

УДК 678.675:126:746.222:746.523

## ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ЯК ПОЛІМЕРНОГО МОДИФІКАТОРА НА МОРФОЛОГІЮ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОПОЛІАМІДУ

Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ<sup>1</sup>, А. С. МАСЮК<sup>1</sup>, В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ<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 особливості модифікування полівінілпіролідонем кополіаміду у в'язко-текучому стані. За допомогою диференційно-сканувальної калориметрії виявлено зміни в морфології та фазових переходах модифікованих поліамідних матеріалів. Встановлено технологічну сумісність компонентів суміші кополіамід–полівінілпіролідон і вплив модифікатора на міцнісні та теплофізичні властивості досліджуваного термопласту. Зокрема, виявлено, що з введенням полівінілпіролідону зростає міцність кополіаміду під час розриву та відносно видовження, а також дещо зменшується теплотривкість за Віка і змінюються його технологічні властивості.

**Ключові слова:** кополіамід, модифікування, термопласт, плинність, міцність, кристалічність, усадка, полімер, опудрення, пластифікатор.

Peculiarities of copolyamide modification by polyvinylpyrrolidone in a viscous state were studied. The differential scanning calorimetry revealed changes in the morphology and phase transitions of modified copolyamide materials. In particular, the increased technological compatibility between the components of the copolyamide-polyvinyl pyrrolidone mixture is established. The effect of the modifier on the strength and thermophysical properties of the studied thermoplastic was found. In particular, the introduction of polyvinylpyrrolidone into copolyamide contributes to the growth of its strength during tearing and relative elongation and leads to a certain decrease in Vicat softening point and change of its technological properties.

**Keywords:** copolyamide, modification, thermoplastic, fluidity, strength, polymer, crystallinity, shrinking, powdering, plasticizer.

**Вступ.** Новітні технології та сучасні виробництва потребують матеріалів з комплексом необхідних специфічних властивостей. Таким вимогам найбільше відповідають полімерні матеріали та композити на їх основі, асортимент яких розширюється внаслідок модифікування [1, 2]. Найпростішими, технологічно доступними, а в деяких випадках найефективнішими методами модифікування є змішування двох або більшої кількості полімерів [3–5] та використання наповнювачів різної природи [6, 7]. Застосовуючи такі суміші, можна одержати вироби з бажаними властивостями [8, 9].

Проте основним чинником, який перешкоджає вживанню таких матеріалів, є термодинамічна та технологічна несумісність компонентів, що впливає на властивості сумішей під час їхньої переробки та експлуатаційні характеристики виробів [10]. Тому, створюючи суміші полімерів, насамперед необхідно визначити сумісність компонентів, що залежить від умов їхнього змішування, молекулярної маси, здатності розчинятися один в одному, морфології, кількості пластифікаторів, наповнювачів та інших додатків [11].

Особлива зацікавленість кополімерами полівінілпіролідону (ПВП) як модифікаторами пов'язана, з одного боку, з практичною цінністю полімерів, що містять ланки ПВП, а з іншого – зі специфічними особливостями їхньої переробки. ПВП є представником функціонально-активних полімерів з низкою унікальних властивостей, серед яких – селективна сорбційна здатність, можливість утворювати комплекси з різними за природою сполуками, поверхнева активність під час суміщення з іншими полімерами тощо [12–14].

Водночас серед промислових термопластичних полімерів привертають увагу поліаміди і матеріали на їхній основі, зокрема і кополімери [15, 16]. Тому досліджували кополіамід (кополімер 60%-ої солі адипінової кислоти і гексаметилендіаміну), якому притаманні задовільні експлуатаційні характеристики, підвищена ударна в'язкість, здатність до перероблення, зокрема, для отримання спінених матеріалів [17, 18], волокон [19] і який є надійним адгезивом [20].

**Матеріали та методи випробувань.** Використовували зразки таких промислових термопластів: кополіамід марки АК-60/40 (кополімер 60%-ої солі адипінової кислоти і гексаметилендіаміну та 40%-го  $\epsilon$ -капролактаму) і очищений ПВП з молекулярною масою 28000 (AppliChem GmbH, Німеччина).

Щоб одержати модифіковані матеріали, заздалегідь перемішували сипучі компоненти у необхідному співвідношенні в змішувачі барабанного типу. Далі отримані суміші сушили 6...7 h в електросушарці типу 2В-131 за 353...363 K та відносної вологості повітря 5...10%. Суміш термопласту з ПВП готували, безпосередньо змішуючи у шнековому передпластикаторі литвевій машини марки KUASY 25-32/2 (об'єм відливки до 16 см<sup>3</sup>) з подальшим витискуванням матеріалу у вигляді прутка, його подрібненням та охолодженням. Температура за зонами матеріального циліндра становила 463...483; 483...503 і 503...518 K, час пластикації 30...35 s.

Термічно обробляли зразки в сухоповітряній електросушарці 24 h за температур 393±3 K. Після цього їх повільно охолоджували в ексикаторі над хлоридом кальцію, щоб зафіксувати утворену структуру.

Для дослідження методом диференційно-сканувальної калориметрії (ДСК) використовували прилад DSC Z20 PC (фірма NETZSCH, Німеччина). Швидкість нагріву та охолодження 10 K/min. За експериментальними результатами будували залежність питомої теплоємності від температури. Міцність матеріалу під час розриву та відносне видовження під час розтягу визначали за стандартом ISO 527 на розривній машині TIRA Test 2200. Теплопровідність за Віка – згідно зі ISO 306:2013 за навантаження 50 N.

Термомеханічні дослідження виконували на консистометрі Хеплера згідно з ISO 11359-1:1999. Встановлювали ступінь деформації зразка у вигляді таблетки завтовшки 5 mm зі зміною температури під дією на шток площею 23,7 mm<sup>2</sup> навантаження 5 kg. Початкова температура випроб 293 K. Глибину вдавлювання штока у зразок знімали через кожні 1 K. Показник текучості розтопу (ПТР) встановлювали віскозиметром капілярного типу "ИИРТ-М" згідно з ISO 1133-1.

**Результати та їх обговорення.** Один з найуживаніших способів модифікувати поліаміди – синтез кополімерів та створення сумішей на їхній основі з іншими матеріалами. Кополімери еластичніші, зносотривкіші, володіють адгезивнішими властивостями тощо, кристалізуються менше, ніж гомополімери, топляться за нижчих температур і краще розчиняються у слабополярних розчинниках.

Серед фізичних та фізико-хімічних методів термічного аналізу, за допомогою яких можна визначити енергетичні зміни різної природи в полімерних матеріалах і їх морфологію, є метод ДСК. Ним досліджують кореляцію між кінетичними показниками, характеристиками основних релаксаційних переходів, конформаційною рухливістю полімерного ланцюга, бар'єрами міжмакромолекулярних взаємодій.

Зміну надмолекулярної структури кополіаміду під впливом макромолекул ПВП та параметрів фазових переходів у досліджуваних сумішах встановлюють методом ДСК (рис. 1).

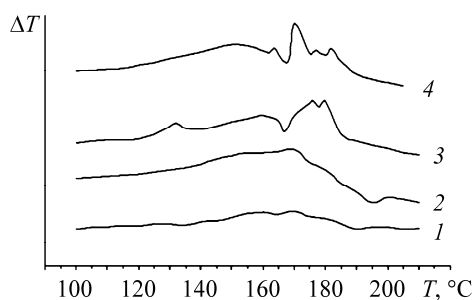


Рис. 1. Криві ДСК сумішей кополіамід–ПВП: 1 – 0 mass% ПВП; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10.

Fig. 1. Differential scanning calorimetry curves of copolyamide–polyvinyl pyrrolidone (PVP) mixtures; 1 – 0 mass% PVP; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10.

Слід зауважити, що структуру кополіаміду описують як двофазну, в якій блоки, що різняться хімічною структурою, утворюють різні домени. Широкий інтервал фазового переходу на кривих ДСК свідчить про неоднорідність надмолекулярних структур та рекристалізаційні процеси у сумішах кополіамід–ПВП [21]. Це, на нашу думку, обумовлено тим, що макромолекули ПВП селективно взаємодіють з гнучкими та жорсткими блоками кополіаміду, що призводить до виникнення надмолекулярних структур різного типу. В таких сумішах присутні також проміжні ділянки, розмір яких визначають взаємодія суміжних фрагментів ланцюгів і вплив макромолекул ПВП, які виступають промоторами зростання загальної гетерогенності системи.

Від змін морфології кополіаміду, очевидно, залежатимуть експлуатаційні властивості створюваних матеріалів. За кривими розтягу сумішей кополіамід–ПВП визначили границю плинності під час розтягу  $\sigma_t$ , границю міцності під час розриву  $\sigma_p$ , відносне видовження під час розриву  $\epsilon_p$ , а також теплотривкість за Віка  $T_V$  (табл. 1).

**Таблиця 1. Міцнісні показники сумішей кополіамід–ПВП (вихідні матеріали / термооброблені)**

Вміст ПВП, mass%	$\sigma_t$	$\sigma_p$	$\epsilon_p$ , %	$T_V$
	МПа			
0	14,3 / 20,9	20,4 / 28,4	60 / 40	140,3 / 145,8
1	15,4 / 22,4	22,3 / 29,9	140 / 100	134,8 / 139,5
2,5	16,1 / 23,1	26,9 / 31,4	250 / 200	133,2 / 136,4
5	14,5 / 22,1	26,4 / 29,1	300 / 270	127,7 / 133,5
10	14,2 / 20,9	26,1 / 29,0	280 / 240	126,9 / 132,3

За вмісту в поліаміді 2,5 mass% ПВП спостерігається підвищення міцності з екстремумом, який, імовірно, зумовлений тим, що макромолекули ПВП по-різному взаємодіють з блоками макромолекул кополіаміду. Внаслідок цього відбуваються зміни у міжфазних шарах суміші, які призводять до деякої взаємної орієнтації макромолекул з формуванням щільніших надмолекулярних утворень, внаслідок чого міцність матеріалу зростає. За вмісту ПВП понад 2,5 mass% неперервність сформованих структур порушується. Зменшення міцності можна пояснити також підвищенням жорсткості сегментів макромолекул кополіаміду під впливом макромолекул ПВП у межах аморфної фази. При цьому відносне видовження під час розриву зі збільшенням вмісту ПВП в сумішах зростає, що свідчить про по-

товщення міжфазних шарів між компонентами та специфічні взаємодії між сусідніми шарами (очевидно, гідрогенних зв'язків між прохідними ланцюгами поліаміду та ПВП).

У сумішах на основі кополіаміду ПВП взаємодіє з блоками поліамідних макромолекул з різною хімічною природою. Тому частота та регулярність цих взаємодій тут, закономірно, менші. Отже, теплотривкість визначатимуть ті блоки, які з макромолекулами ПВП взаємодіють слабше та мають більше ступенів свободи, а отже, рухливіші. Це призводить до деякого зменшення теплотривкості за Віка розроблюваних матеріалів.

Серед багатьох способів цілеспрямованої зміни структури і властивостей готових виробів, особливо на основі сумішей полімерів, важливе місце займає термічне оброблення (відпалювання), внаслідок якого підвищуються міцність під час розриву та границя плинності під час розтягу, а відносно видовження під час розриву зменшується. При цьому структура кополіаміду рекристалізується та зростають кристалічність, а також теплотривкість матеріалів. Це, очевидно, спричинено впорядкуванням і ущільненням надмолекулярної їх структури.

Зацікавлюють також технологічні характеристики термопластичних матеріалів, які визначають умови їх переробки та експлуатації виробів з них. Переробляючи полімер, слід визначити його текучість, яка характеризує в'язкість розтопу, тобто знайти ПТР. Очевидно, текучість сумішей полімерів частково залежатиме від способу змішування. Тому вивчали його вплив, а також вмісту ПВП на ПТР сумішей кополіамід–ПВП (рис. 2).

Рис. 2. Залежність ПТР сумішей кополіамід–ПВП від вмісту ПВП і способу змішування компонентів: 1 – опудрення гранул полімеру ПВП у кульовому млині; 2, 3 – змішування компонентів в одношнековому екструдері та передпластикаторі термопластавтомата.

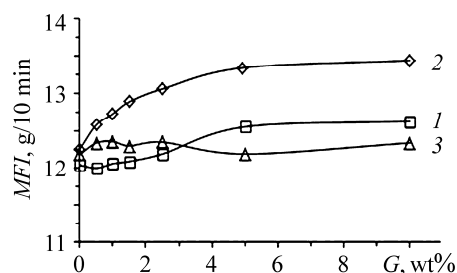


Fig. 2. Dependence of melt flow index (*MFI*) of copolyamide–PVP mixture on the PVP content and the method of mixing the components: 1 – pulverization of PVP polymer granules in a ball mill; 2, 3 – mixing of components in a single screw extruder and the pre-plasticizer of the injection molding machine.

Виявили, що з введенням ПВП у кополіамід під час опудрення і змішування в одношнековому екструдері його ПТР зростає, а під час змішування в передпластикаторі термопластавтомата практично не змінюється. Існують концентраційні ділянки, де він залишається практично сталим. Очевидно, там виникають уже незмінна флуктуаційна сітка з постійною кількістю міжмолекулярних зачеплень та однотипний міжфазний шар кополіамід–ПВП. В зонах метастабільного стану суміші, які охоплюють початковий інтервал концентрацій ПВП, і суттєво змінюють властивості: в'язкість як у розчинах, так і в розтопах полімерів знижується. Цим зонам відповідає вміст ПВП в суміші 0...2,5 mass%.

Особливу увагу приділяють термомеханічним властивостям сумішей, за якими можна встановити граничну температуру використання та вибрати технологічний інтервал перероблення, оцінити експлуатаційні параметри в широкому інтервалі температур, а також їхню надмолекулярну структуру (рис. 3).

На всіх термомеханічних кривих зразків сумішей кополіамід–ПВП залежність деформації від температури подібна – однаковий екстремальний характер в об-

ласті температур 323...370 К. Під час їх нагрівання вище 323 К утворюється, ймовірно, мезоморфна структура ланцюгів з гексагональним циліндричним пакуванням. Слід звернути увагу також на особливості поведінки сумішей в області температури топлення, яка знижується зі збільшенням вмісту ПВП. Це можна пояснити тим, що кополіамід є блок-кополімером, у структурі якого існують перехідні ділянки з блоками обох компонентів. Тому в такій системі можуть утворюватися гідрогенні зв'язки не тільки за участю макромолекул ПВП, але й між амідними групами жорстких та гнучких блоків кополіаміду.

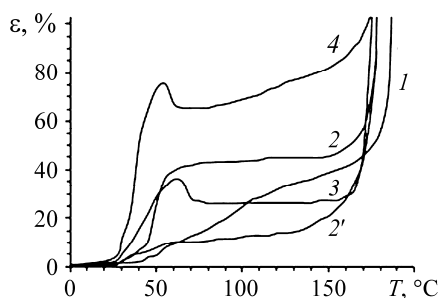


Рис. 3. Термомеханічні криві сумішей кополіамід–ПВП: 1 – 0 mass% ПВП; 2, 2' – 1; 3 – 2,5; 4 – 10. 2' – термічно оброблені.

Fig. 3. Thermomechanical curves of copolyamide–PVP mixture.

1 – 0 mass% PVP;  
2, 2' – 1; 3 – 2,5; 4 – 10.  
2' – after heat treatment.

Також треба зауважити, що характер термомеханічної кривої для термічно оброблених сумішей кополіамід–ПВП суттєво відрізняється від інших кривих (рис. 3). У досліджуваних зразках в інтервалі температури склування зникає екстремальна залежність деформації від температури. Це свідчить про зменшення розмірів надмолекулярних утворень, їхнє краще впорядкування та підвищує кристалічність матеріалу. Водночас термічна обробка, очевидно, впливає і на характеристики міжфазних ділянок, зокрема, на міцність зачеплення у флуктуаційній сітці полімеру, а також на специфічні взаємодії між макромолекулами різної хімічної будови.

Також досліджували усадку полімеру та її анізотропію. Від умов протікання усадкових процесів залежать якість і точність розмірів виробів, а усадка – від структурного стану розтопу та характеру формування надмолекулярної структури під час переходу із в'язкотекучого стану у склоподібний (табл. 2).

**Таблиця 2. Лінійна усадка кополіаміду та її анізотропія залежно від вмісту ПВП (вихідні матеріали / термооброблені)**

Показник	Вміст ПВП, mass%				
	0	1	2,5	5	10
Лінійна усадка, %	2,32 / 1,28	1,33 / 0,96	0,96 / 0,57	1,32 / 0,81	1,8 / 0,96
Анізотропія усадки	0,6 / 0,61	0,73 / 0,7	0,76 / 0,72	0,5 / 0,52	0,82 / 1,0

Отже, для сумішей кополіамід–ПВП чітко проявляється екстремальна залежність усадки від концентрації ПВП з мінімумом за його вмісту 2...3 mass%, що є причиною специфічних міжмолекулярних взаємодій макромолекул кополіаміду та ПВП, на які ще накладається вплив течії зсуву. Термічне оброблення матеріалів в усьому інтервалі зміни вмісту ПВП сприяє зменшенню усадки, хоча характер залежностей не змінюється. Вказані явища також впливають і на залежність анізотропії усадки від вмісту ПВП. Зниження анізотропії за вмісту 5 mass% ПВП зумовлене, ймовірно, формуванням стабільної коагуляційної структури – однорідної просторової сітки. Подальше зростання кількості ПВП призводить до більшої кількості міжмолекулярних зачеплень ланцюгів кополіаміду з макромолекулами ПВП. Очевидно це сприятиме збільшенню вільного об'єму в системі внаслідок великих конформаційних розмірів зв'язків кополіамід–ПВП.

Використовуючи особливості одержання сумішей кополіамід–ПВП та їхні властивості, можна створити композиційні матеріали із комплексом заданих характеристик.

### ВИСНОВКИ

Одержано модифіковані ПВП у в'язкотекучому стані кополіамідні матеріали. Методом ДСК встановлено сумісність компонентів сумішей кополіамід–ПВП. Доведено, що макромолекули ПВП зумовлюють морфологічні зміни в кополіаміді через перерозподіл міжмолекулярних взаємодій і підвищують його кристалічність. Встановлено вплив ПВП на міцнісні властивості кополіаміду. Виявлено, що зростає міцність одержаних сумішей з екстремумом за вмісту ПВП 2,5 mass% та відносне видовження під час розриву, тоді як теплотривкість за Віка дещо зменшується.

Досліджено зміну технологічних характеристик сумішей кополіамід–ПВП залежно від вмісту останнього. Зокрема, лінійна технологічна усадка кополіаміду зменшується мінімально за 2,5 mass% ПВП та дещо підвищуються його текучість у всьому діапазоні. Термомеханічні криві сумішей характерні для класичних кристалічних полімерів, а їхня температура плавлення знижується із збільшенням вмісту ПВП.

1. *Thakur V. K., Thakur M. K., and Pappu A.* Hybrid Polymer Composite Materials: properties and characterization. – Cambridge: Woodhead Publ. & Elsevier, 2017. – 430 p.
2. *Mishra M.* Encyclopedia of Polymer Applications. – Boca Raton: CRC Press., 2018. – 3. – Set 1. – 2954 p. <https://doi.org/10.4324/9781351019422>
3. *Lloyd M. Robeson* Polymer blends a Comprehensive Review. – Munich: Hanser Publ., 2007. – 472 p.
4. *Influence of polyvinylchloride on the chemical and thermal resistance of highly filled polyester composites / V. Levitskyi, D. Katruk, V. Kochubei, T. Humenets'kyi, L. Bilyi and A. Masyuk // Materials Science. – 2017. – 53, № 3. – P. 385–391. DOI: 10.1007/s11003-017-0086-7*
5. *Mittal V.* Functional Polymer Blends: Synthesis, Properties, and Performance. – Boca Raton: CRC Press., 2012. – 342 p. <https://doi.org/10.1201/b11799>
6. *Influence of silicate nucleation agent modified with polyvinylpyrrolidone on the morphology and properties of polypropylene / V. Levitskyi, A. Masyuk, L. Bilyi, T. Bialopiotrowicz, T. Humenetskyi, and A. Shybanova // Materials Science. – 2020. – 55, № 4. – P. 555–562. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00338-9>*
7. *Morphology and properties of thermoplastic composites with modified silicate fillers / V. Levitskyi, A. Masyuk, T. Bialopiotrowicz, L. Bilyi, and T. Humenetskyi // Materials Science. – 2018. – 54, № 1. – P. 48–54. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0157-4>*
8. *Bartczak Z. and Galeski A.* Polymer Blends Handbook. – Dordrecht: Springer, 2014. – 1442 p. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-6064-6\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-007-6064-6_13)
9. *The effect of poly(vinyl chloride) modifier and filler nature on properties of polyester composites / V. Levitskyi, D. Katruk, A. Masyuk, T. Bialopiotrowicz, M. Bratychak, and N. Chopyk // Chemistry & Chemical Techn. – 2018. – 12, № 1. – P. 53–57. <https://doi.org/10.23939/chcht12.01.053>*
10. *Compatibility of Polymer Blends Evaluated by Crystallization Dynamics. Simultaneous DSC-FTIR method / H. Yoshida, G. Z. Zhang, T. Kitamura and T. Kawai // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2001. – 64. – P. 577–583. <https://doi.org/10.1023/A:1011559420408>*
11. *Aparna S., Purnima D., and Adusumalli R. B.* Review on various compatibilizers and its effect on mechanical properties of compatibilized nylon blends // Polymer-Plastics Techn. and Eng. – 2017. – 56. – P. 617–634. DOI:10.1080/03602559.2016.1233280
12. *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 // Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal. – 1998. – 64, № 6. – P. 122–125.*

13. *Study on the thermal behaviors and the morphology in PVP and nylon 6 blends* / C. Hao, Y. Zhao, D. Wang, and G. Lai // *J. of Appl. Polymer Sci.* – 2012. – **123**. – P. 375–381. <https://doi.org/10.1002/app.34491>
14. *Multifunctional Role of Polyvinylpyrrolidone in Pharmaceutical Formulations* / Y. Luo, Y. Hong, L. Shen, F. Wu, and X. Lin // *AAPS Pharm. Sci. Techn.* – 2021. – **22**, № 1. – 34 p. <https://doi.org/10.1208/s12249-020-01909-4>
15. *Page I. B. Polyamides as engineering thermoplastic materials.* – U.K.: Rapra Techn. Ltd., 2000. – 144 p.
16. *Preparation and properties of nylon 6/66 copolymer with a small proportion of hexamethylene adipamide salt* / Yu Wen Yu, Ke Wen Shu, Ling Zhong, Cheng Cai Zeng, and Dong Zhang // *Adv. Mater. Res.* – 2014. – **1015**. – P. 463–466. DOI:<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1015.463>
17. *Twin screw extrusion with Expancel foaming agent* / J. W. Sikora, V. Levytskyi, V. Moravskyi, and H. Gerlach // *J. of Polymer Eng.* – 2013. – **33**, № 6. – P. 501–508. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0006>
18. *Development of Copolyamide-66/6 Cross-Linked Foams by a One-Step Reactive Extrusion Process* / Mathilde Auclerc, Jihane Sahyoun, Adrien Tauleigne, Fernande Da Cruz-Boisson, Aurélie Vanhille Bergeron, Nicolas Garois, Philippe Cassagnau, and Véronique Bounor-Legaré // *Industrial & Eng. Chemistry Res.* – 2019. – **58**, № 27. – P. 11750–11762. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00312
19. *Copolymerization-Regulated Hydrogen Bonds: A New Routine for High-Strength Copolyamide 6/66 Fibers* / Wang Zichao, Ming Song, Xilin Li, Jizong Chen, Tiexian Liang, Xin Chen, and Yurong Yan // *Polymers.* – 2022. – **14**, №17. – P. 3517–3525. <https://doi.org/10.3390/polym14173517>
20. *Nylon 6/66/11 Copolymer Used for Hot-Melt Adhesives: Synthesis and Properties* / Xu-Dong Jin, Guo-Sheng Hu, Yun-Feng Yang, Xiu-Miao Zhou, and Biao-Bing Wang // *J. of Adhesion Sci. and Techn.* – 2009. – **23**. – P. 779–785. DOI: 10.1163/156856108X396282
21. *Leo Mandelkern. Crystallization of Polymers. Kinetics and Mechanisms.* – Cambridge: University Press., 2004. – **2**. – 478 p.

Одержано 05.01.2023