



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.283>
УДК 539.266+536.63

С.А. БІЛИЙ,

Чорноморський національний університет імені Петра Могили, 10, вул. 68 десантників, Миколаїв, 54003, Україна,
e-mail: sergeybilyi@gmail.com
ORCID: 0000-0002-6967-9037

Е.А. ЛИСЕНКОВ,

Чорноморський національний університет імені Петра Могили, 10, вул. 68 десантників, Миколаїв, 54003, Україна,
e-mail: ealysenkov@ukr.net
ORCID: 0000-0002-1369-4609

С.Д. НЕСІН,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: nesin@nas.gov.ua
ORCID: 0000-0003-2162-3533

В.В. КЛЕПКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: klepko_vv@ukr.net
ORCID: 0000-0001-8089-8305

ВПЛИВ ЧАСУ ДИСПЕРГУВАННЯ МОНТМОРИЛОНІТУ НА СТРУКТУРУ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

Досліджено вплив часу ультразвукової диспергації на структурні та теплофізичні властивості нанокомпозитів. На основі поліетиленгліколю й монтморилоніту (ММТ) виготовлено модельні системи. Всі зразки мали однаковий склад і вміст наповнювача (5 мас. %), час ультразвукової обробки становив від 5 до 12 хв. Для встановлення залежності властивостей систем від часу диспергування використані методи ширококутового розсіювання рентгенівських променів і диференціальної сканувальної калориметрії. Показано, що варіювання часу ультразвукового диспергування значно впливає на властивості полімерних нанокомпозитів. Зі зростанням часу змішування збільшується міжплощинна відстань ММТ, що вказує на підвищення ступеня інтеркаляції полімерної матриці. Разом з тим, знижується кристалічність нанокомпозиту, що відповідає збільшенню площі граничного шару полімер/наповнювач. Температура плавлення нанокомпозиту підвищується зі зростанням часу диспергування. Така тенденція є наслідком ускладнення теплового руху молекул полімеру через наявність розвинутої поверхні наповнювача. Показано, що зі зростанням часу диспергування збільшується частина іммобілізованої аморфної фракції полімеру. Це пояснюється тим, що інтеркальований у міжплощинний простір ММТ полімер втрачає здатність до кооперативного руху, тобто і до склування. Встановлено, що максимальне поліпшення властивостей системи спостерігається за часу диспергування 10 хв. У такому стані частинки ММТ найбільш розширені, що призводить до максимального збільшення площі граничного шару. При подальшому змішуванні відбуваються процеси агрегації частинок ММТ і деструкції молекул полімеру, що призводить до втрати бажаних властивостей нанокомпозиту. Визначення оптимального часу змішування полімерного нанокомпозиту уможливує отримання бажаних властивостей систем визначеного складу.

Ключові слова: нанокомпозити, монтморилоніт, диференціальна сканувальна калориметрія, ультразвукове диспергування, поліетиленгліколь.

Цитування: Білий С.А., Лисенков Е.А., Несін С.Д., Клепко В.В. Вплив часу диспергування монтморилоніту на структуру та теплофізичні властивості систем на основі поліетиленгліколю. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 4. С. 283—289. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.283>

Вступ

За останні десятиріччя нанокompозитні матеріали стали об'єктом інтенсивного вивчення оскільки вони демонструють унікальні фізико-хімічні властивості, які неможливо отримати за допомогою окремих компонентів. Зростання інтересу до цих систем пояснюється тим, що вони мають унікальні властивості, такі як високі механічну та термічну стійкість, електричну провідність, покращені оптичні та магнітні властивості. Тому полімерні нанокompозити представляють широкий простір для їх застосування [1–3]. Бажані властивості нанокompозитів досягаються шляхом додавання в матрицю різних нанорозмірних наповнювачів. Серед усіх наночастинок органоглинам приділяють особливу увагу. Це пов'язано з широким діапазоном промислових застосувань таких матеріалів через їх низьку вартість, велику кількість у природі, комерційну доступність, високі міцність і стійкість, ефективність при введенні навіть малої кількості, просту обробку. Органоглини та шаруваті полімерні нанокompозити використовують в різних областях, таких як пакування харчових продуктів, електротехніка, медицина тощо [4].

Для отримання бажаних властивостей нанокompозиту можливо в широкому діапазоні варіювати склад і концентрацію компонентів. Такий підхід надає широкий простір для розробки найрізноманітніших матеріалів, придатних для використання в багатьох сферах промисловості. Існують й інші шляхи покращення та модифікації матеріалу. Як показано в [5], різні методи, час змішування та підготовка матеріалів можуть по-різному впливати на властивості отриманих нанокompозитів.

У статті [6] автори, досліджуючи вплив часу диспергування на механічні та оптичні властивості нанокompозиту, виявили, що варіювання часу диспергування значно впливає на ці параметри, і відмітили, що встановлення оптимального часу змішування може допомогти досягнути бажаних властивостей матеріалу. У дослідженні [7] виявлено, що час диспергування значно впливає на міжплощинну відстань монтморилоніту (ММТ).

Усупереч цим результатам автори [8] показали, що хоча час диспергування впливає на

механічні властивості нанокompозиту, проте не має ніякого впливу на міжплощинну відстань ММТ.

Разом з тим у статті [9] автори дійшли висновку, що тривалість диспергування не впливає на термостійкість нанокompозиту. Зважаючи на наявність протилежних поглядів і відсутність загальної теорії, встановлення особливостей впливу часу приготування на властивості нанокompозитів є актуальним завданням. Тому метою роботи було вивчення впливу часу ультразвукового диспергування на структуру та теплофізичні властивості систем на основі поліетиленгліколю (ПЕГ) і ММТ.

Експериментальна частина

Для дослідження впливу часу диспергування на структуру та властивості нанокompозитів використовували модельні системи на основі ПЕГ і ММТ.

Поліетиленгліколь $M_w = 1000$, виробництва компанії Fluka, був обраний полімерною матрицею. Як наповнювач використовували органомодифікований ММТ.

ММТ із Піжевського родовища попередньо очищували [10]. Для полегшення перетворення ММТ в органоформу останній заздалегідь переводили в натрієву форму шляхом п'ятикратної обробки водної дисперсії мінералу (0,1 моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від оброблюваного розчину центрифугуванням із подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-іон з азотнокислим сріблом. Органомодифікований ММТ отримували шляхом обробки Na форми мінералів гексадецилтриметиламонійбромідом (виробництва компанії Merck) за температури 75 °C протягом 24 год.

Перед використанням ПЕГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 год за температури 80–100 °C і залишкового тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового змішування у розплаві за температури 80 °C за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД А-650. Вміст наповнювача становив 5 мас. %. (далі %). Всі зразки попередньо механічно змішували у розплаві протягом 2 хв.

Для встановлення впливу часу диспергування на структуру полімерної матриці застосо-

ували метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП). Використовували Cu K_α випромінювання за довжини хвилі $\lambda = 0,154$ нм [11].

Теплофізичні дослідження проводили в сухій атмосфері азоту в інтервалі температур від -110 до $+100$ °С за швидкості нагрівання 5 °С/хв методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) із використанням калориметра DSC-60 Plus (Shimadzu) [12].

Результати дослідження та їх обговорення

Метод ШКРРП дає змогу вивчити аморфну та аморфно-кристалічну структуру полімерних систем. Згідно з літературними даними, цим методом можна вивчати як кристалічні утворення у полімерній матриці, так і міжплощинні відстані у наповнювачі.

На рис. 1 наведені дані ШКРРП для наноккомпозитів ПЕГ-1000/ММТ $\omega = 5$ % за різного часу диспергування, який значно впливає на структурні властивості наноккомпозиту. На кривих рис. 1 спостерігали серію максимумів. Найбільш інтенсивні максимуми в області 20 – 30 градусів вказують на кристалічну структуру досліджуваних систем. Піки в області 5° свідчать про наявність впорядкованої структури, що є наслідком введення ММТ. Відомо, що залежно від методів приготування або при

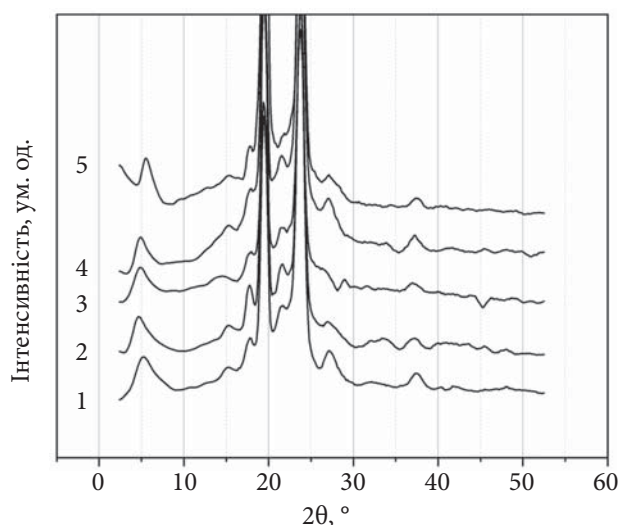


Рис. 1. Криві ШКРРП для систем на основі ПЕГ і ММТ, час змішування яких становив: 0 (1); 5 (2); 7 (3); 10 (4) і 12 хв.(5)

додаванні до ММТ різноманітних модифікаторів, їх міжплощинна відстань може змінюватися. Досліджували вплив часу диспергування на міжплощинну відстань ММТ методом ШКРРП. Розрахунки проводили за допомогою рівняння Брегга:

$$\lambda = 2d\sin\theta, \quad (1)$$

де: λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ($\lambda = 1,54$ Å), яке використовували в дослідженні; θ – половина дифракційного кута.

Залежність міжплощинної відстані ММТ від часу ультразвукової обробки наведена на рис. 2, з якого видно, що значення міжплощинної відстані (d) змінюється від $1,59$ нм, яка характерна для органомодифікованого ММТ у порошкоподібному стані, до $1,91$ нм. При попередньому механічному змішуванні без диспергування міжплощинна відстань ММТ близька до такої відстані ММТ у порошковій формі. Оскільки просте змішування не спроможне розбити великі тактоїди ММТ, границя розподілу полімер/наповнювач відносно невелика, що ускладнює інтеркаляцію макромолекул полімеру в міжплощинний простір ММТ. При зростанні часу диспергування (5 – 7 хв.) міжплощинна відстань поступово збільшується. Це відбувається внаслідок руйнування тактоїдів ММТ на частинки меншого розміру, що приводить до збільшення поверхні розподілу і, як наслідок, до прискорення дифузії полімеру в міжплощинний простір ММТ. При зростанні

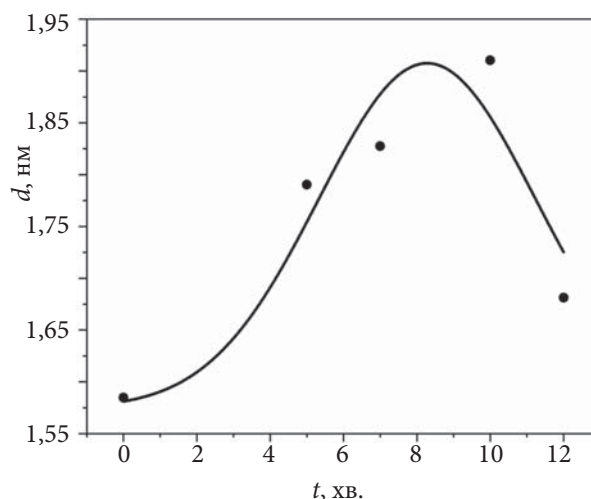


Рис. 2. Залежність міжплощинної відстані ММТ від часу диспергації для систем на основі ПЕГ

Таблиця. Основні теплофізичні параметри нанокompatитів за різного часу диспергування

t , хв	d , нм	T_g , °C	ΔC_p , Дж/(г·К)	T_m , °C	ΔH_m , Дж/г	χ	c_{RAF}	c_{MAF}
0	1,59	-73,3	0,10	35,8	126,8	0,766	0,168	0,66
5	1,79	-73,2	0,08	35,2	109,4	0,661	0,260	0,79
7	1,83	-74,1	0,07	39,4	101,4	0,612	0,305	0,83
10	1,91	-74,3	0,06	40,1	91,3	0,551	0,364	0,85
12	1,68	-80,5	0,08	29,7	107,3	0,648	0,269	0,83

часу диспергування до 10 хв. значення міжплощинної відстані набуває максимального значення, що можна пояснити оптимальним ступенем розшарованості ММТ, при якому інтеркаляція відбувається найлегше. Подальше диспергування не впливає на руйнування тактоїдів ММТ, разом з тим, починаються процеси часткової деструкції полімеру, що призводить до зменшення міжплощинної відстані.

Введення наповнювача значно впливає на теплофізичні характеристики полімерних нанокompatитів. Для дослідження впливу часу диспергування на теплофізичні властивості нанокompatитів використовували метод ДСК, який дає змогу безпосередньо вивчати температурні переходи та опосередковано дає додаткову інформацію про структуру системи. На рис. 3 подані ДСК криві для нанокompatитів ПЕГ-1000/ММТ $\omega = 5\%$ за різного часу диспергування, на яких проявляються два температурні переходи: розклування та плавлення.

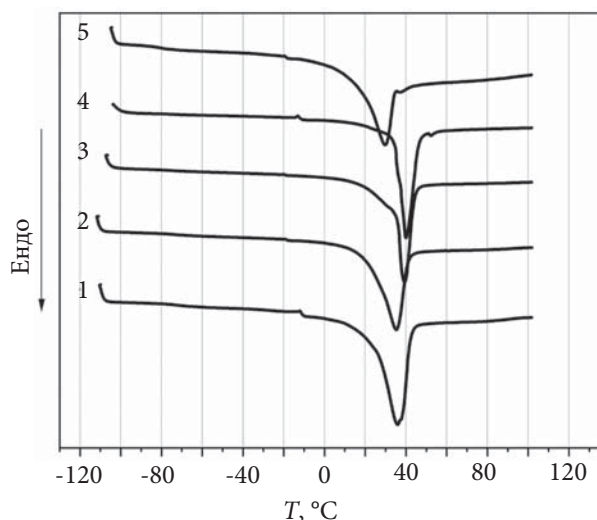


Рис. 3. ДСК криві для систем на основі ПЕГ і ММТ, час диспергування яких становив: 0 (1); 5 (2); 7 (3); 10 (4) і 12 хв.(5)

Розклування, або перехід склування, спостерігали у вигляді сходинки на кривій ДСК в області температур від -90 до -60 °C. Через наявність кристалічної фази у матриці ПЕГ відбувається процес плавлення, який проявляється у вигляді максимуму в області температур 10 – 45 °C. Значення основних теплофізичних характеристик, визначених за допомогою методу ДСК, наведені у таблиці.

Як видно з рис. 3, варіювання часу диспергування впливає не тільки на міжплощинну відстань ММТ, а й на структуру полімерної матриці, про що свідчить зміна площ під максимумами плавлення. Із даних ДСК за площами максимумів можна визначити ступінь кристалічності системи за формулою:

$$\chi = \Delta H_m / \Delta H_{m,c} \quad (2)$$

де: ΔH_m – експериментально отримана ентальпія плавлення; $\Delta H_{m,c}$ – ентальпія плавлення 100 % кристалічного полімеру (для ПЕГу $\Delta H_{m,c} = 165,5$ Дж/г [13]).

Залежність ступеня кристалічності від часу диспергування подана на рис. 4, з якого видно, що при змішуванні без диспергування існують

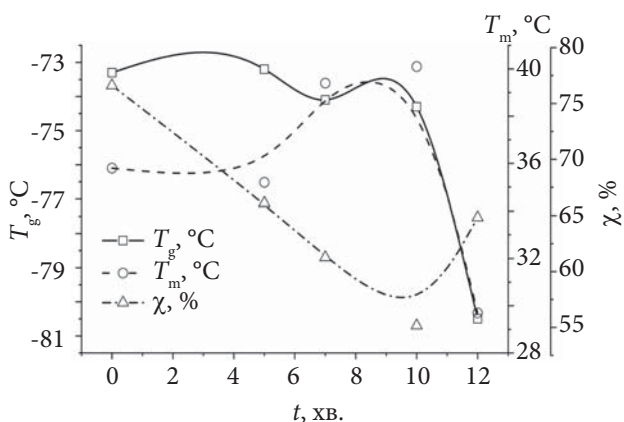


Рис. 4. Залежності температур склування й плавлення та ступеня кристалічності від часу ультразвукової обробки для нанокompatитів на основі ПЕГ

великі тактоїди ММТ, які майже не впливають на структурні властивості ПЕГу. Зі зростанням часу диспергування ступінь кристалічності починає зменшуватись і досягає мінімуму за часу диспергування 10 хв. Це пояснюється інтенсивним руйнуванням тактоїдів ММТ, що приводить до пригнічення кристалізації матриці ПЕГ. При подальшому зростанні часу диспергування ступінь кристалічності починає підвищуватися, що корелює з поведінкою міжплощинної відстані. Зі зростанням часу диспергації збільшується і частка полімеру, інтеркальованого у міжплощинний простір, що в свою чергу приводить до збільшення загальної площі міжфазного шару полімер/ММТ. У міжфазному шарі ПЕГ перебуває в аморфному стані, тому зі зростанням часу диспергування спостерігається зменшення кристалічності полімеру.

На рис. 4 наведено залежність температури плавлення наноккомпозитів ПЕГ-1000/ММТ $\omega = 5\%$ від часу диспергування. При механічному змішуванні без диспергування температура плавлення наноккомпозитів і чистого ПЕГу однакова. Через те, що частинки ММТ не розшаровані, не відбувається майже ніякої взаємодії з полімером, тому температура плавлення не змінюється. Зі зростанням часу диспергування температура плавлення наноккомпозиту починає підвищуватись. Наявність розвинутої поверхні наповнювача утруднює процеси теплового руху молекул і, тим самим, впливає на теплофізичні властивості. При диспергуванні протягом 10 хв ступінь розшарування ММТ набуває максимального значення, що приводить до появи максимуму. При подальшому зростанні часу ультразвукової обробки частинки ММТ починають агрегувати, що спричиняє зменшення поверхні наповнювача, яка здатна до взаємодії з матрицею, і, як наслідок, температура плавлення спадає. Аналогічний ефект спостерігали автори роботи [14] для системи олігоетилєнєлїколь-вуглецевї нанотрубки.

На рис. 4 також показана залежність температури склування досліджуваних наноккомпозитів від часу диспергування. Основні теплофізичні параметри наноккомпозитів за різного часу диспергування наведено в таблиці, з якої видно, що варіювання часу диспергування майже не впливає на температуру склування

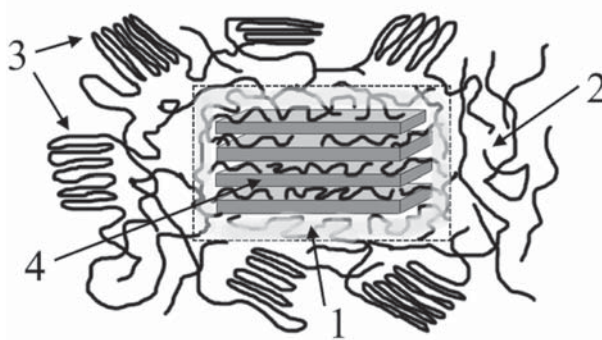


Рис. 5. Схематичне зображення різних полімерних фракцій, які існують у системі ПЕГ-ММТ: іммобілізована аморфна (1); рухома аморфна (2); кристалічна (3) і ММТ (4)

наноккомпозитів. Це пояснюється тим, що ступінь розшарування ММТ й інтеркаляція ПЕГу в міжплощинний простір частинок майже не впливають на рухливість сегментних ланок полімеру. Аналогічний ефект спостерігали автори роботи [7] для системи полієпоксид-ММТ. Різкий спад температури склування протягом 12 хв. диспергування, ймовірно, відповідає частковій деструкції макромолекул ПЕГ.

Для полімерних композитних систем характерна наявність декількох полімерних фракцій [15]. Для частково-кристалічних полімерів відомо, що спостерігається приріст теплоємності при склуванні (ΔC_p) часто менший, ніж для полімеру з такою ж кристалічністю. У статті [16] автори ввели концепцію іммобілізованої аморфної фракції (RAF – rigid amorphous fraction) (рис. 5):

$$c_{RAF} = 1 - \chi - \Delta C_p / \Delta C_{p,a}, \quad (3)$$

де: c_{RAF} – частка нерухомої аморфної фази; ΔC_p і $\Delta C_{p,a}$ – прирости теплоємності при склуванні для частково-кристалічного та повністю аморфного полімерів відповідно. Співвідношення приростів характеризує частку від полімеру, що бере участь у склуванні, яка називається рухомою аморфною фракцією (MAF – mobile amorphous fraction) (рис. 5).

Як відомо з [17], у полімерних наноккомпозитах також можуть існувати дві фракції аморфного полімеру: рухома та нерухома (рис. 5). c_{RAF} розраховується за формулою:

$$c_{RAF} = 1 - \chi - c_{MMT} - \Delta C_p / \Delta C_{p,a}, \quad (4)$$

де: c_{RAF} – частка нерухомої аморфної фракції; c_{MMT} – вміст наповнювача; ΔC_p і $\Delta C_{p,a}$ – приріст теплоємності при склуванні для частково

кристалічного та 100 % аморфного полімеру відповідно.

Як видно з таблиці, частина іммобілізованого полімеру збільшується зі зростанням часу змішування. Така залежність корелює з усіма попередньо розглянутими характеристиками. За невеликого часу змішування відносно мала частина ПЕГу проникла у міжплощинний простір ММТ, отже велика частина полімеру бере участь у процесі склування. Зі зростанням часу диспергування все більша частина ПЕГу проникає у міжплощинний простір і втрачає здатність до кооперативного руху, тобто і до склування. За часу диспергування 10 хв. спостерігається максимум, який свідчить, що максимальна кількість полімеру інтеркалювала в ММТ, отже відносно велика частина полімеру вже не може брати участь у склуванні. За подальшого зростання часу диспергації деякі частинки ММТ починають агрегувати, що призводить до зменшення об'єму інтеркальованого ПЕГу, і, як наслідок, до зменшення іммобілізованої аморфної фракції. Отже, хоча варіювання часу змішування не впливає на рухливість сегментних ланок полімеру, проте може впливати на частину аморфної фази, що

бере участь у склуванні.

Висновки

Дослідження впливу умов виготовлення полімерних наноккомпозитів на основі ПЕГ і ММТ показало, що зростання часу змішування зразків супроводжується підвищенням ступеня інтеркаляції макромолекул полімеру в міжплощинний простір ММТ, що позначається на збільшенні міжплощинної відстані органоглини. Встановлено, що зразки за більшого часу диспергування характеризуються меншим ступенем кристалічності. Аналіз даних ДСК показав, що зростання часу змішування зразка призводить до збільшення іммобілізованої аморфної фракції наноккомпозиту, разом з тим, вплив на температуру склування незначний. Було встановлено, що оптимальним часом змішування є 10 хвилин. При тривалішій диспергації починаються процеси агрегації частинок ММТ і часткової деструкції полімеру. Визначення оптимального часу змішування полімерного наноккомпозиту сприяє покращенню структурних і теплофізичних властивостей матеріалу.

REFERENCES

1. Ruth Stephanie, Min Woo Kim, Sung Hyun Kim, Jang-Kyo Kim, Chan Yeong Park, Tae Jung Park Recent advances of bimetallic nanomaterials and its nanocomposites for biosensing applications, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Volume **135**, 2021, 116159, ISSN 0165-9936, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116159>.
2. Maria Batool, Muhammad Faizan Nazar, Aneesa Awan, Muhammad Bilal Tahir, Abbas Rahdar, Ahmed Esmail Shalan Senentxu Lanceros-Méndez, Muhammad Nadeem Zafar, Bismuth-based heterojunction nanocomposites for photocatalysis and heavy metal detection applications, *Nano-Structures & Nano-Objects*, Volume **27**, 2021, 100762, ISSN 2352-507X, <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100762>.
3. Ziyang Zhang, Jigang Du, Jiaxu Li, Xiaodong Huang, Ting Kang, Chi Zhang, Song Wang, Olayemi Oluwatosin Ajao, Wen-Jun Wang, Pingwei Liu Polymer nanocomposites with aligned two-dimensional materials, *Progress in Polymer Science*, Volume **114**, 2021, 101360, ISSN 0079-6700, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101360>.
4. Dorsaf Cheikh, Hatem Majdoub, Margarita Darder An overview of clay-polymer nanocomposites containing bioactive compounds for food packaging applications, *Applied Clay Science*, Volume **216**, 2022, 106335, ISSN 0169-1317, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106335>.
5. María Cristina Villamán Diéguez, Franciele Maria Pelissari, Paulo José do Amaral Sobral, Florencia Cecilia Menegalli Effect of process conditions on the production of nanocomposite films based on amaranth flour and montmorillonite, *LWT - Food Science and Technology*, Volume **61**, Issue 1, 2015: 70–79, ISSN 0023-6438, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.11.017>.
6. Jokar A., Azizi M.H., Esfehiani Z.H. et al. Effects of ultrasound time on the properties of methylcellulose-montmorillonite films. *Int Nano Lett*, 2017, **7**: 59–68. <https://doi.org/10.1007/s40089-017-0202-6>.
7. Al-Qadhi, Muneer & Merah, Necar & Khan, Z. afarullah & Mezghani, K. & Gasem, Zuhair & Adinoyi, Muhammad. Effect of sonication and high shear mixing parameters on nanoclay dispersion in epoxy. *ECCM 2012 - Composites at Venice, Proceedings of the 15th European Conference on Composite Materials*.
8. Li J., Jiang G. J., Guo S. Y. & Zhao L. J. Effects of ultrasonic oscillations on structure and properties of HDPE/montmorillonite nanocomposites, *Plastics, Rubber and Composites*, 2007, **36**, 7–8: 308–313. <https://doi.org/10.1016/j.plas.2007.07.001>.

- org/10.1179/174328907X237638.
9. *Alshabanat, Mashael & Al-Arrash, Amal & Mekhamer, Waffa.* Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites: Study of the Morphology and Effects of Sonication Time on Thermal Stability. *Journal of Nanomaterials*. 2013. **10**: 1155/2013/650725. <https://doi.org/10.1155/2013/650725>.
 10. *Bezrodnaya T.V., Nesprava V.V., Puchkovskaya G.A. et al.* Structure and spectroscopic properties of organoclays doped by multiwall carbon nanotubes. *J Appl Spectrosc.* 2011, **78**: 50–58. <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9424-y>
 11. *Ginè A.* *Renthenohrafiya krystallov. Teoriya y praktyka.* M.: Fyzmathyz, 1961: 604.
 12. *Bershtein V.A., Ehorov V.M.* *Dyfferentsyalnaia skanyruishchaia kalorymetriya v fizyko-khymyy polymerov.* L.: Khymiya, 1990: 256.
 13. *Chen H.-W., Xu H., Huang C.-F. and Chang F.-C.* Novel polymer electrolyte composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate, and benzimidazole. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **91**: 719725. <https://doi.org/10.1002/app.13190>.
 14. *Lysenkov E.A., Gomza Yu.P., Davydenko V.V., Klepko V.V.* Structure and thermal properties of systems based on oligoethyleneglycol and anisometric nanofillers, *Polymer Journal* (18181724). 2010, **32**, Issue 2: 99–104.
 15. *Albert Sargsyan, Anahit Tonoyan, Sevan Davtyan, Christoph Schick.* The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, Issue 8: 3113–3127, ISSN 0014-3057, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.011>.
 16. *Suzuki H., Grebowicz J. and Wunderlich B.* Glass transition of poly(oxymethylene). *Brit. Poly. J.*, 1985, **17**: 1–3. <https://doi.org/10.1002/pi.4980170101>.
 17. *Panagiotis Klonos, Polycarpus Pissis* Effects of interfacial interactions and of crystallization on rigid amorphous fraction and molecular dynamics in polylactide/silica nanocomposites: A methodological approach, *Polymer*, 2017, **112**: 228–243. ISSN 0032-3861. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.003>.

Received 18.08.2022

S.A. Bilyi,

Petro Mohyla Black Sea National University, 10, 68 Desantnikiv str., Mykolaiv, 54003, Ukraine
e-mail: sergeybilyi@gmail.com

E.A. Lysenkov,

Petro Mohyla Black Sea National University, 10, 68 Desantnikiv str., Mykolaiv, 54003, Ukraine
e-mail: ealysenkov@ukr.net

S.D. Nesin,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: nesin@nas.gov.ua

V.V. Klepko, Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: klepko_vv@ukr.net

THE EFFECT OF DISPERSION TIME ON THE STRUCTURE AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SYSTEMS BASED ON POLYETHYLENE GLYCOL AND MONTMORILLONITE

In this work, the effect of ultrasonic dispersion time on the structural and thermophysical properties of nanocomposites was studied. Model systems were made based on polyethylene glycol and montmorillonite. All samples had the same composition and filler content (5% by weight), the ultrasonic treatment time was from 5 to 12 minutes. The methods of wide-angle X-ray scattering and differential scanning calorimetry were used to establish the dependence of the properties of the systems on the dispersion time. Data analysis of the obtained results showed that the variation of ultrasonic dispersion time significantly affects the properties of polymer nanocomposites. As the mixing time increases, the interplanar distance of montmorillonite increases, which indicates an increase in the degree of intercalation of the polymer matrix. At the same time, the crystallinity of the nanocomposite decreases, which corresponds to the increase in the area of the polymer/filler boundary layer. The melting temperature of the nanocomposite increases with increasing dispersion time. This trend is a consequence of the complication of the thermal movement of polymer molecules due to the presence of a developed surface of the filler. It is shown that with an increase in the sonication time, the part of the immobilized amorphous fraction of the polymer increases. This is explained by the fact that the polymer intercalated in the interlayer space of montmorillonite loses its ability to cooperative movement, that is, to glass transition. It was established that the maximum improvement of system properties is observed at a dispersion time of 10 min. In this state, the montmorillonite particles are most stratified, which leads to the maximum increase in the area of the boundary layer. During further mixing, processes of aggregation of montmorillonite particles and destruction of polymer molecules occur, which leads to the loss of the desired properties of the nanocomposite. Finding the optimal mixing time of a polymer nanocomposite makes it possible to obtain the desired properties of systems with a defined composition.

Keywords: nanocomposites, montmorillonite, differential scanning calorimetry, ultrasonic dispersion, polyethylene glycol.