

УДК 678.742.3:678.675

## МОРФОЛОГІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ З МОДИФІКОВАНИМИ СИЛІКАТНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ<sup>1</sup>, А. С. МАСЮК<sup>1</sup>, Т. BIALOPIOTROWICZ<sup>2</sup>,  
Л. М. БІЛИЙ<sup>3</sup>, Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Національний університет "Львівська політехніка";

<sup>2</sup> John Paul II Catholic University of Lublin;

<sup>3</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлено, що композити на основі поліпропілену, полікапроаміду та модифікованого полівініловим спиртом силікатного наповнювача (СН) кристалічніші зі зменшеним усередненим розміром кристалітів. Виявлено, що наповнювач поліпшує їх пружно-деформаційні і фізико-механічні властивості, зокрема, твердість, міцність під час розривання та модуль пружності. Зафіксовано вплив модифікованого СН на коефіцієнти структури та лінійне теплове розширення композитів.

**Ключові слова:** модифікування, полімерсилікатний композит, синтез, полівініловий спирт, поліпропілен, морфологія, полікапроамід.

Один з найперспективніших напрямів полімерного матеріалознавства сьогодні – розроблення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) та полімерних наноккомпозитів [1, 2]. Використовуючи нові ПКМ, можна цілеспрямовано впливати на надмолекулярну структуру матеріалів, а отже, регулювати їхні експлуатаційні властивості та одержувати вироби з високими фізико-механічними, теплофізичними та пружно-деформаційними характеристиками.

Увагу дослідників привертають ПКМ на основі силікатних наноккомпозитів різної природи, які мають необхідний для конкретного призначення комплекс експлуатаційних і технологічних властивостей [3, 4]. Але підвищити експлуатаційні характеристики ПКМ на основі термопластичних матриць можна лише за технологічної сумісності компонентів як під час перероблення композиту, так і експлуатації [5]. Тому зазвичай, силікатні наповнювачі (СН) заздалегідь модифікують фізичними або хімічними способами, які трудомісткі, багатостадійні та потребують специфічних модифікаторів та умов модифікування [6, 7]. Тут найефективніший фізико-хімічний метод [8], що ґрунтується на сумісному осадженні промислових водорозчинних силікатів і функційних поверхнево-активних полімерних модифікаторів під дією неорганічних кислот і (або) солей металів та забезпечує рівномірний розподіл модифікатора на поверхні і в об'ємі наповнювача. Для цього як конструкційні матеріали найчастіше використовують поліпропілен (ПП) та полікапроамід (ПА-6).

**Матеріали і методи випробувань.** Щоб одержати термопластичні композити, застосовували ПП Morlen HF501N ("LyondellBasell", Netherlands), ПА-6 210/310 ("Гродно Хімволокно ОАО", Білорусь), СН та цей же наповнювач, модифікований полівініловим спиртом (ПВС), який одержували сумісним осадженням ПВС і натрієвого рідкого скла з водних розчинів під дією нікель хлориду [9]. Модифікованому СН властива велика площа активної поверхні ( $73...76 \text{ m}^2/\text{g}$ ) і значна кількість активних центрів сорбції за метиленовим синім  $((94...99) \cdot 10^{-6} \text{ mol/g})$ .

Щоб одержати полімерні композити, сипучі компоненти заздалегідь змішували у необхідному співвідношенні в змішувачі барабанного типу (опудрени гранульованого термопласту полімерсилікатним наповнювачем) впродовж 15... 20 min. Далі суміш сушили 8...10 h у повітряній вакуумсушарці типу 2В-131 при 363 К. Після цього її гомогенізували, змішуючи компоненти у в'язкотекучому стані на екструдері Cellier, обладнаному шнеком завдовжки 700 mm і діаметром 25 mm. Далі матеріал витискали у вигляді прутка і охолоджували. Швидкість обертання шнека екструдера 10...15 turns/min. Температура зон екструдера для ПА-6 становила 453...463; 473...483 та 493...508 К, для ПП – 478...488; 493...503 та 508... 518 К. Одержаний екструдат подрібнювали на дробарці зубчастого типу. Стандартні зразки виготовляли з гранульованого матеріалу для досліджень методом виливання під тиском на термопластавтоматі марки Krauss Maffei KM 110-390 С2. Вміст наповнювача 10 mass%.

Щоб встановити вплив СН, модифікованого ПВС, на надмолекулярну структуру ПП та ПА-6, виконували рентгеноструктурні дослідження на дифрактометрі ДРОН-4-07 з опроміненням лампою з Cu-анодом і Ni-фільтром. Результати обробляли в програмному середовищі WAXSFIT [10], за допомогою якого апроксимували експериментальну криву дифракції, що відповідає зміні інтенсивності розсіювання рентгенівських променів (imp/s) залежно від кута дифракції  $2\theta^\circ$ . Для цього застосовували метод згладжування Савицького–Голея та функцію Пирсона. У результаті визначили положення кристалічних піків, а також оптимізували розклад дифракційної кривої на складники.

Пружно-деформаційні властивості та коефіцієнт структури отриманих матеріалів досліджували на консистометрі Геплера, вдавлюючи за 293 К конусоподібний індентор під навантаженням 120 N, і визначали характеристики за модуль-деформаційним методом. Коефіцієнт структури, що характеризує просторову сітку, знаходили за формулою

$$K = \frac{\Delta_1^3}{\Delta_{15}^3 - \Delta_1^2 \cdot \Delta_{15}}$$

де  $\Delta_1$ ,  $\Delta_{15}$  – глибина занурення індентора впродовж 1 і 15 min випроб.

Поверхневу твердість за конічною точкою плинності визначали на консистометрі Геплера при 293 К, вдавлюючи у зразок полімеру сталевий конус з кутом загострення  $58^\circ 08'$  під навантаженням 50 N упродовж 60 s. Коефіцієнт лінійного теплового розширення досліджуваних матеріалів визначили згідно з ISO 11359.

**Результати та їх обговорення.** Надмолекулярна структура ПКМ, в основному, залежить від міжмолекулярних процесів на стадіях їх переробки під дією температури і тиску, а також від природи вихідних компонентів, зокрема наповнювача, та параметрів їх змішування, міжфазних взаємодій на межі наповнювач–полімерна матриця. Для встановлення впливу модифікованого СН на надмолекулярну структуру ПП та ПА-6 виконали рентгеноструктурні дослідження. За програмним пакетом WAXSFIT [10] визначили структурні параметри розроблених композитів: розміри кристалітів ( $L_{hkl}^1$ ,  $L_{hkl}^2$ ), міжплощинні відстані ( $d_{hkl}$ ) за кута дифракції кристалічного піка ( $2\theta$ ), ступінь кристалічності ( $S_c$ ), а також відносну висоту та ширину піка (табл. 1).

Дифракційні рефлекси кристалічної фази композиту на основі ПП та модифікованого СН відрізняються від ненаповненого ПП. Зокрема, зростає інтенсивність рефлексів площин  $\alpha$ -фаз та ширина піків і зменшується область аморфної фази. Збільшення ширини піків інтенсивності рефлексів кристалічної фази спричинені зменшенням розмірів надмолекулярних утворень через зростання швидкості кристалізації. Такі особливості впливу модифікованого СН пов'язані з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій макромолекул ПП, посиленням гідрофобних фі-

зико-хімічних взаємодій між частинками модифікатора та макроланцюгами ПП, зумовлених макромолекулами ПВС в СН, та зміною топології укладання полімерних ланцюгів.

**Таблиця 1. Структурні параметри композитів**

Наповнювач	Площина	2 $\theta$ , grad	Висота, imp/s	Ширина, 2 $\theta$ , grad	L <sup>1</sup> <sub>hkl</sub>	L <sup>2</sup> <sub>hkl</sub>	d <sub>hkl</sub>	S <sub>c</sub> , %
					Å			
На основі ПП								
Без наповнювача	(110) $\beta$	14,0	190,6	0,6	159,9	102,6	6,3	49,9
	(110) $\alpha$	14,3	199,1	0,7	121,5	78,2	6,2	
	(040) $\alpha$	17,0	186,0	0,7	130,0	110,6	5,2	
	(130) $\alpha$	18,6	131,1	0,8	111,5	84,1	4,8	
	(111) $\alpha$	21,5	113,8	1,7	53,0	40,9	4,1	
	(131) $\beta$	21,9	87,6	0,8	113,6	104,4	4,2	
	Аморфна фаза	16,7	85,3	12,3	–	–	–	
СН	(110) $\beta$	14,1	116,3	1,0	89,2	57,6	6,3	49,9
	(110) $\alpha$	14,2	173,1	0,6	141,8	91,1	6,2	
	(040) $\alpha$	17,0	166,3	0,8	114,4	73,6	5,2	
	(130) $\alpha$	18,6	95,6	0,8	118,3	105,5	4,8	
	(111) $\alpha$	21,5	106,3	2,8	31,9	21,0	4,1	
	(131) $\beta$	21,8	85,9	0,9	104,7	98,2	4,1	
	Аморфна фаза	16,7	85,3	12,3	–	–	–	
СН, модифікований ПВС	(110) $\beta$	13,9	195,9	0,5	190,4	122,0	6,4	52,5
	(110) $\alpha$	14,0	159,0	1,3	70,2	45,5	6,3	
	(040) $\alpha$	16,8	182,8	0,7	128,1	108,5	5,3	
	(130) $\alpha$	18,5	125,8	0,9	105,3	67,7	4,8	
	(111) $\alpha$	21,5	113,8	2,8	31,9	21,0	4,1	
	(131) $\beta$	21,7	87,6	0,9	99,9	93,7	4,1	
	Аморфна фаза	16,7	85,3	12,3	–	–	–	
На основі ПА-6								
Без наповнювача	(200) $\alpha$	20,1	92,8	1,3	70,7	49,7	4,4	47,0
	(200) $\gamma$	21,5	64,7	1,9	46,6	36,7	4,2	
	(002) $\alpha$	23,6	163,3	2,1	42,2	33,0	3,8	
	Аморфна фаза	20,0	59,3	13,0	–	–	–	
СН	(200) $\alpha$	20,4	69,3	1,8	48,9	45,8	4,4	61,5
	(200) $\gamma$	21,9	36,2	1,2	72,4	62,8	4,1	
	(002) $\alpha$	23,9	152,1	2,8	32,0	21,0	3,7	
	Аморфна фаза	19,7	67,8	8,9	–	–	–	
СН, модифікований ПВС	(200) $\alpha$	20,3	96,4	1,1	64,5	52,8	4,1	66,5
	(200) $\gamma$	21,6	135,4	2,3	38,7	25,1	3,6	
	(002) $\alpha$	23,4	60,5	1,6	20,0	13,9	3,4	
	Аморфна фаза	25,0	31,1	4,5	–	–	–	

Виявили, що найбільше значення ступеня кристалічності  $S_k = 52,4\%$  притаманне композиту з модифікованим СН. Очевидно, частинки наповнювача стають

додатковими центрами зародкоутворення кристалічної фази, через що збільшується швидкість кристалізації і ступінь кристалічності. Тобто активні групи силіційоксигенового каркасу наповнювача та функційні полімерного модифікатора, взаємодіючи як з окремими СН<sub>3</sub>-групами полімерного ланцюга ПП, так і з макромолекулами під час в'язкої течії і подальшого охолодження з розтопу, інтенсивно впливають на кристалізацію і стають додатковими зародками її центрів. Водночас модифікований наповнювач зменшує усереднений розмір кристалітів ПП на ~10%. При цьому міжплощинні відстані майже не змінюються. Це свідчить про відтвореність послідовності пакування макромолекул наповненого ПП проти ненаповненого, що призводить до зменшення розміру дефектів кристалічної фази. Подібні закономірності характерні і для полікапроамідних композитів (табл. 1).

Надмолекулярна структура ПА-6 формується, в основному, внаслідок антипаралельного пакування ланцюгів у площині *ab* через водневі зв'язки, а вздовж осі *c* вони пакуються паралельно і водневі зв'язки відсутні. Також необхідно зауважити, що дифракційні рефлекси наповнених полікапроамідних матеріалів дещо відрізняються від ненаповненого ПА-6 конфігурацією областей під дифракційними кривими. Для ненаповненого ПА-6 інтенсивність рефлексу площини *ab*-(002) $\alpha$  більша, ніж площини (200) $\alpha$  уздовж осі *c*. Це, ймовірно, спричинено тим, що під час охолодження розтопу у порожнині виливної форми фіксують водневі зв'язки між сусідніми макромолекулами. При цьому в площині (002) $\alpha$  уздовж осі *ab* пакування ланцюгів антипаралельне. Водночас після введення СН, особливо модифікованого ПВС, інтенсивність рефлексів площин *ab*-(002) $\alpha$  зменшується, а рефлексів площин (200) $\alpha$  майже не змінюється. Для композитів на основі ПА-6 та модифікованого СН ступінь кристалічності зростає суттєвіше (~9,5%), ніж для ПП. Це, очевидно, обумовлено тим, що полярні силікатні функційні та гідроксильні групи ПВС сприяють антипаралельному пакуванню ланцюгів ПА-6 та посиленню взаємодії за участі водневих зв'язків між амідними групами ПА-6 та функційними модифікатора.

Дослідження деформаційних властивостей ПКМ на основі ПА-6 та ПП необхідні, щоб зрозуміти поведінку матеріалу під різними навантаженнями (статичними чи динамічними, короткочасними чи тривалими тощо), його морфологічні особливості та встановити галузі використання (табл. 2).

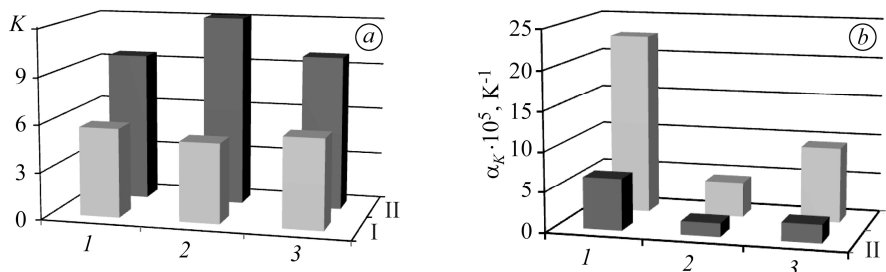
**Таблиця 2. Пружно-деформаційні властивості композитів на основі ПП і ПА-6**

Параметр	ПП			ПА-6		
	Наповнювач					
	Без наповнювача	СН	СН, модифікований ПВС	Без наповнювача	СН	СН, модифікований ПВС
Модуль деформації $E_g$ , МПа	512	614	677	1033	1195	1306
Рівноважний модуль пружності $E_{pr}$ , МПа	1248	1568	1677	2718	3134	2953
Умовно-миттєвий модуль пружності $E_0$ , МПа	1727	2169	2165	4059	4613	4419
Модуль високоеластичності $E_{he}$ , МПа	4496	5662	7446	8228	9779	8908
Границя міцності під час розривання $\sigma_p$ , МПа	41,2	43,4	45,6	58,4	69,6	69,6
Поверхнева твердість $F$ , МПа	195,7	190,2	231,7	328,5	344,3	453,5

Отже, рівноважний модуль пружності ( $E_{pr}$ ), який залежить від несуттєвого зміщення атомів, зміни міжатомних і міжмолекулярних відстаней та незначної зміни валентних кутів, для композитів на основі ПП та ПА-6 зростає з введенням модифікованого СН. Це свідчить про підсилювальну його дію, зумовлену орієнтувальним впливом активних центрів наповнювача та модифікатора на макромолекули ПП та ПА-6, що через їх рухливість обмежується і в силовому полі навколо частинок утворюються тонкі адсорбційні шари з упорядкованих надмолекулярних структур.

У цей же час зростання умовно-миттєвого модуля пружності наповнених матеріалів обумовлено тим, що частку зовнішнього навантаження сприймають жорсткі частинки наповнювача, а також збільшується товщина перехідного шару полімерна матриця–наповнювач, в якому макромолекулам властиві коротші статистичні сегменти полімерного ланцюга. Слід відзначити, що для ПА-6 вплив модифікованого наповнювача дещо інший, ніж для ПП, що, очевидно, пов'язано із полярною природою функційних груп та активними групами СН, які частково заблоковані модифікатором. Високоеластична деформація, яка насамперед пов'язана з конформаційними змінами макромолекул, теж зростає під час використання СН, що, імовірно, спричинено ущільненням структури внаслідок додаткових міжмолекулярних взаємодій наповнювач–модифікатор–полімерна матриця.

Встановили, що після введення модифікованого наповнювача у ПП і ПА-6 поліпшуються міцнісні властивості полімерних композитів (зростають поверхнева твердість та міцність під час розривання). Такі особливості обумовлені зменшенням дефектності полімерної матриці внаслідок взаємодії молекул модифікатора із поверхнею наповнювача та полімерною матрицею, а також зміною міжфазних параметрів системи. Коефіцієнт структури термопластичних композитів характеризує тривимірну флуктуаційну сітку, а також міжфазні і міжмолекулярні взаємодії між компонентами (див. рисунок, графік *a*).



Коефіцієнт структури (*a*) та коефіцієнт лінійного теплового розширення (*b*) розроблених композитів: 1 – без наповнювача; 2 – з СН; 3 – з СН, модифікованим ПВС. I – ПП; II – ПА-6.

Coefficient of structure (*a*) and coefficient of linear thermal expansion (*b*) of the developed composites: 1 – without filler; 2 – with silicate filler; 3 – with silicate filler modified by polyvinyl alcohol.

I – polypropylene (PP); II – polyamide-6 (PA-6).

При цьому вплив наповнювача на коефіцієнт структури ПП і ПА-6 різний: після введення немодифікованого наповнювача зростає для ПА-6 і незначно зменшується для ПП. Очевидно, такі особливості взаємодій пов'язані з природою полімерної матриці композитів, зокрема, її полярністю.

Одним зі суттєвих недоліків полімерів є високий коефіцієнт теплового розширення  $\alpha_k$ , що обумовлює неприпустимо відчутні зміни розмірів деталей з них за значного коливання температур. Виявили, що його значення для розроблених композитів у 3–5 разів нижчі (див. рисунок, графік *b*). При цьому найменші притаманні композитам з немодифікованими наповнювачами. Такі особливості, насамперед, обумовлені змінами в межових шарах на межі поділу наповнювач–термопластична матриця.

## ВИСНОВКИ

Композити на основі ПА-6 і ПП та модифікованого ПВС полімерсилікатного наповнювача через рівномірний розподіл модифікатора – вплив на поверхневі властивості наповнювача та підвищену технологічну сумісність компонентів мають збільшений на 15...20% ступінь кристалічності і зменшений усереднений розмір кристалітів. Ці композиційні матеріали володіють поліпшеними фізико-механічними та пружно-деформаційними властивостями (поверхнева твердість зростає на 30...35%, міцність під час розривання – на 10...20%, модуль пружності – на 20...30%), а також невеликим значенням коефіцієнта лінійного теплового розширення. Тому ефективні для виготовлення виробів спеціального конструкційного та теплотехнічного призначення в різних галузях.

*РЕЗЮМЕ.* Установлено, что композиты на основе ПП и ПА-6 и модифицированного поливинилового спиртом силикатного наполнителя (СН) благодаря повышенной технологической совместимости компонентов обладают высокой степенью кристалличности, а также уменьшенным усредненным размером кристаллитов. Выявлено, что наполнитель улучшает упругодеформационные и физико-механические свойства, в частности, поверхностную твердость и прочность при разрыве, а также модуль упругости. Обнаружено влияние модифицированного СН на коэффициенты структуры и линейного теплового расширения разработанных композитов.

*SUMMARY.* It was found that the composites based on polypropylene and polyamide-6 and silicate filler modified by polyvinyl alcohol due to increased technological compatibility between components possess an increased degree of crystallinity and reduced average size of crystallites. It has been established that the filler improves the elasto-deformed and physical-mechanical properties, in particular the surface hardness, breaking strength and modulus of elasticity. The influence of the modified silicate filler on the coefficients of structure and linear thermal expansion of developed composites has been established.

1. *Полимерные композиционные материалы* / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин, Ю. А. Горбаткина, В. И. Крыжановский, А. М. Куперман, И. Д. Симонов–Емельянов, В. И. Халдукин, В. И. Бунаков. Под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
2. *Новые материалы* / В. Н. Анциферов, Ф. Ф. Бездудный, Л. Н. Белянчиков, С.Я. Бецофен, Г. Г. Бондаренко. Под ред. Ю. С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
3. *Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu. Polymer Nanocomposites.* – Cambridge: Woodhead Publ. Limited, 2006. – 608 p.
4. *Levytskyj V., Kochubei V., and Gancho A. Influence of the silicate modifier nature on the structure and properties of polycapromide* // Chem. & Chem. Techn. – 2013. – 7, № 2. – P. 169–173.
5. *Лунатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров.* – М.: Химия, 1991. – 260 с.
6. *Vikas Mittal Polymer Nanocomposites: Advances in Filler Surface Modification Technique.* – New-York: Nova Science Publishers Inc., 2009. – 216 p.
7. *Physical-chemical phenomena on phase boundary vinyl monomer-water solution of polyvinylpyrrolidone* / O. V. Suberlyak., V. E. Levitskij, V. Y. Skorokhoda, and A. B. Godij // Укр. хім. журн. – 1998. – 64, № 6 – P. 122–125.
8. *Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis* / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Katruk, and M. Bratychak // Chem. & Chem. Techn. – 2016. – 10, № 1. – P. 35–40.
9. *Морфологія та властивості полімерсилікатних композитів* / В. Є. Левицький, А. С. Масюк, Д. С. Самойлюк, Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 52, № 1. – 2016. – С. 21–27.  
(*The morphology and properties of polymer-silicate composite and polyester materials based on them* / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Samoiliuk, L. Bilyi, and T. Humenetskyi // Materials Science. – 2016. – 52, № 1. – P. 17–24).
10. *Rabiej M. and Rabiej S. Analiza rentgenowskich krywych dyfrakcyjnych polymerów za pomoca programu komputerowego WAXSFIT.* – Warszawa: Bielsko-Biała, 2006. – 134 s.

Одержано 15.11.2017