

А. С. Масюк, У. В. Хром'як, К. І. Ващук, В. Є. Левицький, М. В. Бойко
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ МЕТАЛОВМІСНОГО ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКАПРОАМІДУ

© Масюк А. С., Хром'як У. В., Ващук К. І., Левицький В. Є., Бойко М. В., 2018

Виявлено вплив Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача на технологічні властивості полікапроаміду. Встановлено, що введення силікатних наповнювачів, які модифіковані полівініловим спиртом або полівінілпіролідом, змінюють характер кривих течії розплавів полікапроаміду, зокрема спостерігається підвищення в'язкості та зміщення області аномальної в'язкості. Відзначено, що композиційні матеріали на основі полікапроаміду і модифікованого силікатного наповнювача відзначаються зменшеним показником текучості розплаву, зменшеними значеннями технологічної усадки та дещо збільшеним водопоглинанням.

Ключові слова: Ni-вмісний полімер-силікатний наповнювач, композит, полікапроамід, технологічні властивості.

A. S. Masyuk, U. V. Khromyak, K. I. Vashchuk, V. Ye. Levytskyi, M.V. Boiko

INFLUENCE OF METAL-CONTAINING POLYMER-SILICATE FILLER ON THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF POLYCAPROAMID

© Masyuk A. S., Khromyak U. V., Vashchuk K. I., Levytskyi V. Ye., Boiko M. V., 2018

The effect of Ni-containing polymer-silicate filler on the technological properties of polycaproamide has been revealed. It has been established that the introduction of silicate fillers modified by polyvinyl alcohol or polyvinylpyrrolidone changes the nature of the flow curves of polycaproamide melts, in particular, increases in viscosity and displacement of the area of anomalous viscosity. It is noted that composite materials on polypropylene sola and modified silicate filler are characterized by a reduced melt flow index, reduced value of technological shrinkage and somewhat increased water absorption.

Key words: Ni-containing polymer-silicate filler, composite, polycaproamide, technological properties.

Постановка проблеми. Здатність полімерів та полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) до переробки, вибір оптимального методу їх перероблення та розрахунок параметрів процесу визначаються насамперед їх технологічними властивостями [1]. Вибір методу переробки та оптимізацію технологічних параметрів процесу проводять з врахуванням таких характеристик сировини, як в'язкість і показник текучості розтопу (ПТР), гранулометричного складу, вмісту вологи та летких, сипкості, насипної густини, технологічної усадки. Точні відомості про технологічні показники матеріалу також дають змогу корегувати режими його переробки, розраховувати розміри форм, забезпечувати високу продуктивність та зменшувати кількість відходів сировини.

Одними з найважливіших властивостей полімерних матеріалів, що значною мірою характеризують їх здатність до переробки, є реологічні властивості. Дослідження реологічних властивостей, зокрема енергії активації в'язкої течії та входової поправки дають можливість передбачати і морфологічні особливості структурних побудов у полімерних композитах як у

розтопі, так і в твердому стані, що, своєю чергою, впливатиме і на експлуатаційні властивості виробів на їх основі. Розуміння сутності реологічних властивостей композиційних матеріалів дуже важливе для встановлення оптимальних умов переробки та вибору оснащення і обладнання, контролю механічних і фізичних властивостей виробів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Полімерні композиційні матеріали значною мірою задовольняють високі вимоги споживачів і успішно конкурують із різноманітними матеріалами конструкційного і теплотехнічного призначення. Сьогодні для їх одержання широко використовують термопластичні полімери з наповнювачами різної природи, зокрема силікатами, оскільки на їх основі можна з незначними затратами створити матеріали з комплексом нових і необхідних властивостей [2, 3].

Встановлено [4–6], що фізико-механічні, теплофізичні і реологічні властивості композиційних матеріалів, які містять силікатний наповнювач, значною мірою визначаються як природою самого наповнювача, так і його технологічною сумісністю з полімерною матрицею. Для підвищення технологічної сумісності з матрицею полімеру та регулювання технологічних та експлуатаційних властивостей полімерних композиційних матеріалів силікатні наповнювачі попередньо піддають модифікуванню функційно активними високомолекулярними сполуками [7]. Ефективним є розроблений фізико-хімічний метод [8], що ґрунтується на сумісному осадженні натрієвого рідкого скла і функційних поверхнево-активних полімерних модифікаторів: полівінілового спирту (ПВС) або полівінілпіролідону (ПВП) за дії солей металів.

Разом з тим, механізм специфічної впливу таких наповнювачів та їх модифікаторів на властивості полімерів повністю не досліджений, що перешкоджає широкому впровадженню таких матеріалів у різних галузях промисловості. Тому великого значення набуває вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час формування, переробки і використання ПКМ, їх властивостей, зокрема і технологічних.

Водночас поширення набули композиційні матеріали на основі полікапроаміду (ПА-6). Цим матеріалам притаманні підвищені фізико-механічні властивості, що робить їх незамінними матеріалами конструкційного та теплотехнічного призначення в багатьох галузях промисловості [1, 3].

Мета роботи – встановлення впливу модифікованого полівініловим спиртом та полівінілпіролідом металовмісного полімер-силікатного наповнювача на технологічні властивості полікапроаміду.

Матеріали та методи досліджень. Для одержання термопластичних композитів на основі полікапроаміду використовували Ni-вмісний модифікований полівініловим спиртом та полівінілпіролідом полімер-силікатний наповнювач (Ni-ПВС-силікатний наповнювач, Ni-ПВП-силікатний наповнювач), який одержували сумісним осадженням полівінілового спирту або полівінілпіролідону і натрієвого рідкого скла з водних розчинів за дії нікель хлориду [8] та полікапроамід марка ПА-6 210/310, ОСТ 6-06-С9-93.

ПКМ отримували змішуванням сипких компонентів у необхідному співвідношенні в змішувачі барабанного типу (стадія опудрення гранульованого термопласту полімер-силікатним дрібнодисперсним наповнювачем) протягом 15–20 хв. Одержану механічну суміш сушили впродовж 8–10 год у повітряній вакуум-сушарці типу 2В-131 за 363 К та тиску 2,5 кПа. Потім гомогенізували суміш змішуванням у в'язкотекучому стані компонентів на екструдері Cellier, який обладнаний шнеком завдовжки 700 мм з діаметром 25 мм, з подальшим витисканням та охолодженням матеріалу у вигляді прутка. Швидкість обертання шнека екструдера – 10–15 об/хв. Температура зон екструдера – 453–463, 473–483, 493–508 К. Стандартні зразки для випробувань одержували з гранульованого матеріалу методом лиття під тиском на термопластавтоматі – KUASY 25-32/2. Вміст наповнювача – 10 % мас.

Реологічні властивості досліджуваних матеріалів визначали на віскозиметрі капілярного типу "ИИРТ-М" (ГОСТ 11645-73) з використанням капілярів завдовжки 8 та 25 мм з діаметром $2,095 \pm 0,005$ мм за 498 та 513 К.

Технологічну усадку визначали, порівнюючи за нормальних умов розмір відформованого зразка-лопатки з розмірами форми згідно з ГОСТ 18616-80. Зразки проходили випробування не раніше ніж через 20 год з моменту їх виготовлення та не менш ніж на п'яти зразках, які було одержано послідовно формуванням в одному гнізді форми. Розміри зразків вимірювали штангенциркулем з точністю до 0,01 мм.

Водопоглинання визначали у холодній воді згідно з ГОСТ 4650-80.

Результати досліджень та їх обговорення. Загалом реологічні властивості полімерних композитів суттєво залежать від структуроутворення в полімерному середовищі частинок наповнювача (так званий активний наповнювач) та їх взаємодії одна з однією через макромолекули термопласту, що адсорбовані на поверхні частинок [9]. При цьому частинки наповнювача стають центрами утворення суцільної просторової сітки, що формується під впливом їхніх силових полів. Фіксація макромолекул термопласту на поверхні частинок наповнювача призводить до утворення навколо такої частинки адсорбційної оболонки з підвищеними фізико-механічними властивостями. Модифікування наповнювача призводить до утворення міцнішої просторової структурної сітки внаслідок підвищеної технологічної сумісності компонентів.

Залежність напруження зсуву та ефективної в'язкості від швидкості зсуву композитів на основі ПА-6 залежно від природи наповнювача та температури наведено на рис. 1 та рис 2.

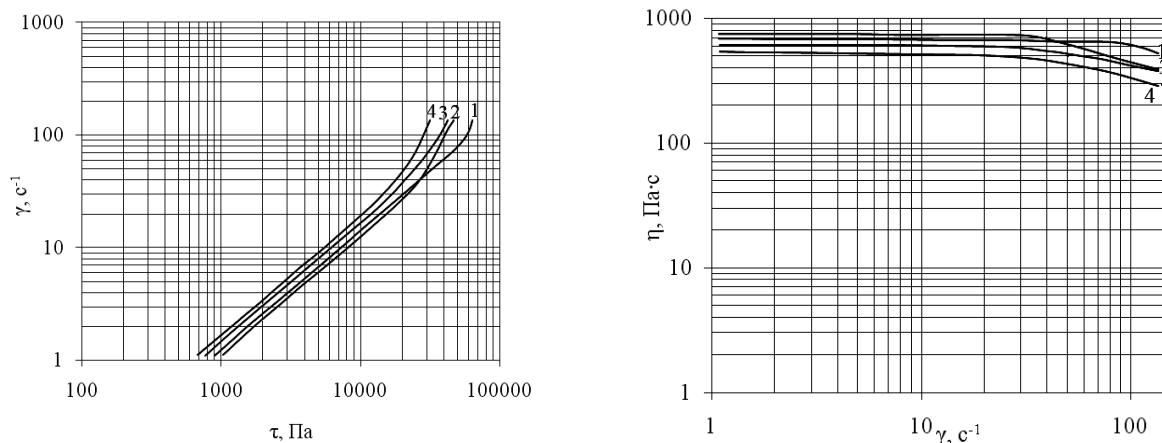


Рис. 1. Криві течії композиту ПА-6–силікатний наповнювач за 498 К:
наповнювач: 1 – без наповнювача; 2 – Ni-силікатний наповнювач;
3 – Ni-ПВП-силікатний наповнювач; 4 – Ni-ПВС-силікатний наповнювач

Як бачимо, залежність напруження зсуву та ефективної в'язкості від швидкості зсуву для ПА-6 майже не змінюється до значення швидкості зсуву 70 c^{-1} , після чого внаслідок розвитку аномалії в'язкості, напруження зсуву та ефективна в'язкість знижуються. При додаванні до ПА-6 наповнювачів характер залежностей залишається таким самим, однак змінюються значення ефективної в'язкості та значення швидкості зсуву, за яких починається розвиток аномалії в'язкості. Особливо це проявляється при додаванні модифікованих наповнювачів, зокрема, аномалія в'язкості проявляється вже за швидкості зсуву 30 c^{-1} .

Великий кут нахилу залежності ефективної в'язкості від швидкості зсуву для наповненого ПА-6 (рис. 1), очевидно, можна пояснити відмінностями молекулярної рухливості макроланцюгів: віддалені макромолекули, на відміну від макромолекул, що зв'язані з поверхнею частинок та функційними групами модифікаторів –ПВП і ПВС, беруть активну участь у процесі течії. Крім того, за великих значень напружень зсуву участь у процесі течії також беруть макромолекули з малою рухливістю, що розташовані ближче до поверхні. Подібним чином можна також пояснити зменшення в'язкості із збільшенням температури (рис. 2).

Встановлено, що розтопи полікапроамідних матеріалів з немодифікованим наповнювачем і відповідно з заблокованими функційними групами (силанольними, дисиланольними, силандіольними) мають під час течії підвищену чутливість до напружень зсуву, про що свідчить більший вплив значень τ на ефективну в'язкість. Водночас наповнювач, модифікований ПВП та ПВС, зменшує в'язкість полікапроаміду, але при цьому сам характер залежності в'язкості від τ порівняно з ненаповненим ПА-6 не змінюється, що, очевидно, пов'язано з утворенням рівномірних адсорбційних шарів із сегментів полікапроамідних макромолекул на поверхні наповнювача.

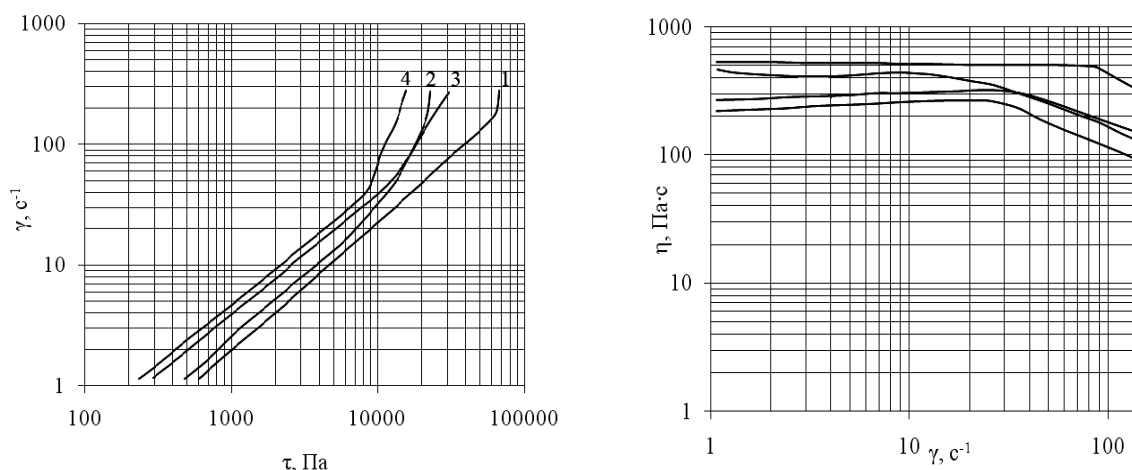


Рис. 2. Криві течії композиту ПА-6 – силікатний наповнювач за 513 К:
наповнювач: 1 – без наповнювача; 2 – Ni-силікатний наповнювач;
3 – Ni-ПВП-силікатний наповнювач; 4 – Ni-ПВС-силікатний наповнювач

Зростання температури закономірно призводить до зниження ефективної в'язкості ПКМ на основі ПА-6 і при цьому не впливає на характер кривих течії в ньютонівській області (рис 2). Необхідно зазначити зміну характеру кривих у неньютонівській області, в якій із зростанням температури збільшується інтенсивність розвитку аномальної течії, що можна пояснити зменшенням товщини адсорбційного шару з підвищенням температури і напруження зсуву. Крім того, зростання температури призводить до збільшення швидкості зсуву за фіксованого значення напруження зсуву, а отже, і до зниження ефективної в'язкості ПКМ. Очевидно, така особливість пояснюється тим, що зі збільшенням температури міцність зв'язків між макромолекулами полікапроаміду знижується більш суттєво, ніж міцність зв'язків між активними групами частинок наповнювача і модифікатора та макромолекулами ПА-6.

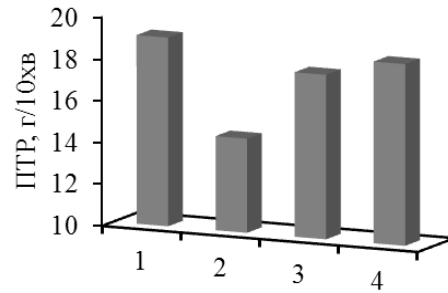
Процес побудови кривих течії, які повною мірою описують реологічні властивості розтопів полімерів і необхідні для встановлення оптимальних параметрів переробки, є трудомістким і тривалим процесом. Тому для встановлення в'язкісних властивостей полімерів в умовах виробництва застосовують простіший метод, оцінюючи в'язкість за показником текучості розтопу. Для виявлення впливу модифікованих полімер-силікатних наповнювачів на здатність розроблених композитів до перероблення проведено дослідження із встановлення показника текучості розтопу, результати яких наведено на рис. 3.

ПТР одержаних матеріалів зменшується із введенням наповнювача, зокрема найменше зменшення характерне для композитів з немодифікованим наповнювачем. Встановлено, що показник текучості розплаву ПА-6 (19,1 г/10 хв) відчутніше змінюється у разі додавання немодифікованого наповнювача (ПТР в цьому випадку позначається найменшим значенням – 14,5 г/10 хв).

Виявлено, що використання модифікованих наповнювачів сприяє збільшенню значення показника текучості розплавів порівняно з немодифікованим наповнювачем, що пов'язано із перерозподілом міжмолекулярних взаємодій у системі полікапроамід – наповнювач під впливом макромолекул модифікатора ПВП або ПВС і становить 17,9 і 18,7 г/10 хв відповідно.

Рис. 3. Показник текучості розплаву композитів на основі ПА-6.

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



Однією з найважливіших технологічних характеристик ПКМ, зокрема на основі ПА-6, є технологічна усадка та анізотропія усадки, оскільки ці властивості визначають точність виробів із ПКМ і використовуються при проектуванні формотвірних елементів оснащення для формування виробів з ПКМ у в'язкотекучому стані [10]. Водночас технологічна усадка залежить від структурного стану розтопу і від характеру формування надмолекулярної структури при переході із в'язкотекучого у склоподібний стан. Отримані значення технологічної усадки вздовж течії до U_{\parallel} та після термообробки U_{\parallel}^T і перпендикулярно до напрямку течії U_{\perp} і U_{\perp}^T , та анізотропії усадки (a) ПА-6 композитів наведено у таблиці.

Значення технологічної усадки та анізотропії усадки композитів на основі ПА-6

Наповнювач	U_{\parallel} , %	U_{\perp} , %	a	U_{\parallel}^T , %	U_{\perp}^T , %	a^T
Без наповнювача	1,78	1,34	1,35	1,90	1,31	1,47
Ni-силікатний наповнювач	1,74	1,30	1,33	1,93	1,40	1,37
Ni-ПВП-силікатний наповнювач	1,63	1,14	1,43	1,83	1,14	1,60
Ni-ПВС-силікатний наповнювач	1,67	1,24	1,34	1,82	1,11	1,64

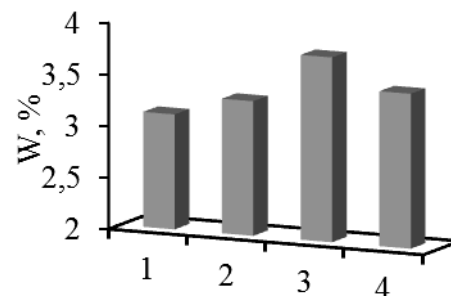
Як бачимо, введення немодифікованого наповнювача в полікапроамід загалом зменшує значення технологічної усадки. Виявлені закономірності, очевидно, пов'язані з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій між полікапроамідними макромолекулами і функційними групами наповнювача та полімерних модифікаторів (ПВП та ПВС), на які додатково накладається вплив течії зсуву. При цьому додаткова термообробка сприяє збільшенню значення технологічної усадки розроблених матеріалів, а найбільше її вплив відчутний для ненаповнених композитів.

Серед технологічних властивостей важливою характеристикою ПКМ є водопоглинання. Це особливо стосується поліамідів та композитів на їхній основі, які відзначаються підвищеною гідрофільністю. Вони мають здатність сорбувати значну кількість вологи, надлишок якої під час переробки у в'язкотекучому стані призводить до часткової деструкції полімеру внаслідок гідролізу і, як наслідок, до значного погіршення експлуатаційних характеристик.

Тому було проведено дослідження, спрямоване на встановлення значень водопоглинання розроблених композитів на основі ПА-6 (рис. 4).

Рис. 4. Значення рівноважного водопоглинання в композитів на основі ПА-6:

1 – без наповнювача; 2 – Ni-силікатний наповнювач;
3 – Ni-ПВС-силікатний наповнювач;
4 – Ni-ПВП-силікатний наповнювач



Рівноважне водопоглинання для ПКМ на основі полікапроаміду встановлюється протягом 6 год. При цьому водопоглинання ПА-6 композитів є доволі значним і становить $\approx 3-4\%$, що пояснюється проникненням молекул води в надмолекулярну структуру полімеру та утворенням водневих зв'язків за участю амідних груп макромолекул термопласту. Крім того, виявлено, що в процесі сорбції молекул води полікапроамідом загальний об'єм полімеру не змінюється, що, очевидно, вказує на те, що утворені асоціати молекул води в полімерній матриці заповнюють лише вільний об'єм між надмолекулярними утвореннями ПА-6. Водночас, кристалічні області полікапроаміду недоступні для вологи через підвищену щільність та насиченість водневих зв'язків. Додавання наповнювачів, зокрема модифікованих ПВП та ПВС призводить до незначного зростання значення водопоглинання, що пояснюється збільшенням гетерофазності системи.

Висновки. Встановлено, що розтопи полікапроамідних композитів із немодифікованим силікатним наповнювачем проявляють під час течії вищу чутливість до напружень зсуву, про що свідчить більший вплив значень напружень зсуву на ефективну в'язкість. Наповнювачі, які модифіковані ПВП та ПВС, підвищують в'язкість розплавів ПА-6, але при цьому характер залежності в'язкості від напруження зсуву порівняно з ненаповненим полімером не змінюється. Встановлено, що введення модифікованого наповнювача сприяє зміщенню аномальної в'язкості розплаву композиту в область нижчих напружень зсуву. Це пояснюється полярною взаємодією активних центрів ПВП та ПВС з амідними групами полікапроаміду. Водночас, збільшення температури призводить до зменшення ефективної в'язкості розтопу наповненого ПА-6, а вплив на неї напружень зсуву є відчутнішим.

Виявлено, що ПТР ПА-6 зменшується за введення Ni-вмісного силікатного наповнювача, при цьому найменше значення відзначається за введення немодифікованого наповнювача. Водночас, використання модифікованих наповнювачів збільшує значення ПТР порівняно з немодифікованим, що пов'язано з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій у системі ПА-6 – наповнювач під впливом модифікатора ПВП або ПВС.

Встановлено, що введення немодифікованого наповнювача в ПА-6 зменшує значення технологічної усадки на 8–15%. Додаткове термооброблення призводить до зростання значення усадки розроблених композитів, при цьому найбільшим його вплив є щодо ненаповнених матеріалів.

1. *Полимерные композиционные материалы* / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
2. Suprakas S. R., Masami O. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing* // *Progress in Polymer Science*. – 2003. – No. 11, Vol. 28. P. 1539–1641.
3. Yiu-Wing Mai, Zhong-Zhen Yu *Polymer nanocomposites*. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006. – 608 p.
4. García M. *Polymer – Inorganic Nanocomposites, Influence of Colloidal Silica*. – Enschede: Thesis Univ. of Twente, 2004. – 157.
5. Levytskyj V., Kochubei V., Gancho A. *Influence of the silicate modifier nature on the structure and properties of polycapromamide* // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – No. 2, vol. 7, P. 169–172.
6. Левицький В. С., Ганчо А. В., Суберляк О. В., Сікора Я. *Вплив полівінілпіролідон-силікатного модифікатора на реологічні властивості термопластів* // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2011. – № 5. – С. 56–60.
7. Mittal V. *Polymer Nanocomposites: Advances in Filler Surface Modifications* / V. Mittal // *Nova Science Publishers: New York, NY, USA*. – 2009. – Chapter 8, in press. 216 p.
8. Levytskyi V., Masyuk A., Katruk D. and Bratychak M. *Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis* // *Chemistry & Chemical technology*. – 2016. – No. 1, Vol. 10, P. 35–40.
9. Y. Brechet, J. Y. Cavaille, E. Chabert, L. Chazeau, R. Dendievel, L. Flandin, C. Gauthier *Polymer based nanocomposites: Effect of filler-filler and filler-matrix interactions* // *Advanced Engineering Materias*. – 2001. – No. 3. – P. 571–577.
10. Мэнсон Д. А., Сперлинг Л. Х. *Полимерные смеси и композиты*. – М.: Химия, 1979. – 440 с.