

А. С. Масюк, А. Б. Тарнавський, В. Є. Левицький
Національний університет "Львівська політехніка"
кафедра хімічної технології переробки пластмас

МОРФОЛОГІЯ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИХ КОМПОЗИТІВ З МЕТАЛОВМІСНИМ ПОЛІМЕР-СИЛКАТНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

© Масюк А. С., Тарнавський А. Б., Левицький В. Є., 2017

На основі рентгеноструктурного аналізу встановлено вплив *Ni*-вмісного модифікованого полівініловим спиртом полімер-силікатного наповнювача на структуру (ступінь кристалічності, усереднений розмір кристалітів) розроблених термопластичних композитів на основі поліпропілену. Виявлено, що введення полімер-силікатного наповнювача сприяє зростанню фізико-механічних (поверхнева твердість, міцність під час розривання, модуль пружності, модуль високоеластичності) та теплофізичних (теплостійкість за Віка, коефіцієнт лінійного теплового розширення) властивостей поліпропіленових композитів.

Ключові слова: *Ni*-вмісний полімер-силікатний наповнювач, композит, поліпропілен, полівініловий спирт.

A. S. Masyuk, A. B. Tarnavskiy, V. E. Levytskyi

THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF POLYPROPYLENE COMPOSITES WITH METAL-CONTAINING POLYMER-SILICATE FILLER

© Masyuk A. S., Tarnavskiy A. B., Levytskyi V. E., 2017

The effect of *Ni*-containing modified by polyvinyl alcohol polymer-silicate filler on the structure (degree of crystallinity, crystallite size average) of developed thermoplastic composites based on polypropylene based on X-ray diffraction analysis has been determined. The increased of physico-mechanical (surface hardness, strength at breaking, elastic modulus, high elasticity modulus) and thermo-physical (Vicat softening point, coefficient of linear thermal expansion) properties of polypropylene composites due to introduction of polymer-silicate filler has been established.

Key words: *Ni*-containing polymer-silicate filler, composite, polypropylene, polyvinyl alcohol.

Постановка проблеми. Для розроблення сучасних технологій і їх ефективного впровадження виникає необхідність використання принципово нових матеріалів з необхідними властивостями. Перспективними з погляду одержання, наявності цінних властивостей і застосування є полімерні композиційні матеріали, зокрема на основі термопластів та неорганічних наповнювачів. Переважно неорганічні наповнювачі для підвищення технологічної сумісності з полімерною матрицею і направлено регулювання технологічних та експлуатаційних властивостей полімерних композиційних матеріалів на їхній основі попередньо піддають модифікуванню. Серед методів підвищення сумісності між компонентами полімерних композиційних матеріалів широко використовуються ті,

що пов'язані з попереднім модифікуванням силікатних наповнювачів функційноактивними високомолекулярними сполуками [1]. Ефективним є розроблений фізико-хімічний метод [2], що ґрунтується на сумісному осадженні промислових водорозчинних силікатів і функціональних поверхнево-активних полімерних модифікаторів під дією неорганічних кислот і (або) солей металів та забезпечує рівномірний розподіл модифікатора на поверхні і в об'ємі наповнювача. Водночас серед широкого кола полімерних матриць, які використовують для розроблення композиційних матеріалів конструкційного призначення, особливе місце посідають термопласти, зокрема, поліпропілен (ПП).

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Силікатні матеріали широко застосовуються як наповнювачі у виробництві полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) [3, 4]. При цьому використовуються як природні силікатні наповнювачі (монтморилоніт, кремнезем, воластоніт тощо) [5], так і синтезовані [6]. У цей самий час, для синтезу силікатних наповнювачів доцільно використовувати багатотоннажні водорозчинні силікати, що зумовлено доступністю вітчизняної вихідної сировини, техніко-економічними показниками, технологічністю процесу та можливістю одержання широкого спектра різноманітних функціональних матеріалів введенням до них додатків органічної та неорганічної природи [7].

У цей самий час композиційні полімерні матеріали на основі термопластів та модифікованих силікатних наповнювачів відзначаються змінами у їх морфології і підвищеними фізико-механічними, теплофізичними, електричними, бар'єрними та іншими властивостями.

Мета роботи – встановити вплив модифікованого полівініловим спиртом металовмісного полімер-силікатного наповнювача на морфологію та експлуатаційні властивості поліпропілену.

Матеріали та методи досліджень. Для одержання термопластичних композитів на основі поліпропілену використовували Ni-вмісний модифікований полівініловим спиртом полімер-силікатний наповнювач (*Ni*-ПВС-силікатний наповнювач), який одержували сумісним осадженням полівінілового спирту і натрієвого рідкого скла з водних розчинів під дією нікель хлориду [2] та поліпропілен Moplen HF501N ("LyondellBasell" Netherlands).

Для одержання полімерних композитів попередньо змішували сипкі компоненти у необхідному співвідношенні у змішувачі барабанного типу (опудрення гранульованого термопласту полімер-силікатним наповнювачем) впродовж 15–20 хв. Після одержання механічної суміші проводили її сушіння впродовж 2,0–2,5 год у повітряній вакуум-сушарці типу 2В-131 за 363 К. Далі здійснювали гомогенізацію суміші змішуванням у в'язкотекучому стані компонентів на екструдері Cellier, який обладнаний шнеком завдовжки 700 мм і діаметром 25 мм, з подальшим витисканням та охолодженням матеріалу у вигляді прутка. Швидкість обертання шнека екструдера – 10–15 об./хв. Температура зон екструдера – 478–488, 493–503, 508–518 К. Одержаний екструдат подрібнювали на дробарці зубчастого типу. Виготовлення стандартних зразків з гранульованого матеріалу для проведення досліджень проводили методом лиття під тиском на термопластавтоматі марки KUASY 25-32/2. Вміст наповнювача – 10 % мас.

Для встановлення впливу розробленого Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача, модифікованого полівініловим спиртом на надмолекулярну структуру поліпропілену, були проведені рентгеноструктурні дослідження з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 з опроміненням лампою з Cu-анодом і Ni-фільтром.

Границю міцності під час розривання, границю текучості під час розтягування, відносне видовження під час розривання визначали згідно з ISO 527-1,-2.

Дослідження пружно-деформаційних властивостей отриманих матеріалів проводили на консистометрі Хеплера за 293 К вдавлюванням конусоподібного індентора під навантаженням 120 Н і визначали характеристики за модуль-деформаційним методом розрахунку згідно з методикою, наведеною у [8].

Теплостійкість за Віка досліджуваних матеріалів визначили згідно з ISO 306:2013, навантаження становило 50 Н.

Поверхневу твердість за конічною точкою текучості визначали на консистометрі Хеплера за 293 К вдавлюванням у зразок полімеру сталевого конуса з кутом загострення $58^{\circ}08'$ під навантаженням 50 Н впродовж 60 с.

Результати досліджень та їх обговорення. Надмолекулярна структура полімерних композиційних матеріалів значною мірою формується міжмолекулярними процесами на стадії їхньої переробки під дією температури і тиску, а також залежить від природи вихідних компонентів композиту та параметрів їх змішування, міжфазних взаємодій на межі наповнювач-полімерна матриця, здатності компонентів до кристалізації і умов, за яких вона відбувається. У зв'язку з цим дослідження морфологічних особливостей розроблених полімерних композитів дає змогу встановити чинники, які впливатимуть на технологічну сумісність компонентів у ПКМ, та спрогнозувати їхні експлуатаційні властивості.

Результати рентгеноструктурного аналізу композитів на основі ПП, наповненого *Ni*-ПВС-силікатним наповнювачем, показано на рис. 1.

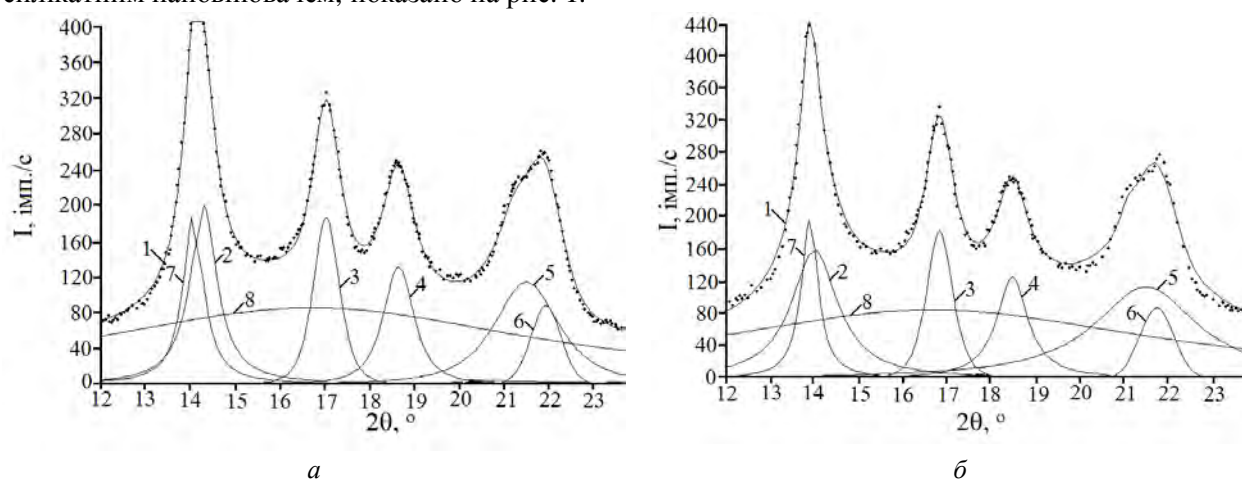


Рис. 1. Дифрактограми поліпропіленових матеріалів.
Наповнювач: а – без наповнювача; б – *Ni*-ПВС-силікатний наповнювач;
1 – апроксимаційна крива дифракції; оптимізовані криві інтенсивності рефлексів:
2, 3, 4, 5 – α -фази; 6, 7 – β -фази; 8 – аморфної фази

Кристалічні фази ПП композитів проявляються в інтервалі кута дифракції $2\theta=12\text{--}24^{\circ}$. Під час лиття під тиском композитів на основі ПП утворюється поліморфна кристалічна структура з моноклінною кристалічною ґраткою, у якій домінує моноклінна α -форма. У цей самий час в області максимальної орієнтації (т. зв. “шар зсуву”) деяка частина кристалітів у гексагональній β -формі співіснує з α -формою [9]. Загалом макромолекули ПП розташовані у чітко визначеній тривимірній моноклінній кристалічній ґратці. При цьому макромолекулярні ланцюги є спіралеподібної форми та складаються з фрагментів, що мають розмір трьох мономерних ланок, які повторюються. Це свідчить про те, що кожна наступна мономерна ланка повернута на кут 120° щодо попередньої.

Дифракційні рефлекси кристалічної фази композиту на основі ПП та *Ni*-ПВС-силікатного наповнювача відрізняються від ненаповненого поліпропілену зростанням інтенсивності рефлексів площин α -фаз та шириною піків і зменшенням області аморфної фази. Збільшення ширини піків інтенсивності рефлексів кристалічної фази пов'язано зі зменшенням розмірів надмолекулярних утворень внаслідок зростання швидкості кристалізації. Такі особливості впливу модифікованого металовмісного полімер-силікатного наповнювача пов'язані з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій макромолекул поліпропілену, підсиленням фізико-хімічних взаємодій гідрофобного характеру між частинками модифікатора та макроланцюгами

поліпропілену внаслідок присутності макромолекул ПВС у полімер-силікатному наповнювачі та зміною топології укладання полімерних ланцюгів.

Підтвердженням таких міркувань є визначені з використанням програмного пакета WAXSFIT [10] структурні параметри розроблених композитів: ступінь кристалічності (S_k) та усереднений розмір кристалітів (L_{hkl}). Одержані результати наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Вплив полімер-силікатного наповнювача на ступінь кристалічності S_k та усереднений розмір кристалітів L_{hkl} ПП

| № з/п | Наповнювач | S_k , % | L_{hkl} , Å |
|-------|--------------------------------|-----------|---------------|
| 1 | Без наповнювача | 46,1 | 100,8 |
| 2 | Ni – силікатний наповнювач | 49,9 | 87,3 |
| 3 | Ni-ПВС – силікатний наповнювач | 52,5 | 90,3 |

Виявлено, що найбільше значення ступеня кристалічності $S_k=52,5$ % спостерігається для композиту, який містить Ni-вмісний силікатний наповнювач, модифікований полівініловим спиртом. Очевидно, частинки металовмісного силікатного матеріалу виступають додатковими центрами зародкоутворення кристалічної фази, що сприяє збільшенню швидкості кристалізації і ступеня кристалічності. Тобто активні групи силіцій-оксигенового каркаса наповнювача та функційні групи полімерного модифікатора під час взаємодії як з окремими CH_3 -групами полімерного ланцюга ПП, так і з макромолекулами загалом під час в'язкої течії і подальшого охолодження з розтопу, інтенсивно впливають на процес кристалізації і стають додатковими зародками центрів кристалізації. У той самий час введення модифікованого Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача зменшує усереднений розмір кристалітів ПП ~ 10 %.

На підставі виявленого впливу модифікованого Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача на морфологічні особливості поліпропіленових композитів доцільним є встановлення їхніх експлуатаційних властивостей. Для полімерних композиційних матеріалів ці властивості можна регулювати фізичним станом і природою вихідних компонентів, характером розподілення інгредієнтів в об'ємі матеріалу, термообробленням, технологічними параметрами перероблення тощо. У зв'язку з цим великий інтерес становлять дослідження основних фізико-механічних і теплофізичних властивостей ПП композитів з модифікованим Ni-вмісним силікатним наповнювачем.

Фізико-механічні властивості композитів є одними з найважливіших експлуатаційних властивостей та значною мірою визначають області застосування, а також умови експлуатації виробів на їхній основі. Міцність ПКМ залежить не лише від розміру макромолекул, від їх конфігурації та розташування, а також від наявності міжмолекулярних взаємодій, а в композиційних матеріалах – і від природи та сумісності компонентів. При цьому важливою є інформація про характер руйнування матеріалу та його фізичний стан в умовах випробування.

На підставі кривих розтягування композитів на основі ПП і Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача були визначені границя міцності (σ_p) та відносне видовження (ϵ_p) під час розривання. Ці характеристики, а також значення поверхневої твердості до (F) і після (F_T) термооброблення, модуля пружності (E_{пр}) та модуля високоеластичності (E_{в.е.}) наведені у табл. 2.

Виявлено, що для композитів на основі наповненого ПП значення границі міцності під час розривання є більшими порівняно з ненаповненими матеріалами, що, очевидно, пов'язано із більшим ступенем їх кристалічності внаслідок впорядкування макромолекул, меншим розміром кристалітів та утворенням щільнішої флукуаційної сітки за участі Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача. При цьому найбільші значення σ_p спостерігаються під час використання Ni-ПВС-силікатного наповнювача – 45,6 МПа. Така особливість, пов'язана зі створенням найсприятливіших умов для кристалізації ПП за безпосередньої участі модифікованого наповнювача. У цей самий час, внаслідок міжмолекулярних взаємодій (переважно гідрофобного характеру) наповнювача з макромолекулами ПП відбуваються зміни у міжфазних шарах, які призводять до деякої взаємної

орієнтації макромолекул з утворенням щільніших надмолекулярних структур, внаслідок чого поверхнева твердість композиту зростає.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості композитів на основі поліпропілену

| № з/п | Наповнювач | σ_p , МПа | ϵ_p , % | F, МПа | F _T , МПа | E _{пр} , МПа | E _{вс} , МПа |
|-------|--------------------------------|------------------|------------------|--------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | Без наповнювача | 41,2 | 66 | 195,7 | 213,4 | 1248 | 4496 |
| 2 | Ni – силікатний наповнювач | 43,4 | 30 | 190,2 | 228,7 | 1568 | 5662 |
| 3 | Ni-ПВС – силікатний наповнювач | 45,6 | 40 | 231,7 | 240,94 | 1677 | 7446 |

Як бачимо, модуль пружності, який визначається невеликим зміщенням атомів, зміною міжатомних і міжмолекулярних відстаней та незначною зміною валентних кутів, для досліджуваних ПП матеріалів зростає при введенні Ni-вмісного силікатного наповнювача. Такі особливості свідчать про підсилювальну дію модифікованого полімер-силікатного наповнювача внаслідок орієнтуючого впливу активних центрів наповнювача та модифікатора на макромолекули ПП, що призводить до обмеження їх рухливості і утворення у силовому полі довкола частинок тонких адсорбційних шарів з упорядкованих надмолекулярних структур. Такий вплив наповнювача супроводжується зменшенням кількості можливих конформацій макромолекул у цих шарах, зростанням середніх часів релаксації, розширенням релаксаційних спектрів та щільності пакування макромолекул. Модуль високо-еластичної деформації, яка пов'язана з конформаційними змінами макромолекул, дещо знижується під час використання модифікованого наповнювача внаслідок ущільнення, яке викликано додатковими міжмолекулярними взаємодіями наповнювач-модифікатор-полімерна матриця.

Описані закономірності також підтверджуються впливом наповнювача на теплостійкість за Віка (T_B) та коефіцієнт лінійного теплового розширення розроблених композитів (рис. 2).

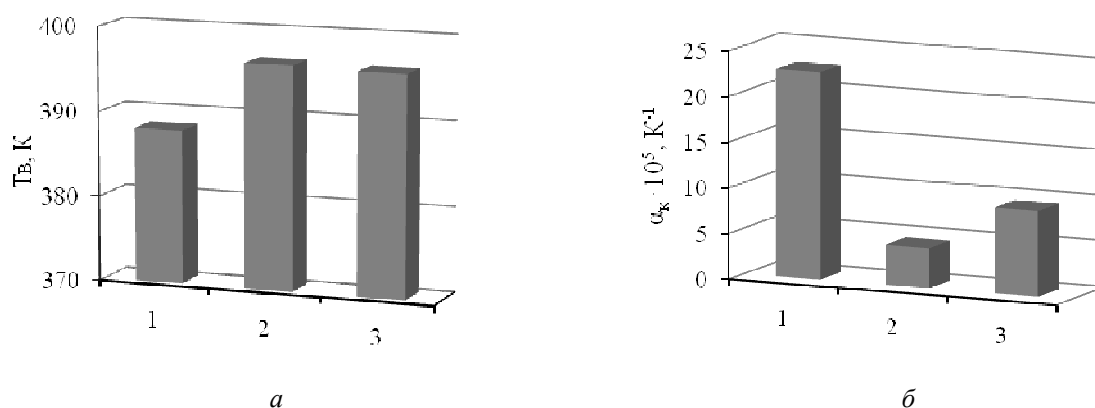


Рис. 2. Значення теплостійкості за Віка T_B (а) та коефіцієнта лінійного теплового розширення α_k (б) композитів на основі ПП.

Наповнювач: 1 – без наповнювача; 2 – Ni-силікатний наповнювач; 3 – Ni-ПВС – силікатний наповнювач

Введення наповнювача у ПП сприяє зростанню теплостійкості за Віка. Найбільше значення теплостійкості для композитів на основі ПП виявлено під час використання немодифікованого наповнювача, а найменше – для ненаповнених полімерів. Одним із істотних недоліків полімерів є високий коефіцієнт теплового розширення. Введення Ni-силікатного наповнювача сприяє зниженню значення коефіцієнта теплового розширення розроблених композитів. Такі закономірності зумовлені тим, що силікатні частинки незначно деформуються під впливом температури і перешкоджають тепловому розширенню композиту. При цьому найменші значення α_k є характерними для композитів

з немодифікованими наповнювачами, що зумовлено змінами у граничних шарах на межі розділу наповнювач-термопластична матриця.

Висновки. Композити на основі поліпропілену і *Ni*-вмісного полімер-силікатного наповнювача завдяки рівномірному розподілу у ньому модифікатора – полівінілового спирту, направлено впливу на поверхневі властивості наповнювача та підвищеної технологічної сумісності між компонентами відзначаються збільшеним ступенем кристалічності на 4–7 % і зменшеним усередненим розміром кристалітів. Це зумовлено тим, що частинки наповнювача виступають додатковими центрами зародкоутворення кристалічної фази.

Розроблені композиційні матеріали на основі поліпропілену відзначаються підвищеними фізико-механічними (зростають поверхнева твердість на 10–15 %, міцність під час розривання на 10–15 %, модуль пружності – на 20–30 %) і теплофізичними (теплостійкість за Віка зростає на 10–20 К, коефіцієнт лінійного теплового розширення зменшується у 3–5 разів) властивостями.

Підвищені фізико-механічні, пружно-деформаційні і теплофізичні властивості розроблених композитів передбачають їх ефективне використання для виготовлення виробів конструкційного та теплотехнічного призначення у різноманітних галузях.

1. Mittal V. *Polymer Nanocomposites: Advances in Filler Surface Modifications* / V. Mittal // *Nova Science Publishers: New York, NY, USA*. – 2009. – Chapter 8, in press.
2. Масюк А. С., Левицький В. Є. Закономірності одержання полімер-силікатних композитів з водорозчинних силікатів та полімерів / *Східноєвропейський журнал передових технологій*. – 2014. – № 6/6 (72). – С. 29–33.
3. Полимерные композиционные материалы / Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. и др.; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
4. Новые материалы; под науч. ред. Ю. С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
5. Наполнители для композиционных материалов / пер. с англ., под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 734 с.
6. Быков Е. А. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов / Е. А. Быков, В. В. Дегтярёв // *Пластические массы* – 2006. – № 1. – С. 32–36.
7. Кудина Е. Ф. Модифицирование жидкого стекла активными добавками: обзор / Е. Ф. Кудина, И. И. Злотников, Ю. М. Плескачевский // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2000. – Т. 5, № 2. – С. 36–40.
8. Лийв Э. Х. Методика определения физико-механических свойств полимерных композитов путем внедрения конусообразного индентора / Э. Х. Лийв, А. Д. Машегиров. – Таллин: ЭстНИИИТИ, 1983. – 27 с.
9. Уайт Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж. Л. Уайт, Д. Д. Чой; пер. с англ.; под ред. Е. С. Цобкалло. – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с.
10. Rabiej M. *Analiza rentgenowskich krywych dyfrakcyjnych polymerów za pomocą programu komputerowego WAXSFIT* / M. Rabiej, S. Rabiej. – Warszawa: Bielsko-Biała, 2006. – 133 s.