

В. В. Красінський¹, О. В. Суберляк¹, М. В. Чекайло¹, Л. Дулебова²

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

²Технічний університет Кошице, Словаччина,
vkrasinsky82@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕНУ ТА МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІАМІДУ СКАНУВАЛЬНОЮ ЕЛЕКТРОННОЮ МІКРОСКОПІЄЮ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.138>

Подано результати електронного мікроскопічного аналізу структури суміші поліпропілену з наноккомпозитом на основі поліаміду ПА-6 з монтморилонітом, інтеркальованим полівінілпіролідон, та досліджено вплив вмісту наноккомпозиту на характер його розподілу в полімерній матриці. Показано, що вміст модифікованого ПА-6 суттєво впливає на характер розподілу та структуру композитів, одержаних у розтопі. Встановлено, що найодноріднішою структурою характеризуються композити з вмістом модифікованого ПА-6 від 15 до 30 % мас., які мають пластинчасту структуру і незначну кількість включень з агломератів модифікованого ПА-6 найменших розмірів.

Ключові слова: поліпропілен, поліамід, монтморилоніт, полівінілпіролідон, суміш, наноккомпозит, структура, сканувальна електронна мікроскопія.

V. V. Krasinskyi¹, O. V. Suberlyak¹, M. V. Chekailo¹, L. Dulebova²

¹Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Plastic Processing,

²Technical University of Košice

INVESTIGATION OF STRUCTURE OF NANOCOMPOSITES ON THE BASIS OF MIXTURE OF POLYPROPYLENE AND MODIFIED POLYAMIDE WITH USING SCANNING ELECTRONIC MICROSCOPY

The paper presents the results of a microscopic analysis of the structure of a polypropylene mixture with nanocomposite based on polyamide PA-6 with montmorillonite, which is intercalated with polyvinylpyrrolidone, and it is investigated how the content of nanocomposite effects on the nature of its distribution in the polymer matrix. It was shown that the content of modified PA-6 significantly influences on the distribution and structure of the composites obtained in the mold. It was established that composites with a content of modified PA-6 from 15 to 30 % by weight, having a lamellar structure and some inclusions of agglomerates of modified PA-6 of the smallest sizes, are characterized by the most homogeneous structure.

Key words: polypropylene, polyamide, montmorillonite, polyvinylpyrrolidone, mixture, nanocomposite, structure, scanning electronic microscopy.

Вступ

Нанотехнологія – це міждисциплінарна сфера знань, що швидко розвивається, яка охоплює різні області дослідження, включаючи фізику, хімію, біологію, механіку і навіть медицину. Міждисциплінарний характер

ускладнює визначення її точної предметної сфери та областей дослідження, тому що практично всі технічні галузі стосуються питань, пов'язаних з нанометричним масштабом [1, 2]. Термін “нанотехнологія” був введений у 1974 році Норіо Танігучі для

визначення обробки з точністю, меншою за 1 мкм. Нині вважається, що нанотехнологія стосується об'єктів, що мають принаймні один вимір менше за 100 нм [3, 4]. На думку автора [5], “нова” нанотехнологія повинна відповідати таким умовам:

- досліджувані структури повинні мати принаймні один розмір нижче за 100 нм;
- хімічні та фізичні властивості повинні бути керованими у виробничому процесі.

Очевидно, що полімерні нанокомпозити (ПНК) є частиною нанотехнологій, оскільки зазвичай розміри щонайменше одного з їх компонентів вимірюються в нанометрах – в межах від 1 нм до декількох сотень нм. Основні дослідження таких систем почалися на початку останнього десятиліття 20-го століття і досягли безперервного прогресу впродовж 10 років, а вже у 2002 році половина всіх досліджень нанокомпозитів стосувалася тих, що мають полімерну матрицю [3].

Найчастіше як нанододатки під час переробки полімерних матеріалів використовують алюмосилікатні нанонаповнювачі: монтморилоніт (ММТ) (рис. 1) і галуазит. Останнім часом велика увага приділяється каоліновим матеріалам, тому що вони дуже часто зустрічаються в природі, будучи основним елементом земної кори. Такі матеріали можуть бути успішно використані для виготовлення органічно-неорганічних гібридних матеріалів, що використовуються в різних галузях промисловості та охорони навколишнього середовища [6–8]. Нанонаповнювачі можуть мати різну форму, наприклад тарілки, зерна, голки, волокна або нанотрубки.

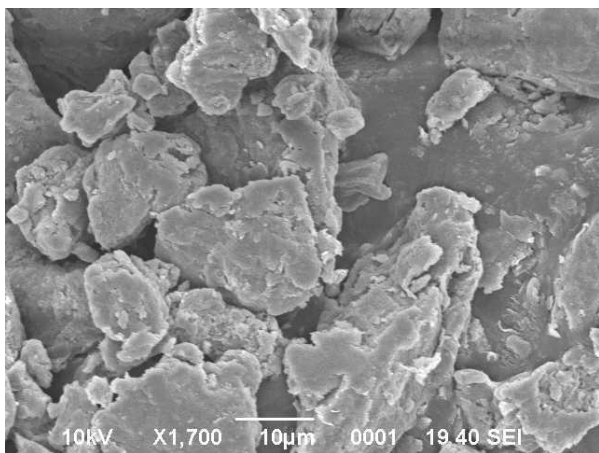


Рис. 1. СЕМ фотографія монтморилоніту

Структура ММТ тришарова (2:1): два шари кремнійкисневих тетраедрів, повернені вершинами один до одного, із двох сторін покривають шар алюмогідроксильних октаедрів. Внаслідок цього зв'язок між пакетами слабкий, міжпакетна відстань велика й у неї можуть проникати йони, молекули води та інших полярних речовин. Наявність ізоморфних заміщень, величезна питома поверхня (до 600–800 м²/г) і легкість проникнення йонів у міжпакетний простір зумовлює значну ємність катіонного обміну (80–150 моль екв/100 г). Монтморилоніт являє собою продовгуваті пластини, довжиною від 100 до 200 нм. Хімічний склад ММТ змінний: вміст SiO₂ – 45–55 %, Al₂O₃ – 18–20 %, MgO і Fe₂O₃ – дуже мало, Na₂O і CaO – до 1,5 %, H₂O – до 24–26 % [9].

На відміну від тальку і слюди, монтморилоніт може бути розшарований і диспергований на окремі шари товщиною 1 нм і шириною приблизно від 70 до 150 нм. Це розшарування і викликає зазначене суттєве збільшення відношення площі поверхні до об'єму. Алюмосилікатні композити можна поділити на три типи: звичайні композити, нанокомпозити з включеннями і розшаровані нанокомпозити. Якщо в полімері частково розподілені частинки монтморилоніту (тактоїди), вони називаються нанокомпозитами з включеннями, а за повного розподілення на окремі пластини – розшарованими нанокомпозитами. Для покращення диспергування і змішування з полімерною матрицею глина повинна бути попередньо модифікована, тобто проведена відповідна обробка поверхні [3].

На властивості полімерних композитів як конструкційних матеріалів, крім фізико-механічних властивостей компонентів, також сильно впливають розмір поверхні розподілу дисперсної фази і характер взаємодій між монолітною і дисперсною фазами. Як показали багато досліджень і експериментів, механічні властивості композиту зростають, коли збільшується співвідношення між розмірами наповнювача і зменшується його поперечний розмір [6]. Питома поверхня наповнювача збільшується, внаслідок чого зростають сили взаємодії між полімерною матрицею і частинками наповнювача. Саме тому нанокомпозити мають високі механічні властивості навіть за

низького вмісту наповнювача (від 3 до 5 % мас.). Отже, властивості значною мірою залежать від дисперсії наповнювача в полімерній матриці [10, 11]. Велику увагу як конструкційні матеріали викликають суміші на основі поліпропілену (ПП) та поліаміду (ПА), змішування яких дозволяє зменшити негативні характеристики вихідних полімерів [12, 13]. Так, неполярний ПП під час змішування з полярним високогідрофільним ПА суттєво знижує водопоглинання матеріалу. Внаслідок цього зменшується вплив вологи на механічні та термічні властивості композитів. З іншої сторони, змішування ПП з ПА дозволяє розширити температурний інтервал експлуатації матеріалу за від'ємних температур (знижується температура крихкості ПП) [12].

Однак для одержання однорідної суміші ПП з ПА необхідне використання компатіблізаторів, як правило, складної хімічної будови, зокрема малеїнізованого ПП [13]. Але в цьому випадку зростає ймовірність хімічного зшивання макромолекул внаслідок взаємодії ангідридних груп з пептидними групами ПА.

У попередніх роботах [14, 15] авторами запропонована методика одержання нанокомпозиту на основі суміші ПП/ПА-6 з підвищеною термостійкістю. Спочатку одержували нанокомпозит на основі ПА-6 з ММТ, який інтеркальований за допомогою ПВП невисокої молекулярної маси. Потім змішуванням у розтопі одержували суміш на основі ПП і синтезованого нанокомпозиту. Використання ММТ, інтеркальованого ПВП, сприяло підвищенню термостійкості ПА-6, а ПВП, зв'язаний з ПА-6, сприяв підвищенню сумісності поліпропілену з поліамідом, що виключило використання реакційноздатних компатіблізаторів складної хімічної будови. На підставі термогравіметричних та диференційно-термічних досліджень показано, що додавання до ПП від 15 до 30 % мас. ПА-6, який модифікований інтеркальованим ММТ, суттєво підвищує термостійкість матеріалу [15].

Метою дослідження було здійснити мікроскопічний аналіз розподілення нанокомпозиту на основі ПА-6 з ММТ, який інтеркальований ПВП, в матриці поліпропілену та дослідити вплив вмісту нанокомпозиту на характер розподілу.

Матеріали та методи досліджень

У роботі використовували поліпропілен (ПП) марки Morlen HF501N (Нідерланди) з ПТР_{230/2,16}=9,50 г/10 хв, теплостійкістю за Віка 155 °С, густиною $\rho_{20}=0,900$ г/см³, насипною густиною $\rho_n=0,53$ г/см³.

Поліамід марки ПА6-210/310 (Білорусь) з ПТР_{230/2,16}=19 г/10 хв, температурою топлення 215 °С, густиною $\rho_{20}=1,12$ г/см³, відносною в'язкістю 2,68. Перед використанням ПА-6 сушили у вакуумі за 90 °С впродовж 2 год.

У ролі модифікатора для поліаміду використовували одержану з розчину в ультразвуковому полі [14–16] монтморилоніт-полівінілпіролідону суміш (МПС) із співвідношенням компонентів ММТ: ПВП=1:5. Вміст МПС в ПА-6 становив 10 % мас.

Для одержання суміші використовували полівінілпіролідон (ПВП) з молекулярною масою 12600 ± 2700 , температурою розм'якшення 140–160 °С, густиною за 20 °С 1,19 г/см³, який перед змішуванням сушили у вакуумі за 60–70 °С впродовж 2–3 год. Монтморилоніт використовували марки "Fluka 69911" фірми SIGMA-ALDRICH з площею поверхні 250 м²/г та рН – 4–5. Нанокомпозити на основі сумішей поліпропілену з модифікованим поліамідом та зразки для досліджень одержували у розтопі згідно з розробленою авторами методикою [14].

Мікроструктуру одержаних зразків досліджували на растровому вимірювальному електронному мікроскопі марки РЕМ-106 української фірми "Selmi" (рис. 2). Це мікроскоп високої роздільної здатності, що працює в режимі високого і низького вакууму. Використовується для дослідження структури та хімічного складу матеріалів. Мікроскоп може працювати в режимі вторинних і відбитих електронів.

Для досліджень були використані злами зразків композитів на основі ПП з вмістом модифікованого ПА-6 від 5 до 70 % мас. Злами поверхні зразків були відрізані гільйотиною і приклеєні до слайдів, сумісних з предметним столиком мікроскопа. Перед встановленням зразків у вакуумну камеру мікроскопа їх поверхню напилювали тонким шаром золота для отримання електропровідної плівки, що полегшувало спостереження під мікроскопом. Потім зразки поміщали на предметний столик

мікроскопа, що може переміщатися у трьох взаємно перпендикулярних напрямках, допускає нахил зразка до електронно-оптичної осі та обертання навколо осі. Дослідження здійснювали за низького вакууму (60 Па).

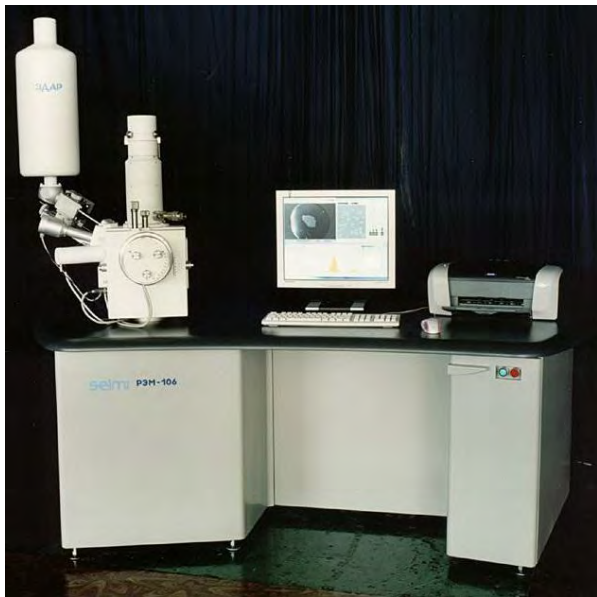


Рис. 2. Растровий вимірювальний електронний мікроскоп марки PEM-106

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 3–8 представлено результати мікроскопічних спостережень (SEM) полімерних композитів на основі ПП за різного вмісту модифікованого ПА-6. На рис. 3 показано злам поверхні чистого поліпропілену без додатків. Поверхня однорідна без видимих включень, навіть за великих збільшень.

На рис. 4 зображено злам поверхні композиту, що містить 5 % мас. модифікованого за допомогою МПС поліаміду. На поверхні полімеру видно агломерати модифікованого ПА-6 різних розмірів (від декількох до десятка мкм). З рис. 4 також можна судити про характер вкладання агломератів в матрицю – полімер не прилипає міцно до їх поверхні, що може вказувати на погану адгезію агломератів до полімеру. Із зростанням вмісту модифікованого ПА-6 в композиті до 15–30 % мас. (рис. 5, 6) розміри агломератів суттєво зменшуються, а їх розподіл стає більш рівномірним. Зростає також адгезія агломератів модифікованого ПА-6 до матриці поліпропілену.

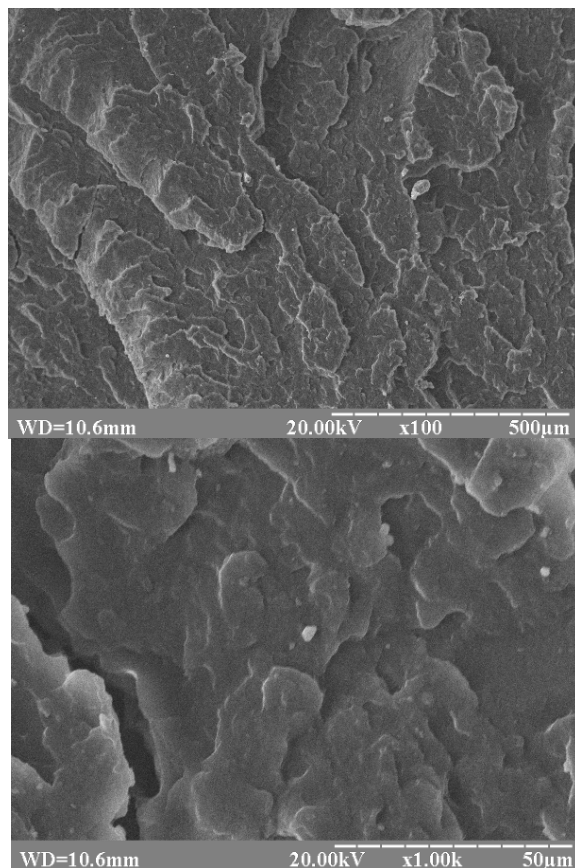


Рис. 3. Мікрофотографія поверхні вихідного поліпропілену

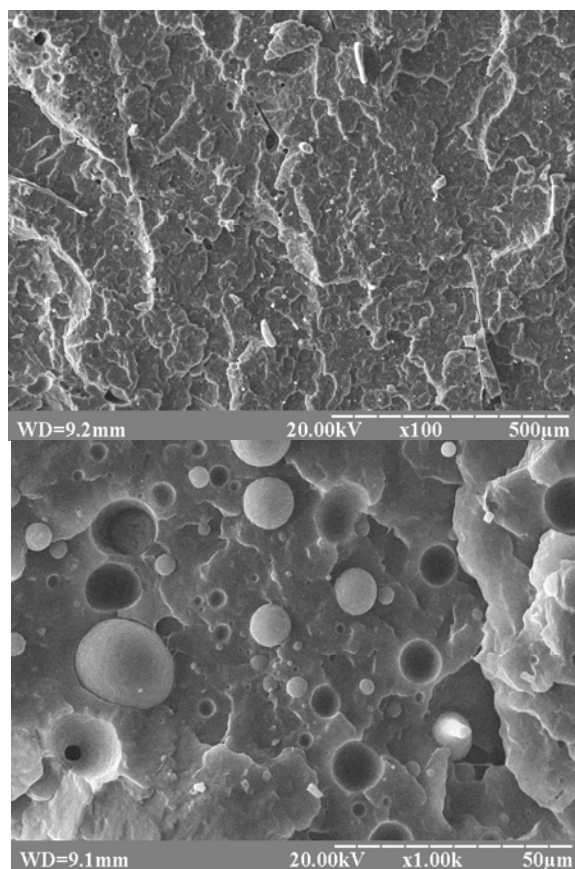


Рис. 4. Мікрофотографія поверхні поліпропілену, що містить 5 % мас. ПА-6, модифікованого МПС

Як бачимо, найодноріднішою структурою характеризуються композити з вмістом модифікованого ПА-6 від 15 до 30 % мас. (рис. 5, 6). На мікрофотографіях їх зламів видно пластинчасту структуру і незначну кількість вкраплень агломератів модифікованого ПА-6 малих розмірів, що може свідчити про цілковите розшарування ММТ. Отримані результати добре корелюють з результатами досліджень фізико-механічних властивостей і термостійкості таких композитів [14, 15, 17]. Модуль Юнга (2680–2874 МПа) і твердість (209–249 Н/мм²) цих композитів є в 2–2,5 разу вищими, а температура початку термоокисної деструкції (322 °С) на 120 °С вищою, ніж чистого ПП.

Із зростанням вмісту модифікованого ПА-6 в композиті вище за 50 % мас. структура матеріалу стає все більш неоднорідною, з'являється значна кількість залишків агломератів ПА-6 (рис. 7, 8). За вмісту ПА-6 70 % мас. в структурі матеріалу утворюються великі порожнини і спостерігається значна кількість нерозподіленого ПА-6, що є причиною понижених величин напруження за розриву і термостійкості [14, 17].

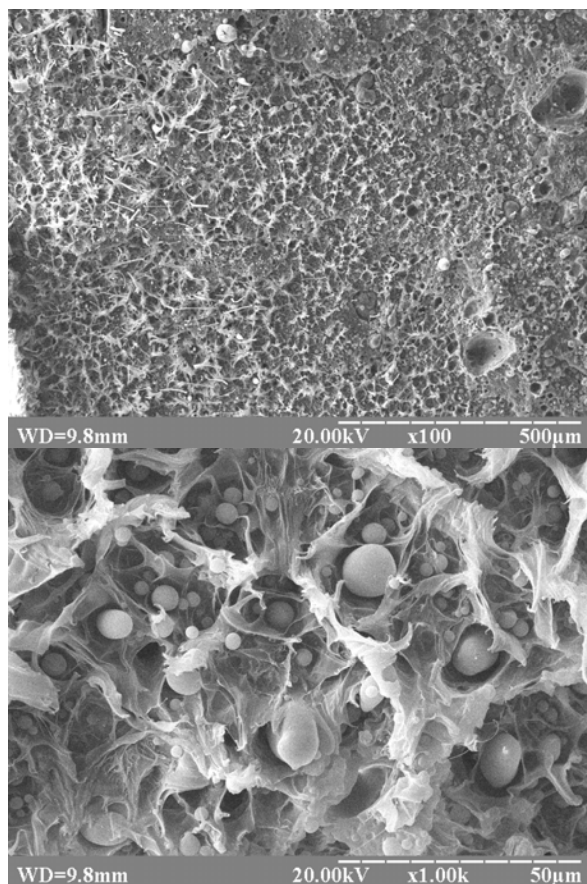


Рис. 5. Мікрофотографія поверхні поліпропілену, що містить 15 % мас. ПА-6, модифікованого МПС

Для перевірки результатів СЕМ зображення порівнювали з мікрофотографіями, отриманими іншими авторами, що вивчали дисперсію нанонаповнювачів за допомогою СЕМ. У роботі [18] представлено мікрофотографії розподілення нанотрубок галуазиту в матриці полілактиду. Незважаючи на наявність агломератів розміром 20–30 мкм, автори цих робіт визначають ступінь дисперсії як хороший.

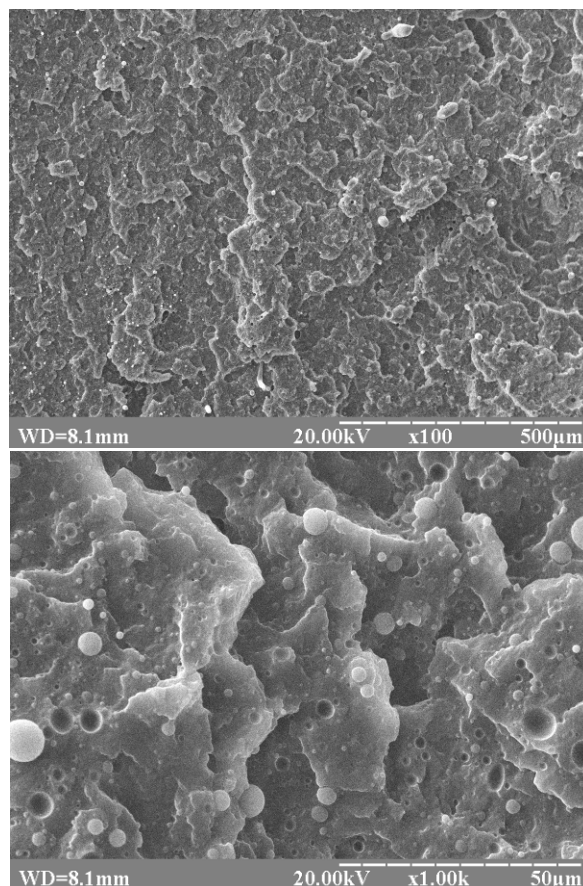


Рис. 6. Мікрофотографія поверхні поліпропілену, що містить 30 % мас. ПА-6, модифікованого МПС

У роботах [19] і [20] описані зображення SEM, що відображають розподілення нанотрубок в епоксидних композитах з використанням двох різних методів гомогенізації. Автори обґрунтували перевагу кульового млина над механічним змішуванням. За використання цього методу гомогенізації зображення SEM показали агломерати нанотрубок значних розмірів.

Разом з тим, здійснені нами дослідження свідчать про необхідність вдосконалення методу змішування, обумовленого більшим розподілом напружень зсуву і розшаруванням нанокompозиту на основі ПА-6.

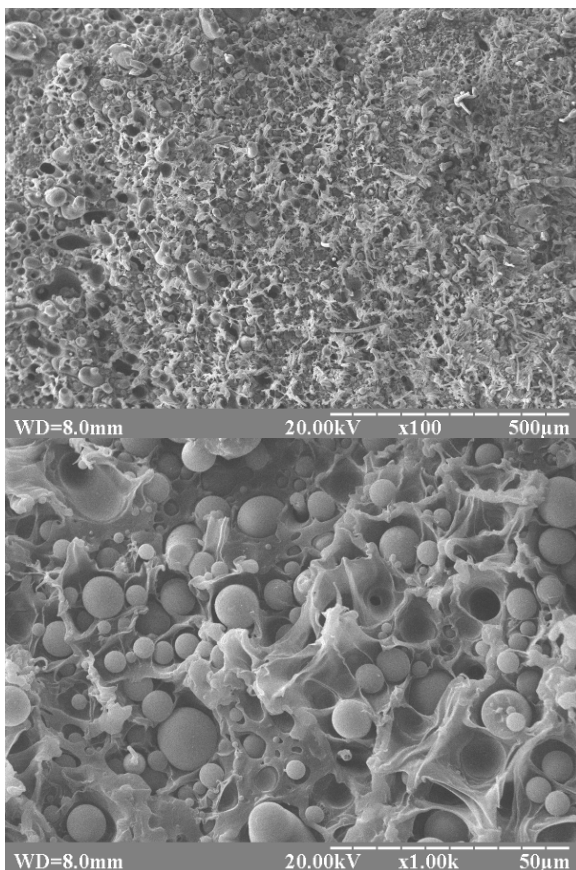


Рис. 7. Мікрофотографія поверхні поліпропілену, що містить 50 % мас. ПА-6, модифікованого МПС

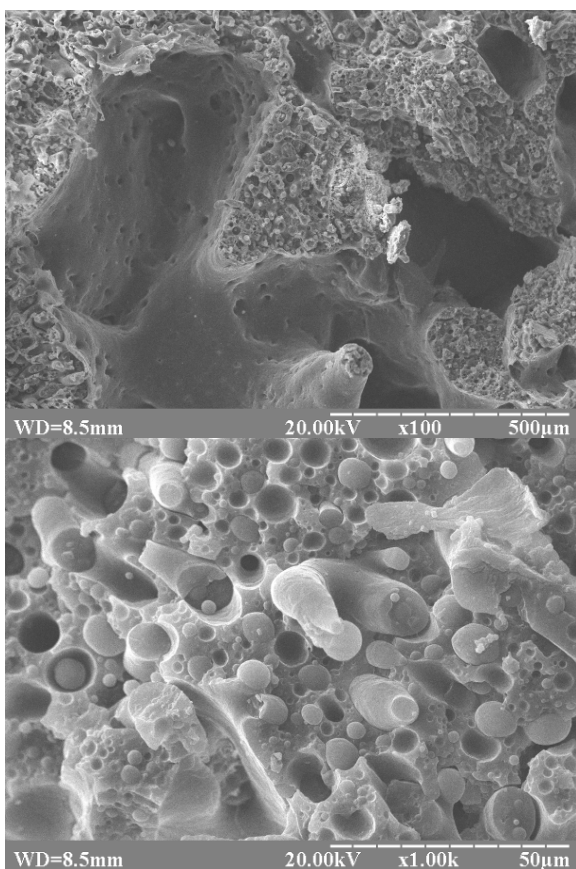


Рис. 8. Мікрофотографія поверхні поліпропілену, що містить 70 % мас. ПА-6, модифікованого МПС

Висновки

Можна припустити, що наявність агломератів під час одержання полімерних наноккомпозитів не є незвичайною. Багато робіт описують наявність таких кластерів нанонаповнювачів, які досягають навіть декількох десятків мікрометрів, і вважають ступінь диспергування хорошим.

На основі проведених мікроскопічних досліджень встановлено, що розподілення наноккомпозиту на основі ПА-6 з ММТ, який інтеркальований ПВП, в матриці поліпропілену є найбільш однорідним за вмісту модифікованого ПА-6 від 15 до 30 % мас. Такі композити характеризуються пластинчастою структурою і незначною кількістю вкраплень агломератів модифікованого ПА-6 з найменшими розмірами (від часток мкм до 5 мкм), що може свідчити про цілковите розшарування ММТ. За меншого вмісту модифікованого ПА-6 в структурі композиту переважають агломерати більших розмірів (від 5 до 20 мкм), розподілені вони нерівномірно, а їх адгезія до ПП є низькою. Збільшення вмісту модифікованого ПА-6 в композиті вище за 30 % мас. призводить до утворення неоднорідної структури з великою кількістю агломератів різних розмірів (від 1 до 15 мкм), що негативно позначиться на фізико-механічних властивостях матеріалу та термостійкості.

Отже, мікроскопічний аналіз додатково підтвердив, що оптимальним вмістом поліаміду, модифікованого інтеркальованим монтморилонітом, в суміші з поліпропіленом є 15–30 % мас.

Література

1. Olejnik, M. (2008). Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków. *Techniczne Wyroby Włókiennicze*, 16(3/4), 25–31.
2. Abdullayev, E., & Lvov, Y. (2013). Halloysite clay nanotubes as a ceramic “skeleton” for functional biopolymer composites with sustained drug release. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(23), 2894. doi:10.1039/c3tb20059k
3. Kasperski, M. (2003). Polymer nanocomposites. Part II. Nanocomposites based on thermoplastic polymers and layered silicates. *Polimery*, 48(02), 85–90. doi:10.14314/polimery.2003.085
4. Pawlikowska, D. (2017). Elektrycznie i termicznie przewodzące nanokompozyty polimerowe na bazie polietylenu o małej gęstości z dodatkiem nanopłytek grafenowych. *Przemysł Chemiczny*, 1(9), 167–172. doi:10.15199/62.2017.9.34

5. Stix, G. (2001). Małe jest wielkie. *Świat Nauki*, 11, 24.
6. Wierzbicka, E., Legocka, I., Wardzinska-Jarmulska, E., Szczepaniak, B., & Krzyzewski, M. (2016). Functionalized nanofiller for polymers – preparation, properties and application. *Polimery*, 61(10), 670–676. doi:10.14314/polimery.2016.670
7. Liu, M., Guo, B., Du, M., Cai, X., & Jia, D. (2007). Properties of halloysite nanotube–epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems. *Nanotechnology*, 18(45), 455703. doi:10.1088/0957-4484/18/45/455703
8. Vahedi, V., & Pasbakhsh, P. (2014). Instrumented impact properties and fracture behaviour of epoxy/modified halloysite nanocomposites. *Polymer Testing*, 39, 101–114. doi:10.1016/j.polymertesting.2014.07.017
9. Zaini, M., Majid, R. A., & Nikbakht, H. (2014). Modification of Montmorillonite with Diamine Surfactants. *Applied Mechanics and Materials*, 695, 224–227. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.695.224
10. Li, C., Liu, J., Qu, X., & Yang, Z. (2009). A general synthesis approach toward halloysite-based composite nanotube. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(5), 2647–2655. doi:10.1002/app.29652
11. Ye, Y., Chen, H., Wu, J., & Ye, L. (2007). High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes. *Polymer*, 48(21), 6426–6433. doi:10.1016/j.polymer.2007.08.035
12. Meng, R., Liang, W., Yu, J., He, H., Yang, D., & Yi (2010). Research on Mechanical Properties and Crystallization Performance of PP/PA6/OMMT Composite. *Plastics Science and Technology*, 3, 65–69.
13. Huang, G., Peng, X. (2008). Research Progress of Preparation and Properties of Organic Montmorillonite Filled Polypropylene/PA6 Nanocomposites. *Plastics Science and Technology*, 11, 94–97.
14. Krasinskyi, V., Kochubei, V., Klym, Y., & Suberlyak, O. (2017). Thermogravimetric research into composites based on the mixtures of polypropylene and modified polyamide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(12 (88)), 44–50. doi:10.15587/1729-4061.2017.108465
15. Krasinskyi, V., Suberlyak, O., Kochubei, V., Klym, Y., Zemke, V., & Jachowicz, T. (2018). Effect Of Small Additives Of Polyamide Modified By Polyvinylpyrrolidone And Montmorillonite On Polypropylene Technological Properties And Heat Resistance. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 12(2), 83–88. doi:10.12913/22998624/90924
16. Krasinskyi, V., Suberlyak, O., Dulebová, E., & Antoniuk, V. (2017). Nanocomposites on the Basis of Thermoplastics and Montmorillonite Modified by Polyvinylpyrrolidone. *Key Engineering Materials*, 756, 3–10. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.756.3
17. Krasinskyi, V., Suberlyak, O., Zemke, V., Klym, Y., Gaidos, I. (2019). The Role of Polyvinylpyrrolidone in the Formation of Nanocomposites Based on Acompatible Polycapraamide and Polypropylene. *Chemistry & Chemical Technology*, 13 (1), 59–63.
18. Chen, Y., Geever, L., Higginbotham, C., Killion, J., Lyons, S., Devine, D. (2016). Reinforced polylactic acid for use in high-strength biodegradable medical implants. ANTEC 2016 - Indianapolis, Indiana, USA May 23–25, 2016. [On-line].
19. Liu, M., Jia, Z., Jia, D., & Zhou, C. (2014). Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Progress in Polymer Science*, 39(8), 1498–1525. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004
20. Deng, S., Zhang, J., & Ye, L. (2009). Halloysite-epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments. *Composites Science and Technology*, 69(14), 2497–2505.