



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.114>
УДК 678.021.17:532.61:536.4.032

А.І. МІСЮРА,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 4, пр. Глушкова, Київ, 03022, Україна,
e-mail: andrii_misiura@ukr.net,
ORCID: 0000-0001-9918-1670

Є.П. МАМУНЯ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: ymamunya@ukr.net
ORCID: 0000-0003-3855-2786

І.М. ПАРАЩЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0002-9797-6530

М.П. КУЛІШ,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 4, пр. Глушкова, Київ, 03022, Україна,
ORCID: 0000-0002-7409-8560

ВПЛИВ ФАЗОВОЇ ІНВЕРСІЇ В НАПОВНЕНІЙ ПОЛІМЕРНІЙ СУМІШІ НА ПОВЕРХНЕВІ ТА ТЕРМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТУ

Досліджено морфологічні особливості, поверхневі та термічні характеристики композиту ПП/КПА-Fe на основі суміші термопластичних полімерів, поліпропілену (ПП) та кополіаміду (КПА), наповненої дисперсним залізом (Fe). Наповнювач був локалізований тільки в фазі КПА за рахунок способу формування композиту, а також дії термодинамічного та кінетичного факторів. Область інверсії фаз лежить в інтервалі концентрацій наповнювача 7–20 % об., де фази ПП і КПА-Fe неперервні та взаємопроникні. На основі значень контактного кута між тестувальними рідинами та поверхнею композиту, а також методу Оуенса і Вендта розраховано значення поверхневої енергії (ПЕ) композиту та її дисперсійної і полярної компонент. Знайдено, що найбільша зміна значення ПЕ та її складових відбувається в області інверсії фаз. Встановлено також збільшення температури плавлення КПА, зумовлене виникненням надлишкового тиску, що становить 45 МПа, внаслідок обмеження термічного розширення розплаву КПА твердою фазою ПП.

Ключові слова: наповнена суміш полімерів, область інверсії фаз, поверхнева енергія, термічні характеристики.

Вступ

Полімерні суміші широко використовуються для отримання матеріалів з покращеними характеристиками. Властивості полімерних сумішей визначаються морфологією системи, яка, у свою чергу, залежить від складу суміші, хімічної природи її компонентів, їхніх рео-

логічних (в'язкість) і термодинамічних (поверхневий натяг) характеристик, а також від умов переробки суміші [1, 2]. Міжфазний натяг (або поверхнева енергія) є одним з ключових параметрів, що визначає рівень адгезії між компонентами полімерної суміші та її характеристики [2]. Дослідження поверхневої енергії композиту надає інформацію про його

Цитування: Місюра А.І., Мамуня Є.П., Паращенко І.М., Куліш М.П. Вплив фазової інверсії в наповненій полімерній суміші на поверхневі та термічні характеристики композиту. *Полімерний журнал*. 2020. № 1. С. 114—124. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.114>

структуру та перетворення при зміні складу полімерної суміші [3, 4]. Так, у роботі [5] було вивчено поверхневі характеристики суміші епоксидної смоли з кополімером полістиролу і акрилонітрилу, наповненої скляними волокнами. Зміна морфології композитів залежить від співвідношення полімерних компонентів, також вміст наповнювача має істотний вплив на поверхневу енергію (γ_s) та її дисперсійну (γ_s^d) і полярну (γ_s^p) компоненти. Автори роботи [6] показали, що модифікація екструдованого ПВХ антистатичними та спінюючими добавками істотно вплинула на значення його поверхневих параметрів γ_s , γ_s^d і γ_s^p . Показано, що введення наповнювача CaCO_3 в полімерну суміш ПЕ/ПП змінює її морфологію і, відповідно, впливає на поверхневу енергію γ_s і співвідношення між γ_s^d та γ_s^p [7]. Вимірювання контактного кута тестувальних рідин на поверхні композитів ПЕ, що містять різні оксиди, використано для аналізу процесів змочування та адгезії між полімерною матрицею і наповнювачем [8]. Вплив поверхневих характеристик і адгезії між полімером та електропровідним наповнювачем на електричні властивості композиту було розглянуто в роботі [9].

Введення в полімерну суміш функціональних наповнювачів (з високою електро- або теплопровідністю) є ефективним методом формування полімерного композиту, що має гарні електричні та теплопровідні характеристики за низького вмісту наповнювача, що досягається при локалізації наповнювача тільки в одному з полімерних компонентів суміші або на межі їх розділу [10–12]. Умови локалізації наповнювача визначаються як термодинамічним фактором (міжфазна взаємодія компонентів у наповненій суміші), так і кінетичним фактором (співвідношення в'язкостей полімерних компонентів суміші) [11–15]. Більше того, морфологія наповненої полімерної суміші має вирішальне значення для електрофізичних характеристик композиту [11, 14–18], як і поверхневі властивості компонентів суміші та їх взаємодія у формуванні структури і властивостей наповнених багатокомпонентних полімерних композитів.

У роботах [17, 18] вивчено електричні та діелектричні властивості полімерних сумішей на основі термопластичних полімерів, що містять електропровідний наповнювач (дисперсне

залізо). У цих композитах було досягнуто вибіркової локалізації наповнювача в гетерогенній полімерній матриці, але значення поверхневих явищ у формуванні морфології та властивостей не вивчено. У цій роботі детально досліджували поверхневі та термічні характеристики наповненої Fe полімерної суміші поліпропілен-кополіамід, і їх взаємозв'язок зі зміною складу суміші.

Матеріали та методика експерименту

Досліджувані полімерні композити виготовлені на основі суміші термопластичних полімерів, поліпропілену (ПП) та кополіаміду (КПА), наповненої дисперсним залізом (Fe). Характеристики полімерів: 1) поліпропілен виробництва Hoeschst AG, Шкопау, Німеччина з густиною $\rho = 0,95 \text{ г/см}^3$, температурою плавлення $T_{\text{пл}} = 165 \text{ }^\circ\text{C}$ та показником текучості розплаву ПТР = 0,5 г/10 хв. (за умов визначення $T=190 \text{ }^\circ\text{C}$ та навантаження 2,16 кг); 2) кополіамід з показниками: $\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, ПТР = 11,8 г/10 хв. синтезований на основі трьох мономерів ПА6, ПА6.6 і ПА6.10 за їх співвідношення 70:6:10, і наданий Інститутом хімії макромолекул «Petru Poni», Ясси, Румунія. Як наповнювач використовували порошок карбонільного заліза Р-10, (ГОСТ 13610-79), з частинками сферичної форми та середнім діаметром 2–3 мкм.

Композит формували за допомогою одношнекового лабораторного екструдера ($D = 17 \text{ мм}$ і $L/D = 20$) за два етапи. На першому етапі готували концентрат КПА-Fe, що містив 40 % об. Fe. Для цього суміш порошків КПА та Fe завантажували в екструдер і двічі екструдували. На другому етапі отримані стренги подрібнювали, змішували з відповідною кількістю порошку ПП і знову гомогенізували в екструдері. Екструдовані стренги композиту ПП/КПА-Fe подрібнювали до розміру 0,5–1,0 мм і формували зразки у формі дисків діаметром 30 мм і товщиною 2 мм шляхом пресування в закритій металевій формі за температури $170 \text{ }^\circ\text{C}$ та тиску 50 МПа.

Структурні дослідження композитів проводили за допомогою оптичного мікроскопа Primo Star (Carl Zeiss, Німеччина) в режимі просвічування. В ході досліджень використовували зрізи зі зразків товщиною 20 мкм, зроблені за допомогою мікротома.

Термомеханічний аналіз (ТМА) проведено на термомеханічному аналізаторі Q400 EM (TA Instruments, США) в режимі penetрації у температурному інтервалі 20–180 °С за швидкості нагрівання 5 °С/хв. і навантаження на зразок 0,5 МПа.

Дослідження за допомогою диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) виконані за допомогою приладу DSC Q2000 (TA Instruments, США) в температурному інтервалі 20–180 °С за швидкості нагрівання 20 °С/хв.

Значення поверхневої енергії та її складових, полярної і дисперсійної частини, визначали за допомогою метода краплі з використанням двох тестувальних рідин, дистильованої води та діодометану (CH₂I₂). Вимірювання контактного кута рідин на досліджуваних композитах проведено за допомогою оптичного тензіометра KSV Theta (Biolin Scientific, Фінляндія). Декілька крапель тестувальної рідини наносили на очищену поверхню зразка композиту і за допомогою програмного забезпечення тензіометра отримували значення контактного кута для кожної краплі, які потім усереднювали.

Морфологічні особливості композиту

Набір досліджуваних концентрацій композиту ПП/КПА-Fe отримано шляхом розбавлення концентрату КПА-Fe ненаповненим ПП і, таким чином, одночасно відбувалося зменшення

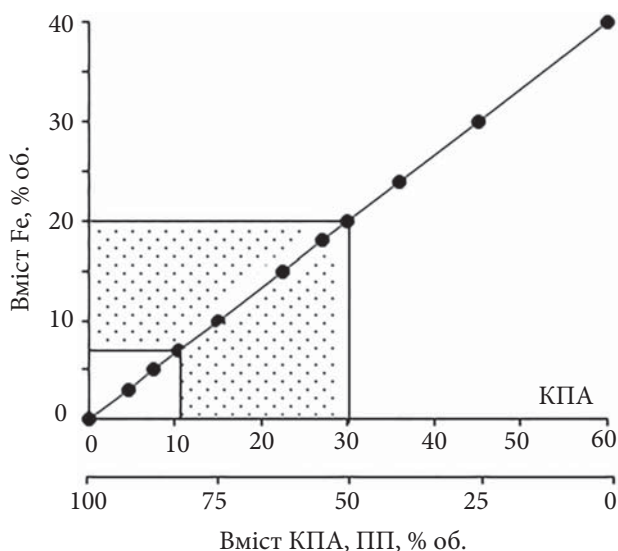


Рис. 1. Відповідність між об'ємним вмістом заліза та співвідношенням полімерних складових ПП і КПА в композиті. Виділена область відповідає інверсії фаз

концентрації наповнювача в об'ємі композиту та перерозподіл співвідношення між ПП і КПА. На рис. 1 наведено відповідність між концентрацією Fe та співвідношенням ПП і КПА в композиті. Видно, що кожне значення концентрації наповнювача відповідає певному вмісту ПП і КПА в суміші, наприклад, якщо концентрація Fe = 20 % об., то співвідношення полімерів ПП/КПА = 50/30 % об.

Оптичні зображення структури композитів ПП/КПА-Fe за різної концентрації наповнювача наведено на рис. 2. На мікроснімках світлі області відповідають ПП, а темні – фазі КПА-Fe. За рахунок впливу термодинамічного і кінетичного факторів [11], а також способу виготовлення композиту, частинки Fe не переходять з фази КПА до фази ПП, тобто за будь-якого співвідношення між ПП і КПА наповнювач локалізується тільки в КПА.

З рис. 2а видно, що за малих концентрацій Fe включення фази КПА-Fe розподілені випадковим чином в об'ємі ПП, який є матрицею композиту такого складу. При зростанні концентрації Fe до 12 % об. (відповідно співвідношення ПП/КПА = 70/18) структура композиту змінюється та утворюються дві взаємопроникні фази: ПП і КПА-Fe (рис. 2б). Така морфологічна картина композиту на основі суміші полімерів відповідає області інверсії фаз, в якій відбувається перехід від структури полімер1 (матриця) – полімер2 (включення) до структу-

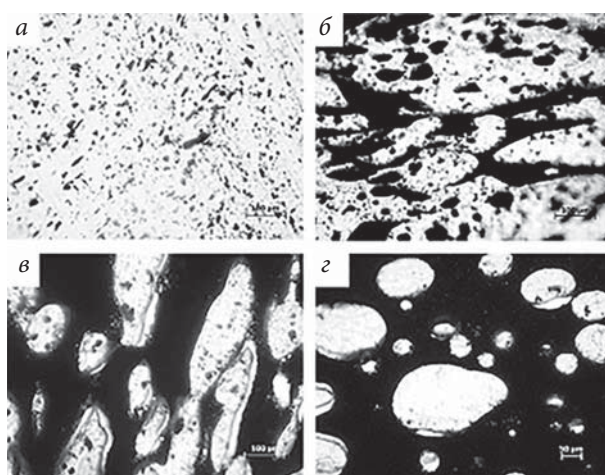


Рис. 2. Оптичні знімки структури композитів ПП/КПА-Fe за концентрації наповнювача: 3 (а); 12 (б); 18 (в) і 28 % об. (г). Світлі області відповідають фазі ПП, темні – фазі КПА-Fe

Таблиця 1. Параметри поверхневої енергії тестувальних рідин

Рідина	γ_L , мН/м	γ_L^d , мН/м	γ_L^p , мН/м
Вода	72,8	21,8	51,0
Діодометан	50,8	50,8	0

ри полімер2 (матриця) – полімер1 (включення) [15, 18, 19]. Подальше збільшення вмісту Fe до 18 % об., (ПП/КПА = 55/27) призводить до руйнування неперервної фази ПП, яка тепер має вигляд великих включень в матриці КПА-Fe (рис. 2в). При подальшому зростанні концентрації Fe, а отже і фази КПА-Fe, розміри включень фази ПП зменшуються, що добре видно з рис. 2г, де концентрація Fe становить 28 % об.

Отже, в широкому концентраційному інтервалі можна виділити три області з різною морфологічною картиною. Область низьких концентрацій (до 7 % об. Fe), де матрицею є ПП, що містить окремі включення концентрату КПА-Fe. Друга область від 7–10 до 18–20 % об. Fe, де фази ПП і КПА-Fe утворюють взаємопроникну структуру, тобто область інверсії фаз. За вищих концентрацій фаза КПА-Fe стає матрицею композиту, а ПП має вигляд розподілених випадковим чином включень. Такі морфологічні перетворення при збільшенні

концентрації наповнювача відповідають зміні складу полімерної суміші і будуть впливати на властивості композиту.

Поверхневі властивості композиту

Поверхнева енергія (ПЕ) є однією з основних характеристик речовини, що описує енергію міжмолекулярної взаємодії на межі її розділу. Величина поверхневої енергії визначає взаємодію матеріалу з навколишнім середовищем, тобто визначає адсорбцію, адгезію та змочування матеріалу. Найбільш поширеним для визначення величини ПЕ є метод, що оснований на вимірюванні значення контактного кута краплі рідини на поверхні досліджуваного матеріалу.

Для визначення поверхневої енергії (γ_s) матеріалу, за допомогою методу краплі (крапля тестувальної рідини наноситься на поверхню досліджуваного твердого тіла і вимірюється краєвий (або контактний) кут між рідиною і твердим тілом у точці контакту [4]), використано рівняння Юнга:

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta, \quad (1)$$

де: γ_{SL} – енергія взаємодії між матеріалом і рідиною; γ_L – значення ПЕ рідини; θ – значення контактного кута на межі поділу рідина/матеріал. Загалом, поверхневу енергію можна

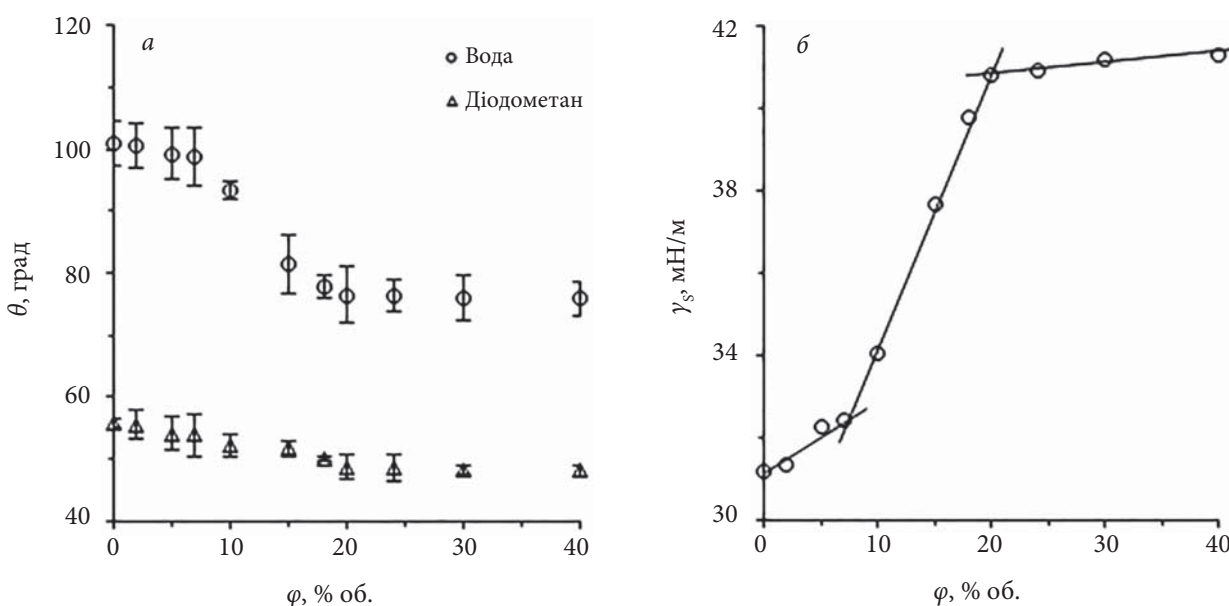


Рис. 3. Концентраційні залежності значень контактного кута (а) та поверхневої енергії (б) для композиту ПП/КПА-Fe

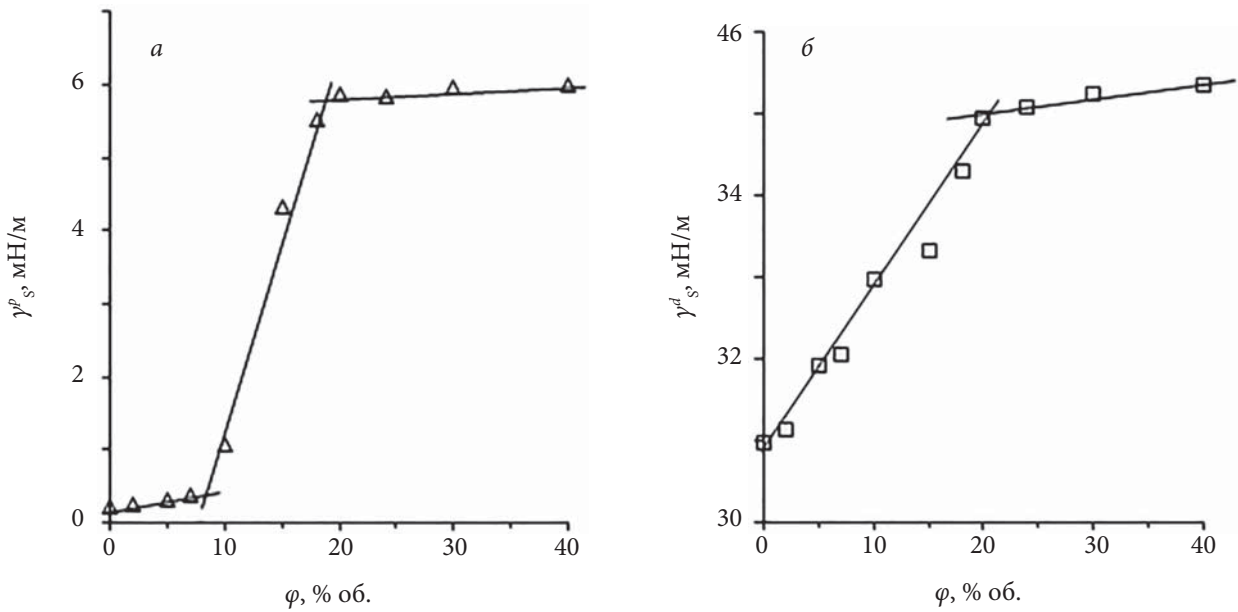


Рис. 4. Концентраційні залежності полярної (а) та дисперсійної частини (б) поверхневої енергії ПЕ для композиту ПП/КПА-Fe

подати як суму двох компонент: полярної і дисперсійної (неполярної):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p. \quad (2)$$

При застосуванні методу краплі, зазвичай, обирають дві тестувальні рідини, одна з яких має переважно дисперсійну компоненту, а інша – полярну компоненту. Для розрахунку ПЕ і визначення значень контактного кута для кожного окремого композиту використовували дистильовану воду та діодометан (CH₂I₂). Ці тестувальні рідини мають відомі значення γ_L^d і γ_L^p , які наведені в табл. 1.

Для води переважає полярна компонента γ_L^p , тоді як діодометан характеризується наявністю тільки дисперсійної компоненти γ_L^d . Загальна поверхнева енергія рідини (γ_L) дорівнює:

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p, \quad (3)$$

Знайдені значення контактного кута краплі тестувальних рідин на поверхні досліджуваних композитів наведено на рис. 3а.

З наведеного рисунка видно, що значення контактного кута для води набагато більші, ніж для діодометану. Поведінка обох залежностей має схожий характер, хоча її особливості більш виражені при використанні води. Найбільше значення θ спостерігається для чистого ПП і для композитів із мінімальним вмістом фази КПА-Fe. Для ПП значення контактного кута при використанні води перевищує 90° і дорівнює 103° ($\cos \theta = -0,225$), що вказує на ви-

сокі гідрофобні властивості поверхні матеріалу. В інтервалі концентрацій 7–20 % об. значення контактного кута зменшується. У діапазоні концентрацій 20–40 % об. Fe контактний кут залишається незмінним і для такого складу поверхня вже відносно гідрофільна зі значенням $\theta = 77^\circ$ ($\cos \theta = 0,225$).

На основі значень контактного кута між тестувальними рідинами та поверхнею досліджуваних композитів можна знайти значення ПЕ використовуючи підхід середнього геометричного, який запропоновано в роботі Оуенса і Вендта [20]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \right) \quad (4)$$

Скомбінуюмо рівняння (4) та рівняння Юнга (1):

$$\frac{1}{2} \gamma_L (1 + \cos \theta) = \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (5)$$

Отримане рівняння приведемо до лінійного вигляду:

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \left(\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d} \right)^{1/2} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (6)$$

На основі рівняння (6) потрібно побудувати прямі в координатах $0,5\gamma_L(1+\cos\theta)/(\gamma_L^d)^{1/2} \sim (\gamma_L^p/\gamma_L^d)^{1/2}$, з яких можна визначити параметри, що відповідають дисперсійній $(\gamma_S^d)^{1/2}$ та полярній $(\gamma_S^p)^{1/2}$ частині ПЕ. Значення поверхневої

енергії дорівнює сумі дисперсійної та полярної складових (рівняння (2)), з урахуванням цього, на основі значень контактного кута та описаної вище методики знайдено залежність значень ПЕ від складу композиту (рис. 3б).

З рис. 3б видно, що концентраційна залежність поверхневої енергії для композиту на основі суміші полімерів має ступеневий характер. Найбільша зміна значення ПЕ відбувається в області інверсії фаз 7–20 % об. Fe, де фази ПП і КПА-Fe неперервні та взаємнопроникні. В цій області співвідношення між фазами ПП і КПА-Fe швидко змінюється в бік збільшення фази КПА-Fe та зменшення фази ПП. Цей процес позначається на поведінці поверхневої енергії композиту зі збільшенням вмісту Fe, що пов'язано зі зміною співвідношення ПП/КПА (рис. 1).

Також окремо можна розглянути залежність дисперсійної та полярної частини ПЕ від структури композиту, що показано на рис. 4.

Як описано вище, використання методу, заснованого на підході Оуенса і Вендта, дає можливість окремо отримати значення полярної (γ_s^p) та дисперсійної (γ_s^d) складових поверхневої енергії для досліджуваного матеріалу. Для ПП $\gamma_s^p = 0,23$ мН/м і $\gamma_s^d = 31,0$ мН/м, для фази КПА-Fe значення полярної частини $\gamma_s^p = 6,0$ мН/м, дисперсійної $\gamma_s^d = 35,3$ мН/м. Ці дані вказують на неполярну природу ПП і наявність досить великої полярної частини в концентраті КПА-Fe, хоча дисперсійна частина переважає в обох компонентах полімерної суміші.

У літературі зустрічаються дуже різні значення поверхневої енергії та її складових для ПП і ПП. Так в роботі Суміти [21] наведені значення для ПП: $\gamma_s^p = 0,4$ мДж/м², $\gamma_s^d = 19,08$ мДж/м², а в роботі [3] знайдено значення $\gamma_s^p = 1,6$ мДж/м², $\gamma_s^d = 35,9$ мДж/м². Автори роботи [22] дають значення поверхневої енергії, що дуже схожі з отриманими в цій роботі: $\gamma_s^p = 0,3$ мДж/м²,

$\gamma_s^d = 30,4$ мДж/м². Також близькі значення поверхневої енергії були отримані авторами [23]: $\gamma_s^p = 0$ мДж/м², $\gamma_s^d = 30,1$ мДж/м². Для ПП значення поверхневої енергії рівні $\gamma_s^p = 11,47$ мДж/м², $\gamma_s^d = 46,61$ мДж/м² [24], хоча в роботах [25 і 20] для полімерів ПА-6 і Нейлон-6.6 були отримані значення $\gamma_s^p = 15,3$ мДж/м², $\gamma_s^d = 39,0$ мДж/м² і $\gamma_s^p = 3,1$ мДж/м², $\gamma_s^d = 42,9$ мДж/м² відповідно. Отже, експериментальні значення поверхневої енергії, отримані в цій роботі, в цілому відповідають відомим з літератури.

Поведінка полярної і дисперсійної частини поверхневої енергії в композиті різна за малих концентрацій наповнювача (рис. 4а, б). У діапазоні концентрацій до 7 % об. Fe полярна частина γ_s^p має незначні зміни. При переході до області інверсії фаз полярна частина різко збільшується і досягає $\sim 6,0$ мДж/м² за 20 % об. Fe, коли фаза КПА-Fe стає матрицею композиту. У діапазоні 20–40 % об. Fe значення γ_s^p залишається практично незмінним. У той же час, з рис. 4б видно, що дисперсійна частина γ_s^d монотонно зростає як в області 0–7 % об. Fe, так і в діапазоні концентрацій 7–20 % об. Fe, досягаючи значення $\gamma_s^d = 35$ мН/м за 20 % об. Fe. Далі це значення майже не змінюється зі збільшенням концентрації наповнювача до 40 % об. Fe. У області інверсії фаз спостерігається найбільша зміна значень як γ_s^p , так і γ_s^d .

Коли фаза КПА-Fe стає матрицею, тобто вище 20 % об. Fe, включення ПП мають незначний вплив на значення γ_s^d , (рис. 4б), хоча їх вміст все ще досить великий (рис. 1). Мабуть, це може бути пов'язано з близькими значеннями γ_s^d для компонентів ПП і КПА-Fe в суміші (31,0 і 35,5 мН/м відповідно). Внесок полярної складової ПП у цьому концентраційному інтервалі також невеликий, величина γ_s^p залишається майже постійною (рис. 4а).

Відносні значення зміни поверхневої енергії $\Delta\gamma_s$ та її частин $\Delta\gamma_s^p$ і $\Delta\gamma_s^d$ за різних концентрацій

Таблиця 2. Відносне збільшення значень ПЕ та її складових за різних концентрацій Fe

Інтервал Fe, % об.	Вміст, % об.		*Відносне зростання параметра, %		
	КПА	ПП	$\Delta\gamma_s^d$	$\Delta\gamma_s^p$	$\Delta\gamma_s$
0–7	0–10	100–83	3,5	61	3,9
7–20	10–30	83–50	9,1	1490	25,9
20–40	30–60	50–0	1,1	1,8	1,2

* відносне збільшення поверхневої енергії було розраховано як $\Delta\gamma = 100 \cdot (\gamma_2 - \gamma_1) / \gamma_1$, де γ_1 і γ_2 – значення поверхневої енергії на початку та в кінці концентраційного інтервалу відповідно.

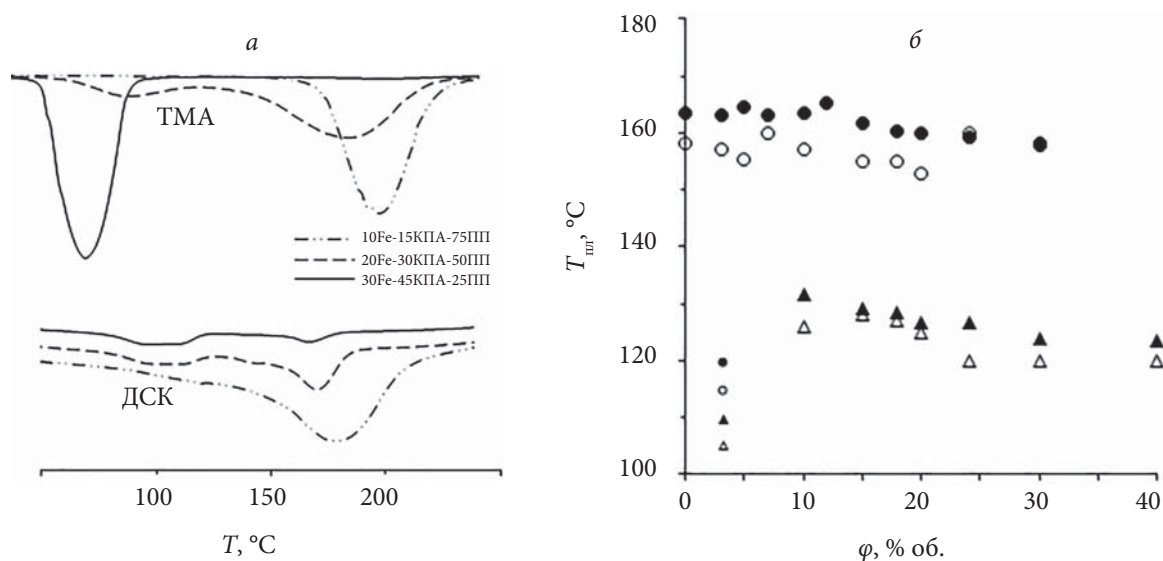


Рис. 5. ДСК і ТМА криві для композиту ПП/КПА-Fe (а); температура плавлення фаз ПП і КПА-Fe залежно від вмісту заліза в композиті (б). Співвідношення між полімерними компонентами, залежне від концентрації заліза, наведено на рис. 1

наповнювача наведено в табл. 2. В інтервалі 0–7 % об. Fe з рис. 4а можна бачити невелике збільшення $\Delta\gamma_s^p$ в абсолютних показниках, проте це відповідає великому відносному зростанню (61 %) полярної складової. У той же час, відносний приріст дисперсійної частини значно менший (3,5 %), хоча його підвищення в абсолютних показниках здається досить великим (рис. 4б). Найбільші зміни γ_s^p (1490 %) відбуваються в області інверсії фаз, тоді як збільшення γ_s^d (9,1%) здається досить незначним порівняно з полярною складовою. Отже, можна зробити висновок, що зі збільшенням концентрації наповнювача та відповідною зміною складу матриці композиту від ПП до КПА-Fe приріст поверхневої енергії відбувається за рахунок переважного зростання її полярної складової γ_s^p .

Термічні характеристики композиту

Результати термічних досліджень, отримані за допомогою термомеханічного аналізу (ТМА) та диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК), для наповненого композиту на основі суміші полімерів ПП/КПА наведено на рис. 5.

Як видно з рис. 5а, криві ДСК мають два піки плавлення, інтенсивність яких залежить від складу суміші, а саме від співвідношення між полімерними компонентами в композиті.

Два піки також спостерігали на диференціальних кривих ТМА, вони відповідають плавленню фаз ПП і КПА-Fe. На рис. 5б наведені температури плавлення полімерних складових ПП і КПА, що отримані різними методами. Ці значення близькі. Зростання концентрації наповнювача в композиті відповідає зміні співвідношення між полімерними компонентами ПП і КПА в бік зменшення кількості ПП (рис. 1). Це призводить до незначного зниження температури плавлення ПП.

Температура плавлення КПА в діапазоні концентрацій наповнювача 24–40 % об. залишається незмінною. Ця область відповідає структурі, де матрицею композиту є фаза КПА-Fe, а окремими включеннями в цій матриці – фаза ПП. Очевидно, що включення ПП не впливають на кристалізаційні процеси в КПА, однак за концентрації наповнювача нижче 20–24 % об. температура плавлення КПА починає зростати. У цьому випадку в полімерній суміші відбувається перехід до структури з фазовою інверсією полімерних компонентів.

Як видно з рис. 1, частка ПП у суміші в цій області перевищує частку КПА (наприклад, для композиту, що містить 10 % об. Fe, співвідношення ПП/КПА = 85/15). При проведенні ТМА та ДСК досліджень температура експерименту зростає і за таких умов спочатку плавиться КПА, в той час як ПП перебуває у

твердому стані. При переході до стану розплаву КПА повинно відбуватися збільшення його об'єму, однак цьому перешкоджає тверда фаза ПП і, в такий спосіб, створюється надлишковий внутрішній тиск у розплаві КПА. З робіт [26, 27] відомо, що температура плавлення полімеру під тиском зростає. В роботі [27], де вивчали вплив тиску (P) на температуру плавлення ($T_{пл}$), було встановлено, що для багатьох полімерів відношення $\Delta T_{пл}/\Delta P$ приблизно однакове і дорівнює $\sim 0,18$ °C/МПа. Розрахунок для композиту, що містить 10 % об. Fe (при такому складі композиту зростання $\Delta T_{пл} = 8$ °C), дає значення надлишкового $P \approx 45$ МПа. Отже, морфологічні особливості області інверсії фаз приводять до особливих умов плавлення низькоплавкого полімерного компоненту, що відображається в зміні температури плавлення КПА.

Висновки

В роботі досліджено структуру, поверхневі та термічні характеристики композиту на основі суміші термопластичних полімерів ПП і КПА, наповненої частинками Fe. Композит виготовлено за два етапи, спочатку отримано концентрат КПА-Fe (з 40 % об. Fe), який потім розбавлено чистим ПП, при цьому наповнювач локалізований тільки в одній полімерній фазі, а саме в КПА. В такій системі зміна концентрації наповнювача веде до зміни складу композиту. Морфологічна організація залежить

від концентрації наповнювача, і у міру його збільшення, змінюється структура композиту, а саме, композит переходить зі стану, коли ПП є матрицею, а фаза КПА-Fe включеннями, до стану, де КПА-Fe стає матрицею композиту, а ПП – окремими включеннями. Між цими двома станами існує область, де фази ПП і КПА-Fe неперервні та взаємопроникні, тобто, область інверсії фаз.

Розраховано значення поверхневої енергії γ_s та її складових, полярної γ_s^p і дисперсійної γ_s^d частин для всього досліджуваного концентраційного інтервалу наповнювача. Для розрахунків було використано метод Оуенса і Вендта та експериментальні значення, отримані з вимірювання контактного кута краплі тестувальних рідин (води та діюдометану) на поверхні композиту. Показано, що в області інверсії фаз, тобто в інтервалі концентрацій 7–20 % об. Fe, відбувається швидка зміна значень γ_s^d , γ_s^p та γ_s . У той же час у концентраційних інтервалах 0–7 % об. і 20–40 % об. зміна значень поверхневої енергії незначна.

Дослідження температури плавлення компонентів суміші ПП і КПА показали її збільшення для КПА в області інверсії фаз. Цей ефект пов'язаний з появою надлишкового тиску в розплаві КПА-Fe за рахунок того, що за такої температури фаза ПП перебуває у твердому стані і обмежує термічне розширення розплаву. Розраховане значення надлишкового тиску становить 45 МПа.

REFERENCES

1. Potschke P., Paul Dr. Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. J. Macromol. Sci. Polymer. Rev., 2003, **43**: 87–141. <https://doi.org/10.1081/MC-120018022>
2. Encyclopedia of Polymer Blends: Vol. 1: Fundamentals. Ed.: A.I. Isayev. Wiley, 2010, 330, ISBN: 978-3-527-31929-9.
3. Shimizu R., Demarquette N. Evaluation of surface energy of solid polymers using different models. J. Appl. Polym. Sci., 2000, **76**: 1831–1845. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000620\)76:12<1831::AID-APP14>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000620)76:12<1831::AID-APP14>3.0.CO;2-Q)
4. Habbe M.A., Gardner D.J., Shen W. Contact angle and wettability of cellulosic surfaces: a review of proposed mechanisms and test strategies. BioRes., 2015, **10**: 8657–8749. https://doi.org/10.15376/biores.10.4.Hubbe_Gardner_Shen
5. Hameed N., Thomas S.P., Abraham R., Thomas S. Morphology and contact angle studies of poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin blends and their glass fibre reinforced composites. eXPRESS Pol. Let., 2007, **1**: 345–355. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.49>
6. Garbacz T. Surface free energy of extruded polymer compositions, Physicochem. Probl. Miner. Process., 2019, **55**: 1509–1516.
7. Rudawska A., Jakubowska P., Kloziński A. Surface free energy of composite materials with high calcium carbonate filler content. Polimery, 2017, **62**: 434–440. <https://doi.org/10.14314/polimery.2017.434>
8. Jose J.P., Abraham J., Maria H.J., Varughese K.T., Thomas S. Contact angle studies in XLPE hybrid nanocomposites with inorganic nanofillers. Macromol. Symp., 2016, **366**: 66–78. <https://doi.org/10.1002/masy.201650048>
9. Park S-J., Kim H-C., Kim H-Y. Roles of work of adhesion between carbon blacks and thermoplastic polymers on electrical properties of composites. J. Coll. Interf. Sci., 2002, **255**: 145–149. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8481>

10. *Mamunya Ye.P.* Morphology and percolation conductivity of polymer blends containing carbon black. *J. Macrom. Sci. – Phys. B*, 1999, **38**: 615–622. <https://doi.org/10.1080/00222349908248125>
11. *Mamunya Ye.P., Levchenko V., Boiteux G., Seytre G., Zanoaga M., Tanasa F., Lebedev E.* Controlling morphology, electrical, and mechanical properties of polymer blends by heterogeneous distribution of carbon nanotubes. *Polym. Compos.*, 2016, **36**: 2467–2477. <https://doi.org/10.1002/pc.23434>
12. *Tang C., Chen N., Hu X.* Conducting polymer nanocomposites: recent developments and future prospects. in: V. Kumar, S. Kalia, H.C. Swart (Eds.), *Conducting Polymer Hybrids*, Springer, 2017. ISBN 978-3-319-46458-9.
13. *Taguet A., Cassagnau P., Lopez-Cuesta J.-M.* Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano) fillers in polymer blends. *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**: 1526–1563. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002>
14. *Mamunya Ye.* Polymer blends filled with carbon black: structure and electrical properties. *Macromol. Symp.*, 2001, **170**: 257–264. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200106\)170:1<257::AID-MASY257>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200106)170:1<257::AID-MASY257>3.0.CO;2-J)
15. *Potschke P., Bhattacharyya A.R., Janke A.* Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate. *Polymer*, 2003, **44**: 8061–8069. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.10.003>
16. *Cao L., Deng S., Lin Z.* Enhancement of carbon nanotube particle distribution in PPS/PEEK/carbon nanotube ternary composites with sausage-like structure. *Polymers* 2016, **8**: 1–12. <https://doi.org/10.3390/polym8020050>
17. *Zois H., Mamunya Y.P., Apekis L.* Structure and dielectric properties of a thermoplastic blend containing dispersed metal. *Macromol. Symp.*, 2003, 198: 461–472. <https://doi.org/10.1002/masy.200350839>
18. *Mamunya Y.P., Muzychenko Y.V., Lebedev E.V., Boiteux G., Seytre G., Boullanger C., Pissis P.* PTC effect and structure of polymer composites based on polyethylene/polyoxymethylene blend filled with dispersed iron. *Polym. Eng. Sci.*, 2007, **47**: 34–42. <https://doi.org/10.1002/pen.20658>
19. *Gubbeles F., Blacher S., Vanlathem E., Jerome R., Deltour R., Brouers F., Teyssie Ph.* Design of electrical conductive composites: key role of the morphology on the electrical properties of carbon black filled polymer blends. *Macromolecules* 1995, **28**: 1559–1566. <https://doi.org/10.1021/ma00109a030>
20. *Owens D.K., Wendt R.C.* Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, **13**: 1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
21. *Sumita M., Sakata K., Asai Sh., Miyasaka K., Nakagawa H.* Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polymer Bulletin*, 1991, **25**: 265–271. <https://doi.org/10.1007/BF00310802>
22. *Schneider R.P.* Comparative analysis of thermodynamic approaches and diagnostic liquids for determination of contact angle-derived physicochemical parameters of solids coated with conditioning films: A practitioner's perspective. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 1997, **11**: 65–93. <https://doi.org/10.1163/156856197X01029>
23. *Elias L., Fenouillot F., Majeste J.C., Cassagnau Ph.* Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. *Polymer*, 2007, **48**: 6029–6040. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.07.061>
24. *Kalin M., Polajnar M.* The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers with oils and water: The importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **293**: 97–108. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.109>
25. *Dumitrascu N., Borcia C.* Adhesion properties of polyamide-6 fibres treated by dielectric barrier discharge. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**: 1117–1123. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.030>
26. *Takamizawa K., Ohno A., Urabe Y.* Effect of pressure on melting temperatures of polyethylene fractions. *Polym. J.*, 1975, **7**: 342–351. <https://doi.org/10.1295/polymj.7.342>
27. *Seeger A., Freitag D., Freidel F., Luft G.* Melting point of polymers under high pressure. Part I: Influence of the polymer properties. *Thermochim. Acta*, 2004, **424**: 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.025>

Received 31.03.2020

А.И. Мисюра,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, 4, пр. Глушкова, Киев 03022, Украина,
e-mail: andrii_misiura@ukr.net

Е.П. Мамуня,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,
e-mail: ymamunya@ukr.net

И.Н. Паращенко,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина
Н.П. Кулиш,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, 4, пр. Глушкова, Киев 03022, Украина

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОЙ ИНВЕРСИИ В НАПОЛНЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА

Исследованы морфологические особенности, поверхностные и термические характеристики композита ПП/КПА-Fe на основе смеси термопластичных полимеров полипропилена (ПП) и кополиамида (КПА). Наполнитель был локализован только в фазе КПА за счет способа формирования композита, а также действия термодинамического и кинетического факторов. Область инверсии фаз лежит в интервале 7-20 об.%, где фазы ПП и КПА-Fe являются непрерывными и взаимопроникающими. На основе значений контактного угла между тестировочными жидкостями и поверхностью композита, а также метода Оуэнса и Вендта, рассчитано значение поверхностной энергии (ПЭ) композита и её дисперсионной и полярной компоненты. Найдено, что наибольшее изменение значения ПЭ и её составляющих, происходит в области инверсии фаз. Также установлено увеличение температуры плавления КПА, что обусловлено возникновением избыточного давления, которое составляет 45 МПа, вследствие ограничения термического расширения расплава КПА твердой фазой ПП.

Ключевые слова: *наполненная полимерная смесь, область инверсии фаз, поверхностная энергия, термические характеристики.*

A.I. Misiura,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 4, Hlushkova prospekt, Kyiv, 03022, Ukraine.

e-mail: andrii_misiura@ukr.net

Ye.P. Mamunya,

Institute of macromolecular chemistry of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,

e-mail: ymamunya@ukr.net

I.M. Parashchenko,

Institute of macromolecular chemistry of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

N.P. Kulish,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 4, Hlushkova prospekt, Kyiv, 03022, Ukraine

INFLUENCE OF PHASE INVERSION IN A FILLED POLYMER BLEND ON THE SURFACE AND THERMAL CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITE

The morphological features, surface and thermal characteristics of the PP/CPA-Fe composite based on a blend of the thermoplastic polymers polypropylene (PP) and copolyamide (CPA) are described. The filler was localized only in the CPA phase due to the method of the composite preparation, as well as the influence of the thermodynamic and kinetic factors. Three different types of the PP/CPA-Fe composite morphology in whole concentration range were observed. Up to 7 vol.% Fe, PP phase is the matrix of composite and phase CPA-Fe is the inclusions. In the range of 7-20 vol.% the phase inversion region observed, where the phases PP and CPA-Fe are co-continuous. When the concentration of the filler more than 20 vol.% the CPA-Fe phase becomes the matrix of composite and the PP phase is the inclusions. The phase inversion region observed in the range of 7-20 vol.%, where the PP and CPA-Fe phases are co-continuous. Based on the values of the contact angle between the testing liquids and the surface of the composite, as well as Owens and Wendt's method, the surface energy of the composite and its dispersion and polar components were calculated. It was found that the largest changes in the value of surface energy and its components occur in the phase inversion region, at the same time, in the concentration intervals of 0-7 vol.% and 20-40 vol.%, the change in surface energy values is insignificant. The curves of differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermomechanical analysis (DTMA) have two melting peaks, which corresponds to the PP and CPA phases, and their intensity depends on the composition of the blend. An increase in the CPA melting temperature was also found, that is due to the occurrence of excessive pressure, which is 45 MPa, because of the restriction of the thermal expansion of the CPA melt by the solid PP phase.

Key words: filled polymer blend, phase inversion region, surface energy, thermal characteristics.