

УДК 678.742.3:678.675

ВПЛИВ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІВІНІЛПРОЛІДОНОМ СИЛКАТНОГО НУКЛЕАЦІЙНОГО АГЕНТА НА МОРФОЛОГІЮ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ

В. С. ЛЕВИЦЬКИЙ^{1,2}, А. С. МАСЮК¹, Л. М. БІЛИЙ³, Т. БЯЛОПЕТРОВИЧ²,
Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ¹, А. М. ШИБАНОВА¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² John Paul II Catholic University of Lublin;

³ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

За результатами рентгенографічного і комплексного термогравіметричного аналізу встановлено вплив нуклеаційних агентів на основі полівінілпролідону і натрієвого рідкого скла на морфологію поліпропілену. Виявлено, що нуклеаційні агенти збільшують ступінь кристалічності поліпропілену і сприяють зменшенню розмірів кристалітів, при цьому найвідчутніше впливає нуклеаційний агент на основі сумісно-осаджених полівінілпролідону і натрієвого рідкого скла. Встановлено, що внаслідок зміни структури поліпропілену змінюються фізико-механічні та теплофізичні властивості матеріалу, зокрема, зростають міцність під час розривання, поверхнева твердість, тепло-тривкість за Віка та жаротривкість за Шрамом–Цибровським.

Ключові слова: *полівінілпролідон, нуклеаційний агент, модифікування, поліпропілен, кристалічність, натрієве рідке скло.*

Вступ. Структура полімерних композитів залежить не тільки від мікрореологічних процесів на стадії переробки, але й від природи вихідних компонентів [1], технологічних параметрів змішування [2], міжфазних взаємодій на межі поділу [3, 4], здатності компонентів до кристалізації та умов, за яких вона відбувається [5], вмісту додатків тощо [6, 7]. Тому, встановлюючи морфологічні особливості досліджуваних матеріалів, вдається не лише визначити чинники, які впливають на технологічну сумісність компонентів у них, але і прогнозувати їх технологічні та експлуатаційні властивості [8]. Водночас серед різноманіття термопластів одним із найпоширеніших є поліпропілен (ПП). Проте основними його недоліками є висока горючість, недостатня міцність під час розривання та низька морозотривкість.

Одним з технологічних методів впливу на морфологію і властивості ПП є введення під час його переробки у виробі додатків різної фізико-хімічної дії, зокрема нуклеаційних агентів, здатних змінювати закономірності кристалізації та розміри кристалітів полімеру [9, 10]. Як нуклеаційні агенти найчастіше використовують нанорозмірні частинки неорганічної природи, зокрема, модифіковані силікатні [11, 12]. Крім того, відомо [13], що з введенням нанорозмірних полімер-силікатних композитів на основі водорозчинних полімерів та натрієвого рідкого скла (Na-PC) зменшується ньютонівська в'язкість та підвищується температура склування термопластів.

Тому актуально дослідити вплив природи та вмісту нуклеаційного агента, характеру розподілу інгредієнтів, теплової обробки та технологічних умов переробки на структуру та властивості модифікованого ПП, а також його кристалізацію з розтопу та формування надмолекулярних структур різного типу.

Контактна особа: Л. М. БІЛИЙ, e-mail: billevko@gmail.com

Матеріали і методи випробувань. Для встановлення впливу нуклеаційних агентів, модифікованих полівінілпіролідом (ПВП), на надмолекулярну структуру ПП виконали рентгеноструктурні дослідження з допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 з опроміненням лампою з Cu-анодом і Ni-фільтром. Результати випробувань обробляли в програмному середовищі WAXSFIT [14], апроксимуючи експериментальну криву дифракції, що відповідає зміні інтенсивності розсіювання рентгенівських променів (imp/s) залежно від кута дифракції 2θ .

Комплексний термогравіметричний та диференційно-термічний аналізи (ДТА) виконували на дериватографі Q-150 системи “Паулік-Паулік-Ердей”. Досліджували у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 2,5 K/min у повітрі. Чутливість за шкалою ДТА становила 250 μ V, а за диференційною термогравіметричною – 250 μ V. Як еталонну речовину вживали алюмінію оксид.

Границю міцності і відносне видовження під час розривання і границю плинності під час розтягування визначали згідно з ISO 527-1,-2, а теплотривкість за Віка згідно з ISO 306:2013 за навантаження 50 N. Поверхневу твердість за конічною точкою текучості встановлювали на консистометрі Хеплера при 20°C, вдавлюючи у зразок полімеру сталевий конус з кутом загострення 58°08' під навантаженням 50 N упродовж 60 s [3].

Результати та їх обговорення. Для одержання модифікованих поліпропіленових матеріалів сипучі компоненти перемішували у змішувачі барабанного типу (запудрення гранульованого термопласту ПВП силікатним нуклеаційним агентом) упродовж 15...20 min. Далі гомогенізували суміш в екструдері Cellier з наступним її подрібненням. Стандартні зразки виготовляли методом лиття під тиском на термопластовому автоматі марки Krauss Maffei KM 110–390 C2. Температура в зонах матеріального циліндра становила 180–185–190–200–220°C, температура форми 20°C. Вміст нуклеаційного агента 5 mass% [15]. Для встановлення впливу його природи на властивості та структуру ПП у зразки полімеру також окремо вводили осажене рідке скло Na-PC та фізичну суміш ПВП з ним (рис. 1).

Виявили, що кристалічні фази модифікованого ПП проявляються за кута дифракції $2\theta = 10...24^\circ$, а немодифікованого – за $2\theta = 14,0; 16,7; 18,4; 21,8; 21,3^\circ$ (максимум у ньому аморфної фази за $2\theta = 16,4^\circ$). Слід зауважити, що внаслідок лиття під тиском ПП утворюється поліморфна кристалічна структура, в якій домінує моноклінна α -форма. Водночас в області максимальної орієнтації (т.зв. “шар зсування”) деяка частина кристалітів у гексагональній β -формі співіснує з α -фазою [16].

Характер дифракційних рефлексів модифікованого ПП інший (рис. 1), ніж немодифікованого, оскільки області під дифракційними кривими мають різну конфігурацію. Інтенсивність рефлексів площин α -фаз для модифікованих зразків вища, ніж для немодифікованого, що є наслідком перерозподілу міжмолекулярних взаємодій за участі макромолекул ПП під впливом частинок модифікатора. Очевидно, ці частинки з активними силікатними групами та макромолекулами ПВП є додатковими центрами кристалізації [5]. При цьому макромолекули ПВП, які присутні в нуклеаційному агенті, ймовірно, суттєво впливають на розмір кристалітів. Найбільше змінюються розміри кристалітів β -фази. Кути дифракції відбитих променів при цьому зсуваються.

Підтверджують такі міркування виявлені з допомогою програмного пакета WAXSFIT [14] рентгеноструктурні параметри модифікованих матеріалів: ступінь кристалічності (S_c), середній розмір кристалітів ПА-6 (L_{hkl}), міжплощинні відстані (d_{hkl}), кут дифракції кристалічного піка (2θ) (табл. 1).

ПВП як силікатний композит суттєво збільшує ступінь кристалічності модифікованих матеріалів проти немодифікованого ПП. Це очевидно, зумовлено тим,

що частинки наноконпозиційного нуклеатора (під час взаємодії як з окремими CH_3 -групами, так і з макромолекулами ПП під час в'язкої течії і подальшого охолодження з розтопу) настільки інтенсивно впливають на надмолекулярні утворення, що самі стають додатковими зародками кристалізації. При цьому змінюються і розміри кристалітів. Крім того, макромолекули ПВП сприяють більшій обертальній свободі макроланцюгів ПП. Встановили, що середній розмір кристалітів зменшується під час введення в ПП осадженого Na-PC і, особливо, сумісноосаджених Na-PC та ПВП, а міжплощинні відстані майже не міняються (табл. 1). Це свідчить про відтворюваність послідовності пакування макромолекул модифікованого ПП проти немодифікованого та зменшення кількості дефектів кристалічної фази.

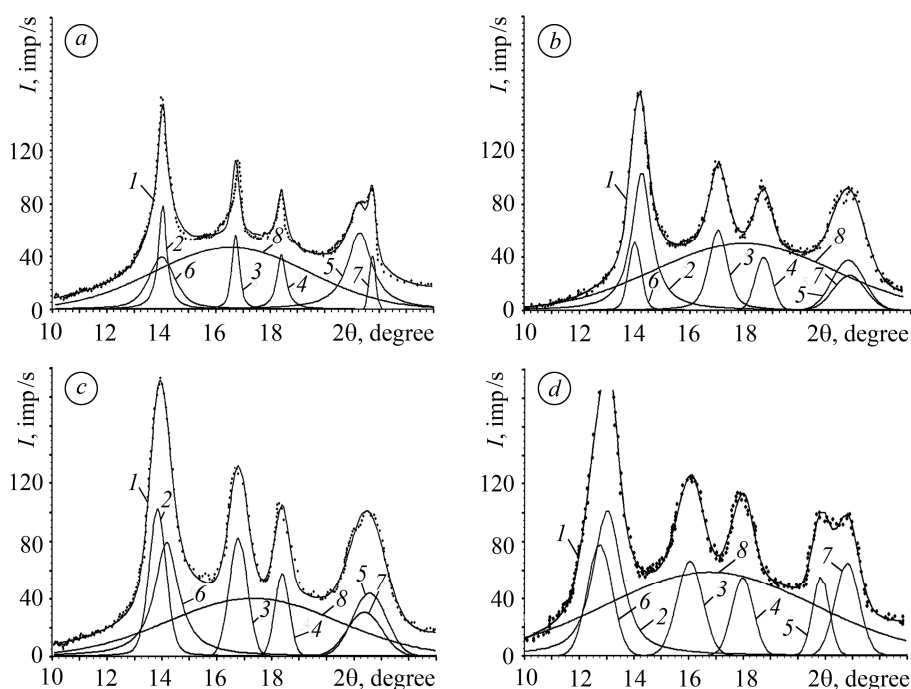


Рис. 1. Дифрактограми ПП з нуклеаційними агентами різної природи: *a* – без агента; *b* – осаджене Na-PC; *c* – сумісноосаджені Na-PC та ПВП; *d* – фізична суміш ПВП та осадженого Na-PC; *1* – апроксимаційна крива дифракції; 2–5 – оптимізовані криві інтенсивності рефлексів α -фази; 6, 7 – β -фази; 8 – аморфної фази.

Fig. 1. Diffraction of polypropylene (PP) with nucleation agents of different nature: *a* – without nucleation agent; *b* – precipitated Na-LG; *c* – co-precipitated sodium silicate (Na-LG) and polyvinylpyrrolidone (PVP); *d* – physical mixture of PVP and precipitated Na-LG; *1* – approximation diffraction curve; 2–5 – optimized curves of the intensity of the plane reflexes of α -phase; 6, 7 – β -phase; 8 – amorphous phase.

Таким чином, нуклеаційний агент суттєво впливає на надмолекулярну структуру, а отже, і властивості ПП. Проте для чіткішого розуміння цього процесу додатково використали комплексний термогравіметричний та ДТА аналізи. Отримані результати з високою точністю та відтворюваністю підтверджують термічну стабільність випробовуваних матеріалів, а також дають можливість оцінити характер взаємодій окремих функційних груп за певних температур та одержати детальний порівняльний аналіз теплових процесів.

Ендотермічні ефекти, які проявляються в області температур 151...168°C, відповідають топленню зразків модифікованого ПП (рис. 2). При цьому найвища

температура топлення властива ПП зі сумісноосадженими Na-PC і ПВП ($T_t = 168,2^\circ\text{C}$), яка зміщена в область вищих значень, порівняно з аналогічними піками для решти досліджуваних матеріалів. Водночас найнижча температура топлення характерна для чистого ПП ($T_t = 151,7^\circ\text{C}$).

Таблиця 1. Результати рентгенографічного аналізу модифікованого ПП

Нуклеаційний агент	S_c , %	Площина	2θ , grad	L_{hkl}	d_{hkl}
				Å	
Без нього	43,9	(110) α	14,0	68,5	6,3
		(110) β	14,0	203,7	6,3
		(040) α	16,7	234,5	5,3
		(130) α	18,4	188,4	4,8
		(111) α	21,3	319,6	4,1
		(131) β	21,8	69,6	4,2
Осаджене Na-PC	47,1	(110) β	14,0	155,6	6,3
		(110) α	14,3	87,8	6,2
		(040) α	17,0	100,7	5,2
		(130) α	18,7	120,3	4,8
		(111) α	21,7	63,3	4,1
		(131) β	21,8	63,9	4,1
Сумісноосаджені Na-PC та ПВП	58,7	(110) β	13,8	111,4	6,4
		(110) α	14,2	69,7	6,2
		(040) α	16,8	110,6	5,3
		(130) α	18,4	140,7	4,8
		(111) α	21,6	60,3	4,1
		(131) β	21,4	58,4	4,2
Фізична суміш ПВП та осадженого Na-PC	48,1	(110) β	12,7	80,4	6,9
		(110) α	13,0	61,5	6,8
		(040) α	16,0	78,5	5,5
		(130) α	18,0	94,3	4,9
		(131) β	21,8	84,1	4,1
		(111) α	20,8	121,9	4,3

Для ПП зі сумісноосадженим Na-PC та ПВП початок термоокисної деструкції зміщений до вищих температур і максимально проявляється при 245°C . Термостійкість немодифікованого ПП нижча, ніж модифікованих. Початок його деструкції зміщений в область невисоких температур за максимуму 219°C .

Водночас початок термоокисної деструкції ПП з фізичною сумішшю Na-PC і ПВП супроводжується появою екзоэффекту на кривій ДТА з максимумом при 224°C , що можна пояснити тим, що тут деструкції насамперед піддаються незв'язані макромолекули ПВП. Крім того, з введенням осадженого Na-PC екзо-

ефект термоокисної деструкції найвідчутніший, порівняно з іншими матеріалами, з максимумом при 237°C. Очевидно, це обумовлено збільшенням щільності флуктаційної сітки ПП під дією силікатних частинок нуклеаційного агента.

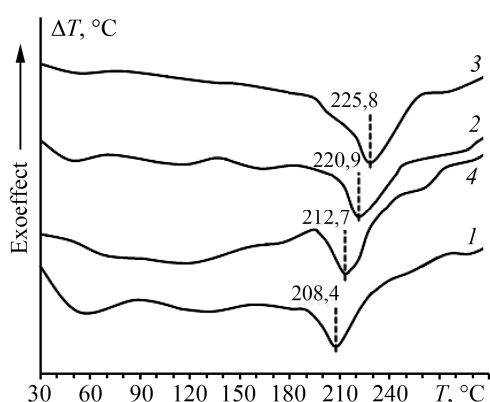


Рис. 2. Дериватограми модифікованого ПП: 1 – без нуклеаційного агента; 2 – осаджене Na-PC; 3 – сумісноосаджені Na-PC та ПВП; 4 – фізична суміш ПВП та осадженого Na-PC.

Fig. 2. Derivatograms of modified PP: 1 – without nucleation agent; 2 – precipitated Na-LG; 3 – coprecipitated Na-LG and PVP; 4 – physical mixture of PVP and precipitated Na-LG.

Зміну морфології ПП під впливом нуклеаційного агента підтверджують мікроскопічні дослідження (рис. 3). Зокрема, залежно від його природи суттєво збільшуються розміри надмолекулярних утворень у такій послідовності: чистий ПП < осаджене Na-PC < сумісноосаджені Na-PC та ПВП.

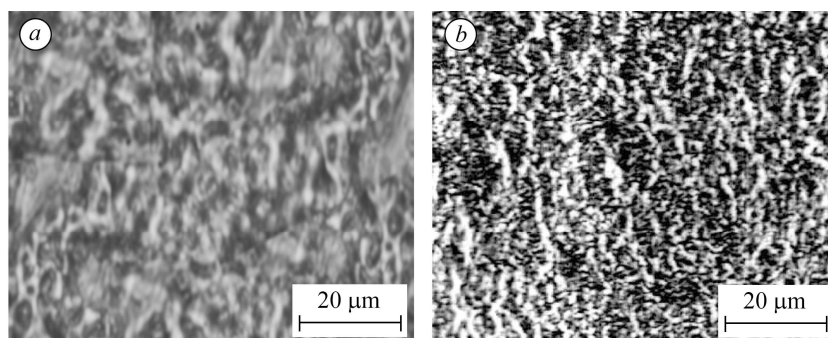


Рис. 3. Мікрофотографії модифікованого ПП: *a* – без нуклеаційного агента; *b* – сумісноосаджені Na-PC та ПВП.

Fig. 3. Microphotos of modified PP: *a* – without nucleation agent; *b* – coprecipitation Na-LG and PVP.

Очевидно, що через зміни в надмолекулярній структурі ПП під дією ПВП змінюватимуться і його експлуатаційні властивості. Тому вивчали такі фізико-механічні та теплофізичні характеристики ПП з нуклеаційним агентом: границю міцності (σ_p) під час розривання та відносне видовження (ϵ_p) під час розтягування, поверхневу твердість (F) до, а також після термооброблення (F_t), теплопровідність за Віка (T_B) та жаротривкість (IR) за Шрамом–Цибровським (табл. 2).

Виявили, що σ_p з введенням будь-якого з розглянутих нуклеаційних агентів суттєво зростає, а найбільше її – під час використання сумісно осаджених Na-PC та ПВП. Це пов'язано зі створенням найсприятливіших умов для кристалізації ПП за безпосередньої участі нуклеаційних агентів.

Загалом нуклеаційний агент на основі осадженого Na-PC більше впливає на значення σ_p та ϵ_p , ніж фізична суміш осадженого Na-PC та ПВП. Водночас з ростом ступеня зчеплення ПВП в нуклеаційному агенті значення цих показників підвищуються. Це, очевидно, викликано з тим, що внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій під впливом активних груп силікатних частинок та макромолекул ПВП [16] частка кристалічної фази зростає, а міцність аморфної фази

дещо знижується. Так можна пояснити і зростання поверхневої твердості зі збільшенням ступеня зчеплення ПВП зі силікатним каркасом. Її підвищення після термооброблення свідчить також про впорядкування надмолекулярних структур ПП.

Таблиця 2. Фізико-механічні та теплофізичні властивості ПП залежно від природи нуклеаційного агента

Модифікатор	σ_p , МПа	ϵ_p , %	F	F_T	T_B , К	IR
			МПа			
Без модифікатора	31,6	449	173,6	179,5	377	1,52
Осаджене Na-PC	50,8	168	196,9	199,2	378	1,73
Сумісноосаджені Na-PC та ПВП	54,7	123	209,1	218,3	397	1,86
Фізична суміш ПВП та осадженого Na-PC	45,7	86	201,6	206,6	394	1,67

Отже, після введення нуклеаційного агента в структуру ПП також підвищуються теплотривкість за Віка та опір матеріалу під дією розжареного до 950°C силітового стрижня, тобто жаротривкість. Найбільше значення тепло- та жаротривкості характерне для ПП зі сумісноосадженим Na-PC та ПВП, а найменше – для немодифікованого ПП.

ВИСНОВКИ

Рентгеноструктурним, комплексним термогравіметричним аналізами та оптичною мікроскопією підтверджено вплив нуклеаційних агентів на основі Na-PC та ПВП на морфологію ПП. Встановлено, що поліпропіленові матеріали, які містять ПП як силікатний нуклеаційний агент на основі сумісноосаджених Na-PC та ПВП, мають найбільшу кристалічність (58,7%), найменший середній розмір кристалітів та найвищу температуру топлення. Виявлено, що внаслідок зміни морфології матеріалу суттєво збільшуються його фізико-механічні та теплофізичні характеристики (зокрема, поверхнева твердість зростає на 13...20%, міцність під час розривання – на 45...70%, теплотривкість за Віка – на 15...20 К, а також жаротривкість за Шрамом–Цибровським – на 10...20%).

РЕЗЮМЕ. По результатах рентгенографического и комплексного термогравиметрического анализів встановлено влияние нуклеационных агентов на основании поливинилпирролидона и натриевого жидкого стекла на морфологию полипропилена. Выявлено, что нуклеационные агенты увеличивают степень кристалличности полипропилена и способствуют уменьшению размеров кристаллитов, при этом наиболее ощутимо влияет на нуклеационного агента на основании совместно осажденных поливинилпирролидона и натриевого жидкого стекла. Установлено, что вследствие изменения структуры улучшаются физико-механические и теплофизические свойства материала, в частности, прочность при разрыве, поверхностная твердость, теплостойкость за Вика и жаростойкость за Шрамом–Цибровским.

Ключевые слова: поливинилпирролидон, нуклеационный агент, модифицирование, полипропилен, кристалличность, натриевое жидкое стекло.

SUMMARY. On the basis of radiographic and complex thermogravimetric analysis, the influence of nucleation agents on the basis of polyvinylpyrrolidone and sodium silicate on the morphology of polypropylene has been established. It has been found that the introduction of nucleation agents increases the degree of crystallinity of polypropylene and helps to reduce the size of crystallites, with the greatest effect characteristic of a nucleating agent based on a co-deposited polyvinylpyrrolidone and sodium liquid glass. It has been established that changes in the structure of the material contribute to the growth of its physical-mechanical and thermophysical properties increase, in particular, the strength at breaking, surface hardness, heat resistance by Vick and heat resistance by Shram–Tsibrovsky.

Keywords: polyvinylpyrrolidone, nucleation agents, modified, polypropylene, crystallinity, sodium liquid glass.

1. *Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu*. Polymer Nanocomposites. – Boca Raton: Woodhead Publ., 2006. – 608 p.
2. *Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С.* Полимерные композиционные материалы / Под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
3. *Вплив полівінілхлориду на хімічну та термічну тривкість високонаповнених поліестерних композитів* / В. Є. Левицький, Д. С. Катрук, В. В. Кочубей, Т. В. Гуменецький, Л. М. Білий, А. С. Масюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – **53**, № 3. – С. 86–92.
(*Influence of polyvinylchloride on the chemical and thermal resistance of highly filled polyester composites* / V. Levytskyi, D. Katruk, V. Kochubei, T. Humenets'kyi, L. Bilyi, and A. Masyuk // Materials Science. – 2017. – **53**, № 3. – P. 385–391.)
4. *Mittal V.* Polypropylene-layered silicate nanocomposites: Filler matrix interactions and mechanical properties // J. of Thermoplastic Comp. Mat. – 2007. – **20**, № 6. – P. 575–599.
5. *Libster D., Aserin A. and Garti N* Advanced nucleating agents for polypropylene // Polym. Adv. Technol. – 2007. – **18**, № 9. – P. 685–695.
6. *The influence of polystyrene modifier and plasticizer nature on the properties of poly(vinyl chloride)* / V. Levytskyj, Y. Laruk, T. Humenetsky, J. Sikora // Chemistry and Chemical Technol. – 2015. – **9**, № 2. – P. 199–203.
7. *The effect of poly(vinyl chloride) modifier and filler nature on properties of polyester composites* / V. Levytskyi, D. Katruk, A. Masyuk, T. Bialopiotrowicz, M. Bratychak, N. Chopuk // Chemistry and Chemical Technol. – 2018. – **12**, № 1. – P. 53–57.
8. *Фізико-хімічні властивості модифікованих поліестер-полівінілхлоридних композицій* / В. Є. Левицький, Д. С. Катрук, А. М. Шибанова Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – **52**, № 4. – С. 100–105.
(*Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions* / V. Levytskyi, D. Katruk, A. Shybanova, L. Bilyi, T. Humenetskyi // Materials Science. – 2017. – **52**, № 4. – P. 559–565.)
9. “*Designer*” Nucleating Agents for Polypropylene / M. Blomenhofer, S. Ganzleben, D. Hanft, H. Schmidt, M. Kristiansen, P. Smith, K. Stoll, D. Mäder, and K. Hoffmann // Macromolecules. – 2005. – **38**, № 9. – P. 3688–3695.
10. *Tolinski M.* Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene // Polyethylene and TPO. – Oxford: William Andrew, 2015. – 240 p
11. *Wypych G.* Handbook of Nucleating Agents. – Ontario: ChemTec Publ., 2016. – 252 p.
12. *Wypych G. and Wypych A.* Databook of Nucleating Agents. – Ontario: ChemTec Publ., 2016. – 380 p.
13. *Морфологія та властивості термопластичних композитів з модифікованими силікатними наповнювачами* / В. Є. Левицький, А. С. Масюк, Т. Бялопйотрович, Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – **54**, № 1. – С. 53–58.
(*Morphology and properties of thermoplastic composites with modified silicate fillers* / V. Levyts'kyi, A. Masyuk, T. Bialopiotrowicz, L. Bilyi, and T. Humenetskyi // Materials Science. – 2018. – **54**, № 1. – P. 48–54.)
14. *Rabiej M. and Rabiej S.* Analiza rentgenowskich krywych dyfrakcyjnych polymerów za pomocą programu komputerowego WAXSFIT. – Warszawa: Bielsko-Biała, 2006. – 134 p.
15. *Уайт Дж. Л., Чой Д. Д.* Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Пер. с англ. под. ред. Е. С. Цобкалло. – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с.
16. *Levytskyi V. Ye., Masyuk A. S., and Suberlyak O. V.* Preparation and properties of polymer-silicate composites based on hydrophilic polymers // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2017. – № 6. – P. 68–74.

Одержано 31.01.2019