцією в розтопі змішуванням ПП з різними видами ММТ [19]. В роботі розглянуто механічні властивості і текучість отриманого композиційного матеріалу, а також вплив ПП з прищепленим малеїновим ангідридом на сумісність системи. Встановлено, що внаслідок додавання ММТ міцність під час розтягування композиту може збільшитися на 7%, а міцність під час згинання на 16%, але ударна міцність знижується. Очевидний позитивний вплив ПП з прищепленим малеїновим ангідридом на сумісність ПП

і ММТ, який зменшує розміри сферолітів ПП і робить кристалічну структуру більш компактною.

Для покращення властивостей динамічних термоеластопластів на основі бутадієн-нітрильного каучуку і поліпропілену використовують поліпропілен, модифікований малеїновим ангідридом [20]. Підвищена сумісність компонентів один з одним і органофільним монтморилонітом Cloisite 15A.

Огляд даних по методах одержання, механічних властивостях, реологічних властивостях і мікроморфології органічного поліпропілену, наповненого монтморилонітом/ПА6 приведений в роботі [21].

Нанокompозити ПП/монтморилоніт також отримували інтеркальованою полімеризацією в роботі [23]. Дифрактограми, отримані за допомогою ширококутового рентгенівського дифрактометра, і зображення, отримані за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа, показали, що ММТ-шари відшаровувалися у вигляді луски нанометрового розміру і рівномірно диспергувалися у ПП-матриці. Нанокompозити мають набагато вищий динамічний модуль пружності в порівнянні з чистим ПП. За температури вищої, ніж температура склування, модуль пружності нанокompозитів ПП/ММТ був у 3 рази вищий, ніж чистого ПП (у разі 8%-ного вмісту ММТ). За збільшення вмісту ММТ максимальна температура деструкції і температура допустимої деформації помітно зростали.

В роботі [24] за індексом розтопу і використовуючи капілярний реометр показано, що композит ПП/ММТ являє собою псевдопластичну рідину, уявна в'язкість якої збільшується зі збільшенням фракції монтморилоніту. Аналогічний ефект знайдений для стійкості до УФ-опромінення.

Авторами праці [25] методами оптичної мікроскопії в поляризованому світлі, СЕМ, електронної мікроскопії в прохідному пучку та розсіювання рентгенівських променів в широких кутах досліджували структуру композитних матеріалів ПП/монтморилоніт, отриманих полімеризацією з просочуванням. Показано, що матеріал складається із шаруватих частинок, що містять 2-20 шарів монтморилоніту, які чергуються з шарами ПП. Показано, що присутність монтморилоніту впливає на утворення сферолітів в ПП. Із

збільшенням вмісту глини розміри сферолітів зменшуються.

В роботі [27] використано обладнання для низькочастотної (НЧ) вібрації під час лиття під тиском для впливу НЧ-вібрації на розтоп ПП/монтморилоніт в процесі лиття. Коли амплітуда вібраційного тиску збільшується, ударна міцність і міцність під час розривання зразків збільшуються одночасно. Структуру зразків досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії та малокутової рентгенівської дифракції. На підставі досліджень зроблено висновок, що за допомогою вібрації можна досягти більш високих механічних властивостей. У порівнянні з традиційним литтям під тиском, міцність під час розривання і ударна міцність зразків, відформованих з використанням вібрації підвищується на 17 % і 177 %, відповідно.

В роботі [29] досліджено фотоокисну деструкцію ПП і нанокomпозицій ПП-органомонтморилоніт під впливом УФ-випромінювання за довжини хвилі 365 нм. Показано, що за тривалості опромінення > 11 год деструкція композицій проходить з істотно більшою швидкістю, ніж деструкція ненаповненого ПП. Збільшення тривалості опромінення призводить до зниження швидкості фотоокиснення нанокomпозицій. Відзначено також значний вплив кількості наповнювача на протікання деструкційних процесів.

Отже, як бачимо з приведеного огляду робіт, поліпропілен добре суміщається з багатьма дисперсними наповнювачами, які за певної концентрації в композиті покращують його термічні та фізико-механічні властивості. Наповнювачі типу монтморилоніту суттєво впливають на кристалічну структуру ПП та покращують його термічну стійкість, а також міцності під час розривання і згинання. Але дуже важливе значення у цьому випадку має метод суміщення ПП з ММТ та вміст ММТ у композиті.

В кінці 1980-х років групою вчених концерну Toyota були отримані нанокomпозити на основі поліаміду-6 і органомодифікованого монтморилоніту [30-32]. Вони виявили збільшення модуля пружності в два рази під час використання всього 4,7 мас. % неорганічного компоненту, а температура деструкції поліаміду-6 збільшилася на 100 °С, що значно розширило області застосування цього полімеру. Також було виявлено, що внаслідок введення

монтморилоніту в поліамід-6 відбувається значне зменшення газопроникності полімеру [31]. Лише після цього полімерні нанокompозити на основі шаруватих силікатів стали інтенсивно вивчатися в державних, академічних та промислових лабораторіях.

Нанокompозити на основі ПА-6 широко використовуються в промисловості для виготовлення пакувальних плівок з високими бар'єрними властивостями, спеціальних покриттів, електронних пристроїв і деталей автомобілів [33].

Полярність макромолекул поліаміду забезпечує високий рівень поєднання з органічною, що призводить в цілому до покращення важливих фізико-механічних характеристик нанокompозиту [34-39]. Численні дослідники описали вплив монтморилоніту на фізико-механічні властивості поліаміду-6 (табл. 1.1, 1.2). Так, за вмісту органічної глини 5 % мас. в поліамідній матриці, спостерігається збільшення жорсткості [40], модуля пружності під час розтягування [41-43].

Таблиця 1.1

Вплив органічної глини на властивості ПА-6 [42]

| Властивості | ПА-6 | ПА-6/ОММТ |
|--|-----------|------------|
| Модуль пружності під час розтягування, ГПа | 2,3±0,02 | 3,0±0,02 |
| Міцність на розрив, МПа | 40,1±0,05 | 68,7±0,10 |
| Відносне видовження за розривання, % | 58,4±0,05 | 3,5±0,02 |
| Модуль пружності під час згинання, ГПа | 2,1±0,02 | 2,9±0,010 |
| Межа міцності під час згинання, МПа | 94,2±0,10 | 105,3±0,10 |

Авторами [44] для оцінки процесів взаємодії наносилікату з полімерною матрицею проведено рентгеноструктурний аналіз вихідного поліаміду, наносилікату і полімер-силікатної композиції на їх основі (рис. 1.1). Дослідження структури наносилікатів і композитів проводили в стандартному режимі знімання дифрактограм в інтервалі кутів 2Θ від 2 до 20 град.

На дифрактограмі наносилікату присутній яскраво виражений базальний рефлекс (пік), який відповідає шаровій періодичності, величина міжшарової відстані якого $d = 2,72$ нм ($2\Theta = 3,25^\circ$). Під час модифікування поліаміду

наносилікатом не спостерігається характеристика базального відображення ОММТ. Це пов'язано з тим, що полімерна матриця вбудовується в міжгалерейний простір ОММТ і відбувається розшарування наносилікату в матриці. Таким чином, визначено, що під час модифікування поліаміду-6 наносилікатом утворюється інтеркальований наноккомпозит [44].

Таблиця 1.2

**Фізико-механічні властивості композицій на основі ПА-6,
модифікованого наносилікатом [44]**

| Найменування показника | Поліамід | |
|--|----------|-----------------------------|
| | вихідний | модифікований наносилікатом |
| Міцність під час згинання, МПа | 81 | 89 |
| Час залишкового горіння, с | 24 | 8 |
| Водопоглинання за 24 год., % | 2,33 | 2,11 |
| Ударна в'язкість, кДж/м ² | 90 | 90 |
| Температура плавлення, °С | 215 | 218 |
| Температура початку деструкції, °С | 290 | 320 |
| Теплостійкість за Віка, °С | 195 | 199 |
| Температура, що відповідає динамічному модулю зсуву 132 МПа*, °С | 100 | 112 |

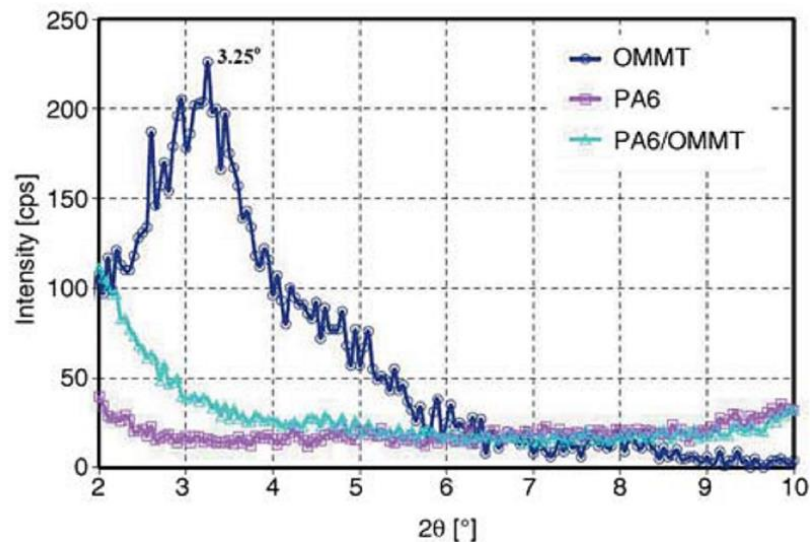


Рис. 1.1. Спектри рентгеноструктурного аналізу ПА-6, ОММТ, ПА-6/ОММТ

Аналіз ІЧ-спектрів наноккомпозитів поліамід 6–органоглина здійснювався за допомогою двовимірної (2D) кореляційної спектроскопії [33]. Наявність гамма-кристалів підтверджується піками в області 976 см⁻¹ (-CONH- γ -кристал); 1122 см⁻¹ (-C-C-); 1234 см⁻¹ (-NH-, -CH₂ -). Альфа фаза показує характерні піки

поглинання в 929 см^{-1} , 959 см^{-1} (CONH α - кристал) і 1201 см^{-1} . Піки 1018 і 1046 см^{-1} можна віднести виключно до Si-O коливань в монтморилоніті, ПА-6 проявляє пік приблизно в області 1030 см^{-1} , який має набагато більш низьку інтенсивність у порівнянні з піком ММТ [45, 46].

В роботі [47] отримано монтморилоніт, модифікований полімерною четвертинною амонієвою сіллю (ПЧАС) на основі епоксидної діанової смоли ЕД-20, за температури $400\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 24 год. Вивчено вплив модифікованого монтморилоніту на структуру та комплекс фізико-механічних властивостей поліаміду та полістиролу. Показано, що введення 2% модифікованого ПЧАС монтморилоніту в поліамід і полістирол суттєво підвищує ударну в'язкість, міцність та відносне видовження.

На рис. 1.2 показані мікрофотографії, отримані трансмісійною електронною мікроскопією (ТЕМ), за якими можна судити про ступінь розподілу наносилікату у композиті ПА-6 / органоглина [48].

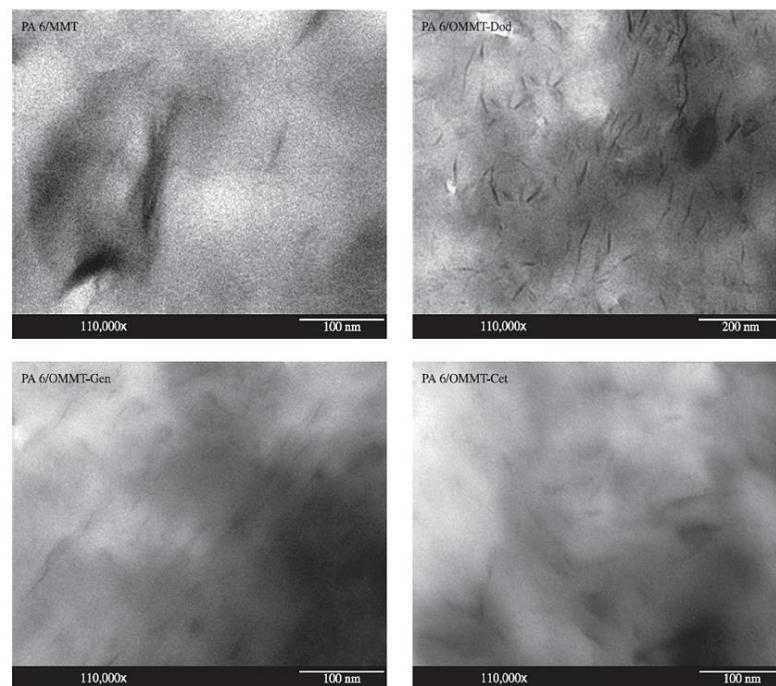


Рис. 1.2. ТЕМ мікрофотографії ПА6-ММТ, ПА6-ОММТ-Dod, ПА6-ОММТ- Gen, ПА6-ОММТ-Cet

Дослідження вогнестійкості шаруватих силікатних нанокompозитів на основі поліаміду-6 вивчено у роботах [48, 49]. Показано, що введення у поліамідну матрицю органоглини призводить до зменшення швидкості

тепловиділення. Показано, що зразки трохи збільшують час затримки займання і значно зменшують максимальну швидкість тепловиділення, в порівнянні з вихідним поліамідом. Чим більший вміст органічної глини, тим нижче тепловиділення [50].

Зниження швидкості тепловиділення і вплив вмісту глини на втрату маси багато авторів пояснюють тим, що на поверхні нанокомпозитів утворюється захисний шар, що складається з пластинок глини з невеликою кількістю вуглевмісного напівкоксу (рис. 1.3) [51, 52]. Використання органічної глини в якості нанодобавки призводить до поліпшення вогнестійкості полімерів. У зв'язку з чим, органічна глина може стати альтернативою традиційним антипіренами [53-57].

Як показує аналіз наукової літератури, поліпшення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей спостерігається за малих (до 10 % мас.) концентрацій органічної глини в поліамідній матриці.

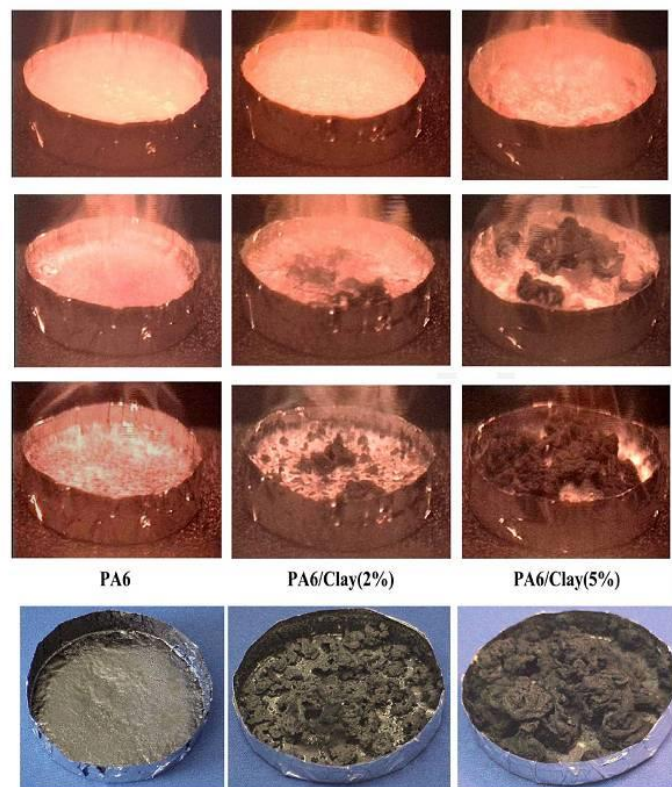


Рис. 1.3. Залишок зразків після горіння нанокомпозитів ПА-6/ органічна глина

При цьому поряд з явними досягненнями в області полімерних шаруватих силікатних композиційних матеріалів існують і невирішені проблеми – недостатньо вивчені питання про вплив хімічної структури органічного модифікатора на якість утвореної органічної глини і фізико-механічні властивості

нанокомпозитів, не виявлені оптимальні співвідношення мінеральної та органічної складової в органоглині, які б забезпечували найкраще диспергування, обмежений перелік органомодифікаторів шаруватих силікатів, що забезпечують високий ступінь ексfolіації шаруватих наночастинок в полімерних матрицях.

1.2. Наноглина – як силікатний наповнювач

Нанокомпозити на силікатній основі з використанням наноглин найбільш поширені, оскільки виготовляються за допомогою простого і рентабельного методу, який дозволяє удосконалювати властивості полімерів за рахунок додавання невеликої кількості підходящих спеціально підібраних наповнювачів (органоглин). За рахунок цього утворюються композитні матеріали, в яких армуючі частинки розподіляються в полімерній матриці на нанорозмірному рівні. У залежності від того, як наповнювач розподіляється всередині матриці, морфологія одержуваних нанокомпозитів може розрізнятися: від так званих "інтеркальованих" нанокомпозитів з регулярно перемішаними шаруватими силікатами і моношарами полімерів до тих, що розшаровуються, в яких шари силікату безладно і однорідно розподіляються всередині полімерної матриці.

Шаруваті нанокомпозити отримують на основі кераміки та полімерів, але з використанням природних шаруватих неорганічних структур, таких як монтморилоніт (перетворюється в ілліт), гекторит (магнійсилікат), пластини в якому дуже малі, вермикуліт, каолін, сапоніт [58, 59]. Застосовуються синтетичні глини (наприклад, гідроталькіт), які можуть бути отримані в дуже чистому вигляді, поверхня їх пластин може мати позитивні заряди на відміну від негативних зарядів на поверхні монтморилоніту.

У комерційних нанотехнологіях найчастіше застосовуються наповнювачі з нанорозмірних пластівців силікатів. Такі наночастинки досить довгі, але при цьому, принаймні, уздовж однієї з осей їх розмір становить близько 1 нм. Оскільки звичайні глини є природним мінералом, їх властивості непостійні. Чистота глини може впливати на властивості нанокомпозитного матеріалу. Контрольованими параметрами нанокомпозитів, є тип глини, чистота глини,

тип полімеру і метод введення полімеру в нанокompозитний матеріал. Найважливішим параметром є відносна довжина наночастинок глини. Для модифікування використовують глини, що мають пластинчасту структуру з товщиною менше 1 нм і відносною довжиною від 300 до 1500 нм. Таким чином, співвідношення лінійних розмірів і товщини частинок наповнювача відносно велике і зазвичай перевищує 1000 [60].

Більшість глинистих мінералів відносяться до класу шаруватих силікатів або філосилікатів, внаслідок того, що їх структура зазвичай представляє шари, що складаються з силікатних або окисноалюмінієвих пластин. Ці пластини з'єднуються між собою в стопки, які називаються тактоїдами [58].

1.2.1. Методи одержання нанокompозитів з використанням ММТ

Для створення нанокompозитів за допомогою цієї технології з успіхом використовувалася велика кількість полімерних матриць, таких як полістирол, поліацетат, поліетиленвінілацетат, кополімер етилену та вінілового спирту. Тим не менш, з таких неполярних полімерів, як поліолефіни, важко утворювати нанокompозити за допомогою даного методу через неможливість забезпечення сильної полярної взаємодії між полімерами і органоглинами [61-64].

Для підвищення розшарування і диспергування органічно модифікованих глин і підвищення зчеплення добавок в поліолефінових і стирольних нанокompозитах, одержуваних в розтопі, використовуються добавки, наприклад, кополімери малеїнової кислоти і етилену. Але ефективніше застосування вуглеводневих блок-кополімерів, які містять функційні групи амінів, ангідридів, кислот і епоксидних смол. Вивчення методом рентгенівської дифракції показало, що блок-кополімери ефективніше сприяють розшаруванню глини за значно меншого процентного вмісту добавки (1%) і мають підвищений на 40-50 % модуль пружності під час розтягування в порівнянні з композитом поліпропілену з малеїновим ангідридом [65].

Слід також зазначити, що наночастинки хімічно активні і під час взаємодії з іншими речовинами часто втрачають свої унікальні властивості. Таким чином, практично неможливо отримати нанокompозиційний полімерний матеріал за

відомими та відпрацьованими технологіями. Технологія отримання нанокompозиційного матеріалу, в першу чергу, залежить від типу наночастинок, які вводяться в полімер [66].

Полімерний нанокompозит може бути отриманий трьома основними методами: в розчині, в розтопі і в процесі синтезу полімеру, можливе також застосування золь-гель-процесу. Але для отримання полімерних нанокompозитів на основі органоглин найбільш широко використовуються методи отримання в розтопі і в процесі синтезу. Метод отримання полімерних нанокompозитів в розтопі полягає в змішуванні розтопленого полімеру з органоглиною.

Шар нанодобавки, наприклад, монтморилоніту товщиною ~ 1 нм в ході реакції іонного обміну насичують мономером з активною кінцевою групою (ϵ -капролактамом, бутадієном, акрилонітрилом або епоксидною смолою), а потім проводять полімеризацію (рис. 1.4). Під час отримання полімерного нанокompозиту в процесі синтезу самого полімеру мономер мігрує крізь прошарки органоглини і полімеризація відбувається всередині шарів. Реакція полімеризації може бути ініційована нагріванням, випромінюванням або відповідним ініціатором. Така "пластова" полімеризація стала першим методом отримання матеріалів типу "полімер-шаруватий силікат" на основі поліаміду-6 [67].

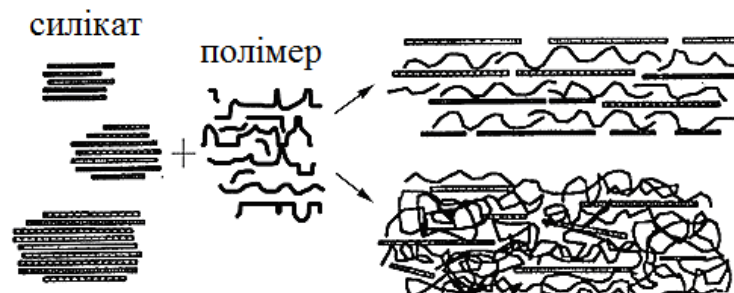


Рис. 1.4. Шаруваті нанокompозити на основі алюмосилікату і полімеру з низьким його вмістом (зправа вгорі) і високим (внизу)

На рис. 1.5 зображена схема будови моношару полімерного нанокompозиту на основі ММТ та варіанти організації мікрокомпозиту.

Шаруваті нанокompозити у порівнянні з вихідною полімерною матрицею володіють значно меншою проникністю для рідин і газів. Це дозволяє використовувати їх в медицині і харчовій промисловості.

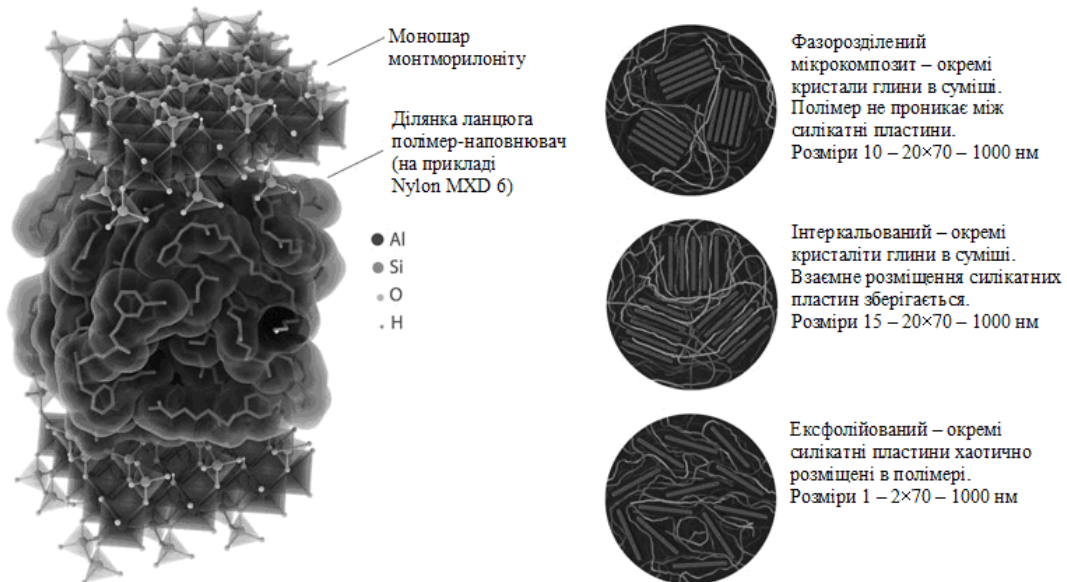


Рис. 1.5. Схема будови моношару полімерного нанокompозиту та варіантів організації мікрокомпозиту.

Отримані таким чином шаруваті нанокompозити з високим вмістом кераміки характеризуються високими механічними властивостями, термічною і хімічною стабільністю. Але навіть і невелика кількість алюмосилікату значно покращує механічні та бар'єрні властивості полімеру. Так, у порівнянні з чистим поліімідом водопоглинання поліімідного нанокompозиту, що містить всього 2 % мас. силікату, знижується на 60%, а коефіцієнт термічного розширення – на 25% [68].

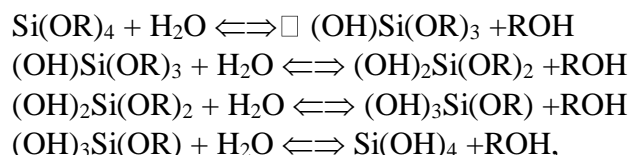
Основна проблема під час створення шаруватих нанокompозитів на основі глини і подібної кераміки – забезпечити рівномірне розкриття шаруватих структур і розподілення мономеру в матеріалі.

Для синтезу полімер-силікатного нанокompозиту використовується також полярний розчинник. Органосилікат розбухає в полярному розчиннику, такому як толуол або N,N-диметилформамід. Потім додається розчинений у розчиннику полімер, який розподіляється між шарами силікату. Фінальна стадія полягає у видаленні розчинника шляхом випаровування у вакуумі. Основна перевага цього методу полягає в тому, що "полімер-шаруватий силікат" може отримуватися на основі полімеру з низькою полярністю або неполярного матеріалу. Тим не менш, цей метод не знаходить широкого використання в промисловості із причини великої витрати розчинника.

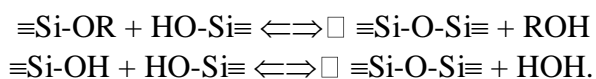
Використовується також метод інтеркаляції в розтопі, який полягає в змішуванні розтопленого термопласту з органо-глиноземом з метою оптимізації взаємодії між глиною і полімером. В ході інтеркаляції полімерні ланцюги істотно втрачають конформаційну ентропію. Ймовірною рушійною силою для цього процесу є важливий внесок ентальпії взаємодії полімер-органоглинозем під час змішування і відпалу.

Цей метод отримав найбільше застосування і популярність. Варто додати, що шаруваті наноккомпозити успішно отримують екструзією. Широкий перелік термопластичних полімерів, включаючи суворо полярний поліамід-6, етиленвінілацетати і полістирол, можуть вводитися в шаруваті силікати. Тим не менше, процес отримання таких матеріалів на основі поліолефінів, що представляють собою найбільш поширений клас полімерних матеріалів, поки недостатньо вивчений.

Найбільші успіхи в отриманні цих наноккомпозитів були досягнуті золь-гель технологією, в якій вихідними компонентами служать алкоголяти деяких хімічних елементів і органічні олігомери [69]. Спочатку алкоголяти кремнію (титану, цирконію, алюмінію, бору) піддають гідролізу:



а потім проводять реакцію поліконденсації гідроксидів:



В результаті утворюється кераміка з неорганічної тривимірної сітки. Оскільки золь-гель реакція, що відбувається звичайно в спиртових розчинах мономеру і алкоголятів неорганічного попередника M(OR)_n , не вимагає високої температури, в реакційні схеми вдається включати органічні сполуки, як у вигляді активних олігомерів, так і готових полімерів. В ролі органічного компоненту використовують сполуки (полістирол, поліімід, поліамід, полібутадієн і поліметилметакрилат) і в залежності від умов реакції і вмісту компонентів отримують матеріали з різною надмолекулярною організацією.

Можна створити, скажімо, високодисперсні нанокомпозити на основі полідиметилсилоксану і тетраетоксисилану з включеними в неорганічну сітку олігомерами.

Взагалі методів проведення золь-гель реакції декілька. Дж. Марк, наприклад, запропонував здійснювати гідроліз і конденсацію в набряклій полімерній матриці [70]. В ході такої реакції утворюються взаємопроникні органічна і керамічна сітки, що забезпечує унікальні механічні властивості кінцевого матеріалу.

Існує також метод синтезу, в якому полімеризація та утворення неорганічного скла відбуваються одночасно [71]. Внаслідок цього розширюється клас використовуваних мономерів, крім того, під час сушіння кінцевого продукту не відбувається помітної усадки, як в способі Марка.

Отже, є достатньо методів суміщення шаруватих силікатних наноглин з термопластичними полімерами. Але у випадку їх суміщення з неполярними поліолефінами виникають труднощі, які можуть бути усунені попередньою обробкою поверхні наповнювача або модифікуванням поліпропілену чи наповнювача.

1.3. Специфіка одержання та структура полімерних нанокомпозитів на основі алюмосилікатних глин

Полімерні нанокомпозити – це полімери, наповнені наночастинками, які взаємодіють з полімерною матрицею не на макрорівні (як у випадку з композиційними матеріалами), а на молекулярному рівні. Завдяки такій взаємодії утворюється композит, що володіє високою адгезійною міцністю полімерної матриці до наночастинок.

Аналіз проведених в останні роки вітчизняних і зарубіжних робіт свідчить про високу перспективність досліджень в області полімерних нанокомпозитних матеріалів.

Перша згадка про полімерні нанокомпозити в патентній літературі з'явилася у 1950 р [72]. У 1961 році Блумштейн вказав на підвищену термічну стабільність полімерних нанокомпозитів на основі глин [72, 73].

Детальне вивчення цієї області полімерної хімії не отримувало належної уваги до досліджень, проведених на початку 1990-х років групою вчених концерну Toyota по нанокompозитах на основі поліаміду. Лише після цього полімерні нанокompозити на основі шаруватих силікатів стали інтенсивно вивчатися в державних, академічних та промислових лабораторіях [74].

Нанокompозити на силікатній основі з використанням наноглин найбільш поширені, оскільки виготовляються за допомогою простого і рентабельного методу, який дозволяє удосконалювати властивості полімерів за рахунок додавання невеликої кількості підходящих спеціально підібраних наповнювачів (органоглин). За рахунок цього утворюються композитні матеріали, в яких армуючі частинки розподіляються в полімерній матриці на нанорозмірному рівні. У залежності від того, як наповнювач розподіляється всередині матриці, морфологія одержуваних нанокompозитів може розрізнятися: від так званих "інтеркальованих" нанокompозитів з регулярно перемішаними шаруватими силікатами і моношарами полімерів до тих, що розшаровуються, в яких шари силікату безладно і однорідно розподіляються всередині полімерної матриці.

Більшість глинистих мінералів відносяться до класу шаруватих силікатів або філосилікатів, внаслідок того, що їх структура зазвичай представляє шари, що складаються з силікатних або окисноалюмінієвих пластин. На рис. 1.6. зображені типи структур шаруватих силікатів [75-77].

До шаруватих силікатів належить близько 120 видів мінералів, серед яких на частку алюмосилікатів припадає близько 58%. У разі переходу до шаруватих силікатів стрічки і ланцюжки $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраедрів конденсуються в сітки. В такому випадку тільки одна вершина тетраедра залишається вільною, а чотири задіяні в зв'язках із іншими тетраедрами.

Сітки із кремнекисневих тетраедрів можуть бути полярними – коли всі тетраедри вільними вершинами повернуті в один бік, і двосторонніми, коли частина тетраедрів повернута в один бік, а інша – в протилежний (рис. 1.6). Загальна формула радикала шаруватих силікатів – $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$.

Основою структури більшості шаруватих силікатів є мереживо із шестиланкових кілець $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраедрів, розміщених в одній площині.

Співвідношення Si:O в таких мережах становить 2:5 [78].

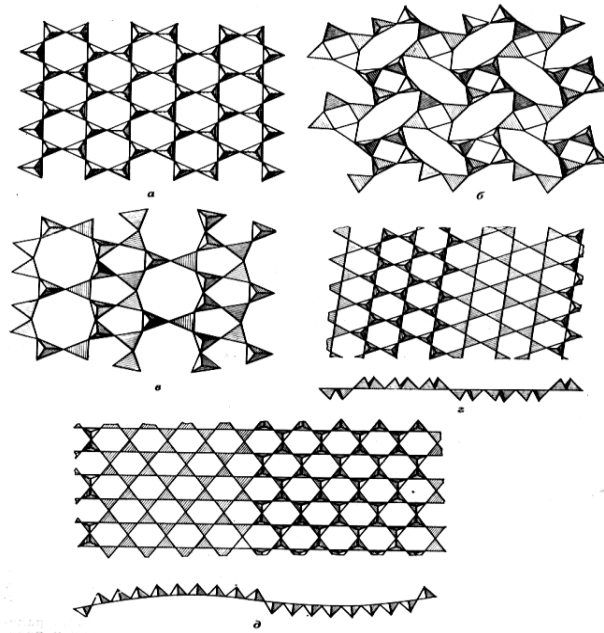


Рис. 1.6. Типи структур кремнекисневих тетраедрів шаруватих силікатів: а – каолінітова; б – апофілітова; в – окенітова; г – сепіолітова; д – антигорітова

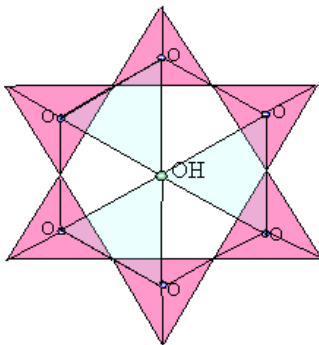


Рис. 1.7. Структура шаруватих силікатів

Вершини октаедрів (рис. 1.7) сформовані апікальними киснями тетраедрів, за винятком спільної для трьох октаедрів вершини, що розміщена над центром тетраедричного кільця – тут є група ОН, причому атом водню міститься на тій же висоті, що й основи кремнекисневих тетраедрів. Ця особливість відіграє важливу роль у формуванні структури шаруватих силікатів.

Розмір трикутника, що його створюють два атоми кисню і гідроксил-іон, близький за розміром до грані октаедра навколо дво- або тривалентних катіонів (Mg, Fe, Al). Завдяки цьому мережі тетраедрів кінцевими атомами -О- зв'язані із мережами катіонних октаедрів [79-80].

Більший інтерес представляє вивчення полімерних нанокompatитів на основі модифікованих шаруватих силікатів, які широко поширені і добре відомі як різні породи глини. Для створення полімерних нанокompatитів на основі органоглини використовують шаруваті природні неорганічні структури, такі як монтморилоніт, гектор, вермикуліт, каолін, сапонін та ін. Розміри неорганічних

шарів становлять близько 220 нм у довжину та 1 нм в товщину.

Перспективними з точки зору створення полімерних нанокіопозитів є бентонітові породи глин, до складу яких входить не менше 70% мінералу групи монтморилоніту.

Монтморилоніт $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – це високодисперсний шаруватий алюмосилікат білого або сірого кольору, в якому за рахунок нестехіометричних заміщень катіонів кристалічної решітки, з'являється надлишковий негативний заряд, що компенсується обмінними катіонами, розташованими в міжшаровому просторі. Головною особливістю монтморилоніту є його здатність до адсорбції різних іонів (в основному катіонів), а також до іонного обміну. З водою він утворює пластичні маси, при цьому може збільшуватися в об'ємі до 10 разів. Входить до складу бентонітових глин [81].

Неорганічні шари глин утворюють скупчення з зазорами між ними, так званими прошарками або галереями. Ізоморфне заміщення всередині шарів генерує негативні заряди, які електростатично врівноважуються катіонами лужних або лужноземельних металів, розташованих в прошарках. Цим обумовлена висока гідрофільність бентоніту. При потраплянні бентоніту в воду, вона проникає в прошарковий простір монтморилоніта, гідратує його поверхню і обмінні катіони, що викликає набухання мінералу. За подальшого розведення водою бентоніт утворює стійку в'язку суспензію з вираженими тиксотропними властивостями [82-84].

Монтморилоніт володіє високими катіонообмінним і адсорбційними властивостями, які найбільш виражені у бентонітів, монтморилоніт яких містить переважно обмінні катіони натрію.

Шаруваті силікати володіють досить специфічними властивостями – різким падінням міцності під час зволоження і набуханням, розрідженням за динамічних впливів і усадкою під час висушування. Гідрофільність алюмосилікатів є причиною їх несумісності з органічною полімерною матрицею – це основна проблема, яку доводиться долати під час створення полімерних нанокіопозитів. Ця проблема може бути вирішена шляхом

модифікування глини органічною речовиною. Модифікована глина має такі переваги: 1) добре диспергується в полімерній матриці; 2) взаємодіє з ланцюгом полімеру [83-85].

Модифікування алюмосилікатів може бути здійснено методом заміщення неорганічних катіонів всередині прошарків органічними катіонами. Заміщення катіонними поверхнево-активними речовинами (амоній- і фосфоній-іони) збільшує простір між шарами, зменшує поверхневу енергію глини і додає поверхні глини гідрофобний характер. Модифіковані вищевказаним шляхом глини краще поєднуються з полімерами і утворюють шаруваті полімерні нанокompозити. Поряд з іонними органічними модифікаторами глини можуть бути використані неіонні модифікатори, які зв'язуються з поверхнею глини за рахунок водневих зв'язків. У деяких випадках органоглини, отримані з використанням неіонних модифікаторів виявляються більш хімічно стабільними, ніж органоглини, отримані з використанням катіонних модифікаторів.

Як правило, найменший ступінь десорбції спостерігається в разі неіонної взаємодії між поверхнею глини і органічного модифікатора. Очевидно, водневі зв'язки, утворені між етиленоксидною групою і поверхнею глини роблять ці органоглини хімічно більш стабільними, ніж органоглини отримані за іонним механізмом [86].

Вивчення розподілу органоглини в полімерній матриці має велике значення, так як властивості одержуваних композитів безпосередньо залежать від ступеня розподілу органоглини. Згідно робіт Джіанеліса [87] процес формування нанокompозиту протікає через ряд проміжних стадій. На першій стадії відбувається утворення тактоїда – полімер оточує агломерати органоглини. На другій стадії відбувається проникнення полімеру в міжшаровий простір органоглини, в результаті чого відбувається розсування шарів до 2-3 нм. Подальше збільшення відстані між шарами (третя стадія) призводить до часткового розшарування і дезорієнтації шарів органоглини. Ексфоліація або розшарування спостерігається, коли полімер розтискає шари глини на 8-10 нм і більше [88].

Насправді, в одержуваних полімерних нанокompозитах можуть бути присутні всі зазначені структури, що залежить від ступеня розподілу органоглини в полімерній матриці. Розгалужена структура є результатом дуже хорошого ступеня розподілу органоглини. За надлишку органоглини і поганого ступеня диспергування можлива присутність агломератів органоглини в полімерній матриці, що підтверджується методом рентгено-структурного аналізу. Під час вивчення полімерних нанокompозитів використовується ряд специфічних методів, які дозволяють аналізувати структуру матеріалу [89].

Один з основних методів вивчення структури нанокompозиту на основі шаруватого силікату заснований на визначенні міжшарового простору за допомогою рентгеноструктурного аналізу вихідного і модифікованого шаруватого силікату, а також кінцевого полімерного нанокompозиту. Справа в тому, що для цих глин в чистому вигляді характерний пік в малокутовій області ($2\theta = 6-8^\circ$). Цей пік відповідає за впорядкованість структури силікату. Для органомодифікованих глин характерне зміщення даного піку в бік зменшення значення 2θ . Для полімерних нанокompозитів за хорошого розподілу частинок глини в об'ємі полімерної матриці, цей пік зникає, що говорить про зникнення характерної впорядкованості в структурі шаруватого силікату. Якщо кількість глини перевищує певну межу розподілу її в полімерній матриці, пік з'являється знову. Дана закономірність продемонстрована на прикладі полібутилентерефталату (ПБТ) [72].

За значенням кута 2θ визначають розмір пакета алюмосилікату. Пакет складається з шару глини та міжшарового простору. Його розмір збільшується в ряді від вихідного силікату до полімерного нанокompозиту, за рахунок збільшення міжшарового простору. У середньому, для монтморилоніту розмір пакета дорівнює 1,2-1,5 нм, а для органомодифікованого монтморилоніту – 1,8-3,5 нм [90].

Залежно від ступеня розподілу частинок глини в полімері виділяють інтеркальовану і ексфолійовану структуру нанокompозитів. Формування інтеркальованої або ексфолійованої структури залежить від багатьох факторів, наприклад, від способу отримання нанокompозиту від природи глини і т.д.

Різними групами авторів розроблено методи отримання нанокомпозитів на основі органоглини [62]:

- в процесі синтезу полімеру;
- в розтопі;
- в розчині;
- золь - гель процес.

Для отримання полімерних нанокомпозитів на основі органоглини найбільш широко використовуються методи отримання в розтопі і в процесі синтезу полімеру.

Отримання полімерного нанокомпозиту в процесі синтезу самого полімеру полягає в інтеркаляції мономеру в шари глини. Мономер мігрує крізь галереї органоглини і полімеризація відбувається всередині шарів.

Реакція полімеризації може бути ініційована нагріванням, випромінюванням або відповідним ініціатором. Очевидно, що за використання цього методу одержують найбільший ступінь розподілу частинок глини в полімерній матриці. Це може бути пов'язано з тим, що розсування шарів глини відбувається вже в процесі впровадження мономеру в міжшаровий простір. Це означає, що силою, що сприяє розшаруванню глини, є зростання полімерного ланцюга, в той час як при отриманні полімерних нанокомпозитів в розчині або розтопі основним фактором досягнення необхідного ступеня розподілу глини є лише задовільне перемішування. Бажано проводити процес синтезу нанокомпозиту у вакуумі або струмені інертного газу. Крім цього, для задовільного диспергування органоглини в полімерній матриці необхідні великі швидкості перемішування [72, 91-92].

Метод отримання полімерних нанокомпозитів в розтопі (екструзійний метод) полягає у змішуванні розтопленого полімеру з органоглиною. В процесі інтеркаляції полімерні ланцюги істотно втрачають конформаційну ентропію. Ймовірною рушійною силою для цього процесу є важливий внесок ентальпії взаємодії полімер-органоглина під час змішування. Варто зазначити, що полімерні нанокомпозити на основі органоглини успішно отримують екструзією. Перевагою екструзійного методу є відсутність будь-яких

розчинників, що виключає наявність шкідливих стоків, значно вища швидкість процесу, більш просте технологічне оформлення виробництва. Тобто для отримання полімерних нанокомпозитів в промислових масштабах екструзійний метод є найкращим, бо вимагає менших витрат на сировину та обслуговування процесу [93].

Під час отримання полімер-силікатного нанокомпозиту в розчині органосилікат набухає в полярному розчиннику, такому як толуол або м-диметилформамід. Далі до нього додається розчин полімеру, який проникає в міжшаровий простір силікату. Після цього проводиться видалення розчинника шляхом випаровування у вакуумі. Основна перевага цього методу полягає в тому, що "полімер-шаруватий силікат" можна одержати на основі неполярного полімеру або полімеру з низькою полярністю. Тим не менш, цей метод не знаходить широкого використання в промисловості з причини великої витрати розчинника [94].

1.4. Основи технології одержання композитів на основі сумішей з ПП

Останнім часом велику увагу вчені приділяють сумішам на основі поліпропілену (ПП) та поліаміду (ПА), змішування яких дозволяє зменшити негативні характеристики вихідних полімерів [23, 95]. Зокрема, неполярний поліпропілен під час змішування з полярним високогідрофільним поліамідом суттєво знижує водопоглинання матеріалу. Внаслідок цього зменшується вплив вологи на механічні та термічні властивості композитів. З іншої сторони, змішування ПП з ПА дозволяє розширити температурний інтервал експлуатації матеріалу за від'ємних температур (знижується температура крихкості ПП) [23].

Однак для одержання однорідної суміші ПП з ПА необхідне використання компатибілізаторів, як правило, складної хімічної будови, зокрема малеїнізованого ПП [95]. Але в цьому випадку зростає ймовірність хімічного зшивання макромолекул внаслідок взаємодії ангідридних груп з пептидними.

Одночасно в роботі [96] показана можливість одержання однорідної суміші поліаміду з полівінілпіролідом (ПВП). Ця суміш характеризується високим ступенем кристалічності та вищою температурою кристалізації. В той

же час механічна міцність матеріалу після модифікування мало змінюється. Однорідність суміші обумовлена фізичною взаємодією поліаміду з ПВП на основі водневих зв'язків. Така взаємодія зменшує полярність обох полімерів, внаслідок чого проявляються гідрофобні фрагменти ланцюгів. Утворення такого матеріалу дає можливість змішувати його з гідрофобними полімерами, зокрема з поліпропіленом (ПП), без використання компатибілізаторів складної хімічної будови.

Щоб домогтися істотного поліпшення властивостей полімерного матеріалу, необхідно досягти рівномірного розподілу наночастинок силікату в полімерній матриці. Найбільші зміни фізико-хімічних властивостей можна очікувати під час введення в полімерну матрицю анізотричного нанорозмірного наповнювача [97]. Значною анізотриєю володіють частинки шаруватих алюмосилікатів, зокрема, монтморилоніту [98].

Останнім часом дослідники велику увагу приділяють одержанню нанокompозитів на основі термопластичних полімерних матриць і мінерального високополярного алюмосилікату – монтморилоніту [23, 97, 99, 100].

В роботі [101] нанокompозити ПП/монтморилоніт отримують інтеркаляцією розтопу з використанням двошнекового екструдера. За допомогою скануючого електронного мікроскопа автори довели, що ММТ рівномірно диспергований на нанорівні. Результати випробувань механічних характеристик таких композитів показали, що міцність під час згинання у композитів із низьким вмістом ММТ (2 % мас.) була вищою, ніж у ПП.

Методом інтеркаляції з розтопу [24] отримані нанокompозити ПП і шаруватого силікату Na^+ -монтморилоніту (3 і 7 % мас.) з полярним модифікатором – малеїнізованим ПП двох типів, що розрізняються за молекулярною масою і вмістом полярних груп. Модифікатор з низькою молекулярною масою і високим вмістом полярних груп (4 % мас.) сприяє інтеркаляції ПП, але погано поєднується з ним і погіршує його термічні властивості в нанокompозиті. Максимальна різниця між динамічним модулем нанокompозиту з 3 % мас. глини і модулем ПП спостерігається за 80 °C і становить близько 65 %. Показано, що сумісність неполярного і полярного

полімерів контролює кристалічну структуру і термічні властивості матричної суміші полімерів і може відігравати домінуючу роль в термомеханічній поведінці нанокомпозитів на базі частково кристалічних полімерів.

В роботі [59] поверхня монтморилоніту перед змішуванням з ПП модифікована диспергуючим агентом (ДАГ) з високою молекулярною масою. Показано, що ДАГ значно впливає на міцнісні механічні властивості. Результати скануючої електронної мікроскопії показують, що ММТ диспергується в ПП у вигляді частинок.

Як бачимо, в більшості випадків змішування ПП з ММТ призводить до зниження механічної міцності композиту. Хоча зауважено зростання міцнісних та термічних характеристик під час введення до ПП 3 % мас. ММТ, який модифікований малеїнізованим ПП [24].

Разом з тим змішування полярного ПА з полярним ММТ забезпечує підвищення жорсткості і механічної міцності композиту [41] та суттєве зростання температури початку деструкції [97].

Авторами роботи [44] показано, що під час модифікування поліаміду-6 наносилікатом утворюється інтеркальований нанокомпозит.

Нанокомпозити ПП/ПА-6/органомонтморилоніт одержані інтеркаляцією в розтопі [23] у порівнянні з ненаповненим ПП мають вищу міцність під час розтягування і згинання, яка потім знижується за збільшення вмісту нанонаповнювача. Ударна в'язкість нанокомпозитів вища, ніж ударна в'язкість ненаповненого ПП і досягає 9,61 кДж/м². У присутності органомонтморилоніту швидкість кристалізації ПП і ПА-6 збільшується.

В зв'язку з тим, перспективним є розроблення способу одержання нанокомпозиту на основі суміші поліпропілену з поліамідом-6, використовуючи позитивний вплив полівінілпіролідону на одержання однорідної суміші та монтморилоніту – на підвищення термостійкості і фізико-механічних властивостей композиту.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методика одержання монтморилоніт-полівінілпіроліденової суміші

В роботі використовувався монтморилоніт марки "Fluka" фірми SIGMA-ALDRICH з наступними параметрами:

- площа поверхні – 250 м²/г;
- рН – 4-5;
- колір – білий з сіруватим відтінком;
- твердість за шкалою Мооса – 1-2;
- кут 2V – 5° до 30°;
- дисперсія оптичних осей – відсутня;
- кристалографічні властивості – 2/m - моноклінно-призматичний

Для одержання сумішей використовували також полівінілпіролідон з молекулярною масою 12600±2700, температурою розм'якшення 140-160 °С, густиною за 20 °С 1,19 г/см³.

Спочатку готували розчини ПВП та ММТ у воді з відповідними концентраціями так, щоб за їх змішування одержати наступні співвідношення ПВП:ММТ: 7:1; 5:1; 3:1; 1:1; 1:2. Колоїдні розчини ММТ перед змішуванням з ПВП піддавали обробці ультразвуковими хвилями частотою 22 кГц на апараті "Волна УЗТА-0,4/22-ОМ" впродовж 3 хвилин. Після цього розчини ПВП та ММТ змішували між собою за допомогою мішалки і також піддавали обробці УЗ-хвилями впродовж 15 хвилин. Ультразвукові хвилі не лише приводять в рух обмежений об'єм оброблюваного розчину, але й здійснюють локальні впливи з ультразвуковою частотою, забезпечуючи високу швидкість і ефективність змішування.

Потім одержані суміші сушили під вакуумом за температури 80 °С і отримані плівки розтирали в агатовій ступці до дрібнодисперсного порошку.

2.2. Методика одержання композиту на основі полікапроаміду ПА-6 і монтморилоніт-полівінілпіроліденової суміші та одержання зразків для досліджень

Для покращення сумісності монтморилоніту з термопластичними

полімерами одержали суміш монтморилоніту з полівінілпіролідом у співвідношенні ММТ:ПВП = 1:5 у вигляді дрібнодисперсного порошку.

Змішуванням полівінілпіролідон-монтморилонітової суміші в розтопі ПА-6 на плунжерно-капілярному пластикаторі за температури 230 °С і навантаженні 5 кг отримували гранульований концентрат на основі поліаміду ПА-6 з 7 % мас. монтморилоніту. Потім змішуванням цього концентрату з чистим ПА-6 отримували композиції з різним вмістом ММТ.

На литтєвій машині Kuasy 32/25 здійснювали пластикацію одержаних композицій і відливали зразки для досліджень у вигляді стандартних лопаток. Параметри лиття під тиском:

- 1) температура по зонах матеріального циліндра литтєвої машини – 215, 230, 245 °С;
- 2) температура литтєвої форми – 18 °С;
- 3) Тиск лиття – 100 МПа;
- 4) час витримки під тиском – 10 с;
- 5) час витримки на охолодження – 15 с.

Також у склад композиції входить полікапроамід ПА-6. В роботі використано поліамід марки ПА-6-210/310 з ПТР 8-9 г/10 хв ОСТ 6-06-С9-93. Ця марка відноситься до так званого "блискучого поліаміду 6" або первинного ПА, випускається у вигляді гранул від білого до світло-жовтого кольорів і застосовується для виробництва деталей конструкційного та антифрикційного призначення, які використовуються в хімічній промисловості, машинобудуванні, суднобудуванні, авіабудуванні, а також у приладах електро-технічного призначення. Поліамід марки ПА-6-210/310 ОСТ 6-06-С9-93 одержують гідролітичною полімеризацією Е-капролактаму.

2.3. Методика одержання композиту на основі суміші поліпропілену, полікапроаміду ПА-6 і алюмосилікатного наповнювача та одержання зразків для досліджень

Оскільки монтморилоніт має погану сумісність з поліпропіленом, то спочатку отримували концентрат на основі поліаміду ПА-6-210/310 з 10% мас.

монтморилоніту. Концентрат отримували змішуванням в розтопі ПА на плунжерно-капілярному пластикаторі. Потім отримували композицію на основі поліпропілену з різним вмістом поліамідного концентрату на шнековому пластикаторі за температури 230 °С і часі змішування 2-3 хв. Зразки для досліджень у вигляді стандартних лопаток відливали на литтєвій машині Kuasu 32/25 здійснювали пластикацію композиції і на литтєвій машині відливали зразки для досліджень у вигляді стандартних лопаток. Параметри лиття:

- 1) температура по зонах матеріального циліндра литтєвої машини – 190, 205, 220 °С;
- 2) температура литтєвої форми – 18 °С;
- 3) тиск лиття – 100 МПа;
- 4) час витримки під тиском – 15 с;
- 5) час витримки на охолодження – 30 с.

Для одержання сумішей був використаний поліпропілен марки Morlen HF501N фірми "Lyondell Basell Industries" (Нідерланди). Ця марка характеризується високими фізико-механічними характеристиками, зокрема призначена для одержання виробів технічного і побутового призначення складної конфігурації з підвищеною ударною міцністю методом лиття під тиском. Основні властивості ПП марки Morlen HF501N приведені в таблиці 2.1.

2.4. Методика визначення часів релаксації

Для полімерів час релаксації найчастіше оцінюють за часом досягнення зразком максимальної деформації під дією постійного навантаження або за часом зникнення напруження в зразку, що підданий деформації. Якщо стан полімеру характеризують за деформацією, то говорять про релаксацію деформації, якщо ж його характеризують за напруженням, то говорять про релаксацію напруження. В роботі авторами була використана методика за часом зникнення напруження в зразку полімеру.

Згідно цієї методики для досліджень використовують зразки полімеру у вигляді лопаток. На лопатці наносять чотири мітки (дві середні визначають робочу вихідну довжину зразка l_0 , дві крайні вказують місця закріплення зразків у зажимах

В загальному випадку напруження, що виникає в зразку полімеру, підданого деформації, складається з двох компонентів:

$$\sigma_t = \sigma_\infty + \sigma_t', \quad (2.1)$$

де σ_∞ – рівноважна частина напруження; σ_t' – релаксаційна частина напруження:

$$\sigma_t' = \frac{F_t}{S}, \quad (2.2)$$

де F_t – навантаження за шкалою розривної машини, Н; S – площа поперечного сечення зразка, м².

Рівняння (2.2) можна також представити у вигляді:

$$\frac{\sigma_t}{\varepsilon} = \frac{\sigma_\infty}{\varepsilon} + \frac{\sigma_t'}{\varepsilon} \quad \text{або} \quad E_t = E_\infty + E_t', \quad (2.3)$$

де E_∞ – рівноважна частина модуля еластичності; E_t' – релаксаційна частина модуля еластичності.

За даними таблиці 2.2 будують криві релаксації напруження як $\sigma_t = f(t)$, звідки визначають рівноважний модуль еластичності:

$$E_\infty = \sigma_\infty \frac{l_0}{l_\infty - l_0}, \quad (2.4)$$

де l_0 – початкова довжина зразка, м, $l_0 = 0,05$ м; l_∞ – довжина зразка після видовження, м, $l_\infty = 0,052$ м.

Аналогічно знаходять E_t в кожен момент часу:

$$E_t = \sigma_t \frac{l_0}{l_\infty - l_0}, \quad (2.5)$$

а також обчислюють значення релаксаційного модуля еластичності в кожен момент часу:

$$E_t' = E_t - E_\infty. \quad (2.6)$$

Одержані розрахункові значення E_t і E_t' використовують для побудови графічної залежності релаксаційного модуля еластичності E_t' від часу t (рис. 2.1а), з якої визначають часи релаксації полімеру.

Оскільки полімери мають спектр часів релаксації, то зміну релаксаційного модуля в часі можна виразити рівнянням:

$$E_t' = E_1' \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + E_2' \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \dots + E_m' \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) \quad (2.7)$$

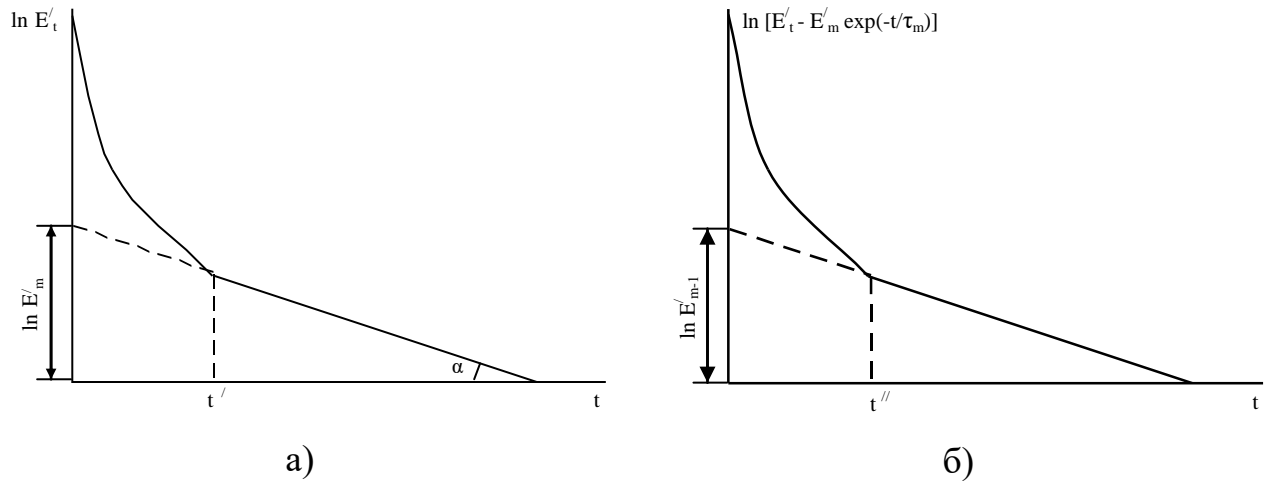


Рис. 2.1. Визначення часів релаксації полімеру.

На рис. 2.1а представлений типовий графік залежності $\ln E'_t$ від часу t . На кривій в області часів $t > t'$ можна виділити умовно прямолінійну ділянку, яка описується рівнянням:

$$\ln \tau = \ln E'_m - \frac{t}{\tau_m} \quad (2.8)$$

З рис. 2.1 бачимо, що

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln E'_m}{\tau_m} \quad (2.9)$$

З рівняння (2.9) знаходимо час релаксації полімеру τ_m . Далі на основі експериментальних даних будують графік залежності $\ln [E'_t - E'_m \cdot \exp(-t/\tau_m)]$ від часу (рис. 2.1б). Для цього з рис. 2.1а визначають E'_t (за $t=0$) і E'_m , з рівняння (2.8) знаходять τ_m і підставляючи змінні значення обчислюють відповідні їм значення $\ln [E'_t - E'_m \cdot \exp(-t/\tau_m)]$.

На кривій в області часів $t > t''$ можна також виділити деяку прямолінійну ділянку, екстраполюючи яку до $t=0$ одержують значення $\ln E'_{m-1}$, а з нахилу прямої – значення $1/\tau_{m-1}$. Повторюючи дану операцію кілька разів знаходять $\ln E'_{m-2}$ та час релаксації полімеру τ_{m-2} і т.д.

Для експериментів були використані зразки у вигляді лопаток стандартних розмірів $150 \times 10 \times 4$ та довжиною робочої частини 60 мм, які одержані методом лиття під тиском (див. п. 2.1). Випробовування зразків здійснювали на розривній машині марки 050/RT – 601U японської фірми “KIMURA MACHINERY”. Зміну

напруження починали фіксувати після досягнення відносного видовження зразків – 4 %. Час дії постійного навантаження, що відповідає видовженню 4%, – 60 хвилин.

2.5. Методика визначення міцності під час статичного згинання

Міцність під час статичного згинання визначали за ГОСТ 4648-71, використовуючи при цьому зразки у вигляді брусків розміром 55×10×4 мм, одержані литтям під тиском. Випробування проводили на приладі Plastics Bending Tester AS-102 угорського виробництва, відстань між опорами приладу складала 40 мм. Визначали по шкалі приладу навантаження, яке витримує зразок за його прогинання на 10 мм. Швидкість переміщення навантажуючого наконечника становила 5 мм/хв.

Зразки повинні мати гладку рівну поверхню без здуття, сколів, тріщин, раковин і інших видимих дефектів. Випробовують по п'ять зразків кожного матеріалу. Перед випробуванням заміряють ширину зразка з похибкою $\pm 0,1$ мм і товщину - з похибкою $\pm 0,02$ мм. Випробування проводять за температури (23 ± 2) °C і відносній вологості $(50 \pm 5)\%$. Відстань між опорами L_v має бути від 15 до 17 h. Відстань між опорами вимірюють з похибкою $\pm 0,5$ %.

Зразок встановлюють на опори широкою стороною (рис. 2.2). Якщо зразок піддавався механічній обробці з одного боку, то його кладуть на опори тією стороною, яка не піддавалася механічній обробці. Навантаження зразка проводять в середній між опорами частині плавно, без поштовхів.

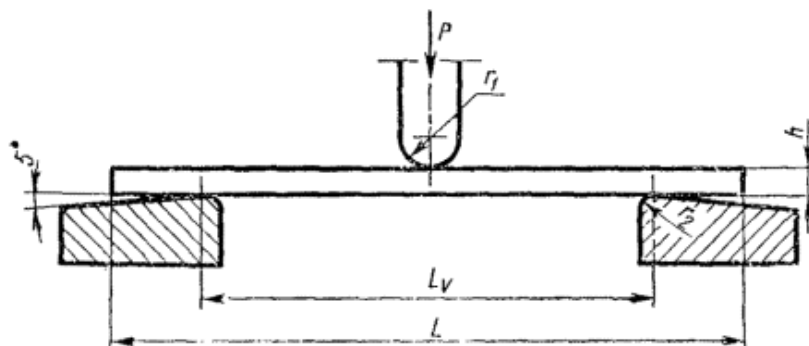


Рис. 2.2. Дослідження міцності зразків під час статичного згинання

Швидкість відносного переміщення навантажуючого наконечника і опор v в мм/хв обчислюють за формулою:

$$v = \frac{v_r \cdot L_v^2}{6h}, \quad (2.10)$$

де L_v - відстань між опорами, мм;

v_r - швидкість деформації, рівна 0,01 мм/хв;

h - товщина зразка, мм.

Швидкість відносного переміщення навантажуючого наконечника (v) за $L_v/h = (16 \pm 1)$ рівна $h/2$. Допускається під час контролю якості приймати швидкість рівною 10 мм/хв.

Міцність (S_f) під час згинання в МПа обчислюють за формулою:

$$S_f = 3F \cdot L_v / 2b \cdot h^2, \quad (2.11)$$

де F – навантаження, Н;

b – ширина зразка, мм.

2.6. Методика визначення міцності і модуля Юнга зразків під час розтягування та відносного видовження під час розривання

Міцність зразків під час розтягування та відносне видовження під час розривання проводили згідно ГОСТ 11262-80. Для досліджень були використані зразки у вигляді лопаток (рис. 2.3) із загальною довжиною 150 мм, шириною головки 20 мм, довжиною робочої частини 60 мм, шириною робочої частини 10 мм і її товщиною 4 мм. Випробування проводили на розривній машині марки TiraTest 2200 (Німеччина).

Випробування полягають у розтягуванні зразка полімеру до моменту розривання і вимірюванні навантаження та видовження під час розривання. Перед випробуванням потрібно оглянути зразки (вони повинні бути без пор і видимих дефектів), пронумерувати їх, виміряти товщину в трьох місцях робочої частини штангенциркулем з точністю до 0,01 мм. Для забезпечення однакового встановлення зразків у затискачах допускається нанесення міток.

Перед випробуванням перевіряють справність розривної машини, точність встановлення стрілок приладів на 0, швидкість руху нижнього затискача. Зразок закріплюють у затискачах точно по мітках так, щоб вісь зразка збігалася з напрямом розтягування. Швидкість розривання встановлюємо 50 мм/хв.

Приводять у дію механізм розтягування, після розривання зразка записують значення навантаження, яке відповідає положенню нерухомої стрілки, і видовження за шкалою видовжень. Під час розривання зразка поза робочою частиною результати випробувань не враховують.

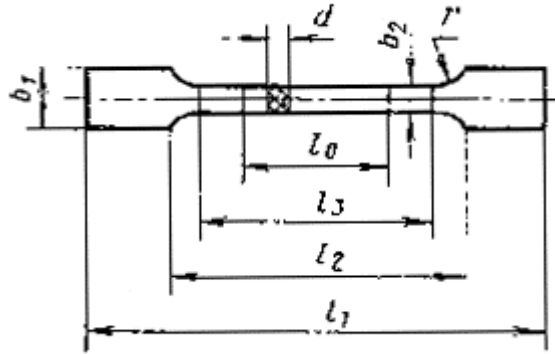


Рис. 2.3. Зразок для випробувань на розривній машині

Міцність зразків під час розривання визначають за формулою:

$$\sigma_p = \frac{P_p}{S_0},$$

де P_p – навантаження за якого зразок розривається, кгс;

S_0 – площа поперечного перерізу зразка до випробування, см².

Аналогічно визначається максимальна міцність, яку витримує зразок під час розтягування, але у формулу підставляється максимальне навантаження, яке витримує зразок.

Відносне видовження під час розривання визначають за формулою ε_p , %:

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100,$$

де l_p – відстань між мітками в момент розривання зразка, мм;

l_0 – відстань між мітками зразка до початку випробувань, мм;

Визначення модуля Юнга зразків під час розтягування здійснювали на розривній машині марки 050/RT – 601U японської фірми “KIMURA MACHINERY” згідно ГОСТ 9550-81. Для цього фіксували видовження зразка, які відповідали 10 % і 3 % руйнівного зусилля зразка. Модуль Юнга визначали за формулою:

$$E_p = \frac{(P_2 - P_1) \cdot l_0}{A_0(\Delta l_2 - \Delta l_1)}, \text{ МПа,}$$

де P_2 – навантаження, що відповідає відносному видовженню 0,3 %, Н;

P_1 – навантаження, що відповідає відносному видовженню 0,1 %, Н;

A_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка, мм²;

l_0 – розрахункова довжина зразка, мм;

Δl_2 – видовження, що відповідає навантаженню P_2 , мм;

Δl_1 – видовження, що відповідає навантаженню P_1 , мм.

2.7. Методика термомеханічного аналізу (ТМА)

Методів дослідження фізико-механічних властивостей є багато. Для визначення фізичного стану полімеру найчастіше використовують метод термомеханічного аналізу (ТМА), заснований на зміні деформовності ϵ полімерів від температури T .

Найважливіше значення термомеханічний метод має для встановлення температурних меж існування склоподібного, високоеластичного і в'язкотекучого станів. Він дозволяє проаналізувати структуру полімеру, гнучкість його макромолекул, визначити температуру кристалізації і плавлення, початку хімічного розкладу, в'яснити здатність полімеру до різних хімічних перетворень. Метод ТМА використовують також для вивчення впливу пластифікаторів, наповнювачів та інших додатків на технологічні властивості пластмас, для оцінювання здатності полімерів до переробки.

Термомеханічні криві (ТМК) одержують у вигляді залежності деформовності полімеру за дії прикладеного навантаження від температури. Термомеханічні криві знімають на консистометрі Геплера (Hörppler) (рис. 2.4). У консистометрі залежно від температури вимірюють величину зміни форми (деформовності) ϵ таблетки полімеру під навантаженням.

Зразки для аналізу у вигляді таблеток діаметром 11,28 мм і товщиною 3-5 мм вирізали з лопаток, одержаних методом лиття під тиском. Випробування проводили за навантаження на зразок 50 Н, швидкість нагрівання оливи в термостаті становила 1 °С/хв, фіксували зміну деформації зразків через кожних 2 °С зростання температури.

2.8. Методика диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів

Термічний аналіз застосовується для дослідження процесів, які проходять в індивідуальних речовинах чи багатокомпонентних системах під час нагрівання та супроводжуються змінами внутрішнього тепловмісту системи [79]. Він успішно використовується для вивчення феноло-формальдегідних та епоксидних композицій [80].

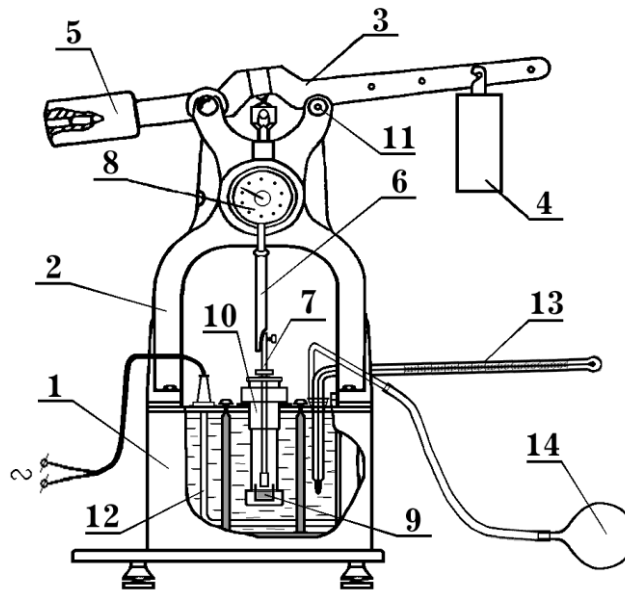


Рис. 2.4. Консистометр Геплера:

1 – оливний термостат; 2 - штатив; 3 – важіль; 4 – вантажі; 5 – противага; 6 – направляючий стержень; 7 – поршень; 8 – механічний індикатор; 9 – зразок полімеру; 10 – патрон; 11 – фіксуюча засувка;
2 – електронагрівна спіраль; 13 – термометр; 14 – гумова груша.

Термічний аналіз як вихідних компонентів, так і композиції на їх основі здійснювали на дериватографі Q-1500D системи Ф.Паулік, Й.Паулік і Л.Ердей, який дає можливість для одного зразка одночасно визначити втрату маси (термогравіметричний ТГ) та теплові ефекти (диференційно-термічний аналіз ДТА). Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері повітря. Використовували два тиглі – один з досліджуваним зразком, другий з оксидом алюмінію, який не зазнає перетворень у даному температурному діапазоні. Зразки нагрівали до температури 500 °С зі швидкістю 2,5 °С/хв. Наважка зразка становила в середньому 200 мг. Одночасно за допомогою самописця системи

МOM–Recorder фіксували зміну температури, маси та ентальпію. Чутливості каналів відповідно становили 500, 500 і 100 мВ. Зміну маси визначали вагою з чутливістю 500 мг/100 поділок.

Перед тим, як розглянути поведінку зразка композиції під час нагрівання, здійснювали диференційно-термічний та термогравіметричний аналізи ПВП та ФФС, які входять до складу досліджуваної композиції. Дериватографічні дослідження затверджених матеріалів здійснювали в діапазоні температур 20 – 1000 °С.

2.9. Методика рентгенографічних досліджень

Рентгенографічні дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07. Використовували опромінювальні лампи з мідним анодом і Ni-фільтром. Дослідження проводилися в області кутів 2θ від 4θ до 38θ , тривалість вимірювального кроку становила 0,10, час вимірювання імпульсів 8 с [81, 82].

2.10. Методика визначення твердості за Брінеллем

Твердість за методом Брінелля визначається відповідно до ГОСТ 9012-59. Як індентор використовується сталева загартована кулька діаметром 5 мм, яка вдавлюється у поверхню матеріалу під навантаженням від 153 до 29400 Н (від 15,6 до 3000 кг). На поверхні зразка утворюється відбиток (лунка) у формі кульового сегмента діаметром d (рис. 2.5, а). Цей діаметр вимірюють за допомогою спеціального мікроскопа, на окуляр якого нанесена вимірювальна шкала з поділками, що дорівнюють одній десятій долі міліметра. Діаметр відбитка визначають середнім значенням двох його вимірювань у взаємно перпендикулярних напрямках з точністю до 0,05 мм (рис. 2.5, б). Число твердості за Брінеллем, яке позначається літерами НВ (Н - від англ. hardness - твердість, В – Брінелль), вимірюється відношенням навантаження P , що діє на кульку діаметром D , до площі відбитка F :

$$HB = \frac{P}{F} = \frac{2P}{\pi D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

Також число твердості можна визначити, знаючи глибину h вдавлення

кульки діаметром D у зразок матеріалу, за формулою:

$$HB = \frac{P}{\pi \cdot D \cdot h}, \text{ Н/мм}^2$$

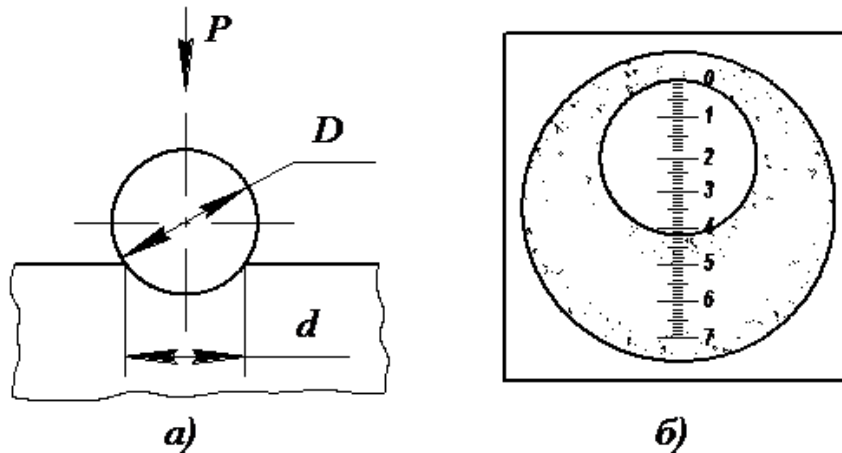


Рис. 2.5. Вимірювання твердості методом Брінелля:

a – схема утворення відбитка; *б* – вимірювання діаметра відбитка

Під час вимірювання твердості за Брінеллем потрібно виконувати такі умови:

- поверхня зразка повинна бути плоскою, чистою та гладкою;
- зразок повинен лежати на столику-підставці стійко, щоб під час вимірювання твердості не відбувалося його зрушення або прогинання; товщина зразка повинна бути не менша десятикратної глибини відбитка (більше 1 ... 2 мм);
- відстань від центра відбитка до краю зразка повинна бути не менша $2,5d$, а між центрами двох сусідніх відбитків – не менша $4d$.

Випробування здійснювали за навантаження 312,5 Н на лопатках стандартних розмірів на твердомірі Брінелля марки КМ-0,2 угорського виробництва, який дає змогу фіксувати глибину вдавлення кульки у зразок.

2.11. Методика визначення теплостійкості за Віка

Теплостійкість визначали за методом Віка згідно ГОСТ 15065 – 69. Суть способу полягає у визначенні температури, за якої наконечник приладу, що має циліндричну форму стандартного перерізу втискується в зразок на глибину 1 мм під

дією постійного навантаження.

Зразки для аналізу у вигляді таблеток діаметром 11,28 мм і товщиною 3-5 мм вирізали з лопаток, одержаних методом лиття під тиском. Випробування здійснювали на консистометрі Хеплера (рис. 2.4) за навантаження на зразок 50 Н. Зразок встановлювали у приладі таким чином, щоб відшліфована частина наконечника знаходилась в центрі зразка і стикалась з ним. Після цього прикладали навантаження і включали нагрів приладу. Температура в термостаті консистометра Хеплера перед випробуванням була 20 ± 2 °С. У термостаті забезпечувалось постійне підвищення температури із швидкістю 50 °С за 1 год.

Температура, за якої наконечник приладу втискується в зразок на 1 мм, є показником теплостійкості матеріалу за Віка.

2.12. Методика визначення електроізоляційних властивостей

Питомий об'ємний електричний опір зразків композиції вимірювали згідно ГОСТ 6433.2 – 71. Зразки для дослідження одержували у вигляді дисків діаметром 55 мм і товщиною 0,1-0,2 мм. Дослідження здійснювали на тераометрі марки Е6-13А ГОСТ 22261 – 76 за допомогою прямокутних мідних електродів.

Питомий об'ємний опір розраховують за формулою:

$$\rho_v = \pi \frac{D_0^2}{4b} R_v$$

Питомий поверхневий опір розраховують за формулою:

$$\rho_s = \pi \frac{D_0}{g} R_s$$

Де R_v , R_s – вимірні опори (покази приладу), Ом; $D_0 = (d_A + d_B)/2$ (де d_A – діаметр вимірювального електроду А, см; d_B – внутрішній діаметр електроду В, см); b – товщина зразка, см; g – ширина зазору між вимірювальним і охоронним електродами (рис. 2.6).

2.13. Методика визначення водопоглинання зразків

Водопоглинання композитів визначали згідно ГОСТ 4650 – 65 на зразках у

вигляді пластин розміром 20×20 мм і товщиною 4 мм, вирізаних з лопаток, одержаних ЛПТ. Зразки витримували в холодній воді впродовж 24 годин.

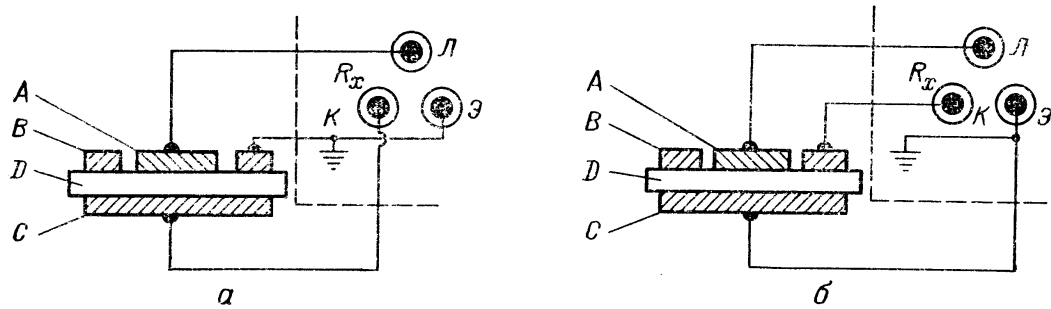


Рис. 2.6. Схеми підключення електродів до зразка D і тераметра під час вимірювання об'ємного (а) і поверхневого (б) електричного опору:

- а) А, В, С – відповідно вимірювальний, охоронний і високовольтний електроди;
 б) А, В, С – відповідно вимірювальний, високовольтний і охоронний електроди.

2.14. Методика визначення показника текучості розтопу

Показник текучості розтопу (ПТР) термопластичних полімерів (індекс розтопу) – кількість речовини в грамах, яка витікає через стандартне сопло протягом 10 хв за певної температури і навантаження, виражається в г/10 хв.

Показник текучості розтопу полімерів визначається згідно ГОСТ 11645-73, якому відповідає європейський стандарт ISO 1133-76.

Випробування здійснювали на віскозиметрі постійного тиску ИИРТ (рис. 2.7) за температури $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ і навантаження 5 кг, принцип дії якого заснований на вимірюванні швидкості витікання розтопу полімеру через калібрований капіляр за певного тиску і температури. Необхідний тиск на випробовуваний матеріал створюється за допомогою поршня з набором вантажів, температура – в термостаті електричним нагрівачем і підтримується з заданою точністю за допомогою автоматичного регулятора температури.

2.15. Статистична обробка результатів досліджень

Статистичну обробку результатів досліджень здійснювали за відповідною методикою в наступній послідовності.

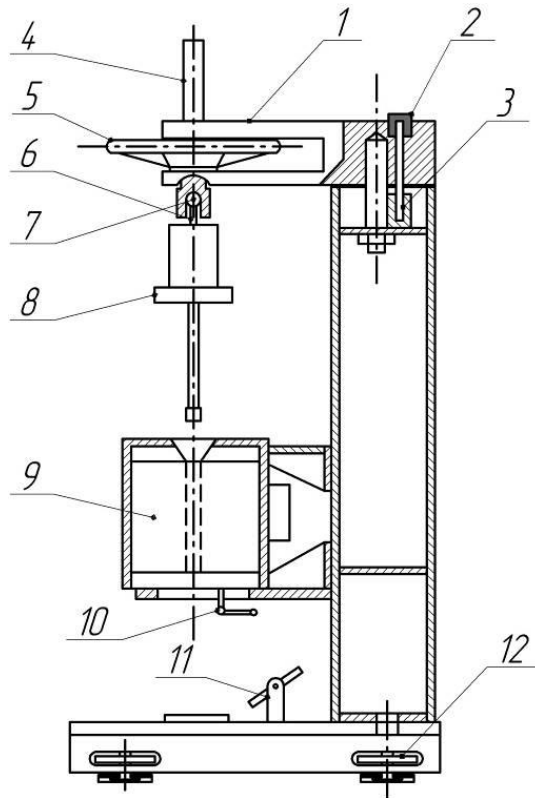


Рисунок 2.7. Загальний вигляд віскозиметра постійного тиску ИИРТ:

1 – кронштейн, 2 – кнопка, 3 – фіксатор, 4 – ходовий гвинт, 5 – штурвал, 6 – втулка, 7 – кулька, 8 – тримач вантажів, 9 – термостат, 10 – капіляр, 11 – дзеркало, 12 – ніжки.

Визначали середнє арифметичне значення 3-8 паралельних вимірів:

$$x = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

де x_i – результат одного вимірювання;

n – кількість вимірів.

Знаходили середньоквадратичну похибку одного виміру, що характеризує розкид всіх вимірів (дисперсію):

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}{n-1}.$$

Для визначення достовірності дослідних даних визначали вибіркоий коефіцієнт варіації:

$$V = \frac{S}{x} \cdot 100\%.$$

Довірчий інтервал визначали за критерієм Стьюдента:

$$\delta = \frac{t_{am}}{\sqrt{n}} \cdot S,$$

де t_{am} – коефіцієнт Стьюдента, який визначали з довідників для $\alpha = 0,05$.

Для відбракування результатів, які різко відрізняються використано критерій Ірвіна:

$$\lambda = \frac{|x_i - x|}{S}.$$

За $\lambda < \lambda_{табл}$ результат враховували, за $\lambda > \lambda_{табл}$ результат відкидали з подальшого розгляду.

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ

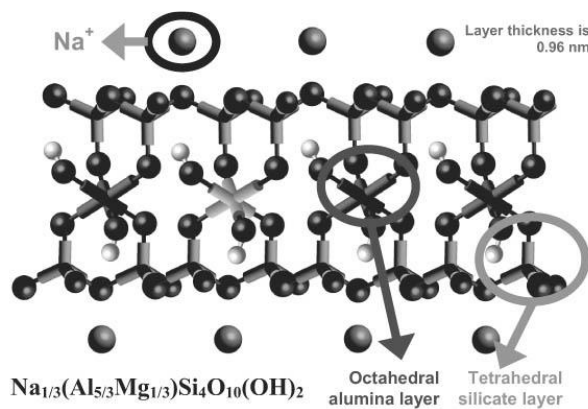
3.1. Опрацювання монтморилоніт-полівінілпіролідонного модифікатора та встановлення його раціонального складу

Під структурою нанокompозитів ми розуміємо будову його компонентів: для наповнювача – це розміри частинок, величина міжплощинного простору, текстурування в просторовому розташуванні частинок глини (в пресованих плівках); для полімерної матриці – це структура аморфної і кристалічної фазових компонент.

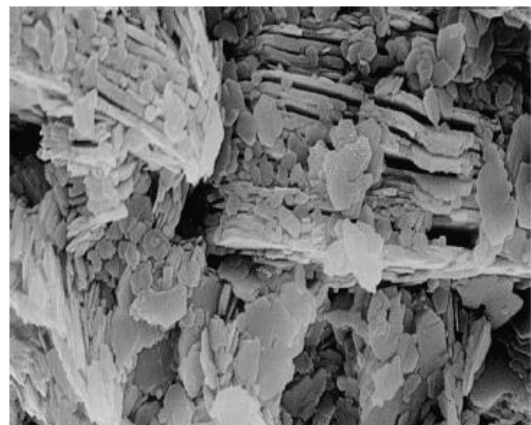
Найбільш часто використовуваною наноглиною є шаруватий алюмосилікат монтморилоніт (ММТ). Структура ММТ трьохшарова (2:1) (рис. 3.1 а): два шари кремнійкисневих тетраедрів, повернені вершинами один до одного, із двох сторін покривають шар алюмогідроксильних октаедрів. У зв'язку із цим зв'язок між пакетами слабкий, міжпакетна відстань велика й у неї можуть попадати іони й молекули води. Через це мінерал під час змочування сильно набухає. Наявність ізоморфних заміщень, величезна питома поверхня (до 600-800 м²/г) і легкість проникнення іонів у міжпакетний простір зумовлює значну ємність катіонного обміну (80-150 моль екв/100г). Монтморилоніт представляє собою продовгуваті пластини, довжиною від 100 до 200 нм. Хімічний склад ММТ змінний: вміст SiO₂ – 45-55 %, Al₂O₃ – 18-20 %, MgO і Fe₂O₃ – дуже мало, Na₂O і CaO – до 1,5 %, H₂O – до 24-26 %.

На відміну від тальку і слюди, монтморилоніт може бути розшарований і диспергований на окремі шари товщиною 1 нм і шириною приблизно від 70 до 150 нм. Це розшарування і викликає зазначене суттєве збільшення відношення площі поверхні до об'єму. Глино-полімерні композити можна поділити на три типи: звичайні композити, нанокompозити з включеннями і розшаровані нанокompозити. Якщо в полімері частково розподілені частинки монтморилоніту (тактоїди), вони називаються нанокompозитами з включеннями, а за повного розподілу на окремі пластини вони називаються розшарованими. Для покращення диспергування і змішуваності з полімерною матрицею глина повинна бути попередньо модифікована, тобто проведена

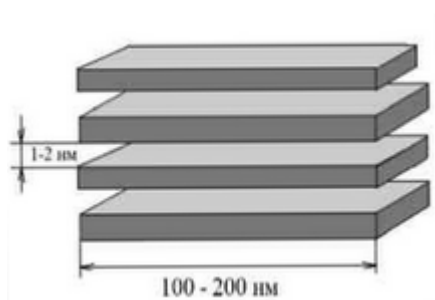
відповідна обробка поверхні. Після цього тактоїди розшаровуються на пластини в результаті виникнення зсувних напружень під час змішування в розтопі полімеру або під час протікання хімічних реакцій під час полімеризації матриці [33]. Внаслідок включення монтморилоніту в полімерний композит покращуються його механічні властивості, наприклад, модуль пружності, деформаційна теплостійкість і стійкість до царапин, збільшуються теплостійкість, формостійкість і вогнестійкість; за повного розшарування глини досягаються найкращі характеристики. Хімічний склад глини зумовлює наявність на поверхні пластин неорганічних катіонів, що дають поверхні високу гідрофільність, і відповідно, несумісність з багатьма полімерами. Для успішного утворення глино-полімерного нанокompозиту, слід провести відповідну обробку поверхні, знизивши полярність глини, щоб зробити глину орґанофільною. Орґанофільна глина може бути отримана з гідрофільної глини шляхом заміщення неорґанічних катіонів орґанічними, наприклад, іонами алкіламонію [34].



а)



б)



в)

Рис. 3.1. Структура монтморилоніту:
а) хімічна; б) мікроскопічна;
в) схематична

Шари в композитах утворюють скупчення з зазорами між ними, так званими прошарками. Ізоморфне заміщення всередині шарів (Mg^{2+} заміщає Al^{3+}) генерує негативні заряди, які електростатично зрівноважуються катіонами лужних або лужноземельних металів, розташованих в прошарках. Неорганічні катіони всередині прошарків можуть заміщатися іншими катіонами. Заміщення катіонними поверхнево-активними речовинами, такими, як об'ємні алкіламоній-іони, збільшує простір між шарами і зменшує поверхневу енергію наповнювача. Таким чином, ці модифіковані наповнювачі (органоглиноземи) краще поєднуються з полімерами і утворюють шарувато-полімерні силікатні нанокompозити [35].

Поряд з іонними органічними модифікаторами глини можуть використовуватися і неіонні, які зв'язуються з поверхнею глини за рахунок водневих зв'язків. У ряді випадків органоглини, отримані з використанням неіонних модифікаторів, виявляються більш хімічно стабільними, ніж органоглини, отримані з використанням катіонних модифікаторів. Як правило, найменший ступінь десорбції спостерігається в разі неіонної взаємодії між поверхнею глини та органічного модифікатора. Здатність до десорбції порівнювалась за послідовного промивання органоглин деіонізованою водою. Неіонні модифікатори стійкіші до десорбції – більше 80% модифікатора залишається сорбованим після семи промивань. А в разі катіонних модифікаторів сорбованими залишаються тільки 25% молекул. Схоже, що водневі зв'язки, утворені між етиленоксидною групою і поверхнею глини, роблять ці органоглини хімічно більш стабільними, ніж органоглини, одержані за іонним механізмом [36-39].

Полімерний нанокompозит може бути отриманий трьома основними методами: в розчині, в розтопі і в процесі синтезу полімеру, можливе також застосування золь-гель-процесу.

Основною проблемою одержання полімерних нанокompозитів на основі алюмосилікатів залишається проблема ефективного суміщення полімеру з шаруватим силікатом. Для покращення сумісності полімерів із наноглинами використовують різні методи, зокрема модифікування шаруватих силікатів.

Тому актуальним є підбір ефективних органомодифікаторів шаруватого силікату, що забезпечують високу адгезію наповнювача з полімерною матрицею.

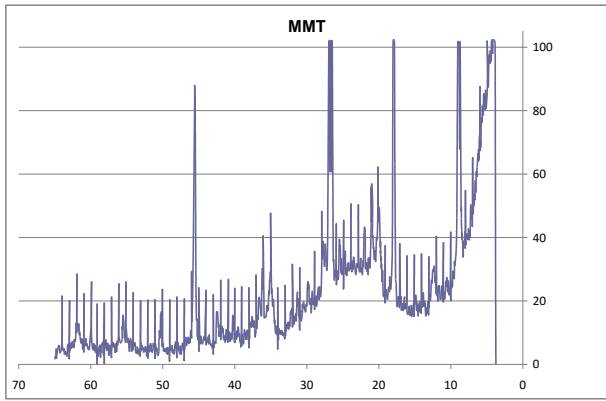
В роботі для модифікування шаруватого силікату (монтморилоніту) було вибрано полівінілпіролідон, перспективність застосування якого зумовлена комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей – це висока здатність до комплексоутворення, добрі адгезійні властивості, висока поверхнева активність, йонізаційна здатність і водорозчинність.

Попередньо згідно розробленої методики були одержані суміші на основі ПВП з ММТ із співвідношенням ПВП до ММТ: 7:1; 5:1; 3:1; 1:1; 1:2. З метою встановлення оптимального складу монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші (МПС) для використання її як наномодифікатора для полімерів проводили рентгенографічні та дериватографічні дослідження цих сумішей.

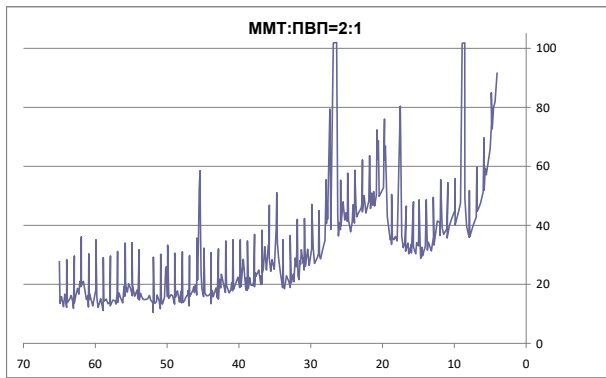
Рентгенофазові аналізи ММТ з ПВП

Для встановлення структури одержаних композитів на основі ПВП та ММТ їх зразки досліджували рентгенографічним, диференційно-термічним та термогравіметричним аналізами.

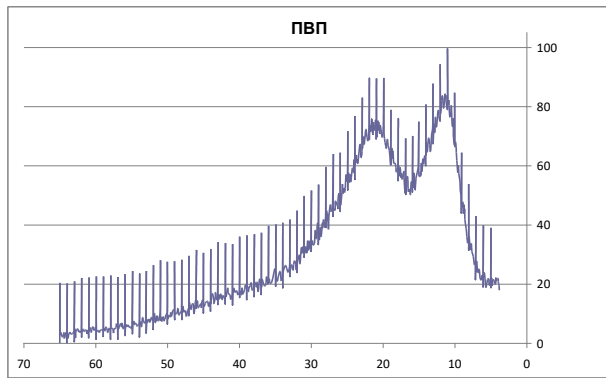
Якщо поглянути на рентгенограми чистого ММТ (рис. 3.2, а), то можна побачити всі піки, які характерні для кристалічної структури глинистих алюмосилікатів. На рентгенограмі ПВП (рис. 3.2, в) бачимо два широкі плато, які відповідають аморфній структурі полімеру. Композиція із співвідношенням ММТ:ПВП=2:1 відзначається рентгенограмою (рис. 3.2, б), аналогічною з чистим ММТ, що пояснюється великою кількістю ММТ в композиції, але інтенсивність піків дещо знижується і вони розширюються, що свідчить про потрапляння ланок ПВП у міжшаровий простір ММТ. Рентгенограми зразків композиту із співвідношеннями ММТ:ПВП=1:3 та ММТ:ПВП=1:5 (рис. 3.2, г, д) схожі на рентгенограми чистого ПВП, але проявляються дещо зміщені та менш інтенсивні (в порівнянні з ММТ) піки за кутів $2\theta = 26,77^\circ$ і $2\theta = 34,66^\circ$ для ММТ:ПВП=1:5 та $2\theta = 26,47^\circ$ і $2\theta = 34,80^\circ$ для ММТ:ПВП=1:3 характерні для чистого ММТ (для ММТ – $2\theta = 26,57^\circ$ і $2\theta = 35,03^\circ$ відповідно).



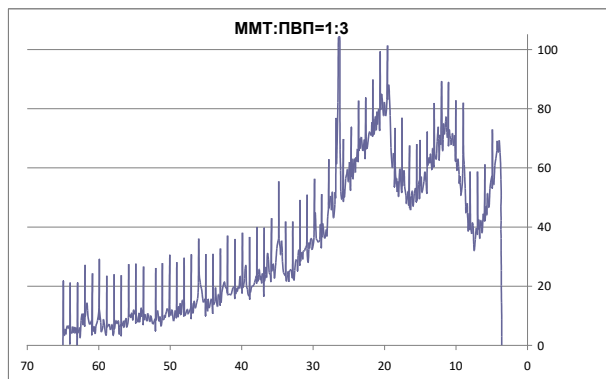
а)



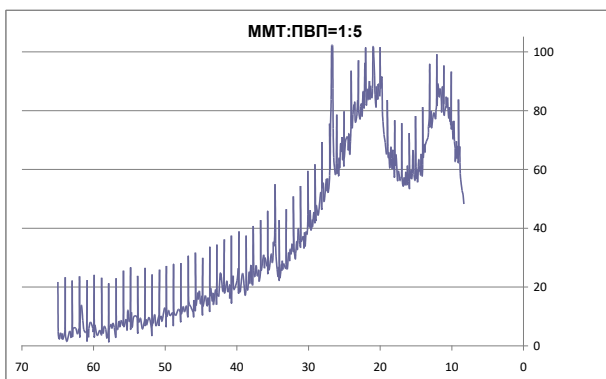
б)



в)



г)



д)

Рис. 3.2. Рентгенограми зразків монтморилоніт-полівінілпіроліденової суміші та чистих речовин:

а) ММТ;

б) ММТ:ПВП = 2:1;

в) ПВП;

г) ММТ:ПВП = 1:3;

д) ММТ:ПВП = 1:5

В той же час на рентгенограмі зразка ММТ:ПВП=1:5 повністю зникає інтенсивний пік за $2\theta = 45,57^\circ$, характерний для чистого ММТ, а для зразка ММТ:ПВП=1:3 цей пік малоінтенсивний і зміщений до $2\theta = 45,99^\circ$. Крім того, для цих зразків змінюється вигляд аморфного плато порівняно з рентгенограмою ПВП. Такі результати можуть свідчити про утворення флуктуаційної сітки між макромолекулами ПВП та ММТ з утворенням нової частково кристалічної структури з підвищеною температурою розм'якшення (табл. 3.1) порівняно з чистим ПВП. Можна також передбачати, що найбільш повно фізична взаємодія між ПВП та ММТ відбувається за співвідношення ММТ:ПВП=1:5, оскільки на рентгенограмі майже відсутні піки, характерні для ММТ.

Таблиця 3.1

Температура розм'якшення полівінілпіролідон-монтморилонітової суміші залежно від співвідношення компонентів

| Склад | ПВП | ММТ:ПВП 1:7 | ММТ:ПВП 1:5 | ММТ:ПВП 1:3 | ММТ:ПВП 1:1 | ММТ:ПВП 2:1 |
|--------------------------|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------------|----------------------|
| $T_{\text{розм}},$ °C | 176- 178 | 195-197 | 210-212 | 205-208 | не розм'якшується | не розм'якшується |

Диференційно-термічний і термогравіметричний аналізи ММТ з ПВП

Результати ДТА (рис. 3.3) та ТГ (рис. 3.4) аналізів також свідчать про наявність фізичної взаємодії між макромолекулами ПВП та ММТ. Для досліджень використовували зразки монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші (МПС) із співвідношенням компонентів ММТ:ПВП – 1:5 та 1:3 і чистий ПВП.

Втрата маси зразків 1 (8 %), зразка 2 (1,5 %) та зразка 3 (4 %) в області температур 20-130 °C, яка супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривих ДТА (рис. 3.4), відповідає виділенню з композицій фізично-зв'язаної води. Подальшу втрату маси зразків в температурному інтервалі 130-200 °C можна пояснити виділенням хімічно-зв'язаної води. На кривих ДТА всіх зразків (рис. 3.3, 3.4) спостерігається екзотермічний ефект в цій області, що можна пояснити переважаючим впливом окисно-відновних процесів в ланцюзі ПВП. Варто зазначити, що ці процеси найбільш інтенсивно відбуваються в зразку 1 (ПВП), про

що свідчить найбільший екзотермічний ефект на кривій ДТА. Найменш інтенсивно окисно-відновні процеси відбуваються в зразку 2 (ММТ:ПВП = 1:5), що пояснюється утворенням флуктуаційної сітки між макромолекулами ПВП та пластинами ММТ під час їх змішування в розчині за УЗ обробки. На кривій ДТА цього зразка з'являється найменший екзотермічний ефект. Вищий екзоефект зразка 3 (ММТ:ПВП = 1:3) у цій температурній області можна пояснити надлишком ММТ в композиції та утворенням неупорядкованої структури.

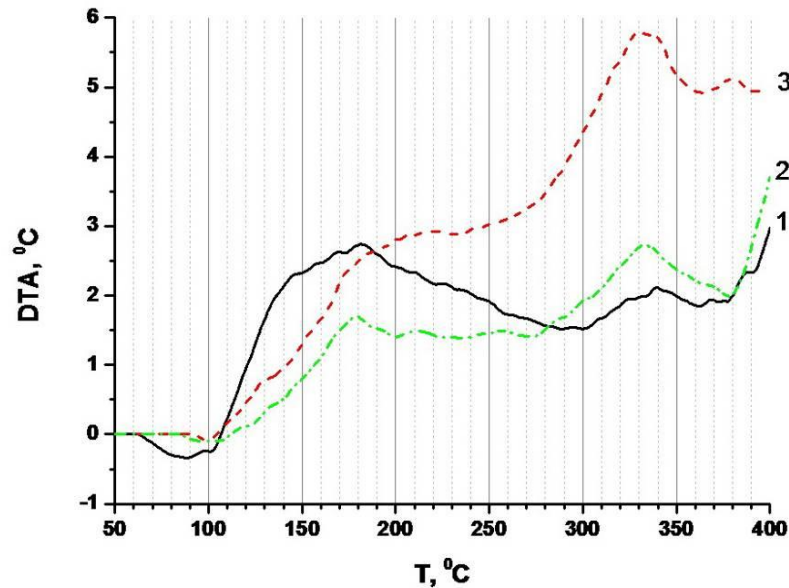


Рис. 3.3. Диференційно термічний аналіз полівінілпіролідон-монтморилонітової суміші: 1 – ПВП; 2 - ММТ:ПВП = 1:5; 3 - ММТ:ПВП = 1:3

Значний ендотермічний ефект зразка 1 в області температур 200-320 °С пояснюється деструктивними процесами в ланцюзі ПВП, які зумовлені розкладом продуктів попередніх окисно-відновних процесів. Термічна деструкція ПВП з виділенням летких продуктів розпаду (втрата маси 3,5 %) відбувається в інтервалі 200-320 °С. Деструкція зразка 2 зміщена в область вищих температур 260-280 °С і супроводжується втратою маси 1,7 % та появою чіткого ендотермічного ефекту на кривій ДТА. Незначну втрату маси (2 %) зразка 2 в області температур 200-260 °С можна пояснити виділенням з композиту хімічно-зв'язаної води. Значно вищу термостійкість (260 °С) зразка 2 (ММТ:ПВП = 1:5) порівняно із чистим ПВП (200 °С) можна пояснити утворенням флуктуаційної сітки між макромолекулами ПВП та пластинами ММТ, в якій ланцюги ПВП блоковані ММТ.

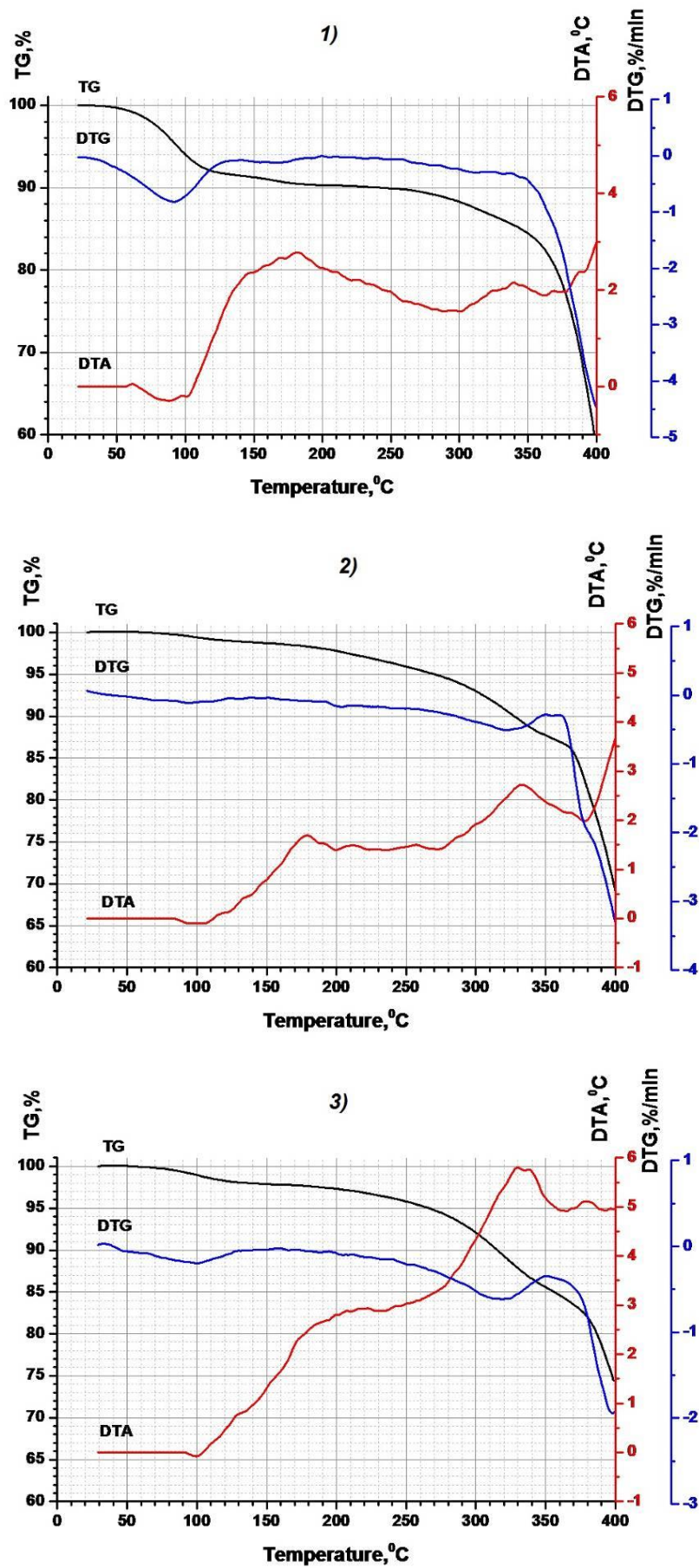


Рис. 3.4. ДТА та ТГ аналізи композицій:

1 – ПВПІ; 2 - ММТ:ПВПІ = 1:5; 3 - ММТ:ПВПІ = 1:3

Термічна деструкція зразка 3 зміщена в область нижчих температур порівняно із зразком 2 і відбувається в інтервалі 220-240 °С та супроводжується втратою маси 1,7 %.

Екзотермічний ефект на кривій ДТА зразка 1 в області температур 320-350 °С, яка супроводжується втратою маси зразка 1,5 %, відповідає термоокисній деструкції ланок ПВП. Початок термоокисних процесів в зразках 2 і 3 зміщений в область нижчих температур, що пояснюється пришвидшенням цих процесів під впливом твердої поверхні ММТ. Термоокисна деструкція зразка 2 відбувається в області температур 280-360 °С і супроводжується чітким екзотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом за температури 335 °С та втратою маси 7,5 %. Термоокисна деструкція зразка 3 відбувається в інтервалі температур 240-360 °С, їй відповідає екзотермічний ефект з максимумом за температури 330 °С та інтенсивна втрата маси 12,2 %.

Отже, за даними термічного аналізу композиція складу ММТ:ПВП = 1:5 проявляє вищу термостійкість порівняно із ПВП та композицією ММТ:ПВП = 1:3. Початок термічної деструкції композиції ММТ:ПВП = 1:5 зміщений в область вищих температур (260 °С), в той час як для зразка ПВП термодеструкція починається за 200 °С, а для ММТ:ПВП = 1:3 – 220 °С. Одночасно присутність твердої фази ММТ у зразках композицій зумовлює зміщення температури початку термоокисних деструктивних процесів в область нижчих температур порівняно із чистим ПВП.

Отже, виходячи з результатів проведених досліджень, можна стверджувати про перебіг фізичної взаємодії між макромолекулами ПВП та ММТ (рис. 1.5) за умови змішування їх водних розчинів в ультразвуковому полі частотою 22 кГц. Про це свідчить значно вища термостійкість одержаних композитів порівняно з чистим ПВП, а також дані рентгенографічного і диференційно-термічного аналізів.

Розроблену монтморилоніт-полівінілпіролідоніву суміш можна використовувати як модифікатор для полярних та неполярних полімерів, а також водорозчинних полімерів. Найбільш вигідною з економічної та технологічної точки зору є композиція складу ММТ:ПВП = 1:5, тому варто дослідити її вплив

на властивості термопластичних полімерів, зокрема ПП і ПА-6.

3.2. Фізико-механічні, теплофізичні та електроізоляційні властивості композитів на основі ПА-6 та монтморилоніт-полівінілпіроліденової суміші (МПС)

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

Особливостями механічних властивостей полімерів є їх задовільна міцність, але мала твердість у порівнянні з металевими матеріалами.

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 і інших істотно різні. Модуль пружності під час розтягу – відношення нормального напруження до відповідної лінійної деформації за лінійного напруженого стану до границі пропорційності.

Для полімерів характерні яскраво виражена анізотропія властивостей, зниження міцності і розвиток повзучості за тривалого навантаження. Разом з тим полімери володіють високим опором "втомі". Для полімерів характерна більш різко виражена температурна залежність механічних властивостей в порівнянні з металами.

З метою дослідження впливу розробленого наномодифікатора (МПС) на властивості термопластичних полімерів як полімерну матрицю обрано найбільш затребуваний полімер конструкційного призначення – полікапроамід-6 (ПА-6).

Композити на основі ПА-6 і монтморилоніт-полівінілпіроліденової суміші (МПС) та зразки для дослідження одержували згідно методики, описаної в р. 2. Для модифікування поліаміду була використана МПС із співвідношенням ММТ:ПВП = 1:5.

Криві розтягування композитів (ПА-6/МПС) залежно від вмісту ММТ представлені на рис. 3.5. Як бачимо з рисунка 3.5, для ПА-6 та композиту із вмістом ММТ 2,5 % мас. отримуємо криві (1, 2), характер яких типовий для кристалічних полімерів, тобто умовно на кривих розтягування можна виділити три ділянки. На першій ділянці розвивається пружна деформація зразка, яка характеризується відносно високими значеннями модуля пружності і малими значеннями відносного видовження та описується законом Гука. В той момент, коли напруження досягає такої величини, що процес деформації не може розвиватися повністю зворотно, в робочій частині досліджуваного зразка з'являється так звана "шийка" – місцеве звуження поперечного перерізу зразка. На діаграмі розтягування це проявляється незначним зменшенням напруження. Максимум на кривих 1 і 2 позначають як границю текучості. Бачимо, що композит із вмістом ММТ 2,5 % мас. досягає границі текучості за значень напруження на 8 МПа вищих, ніж чистий ПА-6. В той же час, відносне видовження під час розтягування в 2 рази більше для ПА-6, ніж для композиту із вмістом ММТ 2,5 % мас. За подальшої деформації в робочій частині зразка відбувається процес перегрупування і орієнтації ланцюгів аморфної і кристалічної фракцій в напрямку розтягування. Як тільки закінчиться орієнтація всієї робочої частини досліджуваного зразка, напруження знову починає зростати аж до руйнування орієнтованої ділянки.

Криві розтягування композитів (ПА-6/МПС) із вмістом ММТ 5 і 7 % мас. (криві 3 і 4, рис. 3.5) мають інший характер у порівнянні з чистим ПА-6 – напруження постійно зростає із зменшенням деформації і руйнування зразків відбувається на стадії утворення шийки за малих значень відносного видовження під час розривання, які знаходяться в межах 20 %. Для композиту (зразок 4) відбувається пружне руйнування.

Найбільше відносне видовження під час розтягування та найменшу міцність за розриву має чистий ПА-6 (рис. 3.5, табл. 3.2). Із зростанням вмісту МПС в композиті зменшується відносне видовження та зростає руйнівне зусилля, яке для зразка із вмістом ММТ 7 % мас. є на 29 МПа вищим, ніж чистого ПА-6. За вмісту ММТ в композиті більше 5 % мас. відносне

видовження під час розтягування зменшується у 3 рази.

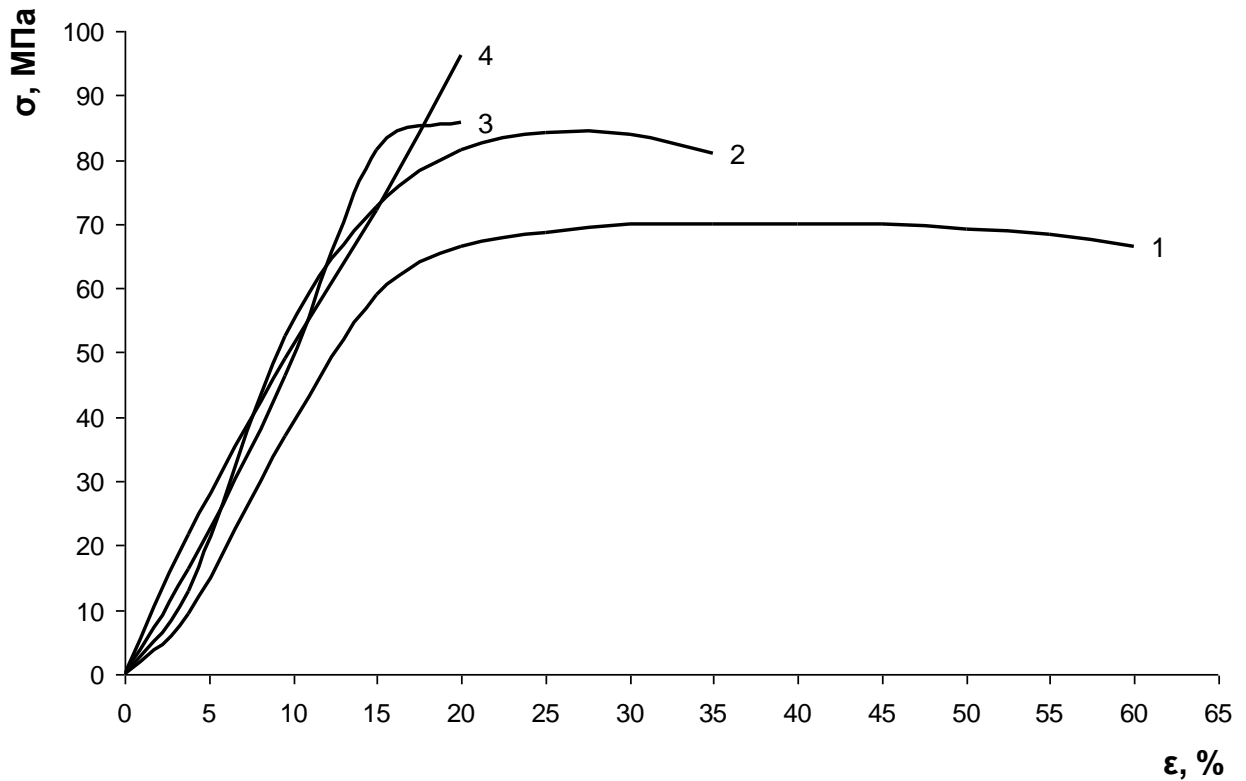


Рис. 3.5. Криві розтягування зразків композитів залежно від вмісту МПС (ММТ:ПВП = 1:5):

1 – ПА-6; 2 – ПА-6 + 2,5 % ММТ; 3 – ПА-6 + 5 % ММТ; 4 – ПА-6 + 7 % ММТ

Таблиця 3.2

**Вплив вмісту МПС на фізико-механічні властивості ПА-6
під час розтягування**

| Склад композиту Параметр | ПА-6 | ПА-6 / 2,5% ММТ | ПА-6 / 5,0% ММТ | ПА-6 / 7% ММТ |
|-----------------------------|------|--------------------|--------------------|------------------|
| $\sigma_{руйн}$, МПа | 67 | 79 | 86 | 96 |
| σ_{max} , МПа | 70 | 84 | - | - |
| ϵ , % | 60 | 36 | 21 | 19 |
| E , МПа | 2000 | 2750 | 2900 | 3110 |
| σ_T , МПа | 63 | 75 | 84 | - |

* МПС – ММТ:ПВП = 1:5

де $\sigma_{руйн}$ – міцність зразків композиту під час розривання, МПа;

σ_{max} – максимальна міцність зразків композиту під час розтягування, МПа;

σ_T – границя текучості композитів під час розтягування, МПа;

ε – відносне видовження під час розривання, %;

E – модуль Юнга, МПа.

Аналогічну залежність від вмісту ММТ у композиті на основі ПА-6 має і модуль Юнга (модуль пружності першого роду) – із зростанням вмісту ММТ модуль Юнга композитів зростає більше, ніж руйнівне зусилля (табл. 3.2). Причому, вже за вмісту ММТ 2,5 % мас. він є на 40 % вищим, ніж для чистого ПА-6, а за вмісту ММТ 7 % мас. – на 60 % більшим. Руйнівне зусилля композиту із 7 % мас. ММТ є на 45 % вищим, ніж чистого ПА-6.

Введення МПС в ПА-6, крім міцності зразків під час розтягування, підвищує також твердість та міцнісні характеристики композитів під час згинання (табл. 3.3). Вже за вмісту 2,5 % ММТ у ПА-6 міцність та модуль пружності композиту під час згинання зростають у 2 рази, а за вмісту ММТ в композиті 5-7 % – міцність під час згинання зростає більше, ніж у 3 рази.

Таблиця 3.3

Вплив вмісту МПС на фізико-механічні властивості ПА-6 під час згинання

| Склад композиту Параметр | ПА-6 | ПА-6 / 2,5 % ММТ | ПА-6 / 5,0 % ММТ | ПА-6 / 7 % ММТ |
|-----------------------------|------|---------------------|---------------------|-------------------|
| $\sigma_{згин}$, МПа | 16,5 | 33,0 | 54,0 | 55,5 |
| $E_{згин}$, МПа | 1850 | 3555 | 4540 | 4576 |
| $HВ$, МПа | 100 | 154,8 | 238,4 | 270,8 |

* МПС – ММТ:ПВП = 1:5

де $\sigma_{згин}$ – міцність зразків композиту під час згинання за прогинання на 10 мм, МПа;

$HВ$ – твердість зразків за Брінелем, МПа;

$E_{згин}$ – модуль пружності під час згинання, МПа.

Твердість зразків композиту за Брінелем також залежить від вмісту МПС –

із збільшенням кількості ММТ в композиті його твердість постійно зростає. За вмісту в поліаміді 2,5 % мас. ММТ його твердість зростає майже на 60 %, а за вмісту ММТ 7 % мас. – на 170 %.

Підвищення фізико-механічних властивостей ПА-6 за умови введення до його складу монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші пояснюється ефективною ексfolіацією частинок модифікованого монтморилоніту в поліаміді і, скоріш за все, утворенням інтеркальованого нанокompозиту на основі ПА-6 та ММТ з ПВП.

Додавання МПС до ПА-6 підвищує також теплостійкість та електроізоляційні властивості одержаних композитів, при цьому їх водопоглинання практично не змінюється (табл. 3.4). Найкращими електроізоляційними властивостями володіє композит із вмістом ММТ 2,5 % мас. Підвищення електропровідності композитів із вмістом ММТ більше 2,5 % можна пояснити збільшенням у композиції вмісту гігроскопічної полівінілпіролідон-монтморилонітової суміші, що підтверджується результатами досліджень водопоглинання таких композитів. Із збільшенням кількості МПС в композитах їх водопоглинання зростає порівняно із композитом з вмістом ММТ 2,5 % мас.

Таблиця 3.4

Вплив вмісту МПС на експлуатаційні характеристики ПА-6

| Склад композиту / Параметр | ПА-6 | ПА-6 / 2,5 % ММТ | ПА-6 / 5,0 % ММТ | ПА-6 / 7 % ММТ |
|--|------|------------------|------------------|----------------|
| $\rho_v \cdot 10^{-10}, \text{ Ом}\cdot\text{м}$ | 1,4 | 17,4 | 12,6 | 10,0 |
| $T_g, ^\circ\text{C}$ | 190 | 205 | 212 | 215 |
| $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | 205 | 220 | 224 | 228 |
| Водопоглинання за 24 год, % | 2,2 | 2,0 | 2,1 | 2,3 |

* МПС – ММТ:ПВП = 1:5

де ρ_v – питомий об'ємний електричний опір, Ом·м;

$T_g, T_{пл}$ – теплостійкість за Віка та температура плавлення композитів, °С.

Введення до ПА-6 монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші підвищує також його теплостійкість за Віка та температуру плавлення, які зростають із збільшенням вмісту ММТ в композитах. За вмісту ММТ 5-7 % мас. теплостійкість за Віка і температура плавлення поліаміду зростають більше, ніж на 20 °С.

Результати досліджень, представлені в таблиці 3.4, додатково підтверджують ефективний вплив розробленого наномодифікатора – монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші – на технологічні та експлуатаційні властивості поліаміду, що в свою чергу можна пояснити одержанням інтеркальованого нанокompозиту на їх основі.

Отже, проведені дослідження дозволили встановити раціональний склад наномодифікатора для полімерів на основі монтморилоніту, модифікованого полівінілпіролідоном за співвідношення ПВП:ММТ = 5:1, а також підтвердити його ефективність під час одержання композитів на основі поліаміду-6 та МПС в розтопі. Введення невеликих кількостей розробленої МПС до поліаміду суттєво покращує його міцнісні, теплофізичні та електроізоляційні властивості, хоча суттєво знижує його еластичність. Тому розроблені композити на основі ПА-6 з нанонаповнювачем можна рекомендувати для виготовлення конструкційних виробів підвищеної жорсткості і міцності, що працюють під тривалим статичним навантаженням, а також можуть бути використані для змішування з поліпропіленом.

РОЗДІЛ 4. ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕНУ З ПОЛІКАПРОАМІДОМ З ДОДАТКАМИ ММТ

4.1. Вплив складу сумішей поліпропілен-полікапроамід-монтморилоніт на температурні характеристики та фізико-механічні властивості композитів

Наповнені композиції на основі поліпропілену (ПП) широко використовуються у різних галузях промисловості. Між тим, наявний на вітчизняному ринку асортимент мінеральних наповнювачів, що використовуються в промислових масштабах для створення полімерних композиційних матеріалів на основі ПП, обмежений і не може задовольнити постійно зростаючі вимоги споживачів. Крім того, ПП термодинамічно не сумісний з нанонаповнювачами групи монтморилоніту, що суттєво ускладнює одержання нанокомпозитів на його основі.

Одним з використовуваних підходів до покращення термодинамічної сумісності неполярного полімеру зі шаруватими силікатами є введення полімерного полярного модифікатора. Тому для створення органофільних шарів на поверхні монтморилоніту вирішили модифікувати його в розтопі поліаміду, а вже потім суміщати з поліпропіленом. Одержання таких сумішей дозволить усунути недоліки вихідних ПП і ПА-6, а саме низьку морозостійкість ПП і високе водопоглинання ПА-6.

Композит на основі ПП, ПА-6 і ММТ отримували згідно розробленої методики, описаної в п.2.1.

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

Особливостями механічних властивостей полімерів є їх задовільна міцність, але мала твердість у порівнянні з металевими матеріалами.

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 і інших істотно різні [45].

Для полімерів характерні яскраво виражена анізотропія властивостей, зниження міцності і розвиток повзучості за тривалого навантаження. Разом з тим полімери володіють високим опором "втомі". Для полімерів характерна більш різко виражена температурна залежність механічних властивостей в порівнянні з металами.

Однією з основних характеристик полімерів є деформованість. За деформованістю полімерів у широкому температурному інтервалі найчастіше оцінюють їх основні технологічні і експлуатаційні властивості.

Значення деформованості визначають методом термомеханічних кривих "деформація – температура". Термомеханічні криві композитів на основі сумішей ПП-ПА-6-ММТ, а також вихідних полімерів представлені на рис. 4.1. Бачимо, що всі криві мають практично однаковий вигляд і відрізняються лише температурними межами переходу у в'язкотекучий стан, а також величинами значень деформації у високоеластичному стані. Найвищими значеннями деформацій за однакових умов характеризується композит на основі суміші ПП з вмістом 10% мас. ПА-6 (крива 3). Із зростанням вмісту ММТ в композиті значення деформацій у високоеластичному стані зменшуються і зростає температура текучості матеріалу (криві 4, 5), що свідчить про вплив монтморилоніту на структуроутворення ПП з ПА-6 в композиті. Найвищою температурою текучості закономірно характеризується зразок ПА-6 (230 °С), а найнижчою – зразок ПП (170 °С) (криві 2 і 1). Температура текучості для зразків композиту (криві 3-5) становить: (ПП + 10% мас. ПА-6) – 180 °С; (ПП + 10% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.) – 190 °С; (ПП + 20% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.) – 200 °С.

На рис. 4.2 представлені діаграми розтягування зразків чистого ПП після витримки за від'ємних температур та термовідпалу за 120 °С. Як бачимо з рис. 4.2, за температур 20 і 120 °С отримуємо криві (криві 1, 6), характер яких типовий для кристалічних полімерів, тобто умовно на кривих розтягування можна виділити три ділянки.

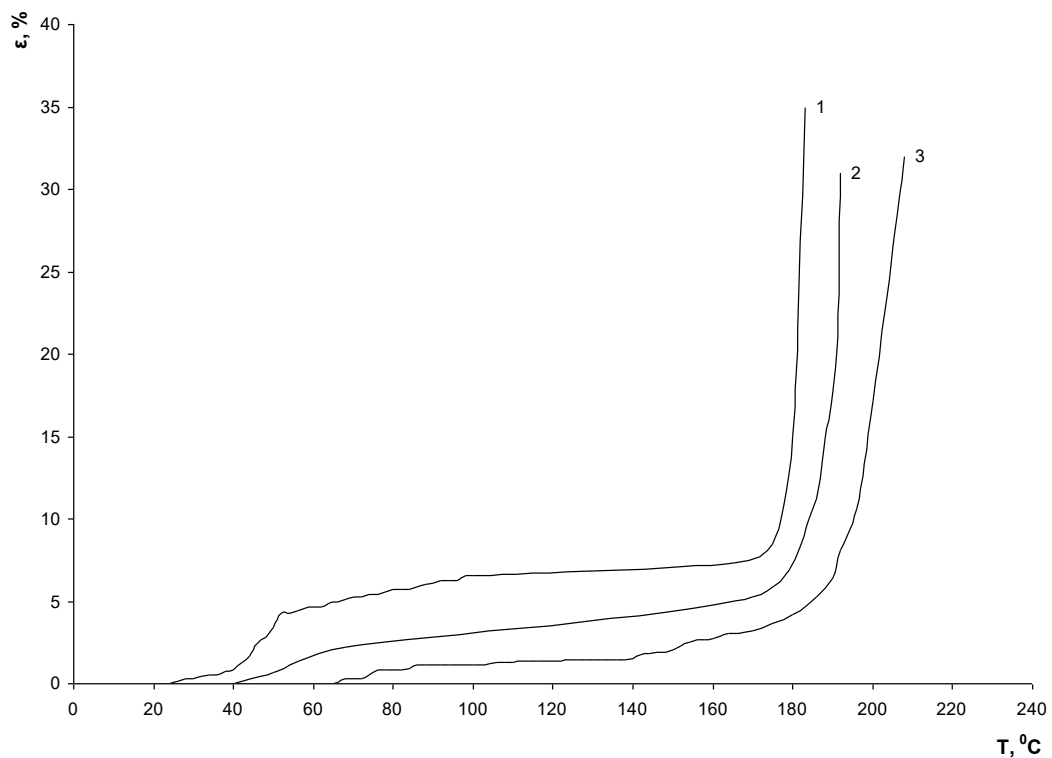
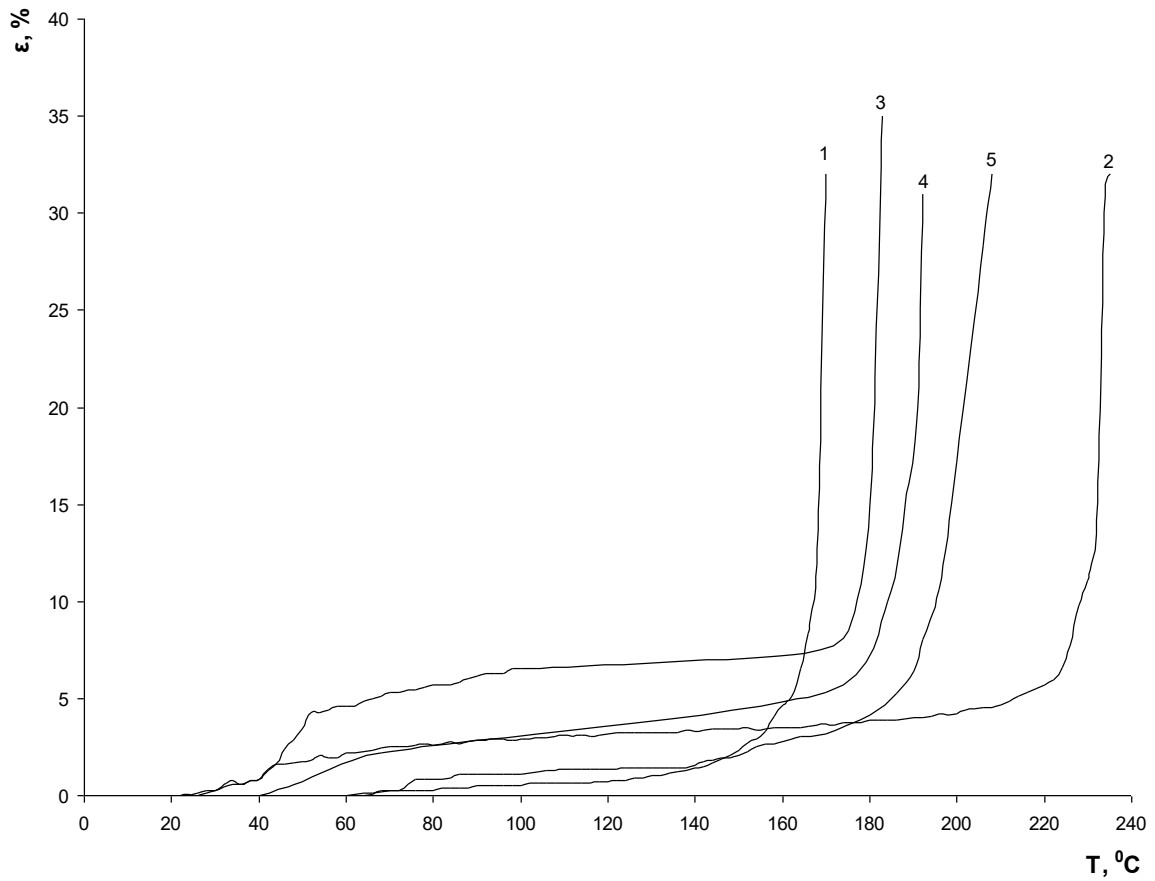
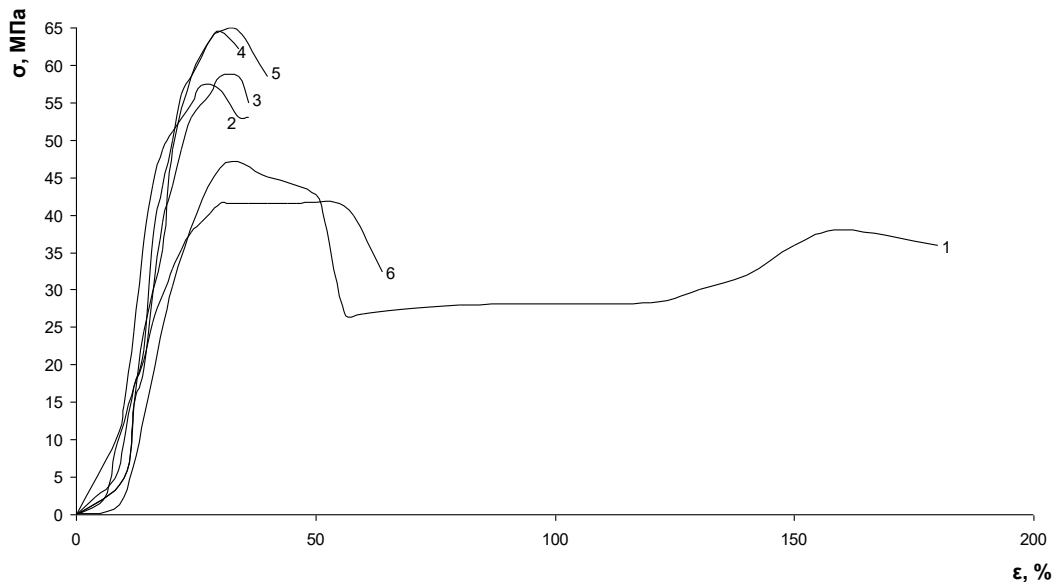


Рис. 4.1. Термомеханічні криві композитів, одержані за навантаження 50 Н:

1 – ПП; 2 – ПА-6; 3 - ПП + 10% мас. ПА-6;

4 – ПП + 10% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.;

5 – ПП + 20% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.



*Рис. 4.2. Криві розтягування чистого ПП за різних зовнішніх температур:
1 – 20 °С; 2 – 0 °С; 3 – -5 °С; 4 – -10 °С; 5 – -20 °С; 6 – 120 °С.
Витримка зразків за відповідної температури – 2 год.*

На першій ділянці (рис. 4.2) розвивається пружна деформація зразка, яка характеризується відносно високими значеннями модуля пружності і малими значеннями відносного видовження та описується законом Гука. В той момент, коли напруження досягає такої величини, що процес деформації не може розвиватися повністю зворотно, в робочій частині досліджуваного зразка з'являється так звана "шийка" – місцеве звуження поперечного перерізу зразка. На діаграмі розтягування це проявляється різким зменшенням напруження. Максимум на кривих 1 і 6 позначають як границю текучості. Бачимо, що за температури 20 °С ПП досягає границі текучості за значень напруження на 5 МПа вищих, ніж після термовідпалу за 120 °С. За подальшої деформації в робочій частині зразка відбувається процес перегрупування і орієнтації ланцюгів аморфної і кристалічної фракцій в напрямку розтягування. Як тільки закінчиться орієнтація всієї робочої частини досліджуваного зразка, напруження знову починає зростати аж до руйнування орієнтованої ділянки. Бачимо, що після термовідпалу зразка ПП за 120 °С відносне видовження під час розривання зменшилося у 3 рази в порівнянні з відносним видовженням цього ж зразка за кімнатної температури.

Криві розтягування чистого ПП після витримування зразків за понижених

температур (0 °С, -5 °С, -10 °С, -20 °С) мають однаковий характер (криві 2, 3, 4, 5): напруження постійно зростає прямопропорційно до деформації, досягаючи максимального значення, після чого дещо зменшується і відбувається руйнування зразка. Руйнування зразка відбувається в процесі утворення шийки, бо напруження рекристалізації в даному випадку приблизно дорівнює міцності полімеру. Також варто відзначити, що зниження температури витримки зразків від -5 °С до -20 °С супроводжується зростанням міцності поліпропілену під час розтягування приблизно на 10 МПа за незмінного відносного видовження під час розривання. Одночасно, за зниження температури витримки зразків чистого ПП від кімнатної до -20 °С відносне видовження їх під час розтягування зменшується більше, ніж в 4 рази (рис. 4.2).

Криві розтягування композитів на основі сумішей поліпропілен-полікапроамід-монтморилоніт представлені на рис. 4.3, 4.4, 4.5. Бачимо, що криві композитів мають інший характер в порівнянні з чистим ПП – незалежно від температури та складу композиту руйнування зразків відбувається на стадії утворення шийки за малих значень відносного видовження під час розривання, які знаходяться в межах 28-36 %. Це означає, що міцність всіх композитів незалежно від умов випробування знаходиться в межах напруження рекристалізації.

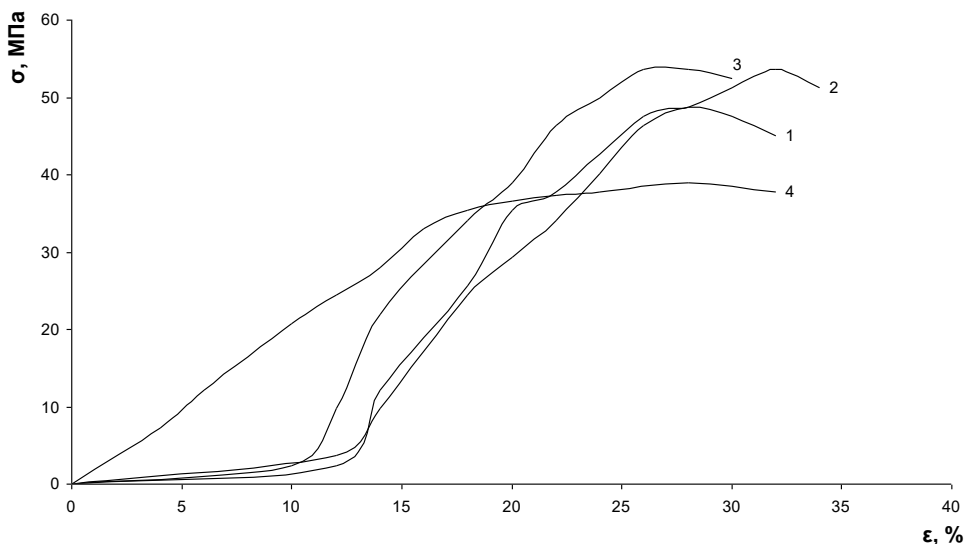


Рис. 4.3. Криві розтягування зразків ПП + 10% мас. ПА-6 за різних навколишніх температур: 1 – 0 °С; 2 – -10 °С; 3 – -20 °С; 4 – 120 °С. Витримка зразків за відповідної температури – 2 год.

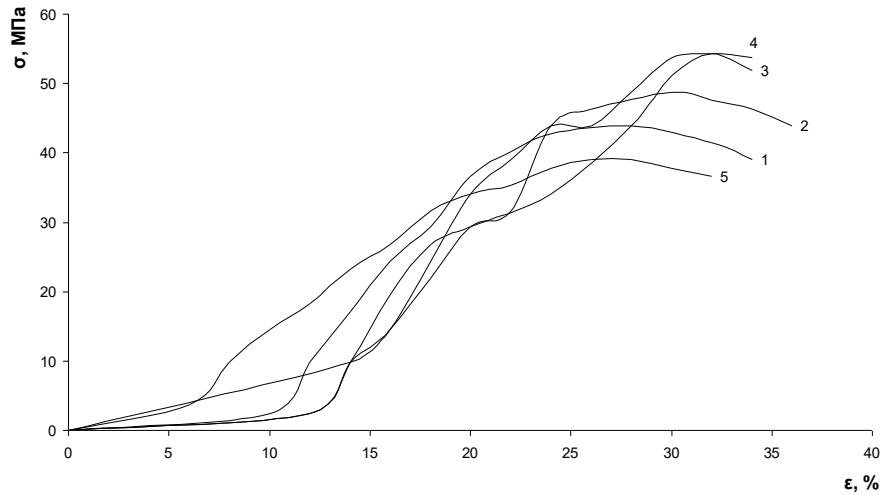


Рис. 4.4. Криві розтягування зразків ПП + 10% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас. за різних температур середовища:

1 – 20 °С; 2 – 0 °С; 3 – -10 °С; 4 – -20 °С; 5 – 120 °С.

Витримка зразків за відповідної температури – 2 год.

Як і у випадку з чистим ПП, термовідпал зразків композитів за температури 120 °С впродовж 2 год призводить до зниження міцності зразків під час розривання незалежно від складу.

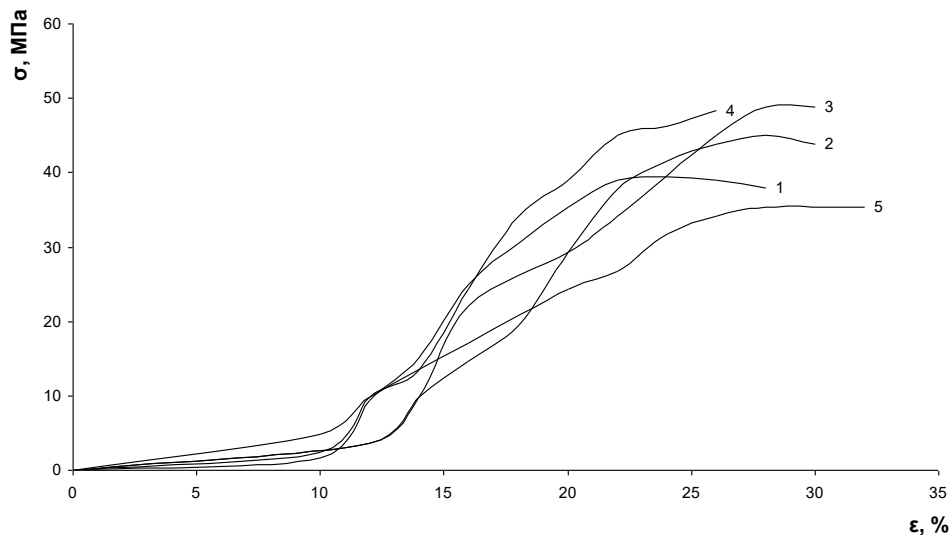


Рис. 4.5. Криві розтягування зразків ПП + 20% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас. за різних температур:

1 – 20 °С; 2 – 0 °С; 3 – -10 °С; 4 – -20 °С; 5 – 120 °С.

Витримка зразків за відповідної температури – 2 год.

На рис. 4.6 представлені криві "напруження-деформація" композитів на основі сумішей поліпропілен-полікапроамід-монтморилоніт та вихідних

полімерів після термовідпалу за температури 120 °С. Найвищою границею міцності під час розривання характеризується зразок чистого ПА-6 (крива 2), що пояснюється більш сильними міжмолекулярними взаємодіями в поліаміді в порівнянні з ПП. Після термовідпалу міцність під час розривання зразків сумішей ПП-ПА-6 з ММТ практично не відрізняється від міцності чистого ПП, але відносне видовження зменшується більше, ніж в два рази, що можна пояснити більш ранньою орієнтацією і кристалізацією макромолекул композиту в напрямку розривання і неможливістю утворення шийки.

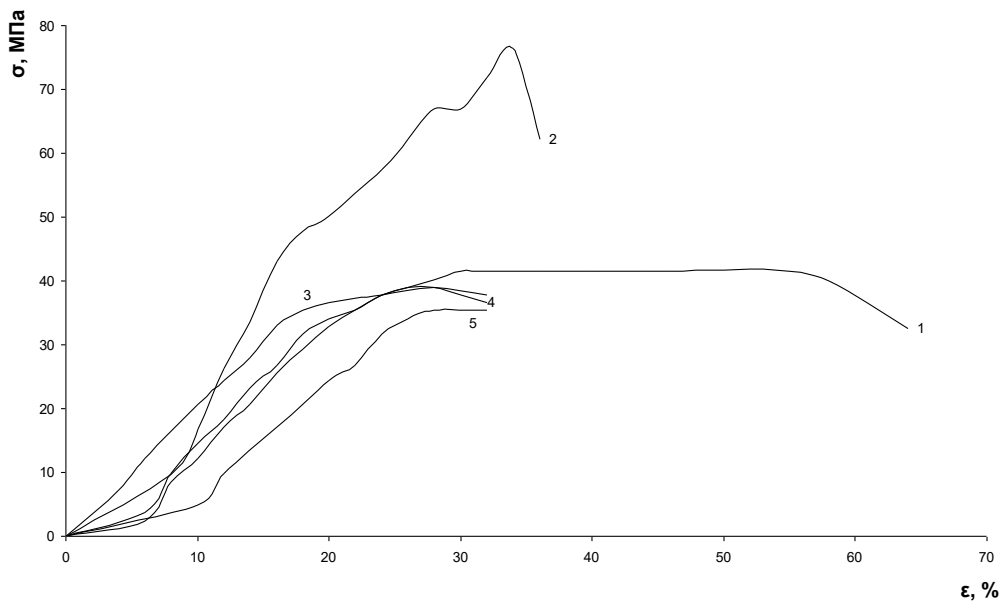


Рис. 4.6. Криві розтягування зразків композитів після термовідпалу впродовж 2 год за температури 120 °С:

- 1 – ПП; 2 – ПА-6; 3 – ПП + 10% мас. ПА-6;
 4 – ПП + 10% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.;
 5 – ПП + 20% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.

На рис. 4.7 представлена залежність міцності під час розривання зразків композитів різного компонентного складу від температури експлуатації. Із зниженням температури експлуатації від 20 °С до -20 °С міцність усіх зразків сильно зростає незалежно від компонентного складу, причому найвищою міцністю володіє зразок чистого ПП (крива 1) за температури -10 °С, яка відповідає температурі переходу ПП з високоеластичного стану у склоподібний. З рис. 4.7 також бачимо, що із зростанням в суміші кількості

поліамідного концентрату з вмістом ММТ 10% мас. з 5 до 20% мас. міцність зразків композитів (криві 3, 4, 5) за від'ємних температур знижується і найвищі значення міцності спостерігаються за $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. За кімнатної температури найвищою міцністю під час розривання із зразків складу ПП-ПА-ММТ характеризується зразок, що містить 10% мас. концентрату ПА-ММТ (крива 3). За кімнатної температури зразки композиту мають вищу міцність під час розривання, ніж чистий ПП. Після термовідпалу за $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ міцність зразків композитів майже не змінюється в порівнянні із кімнатною температурою, а для зразка чистого ПП – міцність зменшується на 6-7 МПа.

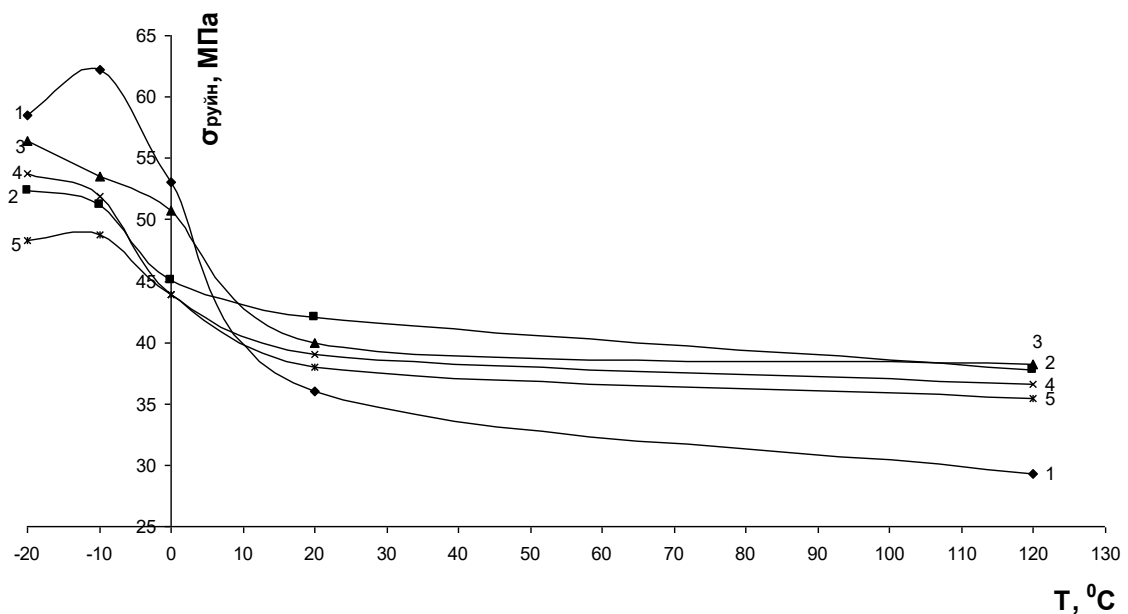


Рис. 4.7. Міцність під час розривання зразків композиту в залежності від температури:

1 – ПП; 2 – ПП + 10% мас. ПА-6;

3 – ПП + 5% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.;

4 – ПП + 10% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.;

5 – ПП + 20% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.

Міцність за статичного згинання зразків композиту в залежності від температури експлуатації представлена на рис. 4.8. Бачимо, що чим нижчою є температура експлуатації зразків, тим вищою є їх міцність під час згинання, тобто зразки є більш штивними незалежно від компонентного складу суміші. Із зниженням температури від $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ міцність зразків під час згинання

збільшується майже в 2 рази. Варто також відзначити, що міцність під час згинання зразків композитів є вищою, ніж міцність чистого ПП, незалежно від температури.

Отже, модифікування поліпропілену поліамідом-6, який попередньо суміщений в розтопі з монтморилонітом, призводить до зниження деформативної здатності композитів за незначних змін руйнівного напруження під час розривання. Зниження температури експлуатації композитів до мінус 20 °С обумовлює підвищення механічної міцності зразків в 1,5-2 рази, як наслідок зростання щільності пакування ланцюгів і зменшення сегментальної рухливості (табл. 4). Одночасно, встановлено, що механічна міцність ПП збільшується, але відносне видовження за таких умов зменшується більше, ніж в 4 рази. Разом з тим видно, що відбувається не крихке руйнування – для композитів зберігається хоча і невелике, але незмінне видовження під час розривання. Тому можна рекомендувати розроблений композит на основі суміші ПП-ПА-6-ММТ для виготовлення виробів з підвищеною механічною міцністю і задовільною еластичністю навіть за низьких температур (до -20 °С).

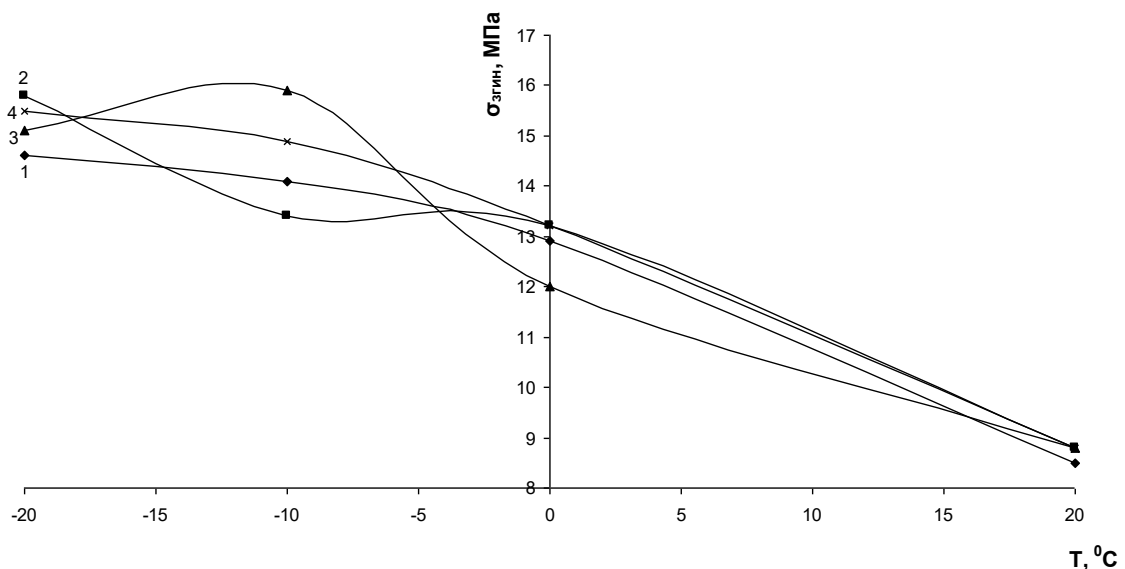


Рис. 4.8. Міцність під час згинання зразків композиту в залежності від температури за прогинання зразків на 10 мм:

1 – ПП; 2 – ПП + 10% мас. ПА-6;

3 – ПП + 10% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.;

4 – ПП + 20% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.

4.2. Вплив малих додатків алюмосилікатного наповнювача на фізико-механічні і релаксаційні властивості композитів на основі сумішей поліпропілен-полікапроамід

Деформація полімерів у будь-якому фізичному стані має нерівноважний характер. Причиною цього є наявність в об'ємі сітки фізичних вузлів, що не дає змоги макромолекулам прийняти рівноважні конформації за час дії сили. Полімер може перейти у рівноважний стан, якщо час дії сили на нього є достатньо тривалим. Знати час досягнення полімером рівноважного стану дуже важливо. Наприклад, якщо полімер здатний деформуватися на сотні відсотків, але експлуатується за таких швидких змін навантаження, що деформація розвинулася не встигає, то цей полімер веде себе як твердий неподатливий матеріал [75].

Перехід будь-якої системи з нерівноважного стану до термодинамічно рівноважного під дією внутрішніх сил називається релаксацією. Типовим прикладом процесу релаксації в навантажених полімерах є релаксація напруження. Стале навантаження, що діє впродовж тривалого часу (t) на зразок полімеру, не викликає зміни його форми або руйнування. Внаслідок деформації у зразку виникає напруження σ_0 , яке завдяки релаксаційним процесам постійно зменшується незважаючи на дію навантаження. Швидкість зменшення напруження залежить від природи полімеру і температури.

Релаксація відбувається внаслідок випрямлення і переміщення сегментів макромолекули – відбуваються конформаційні зміни. Ці зміни гальмуються міжмолекулярними взаємодіями та стеричними перешкодами і залежать від гнучкості ланцюга.

Швидкість релаксації, яка сприяє переходу простої системи з напруженого стану в ненапружений за час τ , описується рівнянням [76]:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\tau}\sigma, \quad (4.1)$$

де τ – час релаксації, що залежить від структури і властивостей полімеру.

Після деяких перетворень рівняння (4.1) отримаємо:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \text{ або } \sigma = \sigma_0 / e, \text{ коли } t = \tau \quad (4.2)$$

Отже, час релаксації τ – це час, за який початкове внутрішнє напруження σ_0

зменшується в e разів. Очевидно, що чим менше τ , тим більша швидкість релаксації.

На практиці про час релаксації судять по тому, з якою швидкістю макроскопічні величини, що характеризують стан системи, наближаються до своїх рівноважних значень. Такими величинами можуть бути напруження, деформація, модуль пружності, електричні, магнітні характеристики тощо.

Особливістю полімерів є наявність в них двох типів структурних елементів – макромолекулярних ланцюгів та ланок. Вони дуже відрізняються своїми розмірами і рухливістю, а, значить, і часом досягнення рівноважного стану. Проміжні і, цілком зрозуміло, неоднакові розміри мають сегменти макромолекул. Міжмолекулярна взаємодія між ними різна: і у випадках, коли вони є вільними, і у випадках, коли входять до складу вузлів флуктуаційної сітки. Це впливає на їх здатність переміщатися. Тому полімери мають цілий набір або спектр часів релаксації, що відповідають тривалості перегрупування ланок ланцюга, сегментів, а також надмолекулярних структур. Макромолекули внаслідок великих розмірів мають малу рухливість і через це дуже великі часи релаксації, що можуть вимірюватися роками. І навпаки, ланки ланцюга характеризуються великою рухливістю і відповідно малими часами релаксації, що дорівнюють $10^{-4} - 10^{-6}$ с, що проте на чотири – шість порядків більше, ніж часи релаксації низькомолекулярних рідин. Тому описаний вище час релаксації є середнім значенням часів релаксації окремих сегментів [75]:

$$\tau = \frac{\sum_i^n \tau_i}{n}, \quad (4.3)$$

де $\sum_i^n \tau_i$ – спектр часів релаксації;

n – кількість послідовних елементів.

Спектр часів релаксації є неперервним, оскільки розміри сегментів є статистичною характеристикою. В одному і тому самому полімері можуть бути сегменти різного розміру. Неперервність спектра визначається і різною інтенсивністю міжмолекулярної взаємодії, і різним ступенем зв'язаності сегментів.

Є два основних чинники, що впливають на час релаксації. По-перше, час релаксації тим менший, чим більша швидкість теплового руху сегментів, тобто

τ зменшується з ростом температури. По-друге, чим гнучкіші макромолекули полімеру, тим менша довжина кінетичного сегмента, тим легше він переміщається за цієї температури і, значить, тим менший час релаксації τ . Отже, впливаючи на гнучкість полімеру, наприклад, зміною температури або його полярності, можна змінити час релаксації. Однак оцінити величину цієї зміни можна, тільки співставивши її з часом дії зовнішньої сили.

Щоб оцінити комплекс механічних властивостей полімеру недостатньо знати лише час його релаксації. Необхідно враховувати співвідношення між часом релаксації τ і часом дії зовнішньої сили t . Це співвідношення називається критерієм Дебори [76]:

$$D = \frac{\tau}{t} . \quad (4.4)$$

Чим менший D , тим швидше релаксує система (швидше переходить у рівноважний стан), тим більше вона податлива. Дуже малі значення критерію Дебори ($D \ll 1$) спостерігаються або за дуже малих значень τ , або за дуже великих значень t . Зокрема, дуже малі значення D характерні для низькомолекулярних рідин, оскільки їм властивий дуже малий час релаксації.

Полімери характеризуються малими значеннями D за високих температур, коли τ зменшується, або за дуже малих швидкостей дії зовнішньої сили, коли t велике. Навіть якщо полімеру властивий відносно великий час релаксації τ , то за великого t критерій D виявиться малим. У цьому разі полімер проявить властивість рідини – текучість (податливість). Так веде себе бітум: твердий за кімнатної температури, крихкий, за тривалого зберігання він може розтікатися як рідина.

За великих значень критерію Дебори ($D \gg 1$) релаксація протікає дуже повільно. Це відбувається тоді, коли τ є великим, тобто система малорухлива, наприклад, у склоподібному чи кристалічному станах, або за високих швидкостей механічної дії (t – малий).

Отже, за малого значення D полімери мають властивості рідин, а за великого значення D – властивості твердих тіл. Тобто, поняття „рідкий –

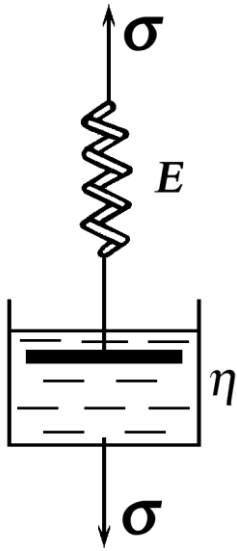


Рис. 4.9. Модель
Максвелла

твердий” залежить не тільки від хімічної структури полімеру, але і від часу дії сили. Іншими словами, чим швидше діє на полімер сила, тим більший опір з боку полімеру (модуль пружності ϵ великий). Залежність модуля пружності полімеру від швидкості деформації пояснюється тим, що за швидких деформацій громіздкі макромолекули і надмолекулярні структури не встигають перебудуватися в напрямку дії сили і полімер проявляє пружність, властиву низькомолекулярному твердому тілу.

За $D \rightarrow 1$ релаксаційні процеси розвиваються за час, співрозмірний з часом дії зовнішньої сили. У цьому разі вони найбільше впливають на властивості матеріалу.

Якщо полімер швидко розтягнути на задану величину деформації і залишити в такому стані на тривалий час, то напруження σ_0 , яке виникло в ньому, поступово знижується.

У початковий момент розтягу макромолекулярні клубки розвертаються, а вузли флуктуаційної сітки ще не встигли розпастися і перегрупуватися. Поступово в напруженому зразку відбувається розпад вузлів флуктуаційної сітки, а розтягнуті макромолекулярні клубки під впливом теплового руху щораз більше скручуються. У результаті напруження в зразку зменшується. Через деякий час відбувається перегруповання усіх напружених вузлів флуктуаційної сітки і клубки переходять з розтягнутого в попередній скручений статистично найбільш ймовірний стан. У цей момент напруження в зразку падає до нуля. Але сама деформація розтягу не зміниться (не зменшиться). Це відбувається тому, що в процесі скручування клубків і перегруповання вузлів флуктуаційної сітки клубки одночасно зміщуються один відносно одного. Це явище є процесом колоїдної течії [77].

Після того, як напруження в зразку зменшилось до нуля, в ньому залишається лише пластична деформація, яка не змінюється навіть після зняття навантаження. Еластична деформація, якій був підданий зразок на початку, повністю перейшла в пластичну деформацію.

Релаксаційні процеси часто зручно описувати за допомогою моделей. Так, повністю зворотна деформація розвивається в ідеально пружній сталій пружині, а повністю незворотна деформація розвивається під час навантаження поршня, поміщеного в ідеальну рідину. З розгляду релаксації напруження в розтягнутому лінійному полімері випливає, що еластична зворотна деформація з часом переходить у в'язкотекучу, незворотну. Отже, такий полімер є в'язкопружним тілом. Найпростішою моделлю в'язкопружного тіла є послідовне з'єднання пружини і поршня. Така модель називається моделлю Максвелла (рис. 4.9).

Пружина характеризується певним модулем E , а рідина в поршні – певною в'язкістю η . Під дією напруження σ в моделі виникає деформація ε , яка складається з двох складових – еластичної та в'язкої: $\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{в'язк}$.

За Максвеллом, зміна деформації еластичного полімеру залежить від двох чинників [77]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\tau E} \sigma, \quad (4.5)$$

де t – час дії сили, що викликає в зразку напруження σ ;

τ – час релаксації;

E – модуль пружності.

Після перетворення рівняння (4.5) за $\varepsilon = \sigma_0 / E$ для $t = 0$ і $\sigma = \sigma_0$ одержимо залежність:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\tau E} t \quad (4.6)$$

Час релаксації тим більший, чим більша в'язкість рідини у поршні. Стосовно полімерів – сегменти переміщуються тим повільніше, чим вища в'язкість полімеру. Чим менша пружність полімеру, тим менше напруження виникає в ньому під час розтягування й тим більшим є час релаксації.

Але у реальному полімері пружна деформація розвивається не миттєво, як в пружині, а сповільнено, тому що з часом залишаються незруйнованими міцніші вузли флуктуаційної сітки (переміщення сегментів гальмується в'язким опором середовища). Поведінку реальних полімерів найбільш точно описує механічна модель Каргіна-Слонімського (рис. 4.10) [78], в якій набір пружин з пружністю k і шарів, в'язкий опір переміщенню яких дорівнює r , поміщені у

в'язку рідину. Модель Каргіна-Слонімського характеризує поведінку окремої макромолекули, але на її основі можна пояснити і поведінку сукупності макромолекул, тобто полімеру в цілому, визначаючи спектр часів релаксації, як наслідок релаксації в окремих фрагментах полімерного тіла.

Отже, під час перебування в напруженому стані, механічні властивості полімерів залежать від тривалості дії навантаження. Чим довше діє сила, тим більша деформація, тим менший модуль пружності і тим "м'якший" полімер. Таким чином механічні властивості залежать як від хімічної будови полімеру, так і від тривалості дії сили, яка характеризується критерієм Дебори [76].

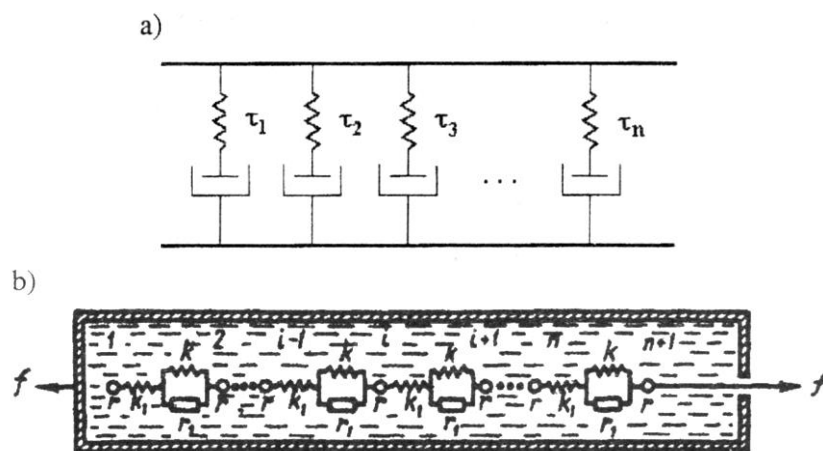


Рис. 4.10. Модель в'язко-пружного тіла Каргіна-Слонімського з спектром часів релаксації:

- а) з паралельним розміщенням елементів структури;
- б) з послідовним розміщенням елементів структури.

Релаксаційні явища в одержаних композиціях на основі суміші поліпропілену з поліамідом б різного кількісного складу, за котрого вміст ММТ в суміші не перевищував 2%, досліджували за кімнатної температури. З кривих релаксації зразків (рис. 4.11) видно, що вже після 10 хвилин експерименту у всіх зразках напруження з часом незначно змінюється. З іншої сторони бачимо, що в жодному із зразків напруження не зменшується до нуля навіть за 60 хвилин дії навантаження, що свідчить про високу штивність досліджуваних матеріалів, оскільки композит знаходився, скоріш за все, у склоподібному стані. Температура склування досліджуваних полімерів, а, отже, і їх перехід у високоеластичний стан, який характеризується сегментальною рухливістю,

знаходиться в межах $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ для ПП, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ для ПА-6 і в межах $40\text{-}45\text{ }^{\circ}\text{C}$ для композитів (рис. 4.1).

Спектр часів релаксації визначали з кривих, представлених на рис. 4.12, згідно приведеної в розділі 2 методики.

В таблиці 4.1 представлені часи релаксації досліджуваних зразків композицій, а їх фізико-механічні властивості зведені у таблиці 4.2.

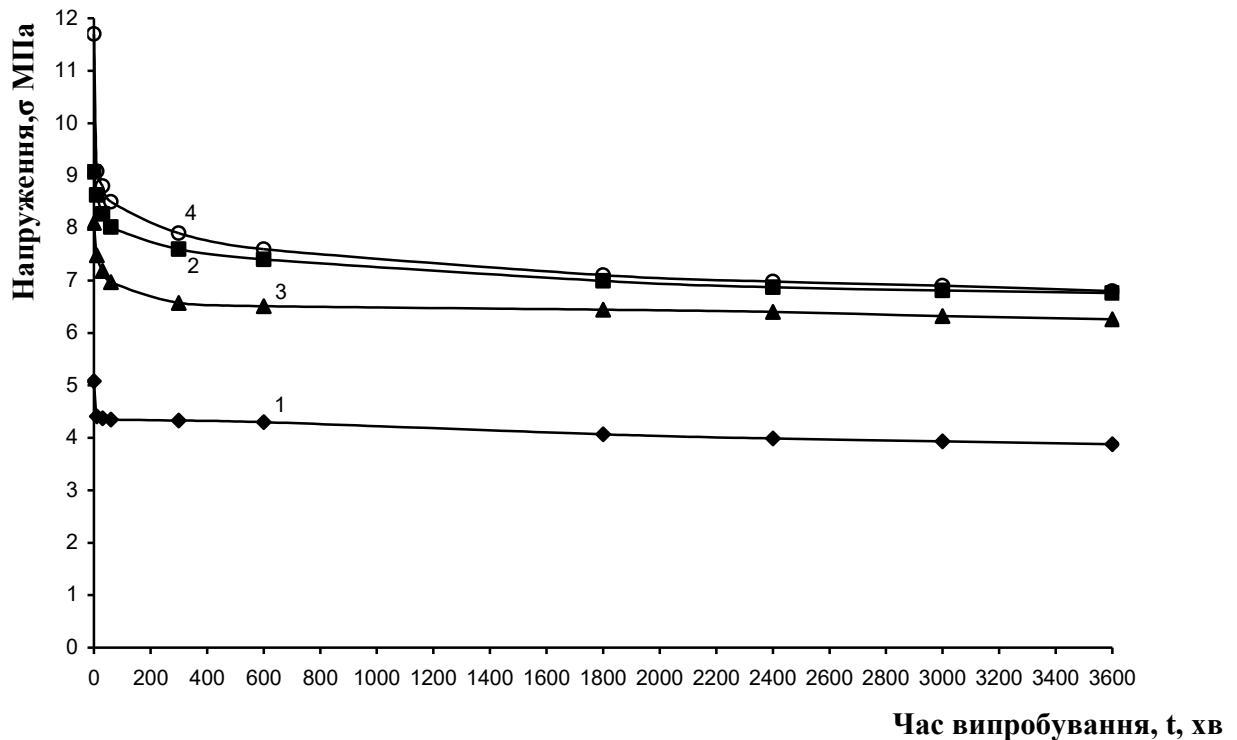


Рис. 4.11. Криві релаксації зразків композитів на основі поліпропілену за $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\varepsilon = 4\%$): 1 – поліпропілен; 2 – ПП + 10% мас. ПА-6; 3 – ПП + 10% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.; 4 – ПП + 20% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.

Таблиця 4.1

Часи релаксації композицій (температура $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

| Зразок / Параметр | ПП | ПП + 10% мас. ПА-6 | ПП + 10% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас. | ПП + 20% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас. |
|-------------------|----|--------------------|---|---|
| τ_1 , хв | 52 | 68 | 77 | 84 |
| τ_2 , хв | 44 | 62 | 70 | 80 |
| τ_3 , хв | 36 | 54 | 59 | 70 |
| τ_4 , хв | 28 | 47 | 53 | 64 |

де τ_1 - τ_4 – часи релаксації композиту, хв.

Як бачимо з табл. 4.1, часи релаксації композитів за однакових умов їх визначення значно вищі, ніж часи релаксації чистого поліпропілену. Із зростанням в суміші кількості концентрату ПА-6 з ММТ зростають і часи релаксації одержаних композитів. Причому композити, які містять поліамідний концентрат з ММТ, відзначаються вищими часами релаксації, ніж композити на основі лише суміші полімерів ПП і ПА-6 за вмісту останнього в композиції 10 % мас. Це свідчить про суттєвий вплив ММТ на зміну структури одержаного композиту – зменшення сегментальної рухливості макромолекул ПП внаслідок утворення штивніших фрагментів надмолекулярної структури в композиті. Свідченням цього можуть служити нижчі значення відносного видовження під час розривання (табл. 4.2).

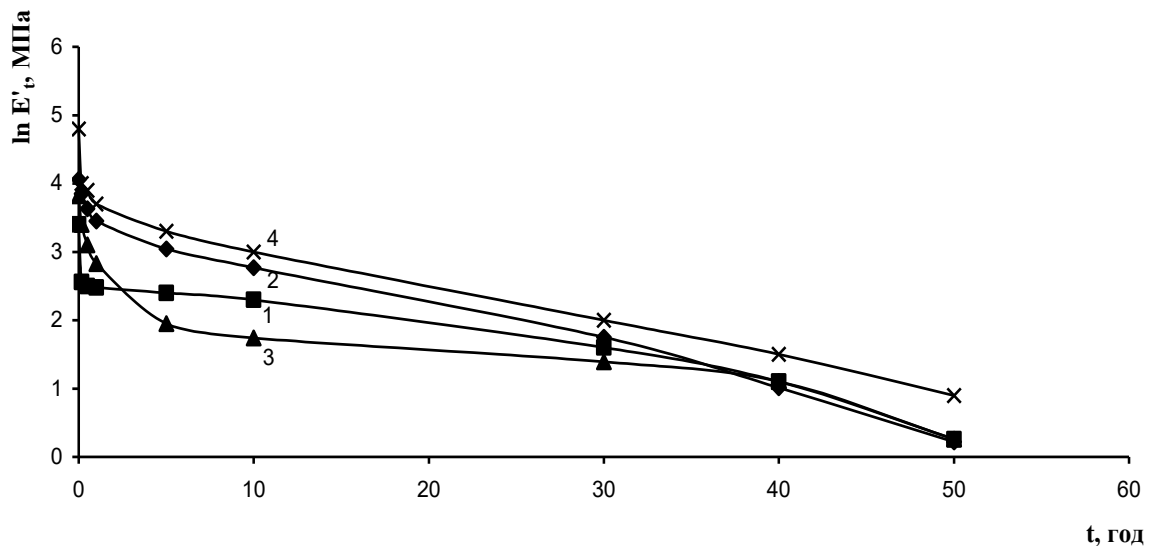


Рис.

4.12. Залежність логарифму модуля еластичності від часу дії зусилля за відносної деформації $\varepsilon = 4\%$, температури $20\text{ }^\circ\text{C}$:

1 – поліпропілен; 2 – ПП + 10% мас. ПА-6;

3 – ПП + 10% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.;

4 – ПП + 20% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас.

Отже, композити на основі суміші ПП і ПА-6 з монтморилонітом у кількості 2% мас. відзначаються значно вищою штивністю за достатньо високої міцності, ніж вихідний ПП. Це означає, що вони здатні витримувати значно більші статичні навантаження, тому такі композити можна рекомендувати для виробництва конструкційних виробів з вищою теплостійкістю.

Фізико-механічні властивості композицій (температура 20 °С)

| Зразок Параметр | ПП | ПП + 10% мас. ПА-6 | ПП + 10% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас. | ПП + 20% мас. концентрату ПА-6 з вмістом ММТ 10% мас. |
|-----------------------|-----|-----------------------|--|--|
| $\sigma_{згин}$, МПа | 8,5 | 8,8 | 8,8 | 8,8 |
| $\sigma_{руїн}$, МПа | 36 | 45 | 39 | 38 |
| ε , % | 180 | 32 | 34 | 28 |
| σ_{max} , МПа | 46 | 49 | 44 | 39 |

де $\sigma_{згин}$ – міцність зразків композиту під час статичного згинання, МПа;

$\sigma_{руїн}$ – міцність зразків композиту під час розривання, МПа;

σ_{max} – максимальна міцність зразків композиту під час розтягування, МПа;

ε – відносне видовження під час розривання, %.

Якщо порівняти фізико-механічні властивості представлених композитів, то можна говорити про те, що міцність майже не змінилася внаслідок модифікування, лише в порівнянні з чистим поліпропіленом значно зменшилося відносне видовження під час розтягування. Макромолекули ПП починають орієнтуватися після досягнення зразком границі текучості, внаслідок чого відбувається значне збільшення видовження за незмінного напруження – утворення шийки. Руйнування композицій відбувається на стадії утворення шийки, тобто зразок руйнується раніше, ніж починається орієнтація в полімері. Що можна пояснити більш ранньою орієнтацією і кристалізацією макромолекул композиту в напрямку розтягування до моменту утворення шийки.

Отже, створені полімерні композити на основі суміші поліпропілену з полікапроамідом 6, що містить монтморилоніт як нанонаповнювач, за вмісту останнього в композиції від 1 до 2% відзначаються аналогічними з поліпропіленом фізико-механічними властивостями (міцністю під час згинання та розтягування), проте мають значно вищі значення часів релаксації за кімнатної температури, що дозволяє їх рекомендувати для виготовлення виробів, які працюють в умовах тривалих статичних навантажень за підвищеної температури.

РОЗДІЛ 5. ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕНУ З ПОЛІКАПРОАМІДОМ, КОМПАТИБІЛІЗОВАНОГО ЗА ДОПОМОГОЮ МПС

5.1. Розроблення основ технології одержання нанокompозитів на основі сумішей ПП з ПА-6 та модифікатора МПС

З огляду літератури бачимо, що в більшості випадків змішування ПП з ММТ призводить до зниження механічної міцності композиту. Хоча зауважено зростання міцнісних та термічних характеристик під час введення до ПП 3 % мас. ММТ, який модифікований малеїнізованим ПП. Разом з тим змішування полярного ПА з полярним ММТ забезпечує підвищення жорсткості і механічної міцності композиту та суттєве зростання температури початку деструкції.

На підставі виконаних досліджень було запропоновано новий спосіб суміщення ПП з ПА-6: спочатку одержували нанокompозит на основі ПА-6 з ММТ, який інтеркальований полівінілпіролідом. Потім одержували суміш ПП з синтезованим нанокompозитом. Передбачається, що використання інтеркальованого за допомогою ПВП монтморилоніту у суміші з ПА-6 сприятиме підвищенню сумісності поліпропілену з поліамідом [97] і зростанню фізико-механічних та теплофізичних властивостей ПП як вихідної матриці [98, 103].

Для покращення сумісності монтморилоніту з термопластичними полімерами попередньо одержали суміш монтморилоніту з полівінілпіролідом (МПС) у співвідношенні ММТ:ПВП = 1:5 у вигляді дрібнодисперсного порошку.

Відомо, що спосіб змішування і умови проведення процесу мають суттєвий 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. монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші (МПС). Змішуванням МПС в

розтопі з ПА-6 впродовж 15 хв на плунжерно-капілярному пластикаторі (діаметр сопла $d = 2,095 \pm 0,005$ мм) за температури 230 °С і навантаженні 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 шнековому пластикаторі машини Kuasy 32/25 здійснювали пластикацію одержаних композицій за наступних параметрів: температура по зонах інжекційного циліндра 170, 195, 230 °С, час змішування 4-5 хв з наступною інтрузією прутків, які подрібнювали за допомогою роторно-ножової дробарки.

На третьому етапі, з одержаних композицій відливали зразки для досліджень у вигляді стандартних лопаток на термопластавтоматі Kuasy 32/25 за наступних оптимальних технологічних параметрів:

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

На основі розробленої методики спроектовано принципову технологічну схему одержання нанокompозиту на основі одержаних сумішей та виготовлення виробів методом лиття під тиском (рис. 5.1).

Отже, розроблено методику диспергування інтеркальованого за допомогою полівінілпіролідону монтморилоніту у сумішах поліаміду та поліпропілену і опрацьовано принципову технологічну схему виготовлення виробів на основі одержаних сумішей методом лиття під тиском. Встановлено технологічні параметри переробки композитів на основі поліпропілену і поліаміду-6, який попередньо модифікований монтморилоніт-полівінілпіролідоною сумішшю, методом лиття під тиском.

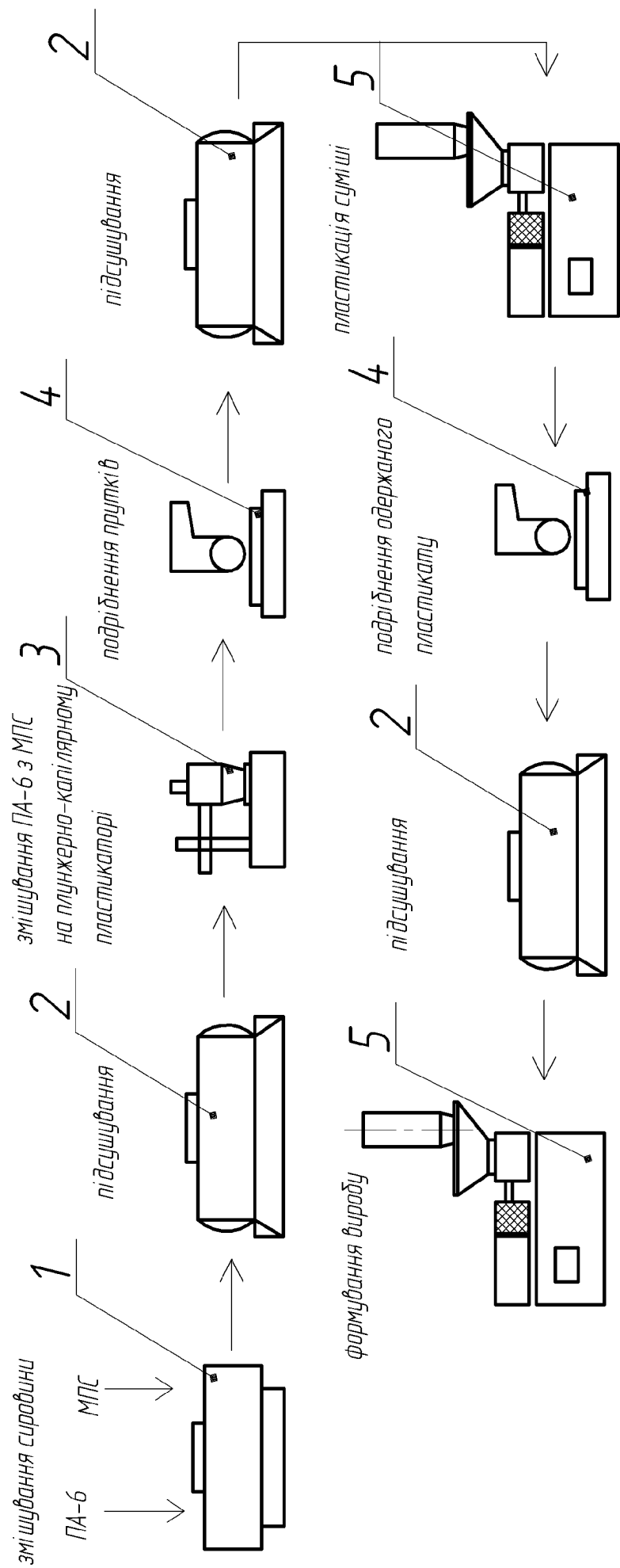


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема одержання нанокompозиту на основі сумішей ПП/ПА-6 та виготовлення

виробів методом лиття під тиском.

1 – змішувач; 2 – вакуумна сушарка; 3 – плунжерно-капілярний пластикатор;

4 – подрібнювач; 5 – термопластавтомат

5.2. Технологічні і експлуатаційні властивості композиту на основі сумішей ПП/ПА-6 з інтеркальованим ММТ

Для встановлення здатності полімерних матеріалів до переробки та визначення технологічних параметрів процесу потрібно знати їх технологічні властивості. Основною властивістю є показник текучості розтопу (ПТР). Визначали ПТР одержаних в роботі композитів на основі поліпропілену залежно від співвідношення компонентів. Результати досліджень представлені в табл. 5.1.

Додавання до поліпропілену поліаміду-6, який модифікований за допомогою МПС, обумовлює зростання ПТР композитів, причому ПТР композитів є вищим за ПТР вихідних ПП та ПА-6. Додавання до поліпропілену 30 %мас. модифікованого поліаміду викликає зростання ПТР композитів більше, ніж у 2 рази у порівнянні з ПП, що свідчить про утворення інверсійної суміші у розтопі з меншою в'язкістю. В зв'язку з цим, важливим завданням було встановити оптимальні параметри переробки розроблених композитів методом лиття під тиском, які представлені у розділі 5.1.

Таблиця 5.1

Показник текучості розтопу композитів на основі сумішей ПП з модифікованим ПА-6

| Композиція | Склад, % мас. | ПТР, г/10хв |
|-----------------|---------------|-------------|
| ПП (чистий) | - | 9,50 |
| ПА-6 (чистий) | - | 19,0 |
| ПП : (ПА-6/МПС) | 70:30 | 23,1 |
| | 50:50 | 25,9 |
| | 30:70 | 29,5 |

Методами комплексного термогравіметричного (ТГА), диференційно-термогравіметричного (ДТГА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізу досліджували термостійкість нанокompозитів на основі суміші ПП/ПА-6 та їх структуру. Об'єктами досліджень були: зразок 1 – чистий ПП, зразок 2 – ПП:(ПА-6/МПС)=70:30 – агломерат, зразок 3 – ПП:(ПА-6/МПС)=70:30 – зразок 2 після лиття під тиском, зразок 4 – ПП:(ПА-6/МПС)=30:70 – агломерат, зразок 5 – ПП:(ПА-6/МПС)=30:70 – зразок 4 після лиття під тиском.

Термоліз зразків 2–5 відбувається впродовж шести стадій (табл. 5.2, рис. 5.2).

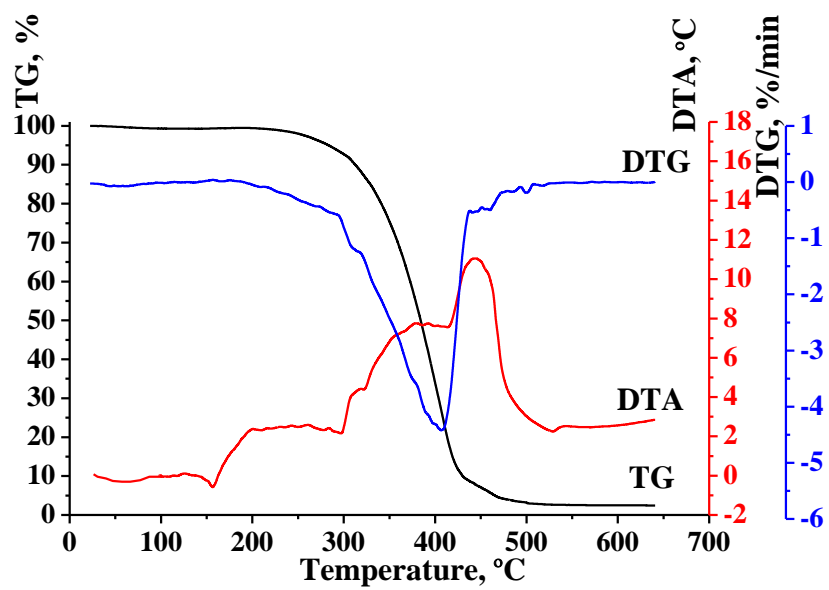
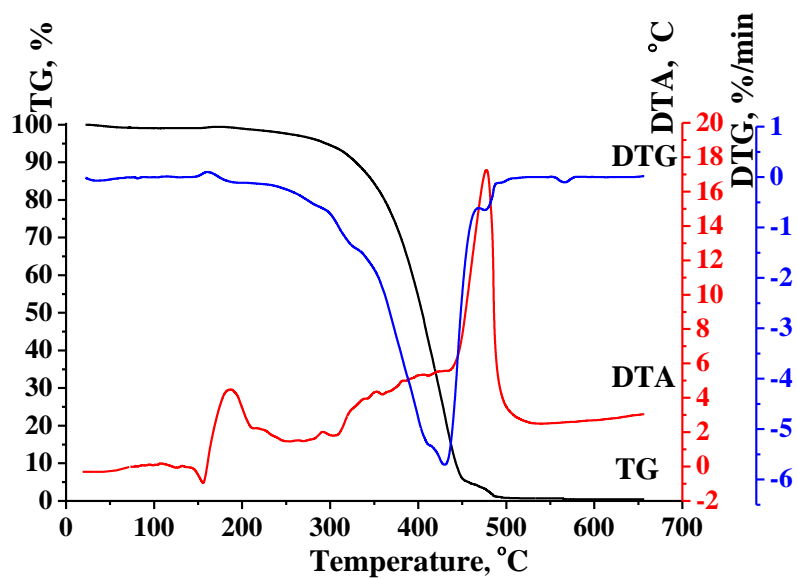
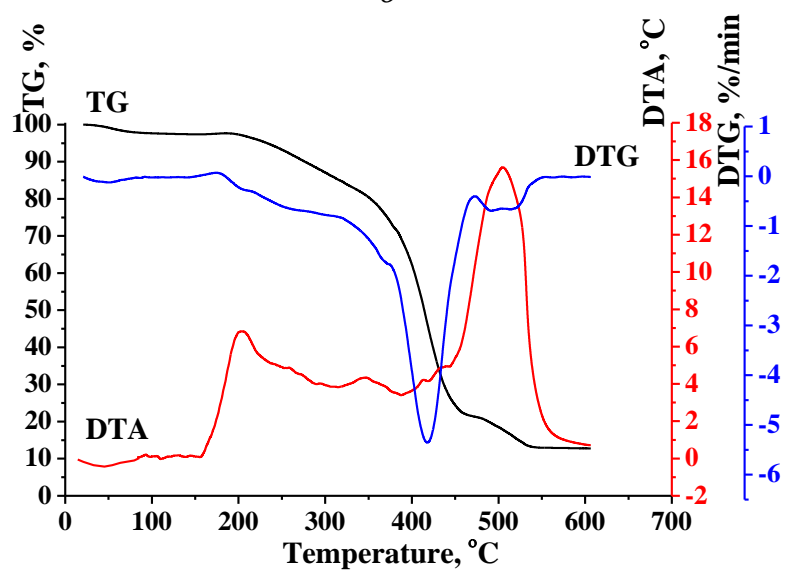
На 1-й стадії в температурному інтервалі 20–147 °С відбувається виділення фізично зв'язаної води. Цей процес супроводжується незначною втратою маси зразків та появою не глибоких ендотермічних ефектів на кривих ДТА. Зразки 4, 5 відзначаються більшим вмістом вологи, що зумовлено наявністю в їх складі більшої кількості гігроскопічних речовин (ПВП, ММТ, ПА-6).

В температурному інтервалі 126–164 °С, на другій стадії термолізу на кривих ДТА зразків композицій з'являється ендотермічний ефект без втрати маси, який відповідає процесу плавлення матеріалу (рис. 5.2). Найбільш глибоким цей ефект є для зразків 2, 3, які характеризуються більшим вмістом ПП, а для зразка 4 екстремум ендоефекту плавлення є не чітким.

Таблиця 5.2

Результати термогравіметричного аналізу зразків композитів

| Зразок | Стадія термолізу | Температурний інтервал, °С | Втрата маси, % |
|--------|------------------|----------------------------|----------------|
| 1 | I | 140–170 | – |
| | II | 230–400 | 65,6 |
| | III | 400–600 | 34,4 |
| 2 | I | 20–126 | 0,74 |
| | II | 126–164 | – |
| | III | 164–211 | – |
| | IV | 211–328 | 13,86 |
| | V | 328–414 | 65,25 |
| | VI | 414–600 | 18,0 |
| 3 | I | 20–140 | 0,9 |
| | II | 140–160 | – |
| | III | 160–218 | 0,6 |
| | IV | 218–322 | 7,1 |
| | V | 322–439 | 77,9 |
| | VI | 439–600 | 13 |
| 4 | I | 20–147 | 2,62 |
| | II | 147–159 | – |
| | III | 159–241 | 3,23 |
| | IV | 241–349 | 13,43 |
| | V | 349–471 | 59,29 |
| | VI | 471–600 | 8,6 |
| 5 | I | 20–138 | 2,29 |
| | II | 145–163 | – |
| | III | 163–230 | 1,26 |
| | IV | 230–328 | 14,53 |
| | V | 328–463 | 73,55 |
| | VI | 463–600 | 8,52 |

*a**b**c*

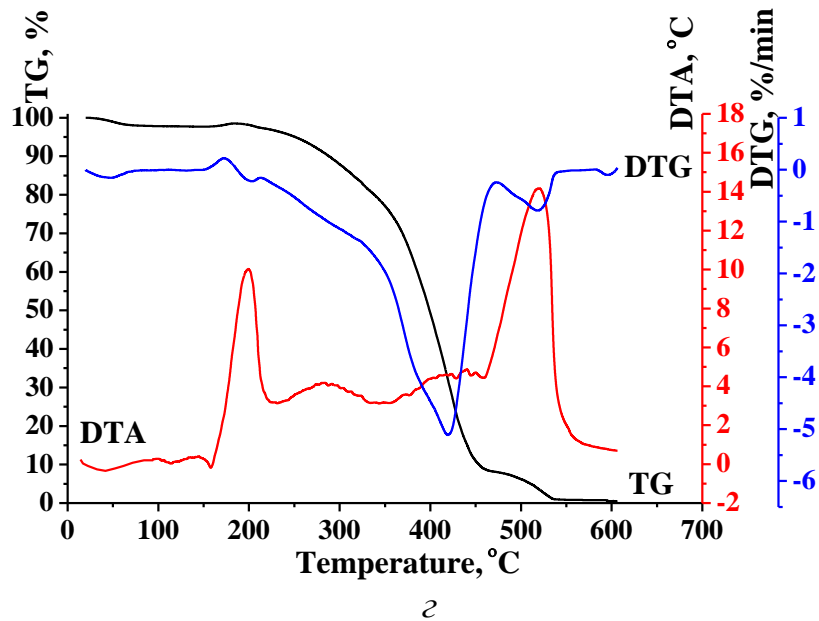


Рис. 5.2. Термограми зразків композитів на основі поліпропілену і поліаміду-6, попередньо модифікованого МПС: а – зразок 2 – ПП:(ПА-6/МПС)=70:30 – агломерат, б – зразок 3 – ПП:(ПА-6/МПС)=70:30 – зразок 2 після лиття під тиском, в – зразок 4 – ПП:(ПА-6/МПС)=30:70 – агломерат, г – зразок 5 – ПП:(ПА-6/МПС)=30:70 – зразок 4 після лиття під тиском

На 3-й стадії термолізу в температурному інтервалі 159–241 °С на кривих ДТА зразків 3–5 з'являється яскраво виражений екзотермічний ефект. (рис. 5.2). Цей ефект свідчить, в першу чергу, про інтенсивність перебігу процесів рекристалізації модифікованого монтморилоніт-полівінілпіролідоною сумішшю поліаміду. Кристалічна фаза модифікованого ПА-6 за результатами рентгенографічного аналізу проявляється за кутів $2\theta=20-30^\circ$ (рис. 5.3, а). Причому, для зразків 3, 5, які зазнали повторної термообробки в термопластавтоматі, екстремуми ефектів є більш інтенсивними. Це пояснюється тим, що швидке охолодження матеріалу в литтєвій формі не дає змоги утворитися природній кристалічній структурі модифікованого поліаміду (рис. 5.3, б). Широкий пік даного екзоэффекту для зразка 4 свідчить про утворення надмолекулярної структури низького рівня організації та високий ступінь полідисперсності надмолекулярної структури. Додатковим підтвердженням перебігу процесів рекристалізації під час термолізу зразків, що зазнали повторної термообробки в термопластавтоматі, є суттєві відмінності рентгенограм цих

зразків (рис. 5.3). Зокрема, на рентгенограмі зразка 3 (рис. 5.3, б) повністю зникають піки за кутів $2\theta=28,9^\circ$, $25,6^\circ$, $23,7^\circ$ та $21,1^\circ$, які характерні для зразка 2 (рис. 5.3, а). Не виключена також реакція окиснення ПВП в цій області температур, яка супроводжується незначною втратою маси зразків (табл. 5.2).

В температурному інтервалі 211–349 °С (4-а стадія термолізу) відбуваються процеси гідролітичної та окисної деструкції ПВП та ПА-6, які супроводжуються втратою маси зразків та появою ендотермічних ефектів на кривих ДТА. Зразки 2, 3, які містять 30 % мас. модифікованого поліаміду, відзначаються вищою термостійкістю у порівнянні із зразками, що містять 70 % мас. модифікатора. Температура початку термоокисної деструкції зразка 3 є найвищою і знаходиться в межах 300 °С (рис. 5.2, б). Зразки композицій, що містять більшу кількість модифікованого ПА-6, мають нижчу температуру деструкції, яка, однак, є вищою, ніж зразка чистого ПП (температура термоокисної деструкції ПП – 235 °С) (рис. 5.2, 5.4). В процесі гідролізу зразки 2, 3 менш інтенсивно втрачають масу (табл. 5.2).

Найвищою термостійкістю відзначається зразок 3, який в процесі деструкції втрачає лише 7,1 % маси, на відміну від решти зразків композицій, втрата маси яких на цій стадії становить 13–15 %. Втрати маси зразків 2 і чистого ПП (зразок 1), в якому в цьому температурному інтервалі відбуваються термоокисні деструктивні процеси, є практично однаковими. Зразки 4, 5 відзначаються найвищою втратою маси (таблиця 5.2). Таким чином, встановлено, що за допомогою змішування ПП з поліамідом, який модифікований МПС, вдається підвищити термостійкість композитів до термоокисної деструкції. Ефекти підвищення температур термоокисної деструкції композицій залежать від співвідношення компонентів і методу переробки. Такі результати дають змогу значно розширити інтервали температурних параметрів процесу лиття під тиском розроблених композитів, що дозволить в широких межах регулювати експлуатаційні властивості виробів.

На 5-й стадії термолізу зразків 2–5 в температурному інтервалі 322–471 °С відбувається термоокисна деструкція продуктів гідролізу, яка супроводжується інтенсивною втратою маси та появою екзотермічних ефектів на кривих ДТА.

Зразки 3–5 менш інтенсивно втрачають масу в цій області і екзотермічні ефекти є менш інтенсивними та зміщені в область вищих температур у порівнянні з ПП та зразком 2.

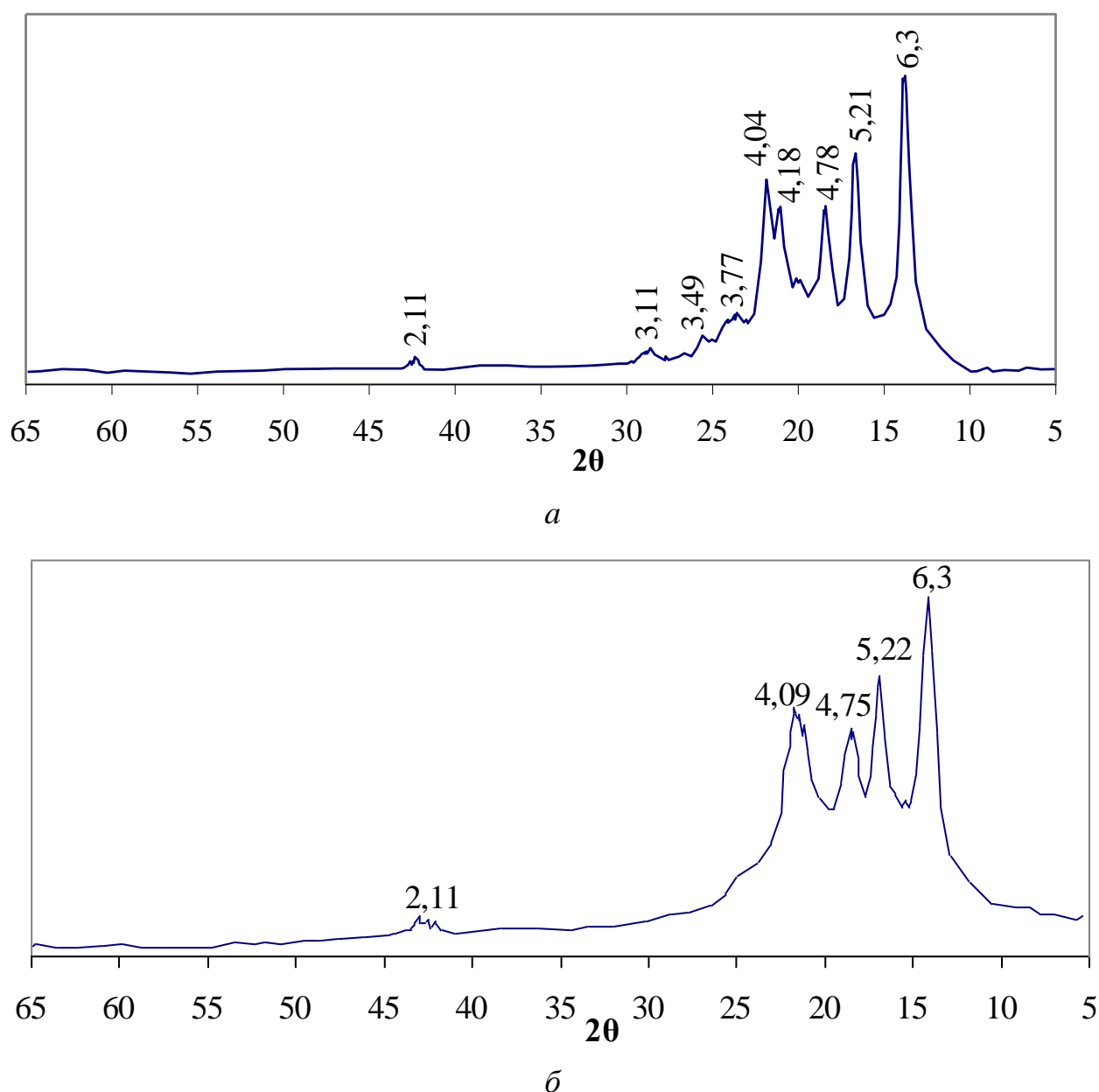


Рис. 5.3. Рентгенограми зразків композитів: а – ПП:(ПА-6/МПС)=70:30 – агломерат; б – ПП:(ПА-6/МПС)=70:30 – після лиття під тиском

На 6-й стадії термолізу в температурному інтервалі 414–600 °С відбувається згорання карбонізованого залишку з появою чіткого екзотермічного ефекту на кривих ДТА.

Термоліз зразка чистого ПП відбувається впродовж 3-х стадій (рис. 5.4). На 1-й стадії в температурному інтервалі 140–170 °С відбувається процес плавлення

зразка без втрати маси. На кривій ДТА з'являється ендотермічний ефект з максимумом за температури 157 °С. На 2-й стадії термолізу в температурному інтервалі 230–400 °С відбувається термоокисна деструкція зразка з інтенсивною втратою маси (табл. 5.2), яка завершується згоранням продуктів деструкції. На кривій ДТА з'являється екзотермічний ефект з максимумом за температури 386 °С. На 3-й стадії термолізу ПП в температурному інтервалі 400–600 °С відбувається згорання карбонізованого залишку з появою екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за 422 °С.

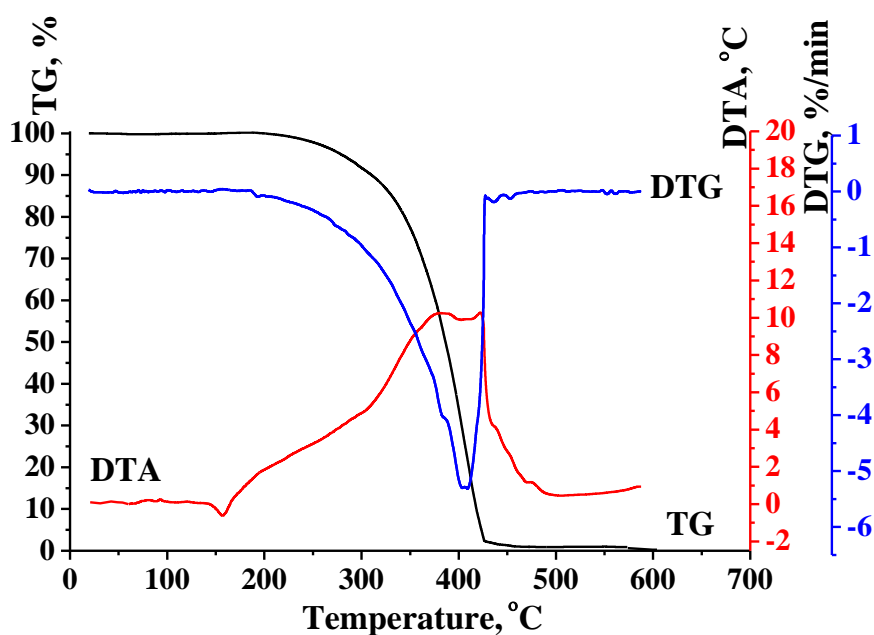


Рис. 5.4. Диференційно-термічний аналіз зразка чистого ПП

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

Особливостями механічних властивостей полімерів є їх задовільна міцність, але мала твердість у порівнянні з металевими матеріалами. Для полімерів характерні яскраво виражена анізотропія властивостей, зниження міцності і розвиток повзучості за тривалого навантаження. Разом з тим полімери володіють високим опором "втомі". Для полімерів характерна більш різко виражена температурна залежність механічних властивостей в порівнянні 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 і інших істотно різні.

З метою встановлення механізмів руйнування зразків розроблених композитів їх досліджували під час одноосного розтягу. Одержані криві розтягу представлені на рис. 5.5.

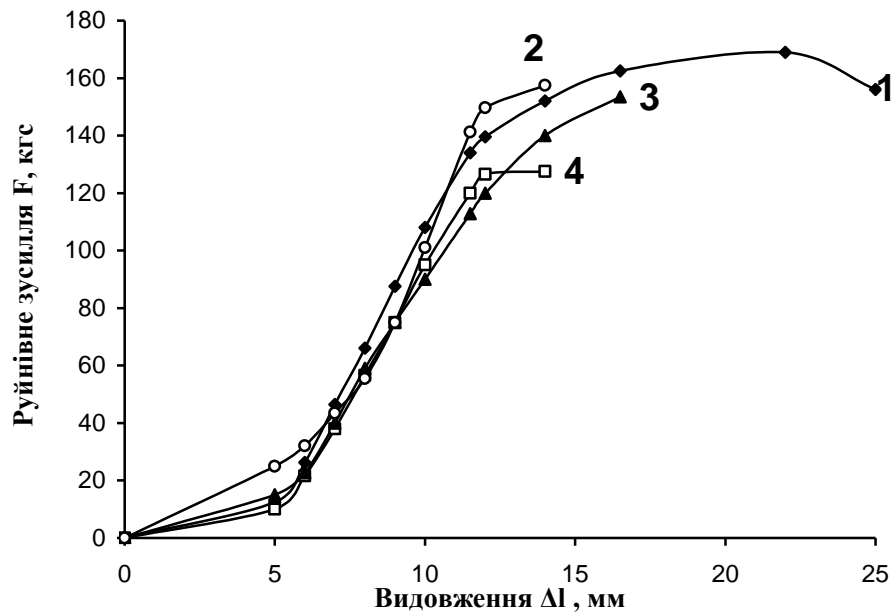


Рис. 5.5. Криві розтягування зразків композитів залежно від складу:

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

4 – ПП : (ПА-6/МПС) = 30:70

Як бачимо, для ПП характерна крива (крива 1), яка властива кристалічним полімерам, тобто умовно на кривій розтягування можна виділити три ділянки. На першій ділянці розвивається пружна деформація зразка, яка відзначається відносно високими значеннями модуля пружності і малими значеннями відносного видовження та описується законом Гука. В той момент, коли напруження досягає такої величини, що процес деформації не може розвиватися повністю зворотно, в робочій частині досліджуваного зразка з'являється так звана "шийка" – місцеве звуження поперечного перерізу зразка. На діаграмі розтягування це проявляється незначним зменшенням напруження. Максимум на кривій 1 позначають як границю текучості (42 МПа). Деформацію

на цій ділянці кривої називають "холодною течією" За подальшої деформації в робочій частині зразка відбувається процес перегрупування і орієнтації ланцюгів аморфної і кристалічної фракцій в напрямку розтягування. Як тільки закінчиться орієнтація всієї робочої частини досліджуваного зразка, напруження знову починає зростати аж до руйнування орієнтованої ділянки. Таким чином, для стадій I і III характерна невисока зворотна пружна деформація. Деформація на стадії II зберігається після зняття навантаження, але не є істинно пластичною. Якщо зразок з "шийкою" нагріти (тобто пришвидшити релаксацію), то "шийка" зникне і зразок прийме початкову форму. Це свідчить про те, що деформація на II стадії є зворотньою. Але оскільки для досягнення таких деформацій не достатньо енергії теплового руху, а потрібна дія значних напружень, то їх називають вимушено-еластичними.

Деформаційні криві композитів (криві 2-4, рис. 5.5) мають інший характер в порівнянні з чистим ПП – напруження постійно зростає прямопропорційно до деформації і руйнування зразків відбувається на стадії утворення шийки за малих значень відносного видовження під час розривання, які знаходяться в межах до 38 % (22 мм), хоча руйнівне напруження є вищим, ніж для чистого ПП. Це означає, що міцність цих композитів знаходиться в межах напруження рекристалізації. Значення границі текучості зразків композитів є суттєво нижчими, ніж чистого ПП (табл. 5.3).

Композити ПП:(ПА-6/МПС) володіють значно меншим відносним видовженням під час розтягування порівняно з вихідними ПП та ПА-6 (табл. 5.3). Разом з тим, руйнівне напруження практично не змінюється по відношенню до ПП. Ці композити також характеризуються значно нижчими значеннями вимушено-еластичної деформації, яка у 4 рази менша, ніж чистого ПП. Отже, такі матеріали характеризуються низькою сегментальною рухливістю, внаслідок чого не здатні до "холодної текучості". Це також свідчить про утворення матеріалу з високою жорсткістю, що добре корелює з результатами вимірювання теплостійкості за Віка (табл. 5.5), яка є значно вищою, ніж чистого ПП. Вимушено-еластична деформація композитів з вмістом лише 5 %мас. модифікованого ПА-6 з МПС є близькою до ПП (табл. 5.3).

Додавання до ПП модифікованого ПА-6 значно впливає на твердість композитів (табл. 5.3). Лише за вмісту модифікованого ПА-6 70 %мас. міцність та твердість композитів на основі ПП суттєво знижується. Найвищою твердістю за Брінелем характеризуються композити на основі ПП з вмістом модифікованого ПА-6 30 %мас. Твердість цих композитів є в 2 рази вищою, ніж чистого ПП, що є додатковим підтвердженням утворення матеріалу з підвищеною жорсткістю.

Таблиця 5.3

Фізико-механічні властивості композитів на основі ПП з модифікованим за допомогою МПС ПА-6

| Композиція | Склад, % мас. | Руйнівне напруження за розтягу σ_p , МПа | Відносне видовження за розтягу ϵ , % | Границя текучості σ_t , МПа | Твердість за Брінелем, Н/мм ² | Вимушено-еластична деформація, ϵ_b , % |
|-----------------|---------------|---|---|------------------------------------|--|---|
| ПП | 100 | 39±2 | 50±2 | 42±2 | 110±6 | 22±2 |
| ПА-6-210/310 | 100 | 67±2 | 60±2 | 65±2 | 100±6 | - |
| ПП : (ПА-6/МПС) | 30:70 | 32±2 | 27±2 | 32±2 | 34±3 | 4±1 |
| | 50:50 | 38±2 | 30±2 | 35±2 | 150±6 | 5±1 |
| | 70:30 | 39±2 | 28±2 | 37±2 | 209±7 | 4±1 |

Для опису поведінки лінійного пружного тіла використовують відношення приросту напруження до відповідної йому деформації, тобто модуль пружності. Існує три основних модуля пружності: модуль Юнга (E), модуль зсуву або модуль жорсткості (G), модуль об'ємної пружності (K). Модуль Юнга характеризує опір матеріалу розтягуванню/стисканню під час пружної деформації. Модуль зсуву характеризує здатність матеріалу чинити опір зміні форми зі збереженням об'єму. Модуль об'ємної пружності характеризує здатність об'єкту змінювати свій об'єм під дією усестороннього нормального напруження, однакового за всіма напрямками.

Пружно-деформаційні властивості ПП та його композитів з модифікованим ПА-6 зведені у табл. 5.4. Як бачимо, модуль пружності композитів на основі ПП з модифікованим ПА-6 є приблизно в 2 рази вищим, ніж чистого ПП. Модуль Юнга також є вищим на 200-700 МПа, ніж у випадку чистого ПА-6. Причому зі

зростанням вмісту модифікованого ПА-6 в композитах більше 30 %мас. їх модуль пружності зменшується, але залишається вищим, ніж чистого ПП і ПА-6. Найвищими значеннями модуля пружності характеризуються композити з вмістом модифікованого ПА-6 30 %мас.

Таблиця 5.4

Пружно-деформаційні властивості композитів на основі ПП з модифікованим ПА-6

| Композиція | Склад, %мас. | Е, МПа | G, МПа | К, МПа |
|-----------------|--------------|--------|--------|--------|
| ПП | 100 | 1230 | 446 | 1577 |
| ПА-6-210/310 | 100 | 2000 | 741 | 2222 |
| ПП : (ПА-6/МПС) | 30:70 | 2274 | 849 | 2369 |
| | 50:50 | 2178 | 813 | 2269 |
| | 70:30 | 2680 | 1008 | 2627 |

Додавання до ПП модифікованого за допомогою МПС ПА-6 суттєво підвищує теплостійкість композитів за Віка та знижує їх усадку (У) під час лиття під тиском (табл. 5.5). Вже за вмісту 30 %мас. модифікованого ПА-6 у ПП теплостійкість за Віка (T_v) підвищується на 37 °С. Варто відмітити, що із збільшенням вмісту модифікованого ПА-6 в композитах їх теплостійкість за Віка зростає.

Таблиця 5.5

Теплостійкість за Віка та усадка композитів на основі ПП та модифікованого ПА-6

| Композиція | Склад, % мас. | T_v , °С | У, % |
|-----------------|---------------|------------|------|
| ПП | 100 | 114 | 1,96 |
| ПА-6 | 100 | 205 | 1,50 |
| ПП : (ПА-6/МПС) | 30:70 | 161 | 0,98 |
| | 50:50 | 158 | 0,99 |
| | 70:30 | 151 | 1,02 |

Отже, встановлено закономірності одержання нанокompозитів на основі суміші ПП/ПА-6 з модифікованим за допомогою ПВП монтморилонітом. В цих

нанокомпозитах ПА-6 та ММТ сприяють підвищенню термостійкості матеріалу, а ПВП покращує сумісність полярного ПА-6 з гідрофобним ПП. На основі проведених досліджень можна стверджувати про суттєвий вплив поліаміду, який модифікований інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом, на технологічні, фізико-механічні властивості, термо- та теплостійкість поліпропілену. ПТР одержаних композитів зростає більше, ніж у 2 рази, порівняно з чистим ПП, що свідчить про утворення інверсійної суміші у розтопі з меншою в'язкістю. Внаслідок змішування ПП з модифікованим поліамідом значно зростають твердість, модуль пружності та теплостійкість композитів порівняно з чистим ПП. При цьому зменшуються у 2 рази відносне видовження та у 4 рази вимушено-еластична деформація композитів. Такі результати можна пояснити утворенням інтер-полімерних комплексів в структурі розроблених композитів.

5.3. Вплив малих додатків поліаміду, модифікованого полівінілпіролідом з монтморилонітом, на технологічні властивості та термостійкість поліпропілену

Враховуючи аналіз літературних даних і ефекти підвищення температурних характеристик із зменшенням кількості модифікованого поліаміду (табл. 5.2, рис. 5.2), перспективними є композити, які містять меншу кількість поліаміду, модифікованого МПС. Тому було досліджено аналогічні матеріали з малими добавками модифікованого поліаміду.

Об'єктами досліджень були: зразок 1 – чистий ПП, зразок 2 – ПП:(ПА-6/МПС)=95:5, зразок 3 – ПП:(ПА-6/МПС)=85:15, зразок 4 – ПП:(ПА-6/МПС)=70:30.

Для встановлення здатності полімерних матеріалів до переробки та встановлення технологічних параметрів процесу потрібно знати їх реологічні характеристики. Тому, в першу чергу, визначали вплив складу одержаних в роботі композитів на основі поліпропілену на показник текучості розтопу (ПТР). Результати досліджень представлені в табл. 5.6.

Додавання до поліпропілену поліаміду-6, модифікованого за допомогою

МПС, обумовлює зростання ПТР композитів, причому за вмісту модифікованого поліаміду 15 і 30 %мас. ПТР композитів є вищим за ПТР вихідних ПП та ПА-6. Додавання до поліпропілену 5 %мас. модифікованого поліаміду викликає зростання ПТР майже у 2 рази у порівнянні з ПП, що свідчить про утворення інверсійної суміші у розтопі з меншою в'язкістю. В зв'язку з цим, ці зміни враховані під час переробки розроблених композитів методом лиття під тиском. Одержані зразки використані для термічних досліджень.

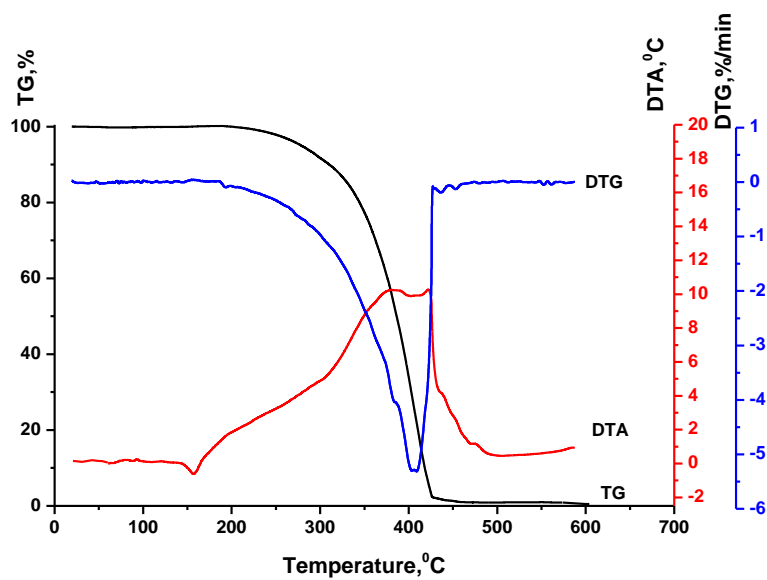
Таблиця 5.6

Показник текучості розтопу композитів на основі модифікованого поліпропілену

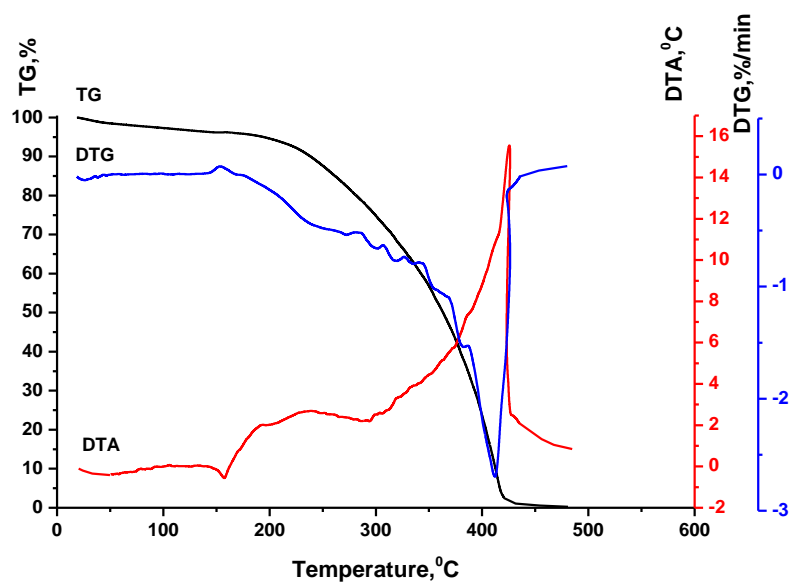
| Композиція | Склад, % мас. | ПТР, г/10хв |
|-------------------|----------------------|--------------------|
| ПП | 100 | 9,50 |
| ПА-6 | 100 | 19,0 |
| ПП : (ПА6/МПС) | 95:5 | 17,85 |
| | 85:15 | 22,92 |
| | 70:30 | 23,1 |

Результати термічного аналізу зразків композитів представлені на рис. 5.6, а порівняння кривих ДТА на рис. 5.7.

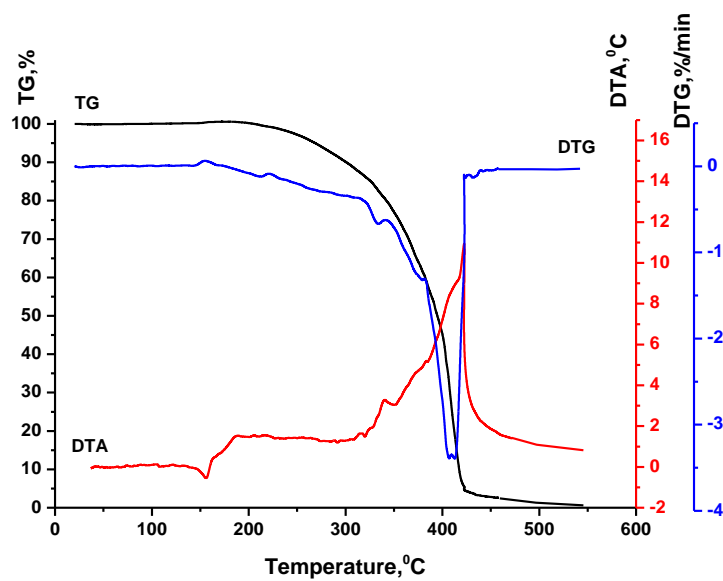
Термоліз зразка чистого ПП відбувається впродовж 3-х стадій (рис. 5.6 а, табл. 5.7). На 1-й стадії в температурному інтервалі 140–170 °С відбувається процес плавлення зразка без втрати маси. На кривій ДТА з'являється ендотермічний ефект з максимумом за температури 157 °С. На 2-й стадії термолізу в температурному інтервалі 230–400 °С відбувається термоокисна деструкція зразка з інтенсивною втратою маси (табл. 5.7). На кривій ДТА з'являється екзотермічний ефект з максимумом за температури 386 °С. На 3-й стадії термолізу ПП в температурному інтервалі 400–600 °С відбувається згорання карбонізованого залишку з появою екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за 422 °С.



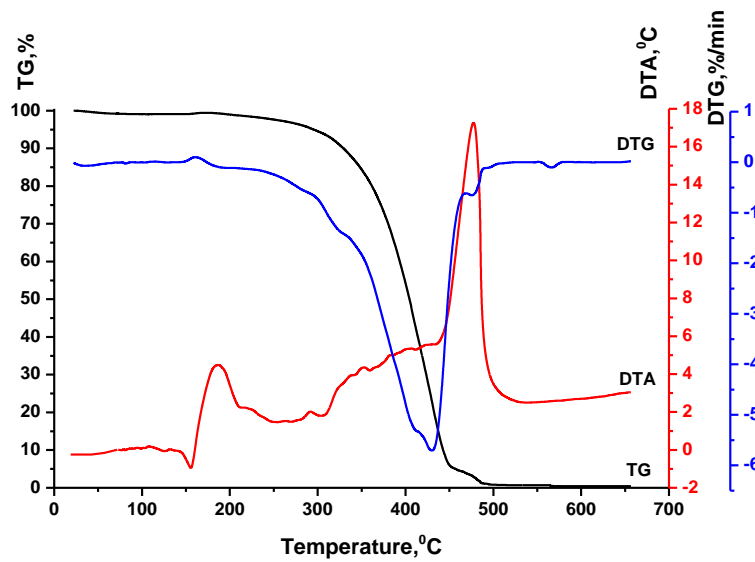
a)



b)



B)



Г)

Рис. 5.6. Термограми зразків композитів на основі поліпропілену і поліаміду-6, попередньо модифікованого МПС: а – зразок 1 – ПП, б – зразок 2 – ПП:(ПА-6/МПС)=95:5, в – зразок 3 – ПП:(ПА-6/МПС)=85:15, г – зразок 4 – ПП:(ПА-6/МПС)=70:30

Таблиця 5.7

Результати термогравіметричного аналізу зразків композитів

| Зразок | Стадія термолізу | Температурний інтервал, °C | Втрата маси, % |
|--------|------------------|----------------------------|----------------|
| 1 | I | 140-198 | - |
| | II | 198-400 | 65,6 |
| | III | 400-600 | 34,4 |
| 2 | I | 20-140 | 3,6 |
| | II | 140-165 | - |
| | III | 165-230 | 4,7 |
| | IV | 230- 312 | 20,3 |
| | V | 312- 480 | 71,2 |
| 3 | I | 20-140 | - |
| | II | 140 - 163 | - |
| | III | 163 - 225 | 0,9 |
| | IV | 225 - 321 | 13,0 |
| | V | 321 - 545 | 85,5 |
| 4 | I | 20-140 | 0,9 |
| | II | 140-160 | - |
| | III | 160-218 | 0,6 |
| | IV | 218-322 | 7,1 |
| | V | 322-439 | 77,9 |
| | VI | 439-600 | 13 |

Вигляд кривих ДТА зразків модифікованого ПП суттєво відрізняється в

порівнянні із чистим ПП (рис. 5.6 в-г, рис. 5.7). Поява неглибоких ендотермічних ефектів в області температур 80-110 °С на кривих ДТА зразків 2 і 4 на першій стадії термолізу відповідає виділенню фізично зв'язаної води. Ендотермічні ефекти, які спостерігаються на кривих ДТА зразків 2-4 в температурному інтервалі 140-165 °С на другій стадії термолізу відповідають плавленню матеріалу. Поява екзотермічного ефекту на третій стадії термолізу зразка 2 в температурному інтервалі 165-230 °С відповідає його термоокисній деструкції аналогічно до зразка чистого ПП (зразок 1). Екзотермічні ефекти на третій стадії термолізу зразків 3 і 4 в температурному інтервалі 160-225 °С відповідають термоокисній деструкції ПП, яка протікає одночасно з процесами рекристалізації поліаміду, модифікованого МПС [20].

На відміну від зразка чистого ПП, в температурному інтервалі 218-322 °С на четвертій стадії термолізу на кривих ДТА модифікованих зразків спостерігається поява неглибокого ендотермічного ефекту, яка супроводжується втратою маси зразків та відповідає процесам гідролітичної та окисної деструкції ПА-6 та ПВП, а також процесам термоокисної деструкції ПП. Варто відзначити, що глибина ендотермічних ефектів зростає із збільшенням вмісту модифікованого ПА-6 у зразках.

В температурному інтервалі 312-545 °С відбуваються процеси термоокисної деструкції та згорання продуктів гідролізу модифікованих зразків, які супроводжуються інтенсивною втратою маси та появою стрімких екзотермічних ефектів на кривих ДТА (рис. 5.7). Варто зауважити, що із зростанням вмісту модифікованого ПА-6 термічна стійкість зразків підвищується. Про це свідчить зменшення інтенсивності екзотермічних ефектів та зміщення їх в область вищих температур у порівнянні із зразком чистого ПП. В ПП термоокисні процеси відбуваються за температури 198 °С, в зразку 2 – за температур вищих 312 °С, в зразку 3 – за температур вищих 321 °С, в зразку 4 – 322 °С.

На відміну від зразків 2 і 3 на кривих ДТА зразка 4 в температурному інтервалі 439-600 °С з'являється стрімкий екзотермічний ефект, який відповідає згоранню сформованого в присутності значної кількості модифікованого ПА-6

карбонізованого залишку.

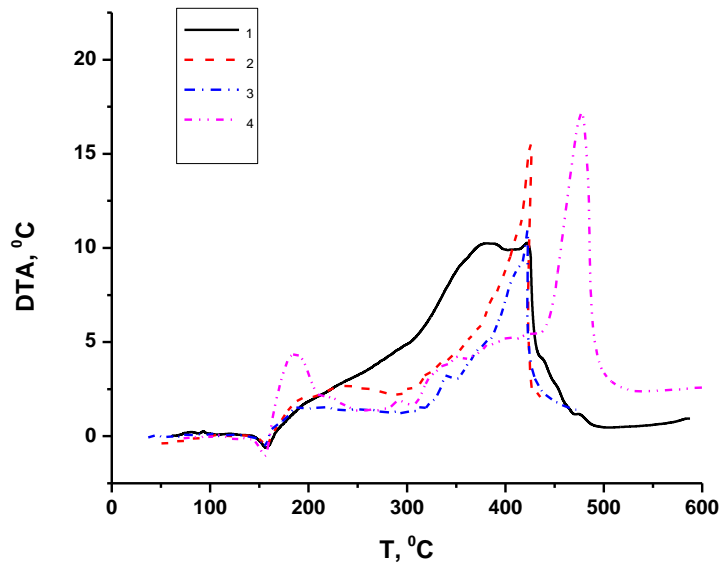


Рис. 5.7. ДТА зразків композитів на основі поліпропілену і поліаміду-6, попередньо модифікованого МПС: 1 – ПП, 2 – ПП:(ПА-6/МПС)=95:5, 3 – ПП:(ПА-6/МПС)=85:15, 4 – ПП:(ПА-6/МПС)=70:30

З метою встановлення впливу малих додатків модифікованого ПА-6 на механізми руйнування зразків розроблених композитів їх досліджували під час одноосного розтягу. Одержані криві розтягу представлені на рисунку 5.8.

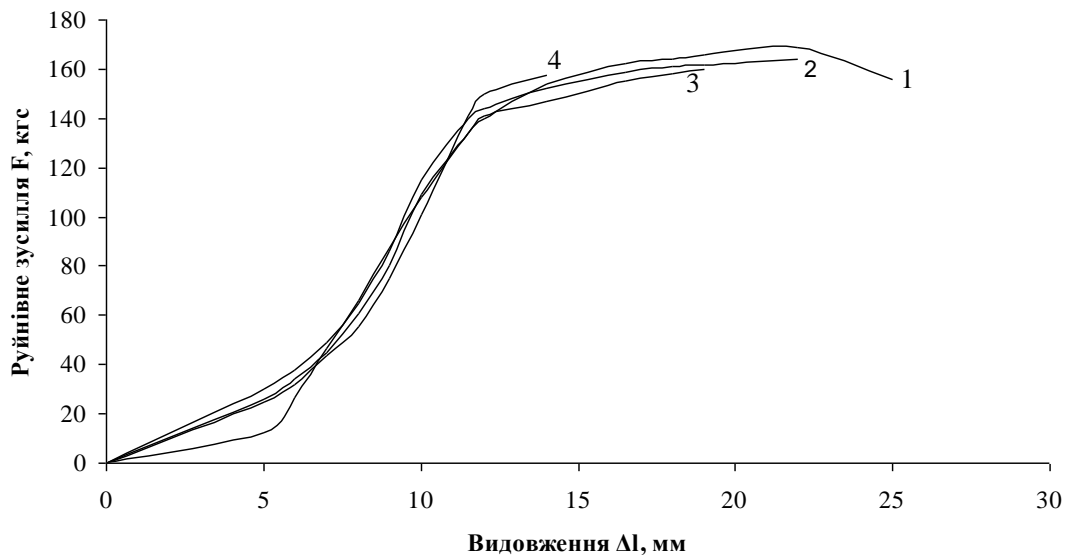


Рис. 5.8. Криві розтягування зразків композитів залежно від складу: 1 – ПП; 2 – ПП : (ПА-6/МПС) = 5:95; 3 – ПП : (ПА-6/МПС) = 15:85; 4 – ПП : (ПА-6/МПС) = 30:70

За вмісту модифікованого ПА-6 у композитах в межах 5-15 %мас. криві їх

розтягування є подібними до кривої розтягування чистого ПП, але відносне видовження таких композитів є нижчим, а міцність під час розривання є вищою, ніж чистого ПП. Значення границі текучості зразків композитів є суттєво нижчими, ніж чистого ПП (табл. 5.8). Вимушено-еластична деформація композитів з вмістом модифікованого ПА-6 5 %мас. є майже аналогічною з ПП, а композитів з вмістом модифікованого ПА-6 30 %мас. – у 5 разів меншою, ніж чистого ПП. Можна зробити висновок про незначний вплив малих додатків (5-15 %мас.) модифікованого ПА-6 на дефектність структури та жорсткість поліпропілену, тому ці композити здатні до так званої "холодної текучості".

Одночасно, варто констатувати суттєвий вплив малих додатків поліаміду, модифікованого інтеркальованим ММТ, на твердість та теплостійкість ПП (табл. 5.9, 5.10). Найвищою твердістю за Брінелем характеризуються композити на основі ПП з вмістом модифікованого ПА-6 15 %мас. Твердість цих композитів є в 2,5 рази вищою, ніж чистого ПП. Вже за вмісту 5 %мас. модифікованого ПА-6 у ПП теплостійкість за Віка підвищується на 18 °С. Розроблені композити характеризуються значно нижчою усадкою (У) під час лиття під тиском порівняно з вихідними ПП та ПА-6 (табл. 5.9).

Таблиця 5.8

Фізико-механічні властивості композитів на основі ПП з модифікованим ПА-6

| Композиція | Склад, % мас. | Руйнівне напруження за розтягу σ_p , МПа | Відносне видовження за розтягу ϵ , % | Границя текучості σ_T , МПа | Твердість за Брінелем, Н/мм ² | Вимушено-еластична деформація, ϵ_B , % |
|-----------------|---------------|---|---|------------------------------------|--|---|
| ПП | 100 | 39±2 | 50±2 | 42±2 | 110±6 | 22±2 |
| ПА-6-210/310 | 100 | 67 ±2 | 60±2 | 65±2 | 100±6 | - |
| ПП : (ПА-6/МПС) | 70:30 | 39±2 | 28±2 | 37±2 | 209±7 | 4±1 |
| | 85:15 | 40±2 | 36±2 | 35±2 | 249±8 | 14±1 |
| | 95:5 | 41±2 | 38±2 | 35±2 | 221±7 | 20±2 |

Пружно-деформаційні властивості ПП та його композитів з малими додатками модифікованого ПА-6 зведені у таблиці 5. Як бачимо, модуль пружності композитів на основі ПП з модифікованим ПА-6 є в 2-2,5 рази вищим, ніж чистого ПП, за малої кількості модифікованого ПА-6. Модуль

Юнга також є вищим на 200-900 МПа, ніж у випадку чистого ПА-6. Причому зі зростанням вмісту модифікованого ПА-6 в композитах більше 30 %мас. їх модуль пружності зменшується, але залишається вищим, ніж чистого ПП і ПА-6. Найвищими значеннями модуля пружності характеризуються композити з вмістом модифікованого ПА-6 15 %мас.

Таблиця 5.9

Теплостійкість за Віка композитів на основі ПП та модифікованого ПА-6

| Композиція | Склад, % мас. | T _в , °C | У, % |
|-----------------|---------------|---------------------|------|
| ПП | 100 | 114 | 1,96 |
| ПА-6 | 100 | 205 | 1,50 |
| ПП : (ПА-6/МПС) | 95:5 | 132 | 1,71 |
| | 85:15 | 148 | 1,22 |
| | 70:30 | 151 | 0,98 |

Таблиця 5.10

Пружно-деформаційні властивості композитів на основі ПП з модифікованим ПА-6

| Композиція | Склад, %мас. | E, МПа | G, МПа | K, МПа |
|-----------------|--------------|-------------|--------|--------|
| ПП | 100 | 1230 | 446 | 1577 |
| ПА-6-210/310 | 100 | 2000 | 741 | 2222 |
| ПП : (ПА-6/МПС) | 70:30 | 2680 | 1008 | 2627 |
| | 85:15 | 2874 | 1080 | 2818 |
| | 95:5 | 2450 | 918 | 2475 |

Отже, на основі проведених досліджень можна стверджувати про суттєвий вплив малих додатків поліаміду, який модифікований інтеркальованим монтморилонітом, на технологічні, фізико-механічні властивості, тепло- та термостійкість поліпропілену. ПТР одержаних композитів зростає більше, ніж у 2 рази, порівняно з чистим ПП.

Термоліз зразків модифікованого ПП відбувається впродовж 5-6-ти стадій, на відміну від зразка чистого ПП, термоліз якого відбувається впродовж 3-х стадій. На основі термічних досліджень можна зробити висновок, що додавання до поліпропілену незначної кількості поліаміду, модифікованого

монтморилоніт-полівініліпролідоною сумішшю, суттєво підвищує термостійкість матеріалу, про що свідчить зміщення початку процесів термоокисної деструкції та горіння зразків в область вищих температур на 114-123 °С залежно від вмісту модифікованого ПА-6.

Внаслідок змішування ПП з модифікованим поліамідом значно зростають твердість, модуль пружності та теплостійкість композитів порівняно з чистим ПП. Одночасно зменшуються відносне видовження та вимушено-еластична деформація композитів. Такі результати можна пояснити утворенням інтерполімерних комплексів в структурі розроблених композитів.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе науково-прикладне завдання – розроблено основи технології одержання термопластичних нанокompatитів поліпропілену та поліаміду з використанням нового наномодифікатора на основі інтеркальованого полівінілпіролідом монтморилоніту і встановлено вплив модифікатора на технологічні і експлуатаційні властивості одержаних композитів.

2. Вперше розроблено технологію наномодифікатора на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону, який використаний для одержання нанокompatиту на основі ПА-6 та ПП, для якого властива висока технологічність, низька технологічна усадка, підвищені міцність, пружність та термостійкість.

3. Методами ДТА, ДТГ, ТГ та рентгенографічного аналізів показано, що за умов змішування водних розчинів ПВП та ММТ в ультразвуковому полі між ними відбувається фізична взаємодія з утворенням композиту з підвищеною на 60 °С термостійкістю порівняно з ПВП. Технологічною для використання як наномодифікатор є композиція складу ММТ:ПВП = 1:5, в якій інтеркаляція ММТ відбувається найповніше.

4. Показано, що модифікування в розтопі полікапроаміду-6 композитом на основі ММТ/ПВП сприяє підвищенню міцнісних, теплофізичних та електроізоляційних властивостей полікапроаміду (ПА-6), хоча суттєво знижується його деформативна здатність. Позитивний ефект модифікування монтморилоніт-полівінілпіролідовою сумішшю проявляється в області концентрацій ММТ 5-7 %мас. до ПА-6. Зокрема міцність та модуль пружності під час згинання зростають більше, ніж у 2 рази, твердість – у 3 рази, теплостійкість за Віка збільшується на 20 °С, питомий об'ємний електричний опір зростає на порядок.

5. Встановлено, що полімерні композити на основі суміші поліпропілену з полікапроамідом-6, що містить монтморилоніт як нанонаповнювач, за вмісту останнього в композиції від 1 до 2 %мас. відзначаються аналогічними з поліпропіленом властивостями (міцністю під час згинання та розтягування),

проте мають значно вищі значення часів релаксації за кімнатної температури, що дозволяє їх рекомендувати для виготовлення виробів, які працюють в умовах тривалих статичних навантажень за підвищеної температури.

6. Встановлено закономірності одержання нанокompозитів на основі суміші ПП/ПА-6 з модифікованим за допомогою ПВП монтморилонітом. В цих нанокompозитах ПА-6 та ММТ сприяють підвищенню термостійкості матеріалу, а ПВП покращує сумісність полярного ПА-6 з гідрофобним ПП. За результатами термогравіметричних досліджень встановлено, що нанокompозити одержані на основі сумішей ПП з модифікованим ПА-6 є однорідними.

7. Встановлено, що змішування в розтопі поліпропілену з поліамідом, який модифікований інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом, сприяє утворенню нанокompозиту з властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей вихідних полімерів. Показник текучості розтопу одержаних нанокompозитів є значно вищим, ніж чистих ПП та ПА-6. Композити характеризуються значно вищими значеннями твердості, модуля пружності та теплостійкості порівняно з вихідним ПП, одночасно, відносне видовження та вимушено-еластична деформація зменшуються у 2 та 4 рази відповідно. Такі результати можна пояснити утворенням в структурі розроблених композитів інтер-полімерних комплексів з фізичними зв'язками за участі ММТ, що інтеркальований низькомолекулярним ПВП.

8. З технологічної та економічної точки зору, а також, виходячи з експлуатаційних характеристик композитів, раціональною кількістю модифікованого поліаміду є 15-30 % мас. у суміші з поліпропіленом.

9. Промисловими випробуваннями на ТзОВ «Завод Електронпобутприлад» встановлено, що технологія формування виробів не ускладнена в умовах виробництва і може бути здійснена без додаткових змін виробничого процесу, вироби відзначаються низькою усадкою, високими фізико-механічними показниками, якісною поверхнею без дефектів, з необхідною термостійкістю. Випробування на стенді прогону двигунів показали, що виріб «Втулка

ізоляційна» під час зберігання і прогону не змінює своїх геометричних розмірів, не розм'якшується під дією відцентрової сили та температури, зберігає свої електроізоляційні властивості. Матеріал може бути впроваджений у виробництво.

Список використаних літературних джерел

1. Kovalevski V. V. Fullerene-like structures in shungite and their physical properties / V. V. Kovalevski, N. N. Rozhkova, A. Z. Zaidenberg, A. N. Yermolin // *Mol. Mat.*, – 1994. – V. 4. – P. 77–80.
2. Mucha M. Crystallization of Isotactic Polypropylene Containing Carbon Black as Filler / M. Mucha, J. Marszalek, A. Fidrych // *Polymer*. – 2000. – V. 41. – P. 4137-4142.
3. Nicolais L. Stress-strain Behaviour of SAN/Glass Bead Composites in the Glassy Region / L. Nicolais, M. Narkis // *Polym. Enging. Sci.* – 1971. – V. 11. – P. 1971.
4. Pike G. E. Percolation and conductivity: A computer study / G. E. Pike, C. H. Seager // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 1974. – Vol. 10, № 4. – P. 1421.
5. Ponomarenko A. T. Correlation Between processing Methods and Electrical Properties of Carbon Black / A. T. Ponomarenko, P. Dubois, I. A. Tchmutin et al. // *Filled Polymer Composites. Eurofillers 97. Manchester (UK), September 8–11. – 1997. – P. 98-100.*
6. Rozhkova N. N. Shungite-a carbon-mineral filler for polymeric composite materials // *Composite Interfaces.* – 2000. – Vol. 8, № 3-4. – P. 307.
7. Solovieva A. B. The shungite Effect on the Physico-mechanical Properties of elastomers and polypropylene / A. B. Solovieva, L. E. Neschadina, N. N. Rozhkova et al // *Intern. J. Polymeric Mater.* – 1996. – Vol. 26. – P. 1-7.
8. Song Y. Experimental study of the three-dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold / Y. Song, T. W. Noh, S. I. Lee, J. R. Gaines // *Phys. Rev, Part B.* – 1986. – Vol. 33, № 4. – P. 904.
9. Tan J. K. Crystallization of Carbon Fiber Reinforced Polypropylene / J. K. Tan, T. Kitano, T. Hatakeyama // *Journal of Materials Science.* – 1990. – Vol. 25. – P. 3380-3384.
10. Yamaki J. A law of mixtures for transport properties in binary particulate composites / J. Yamaki, O. Maeda, Y. Katayama // *Rev. Electrical Communication Laboratories.* – 1978. – Vol. 26, № 3-4. – P. 616.
11. Yamaki J. Volume resistivity of carbon-fibre-filled epoxy-resin under shear flow

- / J. Yamaki, O. Maeda, Y. Katayama // *Kobunishi Ronbunshi*. – 1975. – Vol. 32, № 1. – P. 42.
12. Тимофеева В. А. Влияние шунгитового наполнителя на структуру и свойства полипропилена / В. А. Тимофеева, А. Б. Соловьева, Н. А. Ерина, С. С. Рожков, Н. Ф. Кедрина, Т. С. Зархина, Л. В. Нецадина, Н. Н. Рожкова // *Пластические массы*. – 1998. – №4. – P 78-86.
 13. Спиноглазов А. В. Закономерности трения композиций "полипропилен-древесные частицы" в состоянии переработки / А. В. Спиноглазов, В. П. Ставров // *Трение и износ Международный научный журнал. Технология полимерных материалов*. – 2004. – № 23. – P. 425-442.
 14. Yang Hua-ming. Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/talc composites / Yang Hua-ming, Cao Jian-hong, Hu Yue-hua, Ao Wei-qin, Qiu Guan-zhou // *Polymeric Materials Science & Engineering*. – 2004. – № 4. – P. 108-110.
 15. Fan Ze-dong. The Surface Modification of the Superfine Talc Powder and Its Influence upon the PP / Fan Ze-dong, Luo Zhu, Yu Jie, Qing Shu-hao, Zhu Hong // *Polymer Materials Science & Engineering*. N 3. – 2007. – 143-147.
 16. Бурмістр М.В. Вивчення впливу апретування волокон льону на властивості композиційних матеріалів на основі поліпропілену / М.В. Бурмістр, І.В. Суха, Г. Меннінг, Г. Міхаель // *Хім. пром-сть України*. – 2001. – N 5. – С. 46-48.
 17. Касьянова О.В. Исследование влияния охры на физико-химические свойства композиций с полипропиленом: Автореферат дисс. канд. техн. наук, спец.: 02.00.04 - "Физическая химия" / Кемерово. – 2007. – 21с.
 18. Фомичева Е.Е. Электрофизические свойства полипропилена с дисперсными наполнителями: Автореферат дисс. канд. физико-математических наук, спец.: специальность 01.04.07 - "Физика конденсированного состояния" / РГПУ им. А.И. Герцена. – 2011. – 20 с.
 19. Qiao Xiu-ying. Термические и динамические механические свойства композитов типа полипропилен-монтмориллонит / Qiao Xiu-ying, Zhou De-liang, Kang Sun // *Технология полимерных материалов (Пластмассы*.

- Ионообменные материалы). – 2006. – № 18. – С. 64-68.
20. Zhao Juan. Исследование свойств композиционных материалов полипропилен-монтмориллонит, полученных интеркалированием в расплаве / Zhao Juan, Li Binghai // Технология полимерных материалов (Пластмассы. Ионообменные материалы). – 2009. – № 16. – С. 38-42.
 21. Нигматуллина А.И. Свойства динамических термоэластопластовб содержащих модифицированный полипропилен и слоистый наполнитель / А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, М.С. Шалдыбина // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2010. – № 9. – Р. 329-333.
 22. Huang Guowang. Прогресс изучения получения и свойств нанокompозитов органический полипропилен, наполненный монтмориллонитом/РА6 / Huang Guowang, Peng Xiangfang // Технология органических веществ. – 2010. – № 3. – С. 94-97.
 23. Ri Liang Meng. Research on Mechanical Properties and Crystallization Performance of PP/PA6/OMMT Composite / Meng Ri Liang, Wu Yu Jiao, He Hui, Yang Dao Yi // *Plastics Science and Technology*. – 2010. – V. 3. – P. 65–69.
 24. Ji-Sheng Ma. Microstructure and Morphology of Polypropylene/Clay Nanocomposites Synthesized via Intercalative Polymerization / Ma Ji-Sheng, Zhang Shi-Min, Qi Zong-Neng, Hu You-Liang, Zhang Shu-Fan // *Chemical Journal of Chinese Universities*. – 2002. – V. 4. – P. 734–738.
 25. Wang Li-yan. Реологические и антиультрафиолетовые свойства полипропилен-монтмориллонитных нанокompозитов / Wang Li-yan, Guo Jing // Технология полимерных материалов (Пластмассы. Ионообменные материалы). – 2005. – № 16. – 136-139.
 26. Ma Ji-Sheng. Микроструктура и морфология нанокompозитных материалов полипропилен/глина, синтезированных методом полимеризации с пропиткой / Ma Ji-Sheng, Zhang Shi-Min, Qi Zong-Neng, Hu You-Liang, Zhang Shu-Fan // *Химия высокомолекулярных соединений*. – 2005. – № 20. – 734-738.
 27. Дубникова И. Л. Влияние малеинированного полипропилена на структуру,

- теплофизические и термомеханические свойства нанокompозитов полипропилен-слоистый силикат / И. Л. Дубникова, С. М. Березина, Ю. М. Королев, Г. Г. Никифорова // Высокомолекул. соед. – 2005. – № 11. – С. 1956-1970.
28. Deng Chang. Влияние низкочастотной вибрации на свойства смесей полипропилен/монтмориллонит / Deng Chang, Lai Li-hui, Xu Jing, Shen Kai-zhi // Технология полимерных материалов (Пластмассы. Ионообменные материалы). – 2009. – № 04. – 178-181.
29. Geng Hao. Получение упаковочных материалов на основе нанокompозитов полипропилен/монтмориллонит и их механические свойства / Geng Hao // Технология полимерных материалов (Пластмассы. Ионообменные материалы). – 2009. – № 04. – 33-35.
30. Гаиева Р.Р. Разработка огнестойких композиций на основе полибутелентерефталата / Р.Р. Гаиева, С.Ю. Хаширова, Б.С. Карамурзов, Х.Б. Кушхов, А.М. Кармоков, Г.М. Данилова-Волковская, Т.И. Оранова // Известия КБГУ. –2012. –Том II. № 2. – С. 9-11.
31. Usuki A. Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid / A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigatio // Journal of Appl polym science. – 1995. – V. 55. – P. 119-123.
32. Okada A. The Chemistry of Polymer-Clay Hybrids / A. Okada, A Usuki // Mater Sci Engng. – 1995. – V. 3. – P. 109-115.
33. Okado A. Nylon 6-clay hybrid / A. Okado, M. Kawasumi, Y. Kojima, T.Kurauchi, O. Kamigato // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1990. – P. 45-50.
34. Pat. 5747560 A USA, CA2115255A1, DE69222773D1, DE69222773T2, EP0598836A1. Melt process formation of polymer nanocomposite of exfoliated layered material / B.R. Christiani, M.; первоначальный патентообладатель Alliedsignal Inc. US 08/693,566; Заявл. 07.08.1996; Оpubл. 05.05.1998.
35. Liu L. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process / L. Liu, Z. Qi, X. Zhu // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – V. 71. – P.

1133-1138.

36. Антипов Е.М. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом / Е.М. Антипов // Инженерно-физический журнал. – 2005. – Т. 78. № 5. – С. 35-48.
37. Wagener R. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites / R. Wagener, T.J.G. Reisinger // Polymer. – 2003. – V. 44. – P. 7513-7518.
38. D'Aquino R.L. A little clay goes a long way / R.L. D'Aquino // Chem. Eng. – 1999. – V. 106, № 7. – P. 38-40.
39. Fornes T.D. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight / T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul // Polymer. – 2001. – V. 42. – P. 9929–9940.
40. Shelley J.S. Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites / J.S. Shelley, P.T. Mather, K.L. DeVries // Polymer. – 2001. – V. 42. – P. 5849–5858.
41. Huang J.C. Preparation and properties of montmorillonite/organosoluble polyimide hybrid materials prepared by a one -step approach / J.C. Huang, Z.K. Zhu, X.D. Ma, X.F. Qian, J. Yin // Journal of Materials Science. – 2001. – V. 36. – P. 871–877.
42. Cho J.W. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding / J.W. Cho, D.R. Paul // Polymer. – 2001. – V. 42. – P. 1083–1094.
43. Reichert P. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification / P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann, R. Mülhaupt // Macromolecular Materials Engineering. – 2000. – P. 8–17.
44. Волкова Т.С. Особенности влияния наносиликатов на изменение свойств различных полимерных и клеящих систем / Т.С. Волкова, А.Ю. Исаев, А.П. Петрова // «Клеи. Герметики. Технологии». – 2013. – № 1. – С. 17-27.
45. Ślusarczyk C. DSC and two-dimensional correlation infrared spectroscopy studies of PA6/montmorillonite composite fibres / C. Ślusarczyk, W. Biniś, J. Fabia, D. Biniś // FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe January. – 2007. –

- V. 15, №. 5-6. – P. 22-26.
46. Noda I. Reproduced with permission from // *Appl. Spectrosc.* – 1993. – V. 47. – P. 1329-1336.
 47. Томіло В. І. Нанокompозити на основі термопластів та модифікованого полімерною четвертинною амонієвою сіллю монтморилоніту : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.06 "Технологія полімерних і композиційних матеріалів" / Томіло В. І. – Дніпропетровськ, 2008. – 21 с.
 48. Zhu J. Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability / J. Zhu, A.B. Morgan, C.A. Wilkie // *Chem Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 4649-4654.
 49. Alexandre M. Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers / M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, P. Dubois // *Macromol Rapid Commun.* – 2001. – V. 22, № 8 – P. 643–646.
 50. Araujo E. Polyamide 6 nanocomposites with inorganic particles modified with three quaternary ammonium salts / E. Araujo, A. Damião Leite // *Materials.* – 2011. – V. 4. – P. 1956-1966.
 51. Damião Leitea A.M. Structure and mechanical properties of polyamide 6/brazilian clay nanocomposites / A.M. Damião Leitea, E.M. Araujoa, R. Anisio da Paza // *Materials Research.* – 2009. – V. 12, № 2. – P. 165-168.
 52. Kashiwagia T. Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites / T. Kashiwagia, H. Richard, H. Jra, X. Zhangb // *Polymer.* – 2004. – V. 45. – P. 881–891.
 53. Gilman J.W. Nanocomposites: A revolutionary new flame retardant approach / J.W. Gilman, T. Kashiwagi, J.D. Lichtenhan // *SAMPE J.* – 1997. – V. 33. – P. 40–46.
 54. Gilma J.W. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites / J.W. Gilma, C.L. Jackson, A.B. Morgan, Jr.R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips // *Chem Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 1866–1873.

55. Beyer G. Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminum trihydrate // *Fire Mater.* – 2001. – № 25. – P. 193–197.
56. Zanetti M. Combustion behaviour of EVA/fluorohectorite nanocomposites / M. Zanetti, G. Camino, R. Mulhaupt // *Polym Degrad Stab.* – 2001. – V. 74. – P. 413–417.
57. Zhu J. Thermal stability and flame retardancy of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites / J. Zhu, P. Start, A. Mauritz, C.A. Wilkie // *Polym Degrad Stab.* – 2002. – V.77. – P. 253–258.
58. Carotenuto G. Polymer-based nanocomposites // *Polym. News.* – 2001. – V.26, №2. – С. 48-50.
59. Zhou Li-juan. Investigation on Photooxidative Degradation of Polypropylene/Organomontmorillonite Nanocomposites / Zhou Li-juan, Zhao Ying, Yang Ming-shu, Wang Du-jin, Xu Duan-fu // *Spectroscopy and Spectral Analysis.* – 2010. – V. 30, N. 1. – P. 109–113.
60. Zou En-guang. Влияние высокомолекулярного диспергирующего агента на свойства композитного материала монтмориллонит/полипропилен / Zou En-guang, Wang Jian // *Технология полимерных материалов (Пластмассы. Ионообменные материалы).* – 2011. – № 5.
61. Помогайло А. Д. Основные подходы к формированию металлополимерных нанокомпозитов // *Всероссийский семинар "Наночастицы и нанохимия", Черногловка, 2-5 окт.* – 2000. – С. 13.
62. Rempp P. Polymer Synthesis / Rempp P., Merrill E.W. // *J. Inorg. and Organometallic Polymers.* – 1995. – Vol.5. – P. 295 – 305.
63. Puciz I. Radiation modification of (PEO)₈ZnCl₂ polyelectrolyte and nanocomposite / I. Puciz, A. Turkovizd // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176, № 19-22. – С. 1797-1800.
64. Xu W. B. Polyvinyl chloride/montmorillonite nanocomposites / W. B. Xu, Z. F. Zhou, M. L. Ge, W.-P. Pan. // *J. Therm. Anal. and Calorim.* – 2004. – V.78, № 1. – С. 91-99.
65. Han B. Effect of organophilic montmorillonite on polyurethane/montmorillonite

- nanocomposites / B. Han, A. Cheng, Ji Gending, Wu ShiShan, Shen Jian // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – V.91, № 4. – С. 2536-2542.
66. Ren Li. Изготовление и характеристика проводящих нанокомпозитов из полипиррола, аминопропилтриэтоксисилана и диоксида кремния / Ren Li, Wang Li-xin, Zhang Fu-qiang, Liu Pan-ge // Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng. Polym Mater. Sci. Technol. – 2004. – Vol. 20, № 6. – С. 60-63.
67. Yu Yue-Hua. Получение и маркировка нанокомпозитов на основе полиакрилонитрила и оксида церит / Yu Yue-Hua, Zhang Yu-Quan, Liu Li-Min, Li Chang-Jiang // Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng. Polym Mater. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 21, № 2. – С. 170-172.
68. Lu Shao-rong. Исследование получения нанокомпозитов из сополимера этилена и пропилена и диоксидов кремния и титана, содержащих эластичные сегменты / Lu Shao-rong, Zhang Hai-liang, Zhao Cai-xian, Wang Xia-yu // Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng. Polym Mater. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 21, № 3. – С. 253-257.
69. Li Kanshe. Исследование электрической проводимости нанокомпозитов из полипропилена и графита / Li Kanshe, Wang Qi, Chen Yinghong // Gaofenzi xuebao. Acta polym. sin. – 2005. – № 3. – С. 393-397.
70. Пат. 7183348, МПК С 08 К 3/34 (2006.01), С 08 К 9/04 (2006.01). Модификация при действии сдвиговых напряжений нанокомпозитов на основе полиолефинов и глин / E. Chemicals, L.P. Reinking, K. Mark, Rufener Karl P., Shear modification of polyolefin-clay nanocomposites. – № 11/034,493; Заявл. 13.01.2005; Опубл. 27.02.2007.
71. Коробко А. П. Нанокомпозиты на основе поликарбоната и ультрадисперсных алмазов / А. П. Коробко, С. В. Крашенинников, И. В. Левакова, Л. А. Озерина, С. Н. Чвалун. // Высокомолекул. соед. – 2001. – V.43, № 11. – С. 1984-1992.
72. Голубев Е. А. Надмолекулярное наноструктурирование в природных некристаллических веществах по данным сканирующей зондовой микроскопии // Материалы совещания «Зондовая микроскопия 2000». –

2000. – C. 97–102.
73. Kojima Y. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with caprolactam / Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. J. // *Polym. Sci., Part A.* – 1993. – vol. 31. – P. 983-986.
 74. Alexandre M. Polymer layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials / Alexandre M., Dubois Ph. // *Mater. Sci. and Eng.* – 2000. – V. 28. – P. 1-63.
 75. Ray S. S. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing / Ray S. S., Okamoto M. // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 28. – P. 1539-1641.
 76. Gonsalves K.E. Inorganic nanostructured materials / Gonsalves K.E., Chen X. // *Nanostructured materials.* – 1996. – Vol. 5. – P. 3256.
 77. Mark J.E. Ceramic reinforced polymers and polymer-modified ceramics / Mark J.E. // *Polym. Eng. Sci.* – 1996. – № 36. – P. 2905-2920.
 78. Reynaud E. Nanophases in polymers / Reynaud E., Gauthier C, Perez J. // *Rev. Metall. Cah.Inf. Tech.* – 1999. – № 96. – P. 169-176.
 79. Werae T. Preparation of structurally well defined polymernanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerization / Werae T., Patten T.E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – №121. – P. 7409-7410.
 80. Ogawa M. Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates / Ogawa M., Kuroda K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1997. – №70. – P. 2593-2618.
 81. Kryszewski M. Nanointercalates – novel class of materials with promising properties / Kryszewski M. // *Synthetic Metals.* – 2000. – №109. – P. 47-54.
 82. Vaia R.A. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates / Vaia R. A., Teukolsky R. K., Giannelis E. P. // *Ghem. Mater.* – 1994. – Vol. 6. – P. 1017-1026.
 83. Fermeglia M. Computer simulation of nylon-6/organoclay nanocomposites: prediction of the binding energy / Fermeglia M., Ferrone M., Pricl N. // *Fluid Phase Equilibria.* – 2003. – Vol. 212. – P. 315-329.
 84. Vossmeier T. CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent

- Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift / Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I. // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 98, Is. 31. – P. 7665 – 7673.
85. Kупpa V. Segmental dynamics of polymers in nanoscopic confinements, as probed by simulations of polymer/layered silicate nanocomposites / Kупpa V., Foley T., Manias E. // *Eur. Phys. J.* – 2003. – Vol. 12. – P. 159-165.
86. Heilmann A. Deposition, structure, and properties of plasma polymer metal composite films / Heilmann A., Hamann C. // *Progr. Colloid Polym. Sci.* – 1991. – Vol. 85. – P. 102 – 112.
87. Carotenuto G. Polymer-based nanocomposites // *Polym. News.* – 2001. – V.26, № 2. – С. 48-50.
88. Симонов-Емельянов И. Д. Полимерные нанокомпозиты с цирконийсодержащими комплексами на основе гидроксохлорида гептагидрата циркония и D-фруктозы / И. Д. Симонов-Емельянов, Е. В. Костин, Н. Л. Шембель // 3 Международная конференция "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии", Санкт-Петербург. – 2001. – С. 528-530.
89. Mahler W. Polymer-trapped semiconductor particles / Mahler W. // *Inorg. Chem.* – 1988. – Vol. 27. – P. 435–436.
90. Xiao W. Organically modifying and modeling analysis of montmorillonites / Xiao W., Zhan M., Li Z. // *Materials and Design.* – 2003. – Vol. 24. – P. 455-462.
91. Balazs A.C. Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory / Balazs A.C., Singh Ch., Zhulina E. // *Macromolecules.* – 1998. – Vol. 31. – P. 8370-8382.
92. Ginzburg V.V. Theoretical phase diagrams of polymer-clay composites: the role of grafted organic modifiers / Ginzburg V.V., Singh Ch., Balazs A.C. // *Macromolecules.* – 2000. – Vol. 33. – P. 1089-1101.
93. Morgana A. B. Effects of organoclay Soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites / Morgana A. B., Harris J. D. // *Polymer.* – 2003. – Vol. 44. –

- P. 2313-2320.
94. Danumah C. Novel Polymer Nanocomposites from Templated Mesostuctured Inorganic Materials / Danumah C., Bousmina M., Kaliaguine S. // *Macromolecules*. – 2003. – Vol.36. – P. 8208-8209.
 95. Guowang Huang. Research Progress of Preparation and Properties of Organic Montmorillonite Filled Polypropylene/PA6 Nanocomposites / Huang Guowang, Peng Xiangfang // *Plastics Science and Technology*. – 2008. – V. 11. – P. 94–97.
 96. Gnatowski A. Functional materials based on PA6/PVP blends / A. Gnatowski, O. Suberlak, P. Postawa // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2006. – V. 18, N. 1-2. – P. 91–94.
 97. Gonçalves C. A. B. Nanocomposites of polyamide 6/residual monomer with organic-modified montmorillonite and their nanofibers produced by electrospinning / C. A. B. Gonçalves, C. Ribeiro dos Santos, M. C. Branciforti, R. E. S. Bretas // *Materials Research*. – 2012. – V. 15, N. 4. – P. 611–621.
 98. Suberlyak O. V. Influence of Aluminosilicate Filler on the Physicomechanical Properties of Polypropylene Polycaproamide Composites / O. V. Suberlyak, V. V. Krasins'kyi, V. S. Moravs'kyi, H. Gerlach, T. Jachowicz // *Materials Science*. – 2014. – V. 50, N. 2. – P. 296–302.
 99. Tesarikova A. Ethylene-Octene Copolymers/Organoclay Nanocomposites: Preparation and Properties / A. Tesarikova, D. Merinska, J. Kalous, P. Svoboda // *Journal of Nanomaterials*. – 2016. – V. 2016. – 13 p.
 100. Dulebova L. The Influence of Modifying HDPE on Properties of the Surface / L. Dulebova, T. Garbacz, V. Krasinskyi, B. Duleba // *Materials Science Forum*. – 2015. – V. 818. – P. 101–104.
 101. Chang Deng. Effect of Low Frequency Vibration on Property of PP/MMT Blends / Deng Chang, Lai Li-hui, Xu Jing, Shen Kai-zhi // *Polymer Materials Science & Engineering*. – 2006. – V. 5. – P. 178–181.

ДОДАТКИ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ТзОВ «Браш»

Сич Т.В.

« 16 » 03 2018 р.

АКТ

виготовлення експериментальної партії нанокмпозиційного матеріалу на основі суміші поліпропілену з поліамідом, який модифікований монтморилонітом, інтеркальованим за допомогою полівінілпіролідону

Ми, що нижче підписалися: від ТзОВ «Браш» - заступник директора з виробництва Карплюк А.Ю.; від НУ «Львівська політехніка» – директор інституту Хімії і хімічних технологій проф., д.т.н. Скорохода В.Й., доцент кафедри ХТПП, к.т.н., Красінський В.В., здобувач кафедри ХТПП Клим Ю. склали даний акт про те, що на дільниці хімічного синтезу ТзОВ «Браш» в період з 12.03.2018 р. по 16.03.2018 р. виготовлено 50 кг нанокмпозиційного матеріалу на основі суміші поліпропілену з поліамідом, який модифікований монтморилонітом, інтеркальованим за допомогою полівінілпіролідону.

Використовували поліпропілен марки Morlen HF501N, поліамід марки ПА6-210/310 та монтморилоніт, інтеркальований полівінілпіролідомом, виготовлений в умовах кафедри ХТПП НУ "Львівська політехніка". Одержували спочатку ПА-6, модифікований інтеркальованим монтморилонітом, для чого гранули поліаміду попередньо опудрювали порошком монтморилоніту (у співвідношенні ПА-6:ММТ=90:10 мас.ч.) та здійснювали пластикацію матеріалу за допомогою гранулятора. Температура по зонах гранулятора складала 170, 195, 230, 230 °С, температура фільтри – 225 °С. Одержані гранули підсушували у вакуумній сушарці за температури 80 °С впродовж 3 год. Далі за допомогою лопатевого змішувача одержували суміш поліпропілену з модифікованим поліамідом у співвідношенні 85 до 15 мас.ч. та здійснювали пластикацію матеріалу за допомогою гранулятора. Температура по зонах гранулятора складала 170, 195, 220, 230 °С, температура фільтри – 230 °С.

Технологічні параметри процесу змішування відпрацьовані експериментально на кафедрі ХТПП і конкретизовані у співпраці з працівниками підприємства.

Встановлено:

Технологія виготовлення нанокмпозиційного матеріалу не ускладнена в умовах виробництва і може бути здійснена на стандартному обладнанні без додаткових змін виробничого процесу.

Постановили:

Рекомендувати розробку до впровадження.

Заступник директора з
виробництва ТзОВ «Браш»
Директор ІХХТ, д.т.н., проф.
Доцент кафедри ХТПП, к.т.н.
Здобувач кафедри ХТПП

Карплюк А.Ю.
Скорохода В.Й.
Красінський В.В.
Клим Ю.В.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Головний інженер ТзОВ «Завод

Електронпобутприлад»

Басараб Б.В.

«18» вересня 2018 р.

АКТ

випробувань нанокompозиту на основі суміші поліпропілену з поліамідом, який модифікований монтморилонітом, інтеркальованим за допомогою полівінілпіролідону, виготовлених в умовах кафедри ХТПП НУ «Львівська політехніка»

Ми, що нижче підписалися: від ТзОВ «Завод Електронпобутприлад» – головний технолог Яцейко Н.В., головний інженер Басараб Б.В.; від НУ «Львівська політехніка» – доцент кафедри ХТПП, к.т.н., доц. Красінський В.В., здобувач Клим Ю.В. склали даний акт про те, що на дільниці переробки термопластів ТзОВ «Завод Електронпобутприлад» в період з 17.09.2018 р. по 18.09.2018 р. виготовлено партію виробів "Втулка ізоляційна" (150 штук) на термопластавтоматі «SSB-220» (Тайвань) з використанням стаціонарної холодноканальної чотиригніздної форми. Виріб «Втулка ізоляційна» призначений для ізоляції статора і обмотки двигуна.

Технологічні параметри процесу лиття під тиском для формування виробів з даних матеріалів відпрацьовані експериментально на кафедрі ХТПП і конкретизовані для вказаних виробів у співпраці з працівниками підприємства (додаток – табл.1).

Втулка ізоляційна була встановлена у електродвигун DCM-77-20-24. Даний двигун був випробуваний на стенді прогону електродвигунів. Попередньо електродвигун нагрівали в термошафі до температури 120 °С і проганяли впродовж 3-х годин.

Випробуваннями встановлено:

Технологія формування виробів не ускладнена в умовах виробництва і може бути здійснена без додаткових змін виробничого процесу.

Вироби відзначаються низькою усадкою, високими фізико-механічними показниками, якісною поверхнею без дефектів, з необхідною термостійкістю.

Випробування на стенді прогону двигунів показали, що виріб «Втулка ізоляційна» під час зберігання і прогону не змінює своїх геометричних розмірів, не розм'якшується під дією відцентрової сили та температури, зберігає свої електроізоляційні властивості.

Постановили:

Рекомендувати розробку до впровадження.

Головний технолог

Доцент кафедри ХТПП, к.т.н., доц.

Здобувач кафедри ХТПП

Яцейко Н.В.

Красінський В.В.

Клим Ю.В.

Додаток до акту
випробувань нанокompозиту на основі суміші поліпропілену з поліамідом, який модифікований монтморилонітом, інтеркальованим за допомогою полівінілпіролідону

Таблиця 1

| Технологічна карта виготовлення виробів литтям під тиском | | | | | | | | | |
|--|--|------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------|--------------------|----------|--|--------|
| Номер Цеху | Найменування операції | | Назва обладнання | Литтєва машина | SSB-220 (Тайвань) | Метод виготовлення | | | |
| | Номер операції | Лиття під тиском | | | | | | | |
| Матеріал | | | | | | | | | |
| Найменування, вміст у суміші | | колір | текучість, г/10 хв | вологість, % | усадка, % | | | | |
| нанокompозит на основі суміші поліпропілену з поліамідом, який модифікований монтморилонітом, інтеркальованим за допомогою полівінілпіролідону | | | 22,9 | 0,03-0,04 | 1,1 | | | | |
| Литтєва форма | | | | | | | | | |
| Тип | Код | Гніздність | Обігрів | Охолодження | Назва змашувача | Назва | Армагура | | Кіл-ть |
| стаціон. | | 4 | | водяне | Силікон ТУ 6-15-542-75 | | | | |
| вказівки | Режими переробки уточнювати для кожної партії матеріалу окремо | | | | | | | | |

продовження таблиці 1

| № | Зміст | Пристрої та інструмент (код, назва) | Лиття | | Температура по зонам циліндру, °С | | | | Час t, с. |
|-----|--|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-----|-----|-------|--------------|
| | | | тем-ра матриці, °С | тиск за маном, МПа | I | II | III | сопла | |
| 1. | Змастити оформляючу порожнину литтєвої форми (через кожних 5-10 відливків) | | | | | | | | |
| 2. | Включити обігрів машини і нагріти до робочого стану | 0-300 °С ГОСТ 9736 - 80 | | 210 | 220 | 235 | 235 | 1800 | |
| 3. | Закрити загородження | | | | | | | 1 | |
| 4. | Включити машину | | | | | | | 1 | |
| 5. | Зімкнути форму | | | | | | | 2 | |
| 6. | Набір дози матеріалу | | | | | | | 7 | |
| 7. | Упорскування матеріалу у форму | | 25 | 210 | 220 | 235 | 235 | 2,5 | |
| 8. | Витримка під тиском | МТ - 3; 0 - 160 ГОСТ 2405 - 80 | 25 | 90 | 210 | 220 | 235 | 3 | |
| 9. | Витримка при охолодженні | | | | | | | 15 | |
| 10. | Розмикання литтєвої форми | | | | | | | 2 | |
| 11. | Відімкнути загородження | | | | | | | 1 | |
| 12. | Автоматичне зняття деталі | | | | | | | | |
| 13. | Включити машину | | | | | | | 1 | |
| 14. | Перевірити якість деталі за зовнішніми ознаками | | | | | | | 1 | |
| 15. | Механічна обробка деталі | Режим обробки - ручний (інструмент - кусачки, ніж) | | | | | | 2 | |
| 16. | Технічний контроль | Перевірка якості виробу (розміри, шорсткість поверхні, візуально - відсутність недоливу, грагу) | | | | | | 8 | |

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор

Национального університету
“Львівська політехніка”

Давидчак О.Р.

_____ 2018 р.



АКТ

про впровадження результатів НДР "Наукові основи синтезу нових полімерних гідрогелевих (нано)композитів спеціального призначення" (шифр: Наногель) у навчальний процес

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії і хімічних технологій проф. Атаманюка В.М., доц. Ларук М.М., проф. Братичака М.М., доц. Красінського В.В. склала акт у тому, що результати науково-дослідної роботи “Наукові основи синтезу нових полімерних гідрогелевих (нано)композитів спеціального призначення” (№ держреєстрації 0117U004452) використовуються і впроваджені в навчальний процес у теоретичні і лабораторні заняття, а саме:

– розроблені методики інтеркаляції монтморилоніту та його диспергування у сумішах поліаміду та поліпропілену використовуються у лекційних та лабораторних заняттях з дисципліни “Основи метрології та оцінка якості сировини і пластмасових виробів” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” спеціалізації “Хімічні технології переробки полімерних і композиційних матеріалів”;

– результати досліджень пружно-деформаційних і електроізоляційних властивостей нанокмпозиційних матеріалів на основі монтморилоніт-полівініліпіролідонного модифікатора та термопластів використовуються під час виконання магістерських кваліфікаційних робіт студентами спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія”.

Голова науково-методичної
ради ІХХТ, проф.

В.М. Атаманюк

Члени комісії: доц.

М.М. Ларук

проф.

М.М. Братичак

доц.

В.В. Красінський

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Список публікацій у наукових фахових виданнях України та міжнародних виданнях:

1. 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. *Особистий внесок дисертанта полягає в одержанні та підготовці зразків для аналізу, обробці та обговоренні результатів досліджень.*

2. V. Krasinskyi, O. Suberlyak, Y. Klym. Operational properties of nanocomposites based on polycapromide and modified montmorillonite / Acta Mechanica Slovaca. – 2016, Vol. 20, No 1. – P. 52-55. *Особистий внесок дисертанта полягає в одержанні зразків для досліджень, виконанні фізико-механічних випробувань.*

3. Красінський В.В., Земке В.М., Клим Ю.В., Чопик Н.В. Особливості одержання композитів на основі поліпропілену та нано-модифікованого поліаміду // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2017. – № 868. – С. 395-399. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, обговорення результатів.*

Список публікацій у наукових фахових виданнях, які включено до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Volodymyr Krasinskyi, Viktoria Kochubei, Yurii Klym, Oleh Suberlyak. Thermogravimetric research into composites based on the mixtures of polypropylene and modified polyamide / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 4, No 12 (88). – P. 44-50. (Scopus) *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, участь у виконанні експериментальних досліджень, обговорення результатів.*

2. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Viktoria Kochubei, Yurii Klym, Viktoria Zemke, Tomasz Jachowicz. Effect of small additives of polyamide modified

by polyvinylpyrrolidone and montmorillonite on polypropylene technological properties and heat resistance / *Advances in Science and Technology Research Journal*. – 2018. – Vol. 12, №2. – P. 83-88. (Web of Science) *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, одержання зразків для досліджень методом лиття під тиском, дослідження технологічних властивостей, аналіз результатів.*

Розділи монографій:

1. Krasinskyi V., Suberlyak O., Klym Y., Gajdos I., Jachowicz T. Nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone / *Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites*. Monography, Vol. III: Lublin, 2015. – P. 103-112. *Особистий внесок дисертанта: здійснення модифікування поліаміду інтеркальованим монтморилонітом, дослідження електричних властивостей композитів та твердості, обговорення результатів.*

Тези доповідей:

1. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Yurii Klym, Ivan Gajdos. Innovative production of nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone // XVII International Scientific Conference „Trends and Innovative Approaches in Business Processes“ (19 December 2014). – SjF TU Košice, Slovak Republic. – 2014. – P. 1-6. *Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, обговорення результатів.*

2. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Aneta Tor-Swiatek, Yurii Klym. Effect of modified montmorillonite on operating characteristics of polyamide // Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing” (18-19 February 2015). – Lviv Polytechnic National University, Ukraine. – 2015. – P. 10. *Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, обговорення результатів.*

3. Volodymyr Krasynskyi, Oleh Suberlyak, Tomasz Garbacz, Yurii Klym.

Structure and characteristics of montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture // Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing” (18-19 February 2015). – Lviv Polytechnic National University, Ukraine. – 2015. – P. 23.

Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, обговорення результатів.