

УДК 678.675\*126:746.222:746.523

## МОРФОЛОГІЯ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІАМІДІВ

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

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

<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Вивчено вплив високомолекулярного модифікатора – полівінілпіролідону (ПВП), на особливості морфології поліаміду-6. На основі інструментальних досліджень виявлено зміну кристалічності та фазових переходів поліаміду-6, зокрема, отримані матеріали мають вищий ступінь кристалічності на 5...7%. Досліджено фізико-механічні властивості одержаних матеріалів. Виявлено, що додавання ПВП до поліаміду сприяє зростанню відносного видовження під час розривання і границі плинності, а також теплостійкості за Віка. При цьому відзначено незначне зменшення модуля пружності і поверхневої твердості одержаних матеріалів, а також зростання тангенса кута механічних втрат.

**Ключові слова:** поліамід-6, модифікування, полівінілпіролідон, міцність, кристалічність.

The influence of high molecular weight modifier – polyvinylpyrrolidone (PVP) on the morphology of polyamide-6 has been studied. The instrumental studies reveal a change in the degree of crystallinity and phase transitions of polyamide 6, in particular, the obtained materials have a higher degree of crystallinity by 5...7%. The physical and mechanical properties of the obtained mixtures have been studied. It is found that the addition of PVP to polyamide contributes to the increase of relative elongation during rupture and yield strength, as well as Vicat softening point. At the same time, there is a slight decrease in the modulus of elasticity and surface hardness of the obtained materials, as well as an increase in the tangent of the angle of mechanical losses.

**Keywords:** polyamide-6, modification, polyvinylpyrrolidone, strength, crystallinity.

**Вступ.** Розвиток технологій потребує нових матеріалів. Сучасним вимогам найбільше відповідають полімерні матеріали та композити, асортимент яких розширюється завдяки модифікуванню полімерів, що дає змогу направлено змінювати їх властивості [1–3]. Одним з найпростіших, технологічно доступних, а в деяких випадках найефективнішим методом модифікування полімерів є змішування двох або більше полімерних матеріалів [4, 5]. Використовуючи полімери різної хімічної природи, змінюючи умови підготовки компонентів сумішей та параметри їх переробки, можна одержати матеріали з бажаними властивостями [6].

Проте основним чинником, який перешкоджає широкому використанню матеріалів на основі сумішей полімерів, є термодинамічна несумісність компонентів [7, 8]. Це, своєю чергою, впливає на технологічні показники сумішей під час їх переробки та на експлуатаційні властивості виробів на їх основі. Тому під час створення технологічних сумішей полімерів, насамперед, необхідно встановити ступінь сумісності компонентів, який залежить від умов їх змішування, молекулярної маси, здатності полімерів розчинятися один в одному, їх морфології, присутності пластифікаторів, наповнювачів та інших додатків [4, 9].

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

Серед модифікувальних додатків велику зацікавленість викликає полівінілпіролідон (ПВП), вибір якого зумовлений тим, що він є представником функційно-активних полімерів і має низку унікальних властивостей, серед яких слід відзначити селективну сорбційну дію, здатність до комплексоутворення з різними за природою сполуками, поверхневу активність під час суміщення з іншими полімерами тощо [10, 11].

Водночас серед багатотоннажних полімерів особливе місце займає поліамід-6 (ПА-6), який відзначається хорошими фізико-механічними і теплофізичними властивостями [12]. Його обрали для зміни експлуатаційних властивостей у бажаному напрямку. Класичним способом одержання поліамідних композиційних матеріалів із необхідними характеристиками є його компонування із наповнювачами різної природи [13, 14], проте, йому характерні трудомісткість, низька сумісність наповнювачів до полімерної матриці та підвищене зношування перероблювального обладнання.

**Матеріали і методи випробувань.** Для досліджень використовували зразки таких промислових термопластів: ПА-6 (“Tarnamid-27”) – виробництво фірми Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A. (Польща) і очищений ПВП з молекулярною масою 28000 (AppliChem GmbH, Німеччина).

Для одержання модифікованих матеріалів попередньо змішували сипучі компоненти у необхідному співвідношенні в змішувачі барабанного типу. Після отримання механічної суміші її сушили впродовж 6...7 h у повітряній електросушарці типу 2В-131 за 80...90°C та відносної вологості повітря 5...10%. Далі готували суміші термопластів з ПВП безпосереднім змішуванням у шнековому передпластикаторі литвеві машини марки KUASY 25-32/2 (об'єм виливки до 16 см<sup>3</sup>) і подальшим витискуванням, подрібненням та охолодженням матеріалу у вигляді прутка. Температура за зонами матеріального циліндра становила 190...210°C, 210...230°C, 230...245°C, тривалість пластикації 30...35 s.

Досліджували методом температурно-модульованої диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) за допомогою приладу DSC Z20 PC (фірма NETZSCH, Німеччина). Швидкість нагріву та охолодження 10°C/min. Експериментальні результати подали у формі залежності питомої теплоємності від температури, а також методом динамічного механічного термоаналізу (ДМТА) за допомогою приладу DMA242C (фірма NETZSCH, Німеччина). Для досліджень використовували зразки полімерів у вигляді прямокутних брусків, які піддавали синусоїдальним навантаженням різної частоти. Температурний діапазон досліджень від –50 до 150°C. Швидкість нагрівання становила 1°C/min. Експериментальні результати подали у формі залежності модуля пружності і показника механічних втрат від температури.

Поверхневу твердість модифікованих матеріалів визначали на консистометрі Хеплера за 20°C, використовуючи індентор у вигляді сталевого конуса з кутом загострення 58° 08', за навантаження 50 N впродовж 60 s.

Міцність під час розривання і відносне видовження під час розтягу визначали за ISO 527 на розривній машині TIRA Test 2200.

Теплостійкість за Віком досліджуваних матеріалів встановлювали згідно з ISO 306:2013 за навантаження 50 N.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Одним з найпростіших методів приготування суміші двох або декількох полімерів є їхнє змішування у в'язкотекучому стані [7]. Цей метод дає змогу достатньо просто, з технологічної точки зору, впливати на морфологічні особливості сумішей і цим регулювати експлуатаційні властивості виробів на їх основі. Суміщенням у в'язкотекучому стані отримали поліамідні матеріали, модифіковані ПВП.

Морфологічні зміни та фізико-механічні властивості ПА-6 за впливу ПВП дослідили методом ДМТА (рис. 1).

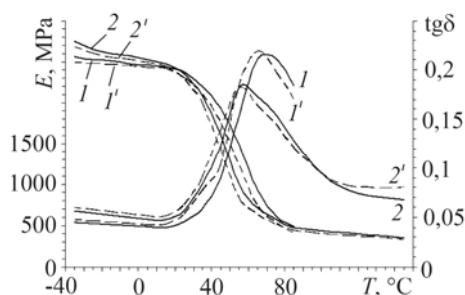


Рис. 1. Залежність динамічних властивостей сумішей ПА-6–ПВП від температури:  
1, 1' – ПА-6 90% / ПВП 10%;  
2, 2' – ПА-6. 1, 2 та 1', 2' – 10 та 1 Hz, відповідно.

Fig. 1. Dependence of dynamic properties of PA-6–PVP mixtures on temperature:  
1, 1' – PA-6 90% / PVP 10%; 2, 2' – PA-6. 1, 2 and 1', 2' – 10 and 1 Hz, respectively.

З аналізу результатів ДМТА видно, що температура склування ПВП-вмісних зразків зростає на 10°C порівняно з чистим ПА-6. Підвищення вмісту ПВП призводить і до збільшення тангенса кута механічних втрат  $\text{tg}\delta$  (табл. 1). Це також свідчить про зміни середніх часів дипольно-групового та дипольно-сегментального релаксаційного процесу в міжфазних шарах зі збільшенням кількості ПВП у сумішах. Ймовірно, при цьому утворюється рідша флуктуаційна сітка, яка спричинена менш регулярними зачепленнями піролідонічних циклів з макромолекулами поліаміду з рухливішими фрагментами, зокрема, у прохідних зонах. У ПВП-вмісних зразках збільшуються значення  $\text{tg}\delta$  та  $E$ . Це, ймовірно, викликано тим, що склування суміші пов'язане зі зростанням тривалості релаксації повільніших процесів перегрупування великих ділянок асоційованих сегментів різних макромолекул. За результатами багатьох досліджень відомо [15, 16], що, змінюючи технологічні умови переробки полімерних матеріалів, можна впливати на їх надмолекулярну структуру, а отже, і на експлуатаційні властивості. Для цього дослідили вплив технологічних параметрів переробки на надмолекулярну структуру модифікованих матеріалів з використанням інструментальних методів.

Таблиця 1. Результати досліджень сумішей ПА-6–ПВП методом ДМТА

Склад суміші	$\text{tg}\delta^*$		$E, \text{MPa}^*$	
	1	10	1	10
	Hz			
ПА-6	27,2	51,7	2480	2570
ПА-6 98% / ПВП 2%	30,1	57,21	2540	2620

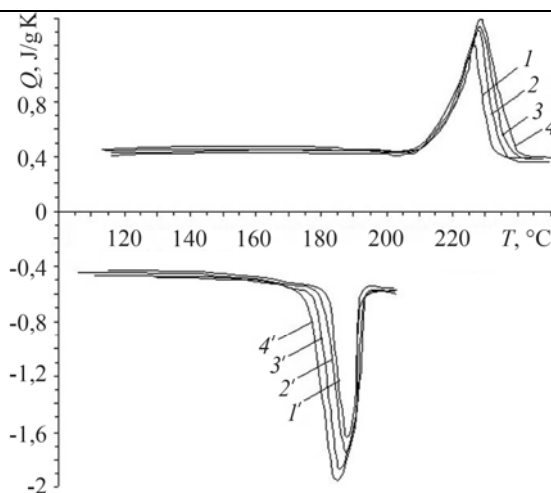
Примітка: \* – значення  $\text{tg}\delta$  та  $E$  визначені за температури 20°C.

За допомогою ДСК для сумішей ПА-6–ПВП визначили температурні інтервали фазових переходів під час нагрівання та охолодження (рис. 2). Спостерігаємо для всіх сумішей незалежно від вмісту ПВП один чітко виражений пік. Також збільшення вмісту ПВП у сумішах призводить до підвищення температур максимумів піків плавлення та кристалізації і розширення їх температурних та часових інтервалів. За розміщенням кривих під час нагрівання та охолодження зразків відносно осі температур видно, що температури фазових переходів не збігаються. Такий вигляд кривих пояснюється [17] ефектом переохолодження під час плавлення-кристалізації полімерів та рекристалізаційним процесом. Внаслідок конкуруючих процесів формування флуктуаційних зачеплень і їхнього розпаду під

час охолодження розтопів до температур області  $T_c$ -переходу між високоеластичним та в'язкотекучим станом виникають умови зародження відносно стійких надмолекулярних структур [18]. Для полімерів, які здатні до кристалізації, це проявляється у максимальній швидкості утворення її зародків та збільшенні розмірів надмолекулярних утворень. Для сумішей ПА-6–ПВП під час їх охолодження  $T_c$ -перехід починається за температур 189...191°C.

Рис. 2. Криві ДСК сумішей ПА-6–ПВП з вмістом ПВП: 1, 1' – 0; 2, 2' – 2; 3, 3' – 5; 4, 4' – 10 mass%. 1–4 – нагрівання; 1'–4' – охолодження.

Fig. 2. Differential scanning calorimetry curves of PA-6–PVP mixtures with PVP content: 1, 1' – 0; 2, 2' – 2; 3, 3' – 5; 4, 4' – 10 mass%. 1–4 – heating; 1'–4' – cooling.



За результатами ДСК для сумішей ПА-6–ПВП визначено їхній ступінь кристалічності  $S_c$ , температурні інтервали (температура плавлення  $T_{m \max}$  і діапазон  $T_m$ , що характеризує початок і закінчення фазового переходу полімеру у в'язкотекучий стан) та теплоту фазових переходів  $\Delta H_m$  (табл. 2).

Таблиця 2. Параметри фазових переходів у сумішах ПА-6–ПВП під час нагрівання

Склад суміші, mass%	$T_{m \max}$	Діапазон $T_m$	$\Delta H_m$ , J/g	$S_c$ , %
	°C			
ПА-6	225,9	216,1...231,3	51,7	27,2
ПА-6 98% / ПВП 2%	226,8	217,1...229,7	56,5	30,3
ПА-6 95% / ПВП 5%	227,2	217,7...232,6	61,3	32,3
ПА-6 90% / ПВП 10%	228,5	218,1...232,9	64,1	33,7

З наведених результатів видно, що зі збільшенням вмісту ПВП теплота плавлення, температура максимуму процесу, а також загальний ступінь кристалічності сумішей зростають. Це, очевидно, свідчить про те, що введення ПВП у ПА-6 сприяє перерозподілу міжмолекулярних зв'язків, підвищенню обертальної свободи сегментів ланцюга та утворенню впорядкованіших областей, які є центрами кристалізації [19].

Залежно від сфер використання виробу з полімерних матеріалів повинні мати комплекс чітко регламентованих механічних властивостей. Фізико-механічні показники полімерного матеріалу є одними з найважливіших експлуатаційних характеристик та, значною мірою, визначають області їх використання, а також умови експлуатації і залежать від технологічних параметрів переробки.

Під час механічних випробувань під дією статичних навантажень за допомогою кривої напруження–видовження (крива розтягу) можна визначити основні показники міцності під час розтягу. При цьому також можна встановити характер

руйнування матеріалу та його фізичний стан в умовах випробування. Як бачимо (рис. 3), одержані криві розтягу матеріалів на основі сумішей ПА-6–ПВП є характерними для кристалічних полімерів. На них чітко проявляються дві ділянки, які відповідають певному стану надмолекулярної структури матеріалу в умовах механічних навантажень. Спочатку напруження в матеріалі зростають пропорційно видовженню завдяки пружній деформації подібно, як у твердих кристалічних тілах, і структура матеріалу під дією механічних навантажень не перебудовується. Коли механічні напруження дорівнюють міжмолекулярній взаємодії, починається переміщення сегментів макромолекул і руйнування надмолекулярних структур, що сприяє зменшенню напруження розтягу і деформуванню зразка. Після цього зразок розтягується лише завдяки видовженню “шийки”.

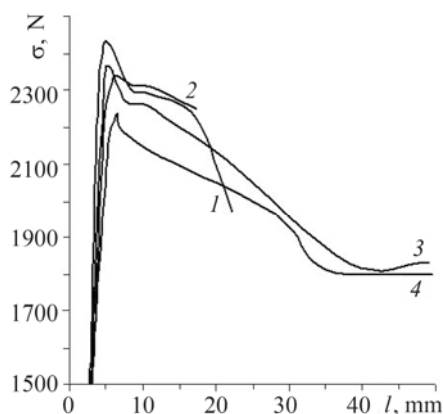


Рис. 3. Криві розтягу матеріалів на основі сумішей поліамід 6–ПВП. Вміст ПВП: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10 mass%. Швидкість розтягу 25 mm/min.

Fig. 3. Tensile curves of materials based on polyamide 6–PVP mixtures. PVP content: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10 mass%. Tension rate 25 mm/min.

Проаналізувавши одержані суміші ПА-6–ПВП, визначили границю плинності під час розтягу  $\sigma_T$  та пружну деформацію  $\varepsilon_e$ , границю міцності  $\sigma_B$  та відносне видовження під час розриву  $\varepsilon_g$ . Також встановили модуль пружності  $E$ , поверхневу твердість  $F$  та теплостійкість за Віком  $T_V$  одержаних матеріалів. Отримані результати зведені в табл. 3.

Таблиця 3. Фізико-механічні показники матеріалів на основі сумішей ПА-6–ПВП

Вміст ПВП, mass%	$\sigma_T$	$\sigma_B$	$\varepsilon_g$	$\varepsilon_e$	$F$	$E$	$T_V$ , °C
	MPa		%		MPa		
0	55,9	53,4	40	14,3	350,6	2500	178,0
1	58,4	45,2	50	15,4	325,0	2460	183,6
2,5	59,3	44,4	70	16,1	288,7	2400	187,0
5	56,6	43,3	100	14,5	255,5	2326	190,2
10	52,1	42,5	120	14,2	233,0	2235	188,9

Зі збільшенням у досліджуваних матеріалах вмісту ПВП відбувається незначне зростання границі плинності під час розтягу. Це, очевидно, пов'язано з тим, що в сумішах ПА-6–ПВП з підвищенням вмісту ПВП внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій під впливом їх макромолекул частка кристалічної фази зростає, а міцність аморфної фази дещо знижується. При цьому водневі зв'язки між поліамідними ланцюгами частково руйнуються і утворюються додаткові нерегулярні зв'язки між пептидними групами поліаміду та карбаматними ПВП, що знижує силу міжмолекулярних взаємодій ПА-6 і призводить до деякого

зменшення границі міцності під час розриву. Відносне видовження під час розриву з підвищенням вмісту ПВП у сумішах зростає, що свідчить про збільшення товщини міжфазних шарів між компонентами та утворення специфічних взаємодій між сусідніми шарами. Очевидно, це водневі зв'язки між прохідними ланцюгами ПА-6 та ПВП.

Зі збільшенням вмісту ПВП у сумішах ПА-6–ПВП спостерігаємо зниження їх модуля пружності, що викликано перерозподілом міжмолекулярних взаємодій та зростанням об'єму перехідних областей. Одержані результати засвідчують, що внаслідок збільшення вмісту ПВП у поліамідах зменшується їх поверхнева твердість, ймовірно через більшу поверхневу активність макромолекул ПВП і підвищену сорбцію вологи поверхневими шарами [20]. При цьому модифікування поліаміду полівінілпіролідом сприяє зростанню теплостійкості матеріалів ПА-6–ПВП зі збільшенням його вмісту, що пов'язано з утворенням міжмолекулярних взаємодій у прохідних зонах та впорядкованіших кристалічних областей із підвищенням ступеня кристалічності.

### ВИСНОВКИ

Інструментальними методами аналізу (ДСК і ДМТА) встановлена підвищена сумісність компонентів у сумішах ПА-6–ПВП. Доведено, що ПВП спричиняє морфологічні зміни в ПА-6 внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій і сприяє підвищенню його кристалічності на 5...7%. Температури фазових переходів у ПВП-вмісних зразках на основі ПА-6 зміщуються в сторону вищих температур. Встановлений вплив ПВП на міцнісні властивості поліаміду. Показано, що зі збільшенням вмісту ПВП у сумішах на основі ПА-6 зменшується його границя плинності на 7%, а відносне видовження під час розриву суттєво зростає. Також підвищується теплостійкість за Віка. Виявлено, що введення ПВП у ПА-6 призводить до незначного зменшення модуля пружності і поверхневої твердості таких матеріалів, що, очевидно, пов'язано зі зміною структури ПА-6, в т.ч. його поверхневих шарів під дією макромолекул ПВП.

1. *Yiu-Wing Mai, and Zhong-Zhen Yu* Polymer Nanocomposites. – Cambridge: Woodhead Publ. Lim., 2006. – 608 p.
2. *Physicochemical principles of synthesis and modification of unsaturated polyester-polyvinyl chloride composites and the properties of materials derived from them / D. Katruk, V. Levytskyi, U. Khromyak, V. Moravskiy, and A. Masyuk // Int. J. of Polymer Sci. – 2019. – 2019. – P. 1–9.*
3. *Lee Jong-Young and Kim Kwang-Jea* Overview of Polyamide Resins and Composites: A Review // *Elastomers and Composites.* – 2016. – 51.– P. 317–341.
4. *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, and N. Chopyk // Chemistry & Chemical Techn. – 2018. – 12, № 1. – P. 53–57.*
5. *Lloyd M. R.* Polymer blends. A Comprehensive Review. – Munich: Hanser Publ., 2007. – 471 p.
6. *Mittal V.* Functional Polymer Blends: Synthesis, Properties, and Performance. – Boca Raton: CRC Press., 2012. – 342 p.
7. *Thakur V. K., Thakur M. K., and Pappu A.* Hybrid Polymer Composite Materials: properties and characterization. – Cambridge: Woodhead Publ. and Elsevier, 2017. – 430 p.
8. *Aparna S., Purnima D., and Ramesh Babu Adusumalli* Review on various compatibilizers and its effect on mechanical properties of compatibilized nylon blends // *Polymer-Plastics Techn. and Eng.* – 2017. – 56. – P. 617–634.
9. *Influence of polyvinylchloride on the chemical and thermal resistance of highly filled polyester composites / V. Levytskyi, D. Katruk, V. Kochubei, T. Humenetskyi, L. Bilyi, and A. Masyuk // Materials Science. – 2017. – 53, № 3. – P. 385–391.*
10. *Study on the isothermal crystallization kinetics of polyvinyl pyrrolidone/polyamide 6 blends / Shi Jie Zhang, Yi Wen Tang, Xin Li Yang, and Li Hua Cheng // Adv. Mat. Res. – 2012. – 557–559. – P. 1487–1491.*

11. *Influence* of silicate nucleation agent modified with polyvinylpyrrolidone on the morphology and properties of polypropylene / V. E. Levynskyi, A. S. Masyuk, L. M. Bilyi, T. Bialopiotrowicz, T. V. Humenetskyi, and A. M. Shybanova // *Materials Science*. – 2020. – **55**, № 4. – P. 555–562.
12. *Page I. B.* Polyamides as engineering thermoplastic materials U.K. – Rapra Techn. Ltd., 2000. – 144 p.
13. *UV-protection, tribology, and mechanical properties of ZnO-containing polyamide composites* / O. J. Botlhoko, L. Letwaba, J. Bandyopadhyay, and S. S. Ray // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2020. – **137**, № 9. – P. 48418–48432.
14. *Flexure and impact properties of glass fiber reinforced nylon 6-polypropylene composites* / N. M. Kusaseh, D. M. Nuruzzaman, N. M. Ismail, Z. Hamedon, A. Azhari, and A. Iqbal // *IOP Conf. Series: Mat. Sci. and Eng.* – 2018. – **319**. – P. 1–6.
15. *Lim S. H. and Dasari A.* Nylon-based polymer nanocomposites // *Adv. Polym. Nanocompos.* – 2012. – P. 238–276.
16. *Alikhani H., Sharifzadeh F., and Khoramishad H.* The mechanical and physical properties of nylon 6/glass fiber-reinforced hybrid composites manufactured by thermal and ultraviolet-cured pultrusion methods // *J. of Composite Mat.* – 2020. – **54**. – P. 2899–2912.
17. *Lipatov Y. S.* *Colloid Chemistry of Polymers*. – Amsterdam, Elsevier Sci. Ltd., 1988. – 450 p.
18. *Leo Mandelkern* *Crystallization of Polymers, Vol. 2: Kinetics and Mechanisms*. – Cambridge: University Press., 2004. – 478 p.
19. *Гойхман А. Ш.* Кристаллическая структура поликапроамида (полиамида-6) // *Химия и технология высокомолекулярных соединений*. – 1983. – **18**. – С. 92–151.
20. *Polyesters and Polyamides* / B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, and B. Gupta. – Cambridge: Woodhead Publ. Lim., 2008. – 608 p.

*Одержано 02.09.2021*