

2. Sakota K., Kamiya J., Ohta N. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V.41. №3. P.641.
 3. Захаров И.В., Галетий Ю.В., Адамян В.А. // Кинетика и катализ. 1988. Т.29. № 5. С.1072.

Виявлено вплив природи модифікатора на основі полівінілпіролідону та натрієвого рідкого скла на морфологію та властивості поліпропілену. Встановлено, що модифікація поліпропілену призводить до збільшення ступеня кристалічності, границі міцності під час розривання, теплостійкості та жаростійкості
Ключові слова: полівінілпіролідон-силікатний модифікатор, поліпропілен, ступінь кристалічності

Установлено влияние природы модификатора на основе поливинилпирролидона и натриевого жидкого стекла на морфологию и свойства полипропилена. Обнаружено, что модифицирование полипропилена ведет к повышению степени кристалличности, предела прочности при разрыве, теплостойкости и жаростойкости
Ключевые слова: поливинилпирролидон-силикатный модификатор, полипропилен, степень кристалличности

The effects of nature of modifier basis on the polyvinylpyrrolidone and sodium water glass on the morphology and properties of polypropylene are found. Found that modification of polypropylene increases the degree of crystallinity, the boundary strength at breaking, heat resistance and heat resistance

Keywords: polivinylpirolidon-silicate modifier, polypropylene, the degree of crystallinity

УДК 678.666:542.546:541.18

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ ТА ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНОГО МОДИФІКАТОРА

А.В. Ганчо
Аспірант*

А.С. Масюк
Студент*

В.Є. Левицький
Професор, доктор технічних наук
*Кафедра хімічної технології переробки пластмас
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С.Бандери, 12, м. Львів, 79013
Контактний тел.: (032) 258-25-04
E-mail: vlevytskyj@lp.edu.ua

Вступ

Досягнення в галузі створення нових полімер-неорганічних композитів дають змогу регулювати експлуатаційні та технологічні властивості полімерних матеріалів та одержати вироби з необхідними фізико-механічними, теплофізичними та реологічними характеристиками.

Як відомо, структура полімерних композитів формується не тільки мікрореологічними процесами на стадії їх переробки, але, значною мірою, залежатиме і від природи вихідних компонентів, технологічних параметрів змішування, міжфазних взаємодій на межі поділу, здатності компонентів до кристалізації та умов, при яких вона відбувається, присутності інших речовин тощо. Тому встановлення морфологічних особливостей досліджуваних композитів дає змогу не лише визначити чинники, які впливають на технологічну сумісність компонентів у вказаних матеріалах, але і прогнозувати їх технологічні та експлуатаційні властивості.

У цей же час, серед широкого кола термопластів одним з найбільш поширених є поліпропілен (ПП). Проте, основними його недоліками є висока горючість, недостатня міцність під час розривання та низька морозостійкість.

Одним з методів покращення ПП є його модифікація різноманітними дрібнодисперсними наноконпозиційними модифікаторами, які, насамперед, суттєво впливають на морфологію полімеру [1]. Крім того, відомо [2], що модифікація ПП нанорозмірними полімер-силікатними композитами призводить до зменшення ньютонівської в'язкості та підвищення температури склування.

Таким чином, при прогнозуванні впливу модифікатора на структуру ПП, а також для встановлення причин сумісності, потрібно звертати особливу увагу не тільки на властивості окремих компонентів та термодинамічні аспекти, але й на специфічні міжмолекулярні взаємодії, що виникають між ними. Крім того, дослідження впливу природи та вмісту модифікатора, характеру розподілу інгредієнтів, теплової обробки та технологічних умов переробки на

структуру та властивості модифікованого ПП, а також на процес його кристалізації з розтопу та утворення надмолекулярних структур різного типу є актуальним завданням.

Результати досліджень

В даній роботі, як полімер-силікатний модифікатор поліпропілену використовували полівінілпіролідон-силікатний матеріал [3-4]. Крім того, для встановлення впливу природи модифікатора на властивості та структуру ПП в зразки полімеру, в заданій концентрації наповнювача, окремо вводили осажене НРС та сумішений в твердому стані ПВП з осадженим НРС [5]. Зокрема, вплив природи і способу одержання ПВП-силікатного модифікатора на показник текучості розтопу (ПТР) та технологічну усадку ПП наведений в табл. 1.

Як бачимо, ПТР зростає при введенні модифікатора в ПП. Найбільше значення ПТР серед модифікованих композитів спостерігається для композиції на основі фізичної суміші осаженого НРС та ПВП, а найменше – для осаженого НРС, що може бути пов'язано зменшенням ступеня зв'язаності ПВП з силікатним каркасом модифікатора і його впливом на між макромолекулярні взаємодії в системі.

У цей же час, присутність в ПП модифікатора призводить до зменшення значення об'ємної технологічної усадки, що на нашу думку, може бути пояснено утворенням специфічної надмолекулярної будови ПП під впливом наноконпозиційних частинок модифікатора.

Слід відзначити, що дрібнодисперсні частинки модифікатора на основі осаженого НРС та сумісноосаженого НРС та ПВП суттєво зменшують рівноважне водопоглинання ПП, а модифікатор на основі фізичної суміші осаженого НРС та ПВП – навпаки, сприяє збільшенню рівноважного водопоглинання ПП.

Таблиця 1

Технологічні властивості модифікованого поліпропілену

№	Модифікатор	ПТР, г/10 хв	W _p , %	Y , %	Y _⊥ , %	Y _V , %
1	Без модифікатора	15,4	1,10	2,14	2,54	2,69
2	Осажене НРС	17,2	0,78	1,72	2,86	2,29
3	Сумісноосажені НРС та ПВП	22,3	0,47	1,86	2,64	2,25
4	Фізична суміш осаженого НРС та ПВП	29,1	1,60	2,28	2,52	2,40

W_p, Y_V, Y_{||}, Y_⊥ – рівноважне водопоглинання, об'ємна технологічна та усадка вздовж течії і перпендикулярно до напрямку течії, відповідно.

Для встановлення впливу природи і способу одержання модифікатора на структуру ПП були проведені рентгенографічні дослідження з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 з опроміненням лампою з мідним анодом і Ni-фільтром. Одержані результати наведені на рис. 1.

Як видно з результатів досліджень, кристалічні фази модифікованого ПП проявляються в інтервалі кута

дифракції $2\theta = 10-24^\circ$. Зокрема, рефлекси кристалічної фази не модифікованого ПП спостерігаються при кутах дифракції – $2\theta = 14,0; 16,7; 18,4; 21,8; 21,3^\circ$, при максимумі аморфної фази при $2\theta = 16,4^\circ$, що узгоджується з літературними даними [5-6].

Слід відзначити, що в результаті лиття під тиском композитів на основі поліпропілену утворюється поліморфна кристалічна структура з домінуючою моноклінною α -формою. У цей же час, в області максимальної орієнтації (так званий «шар зсуву») деяка частина кристалітів в гексогональній β -формі співіснує з α -фазою [6].

Очевидно, макромолекули ПП розташовані в строго визначеній тривимірній моноклінній кристалічній ґратці. При цьому, макромолекулярні ланцюги мають спіралеподібну форму та складаються з відрізків, що мають розмір трьох мономерних ланок, які повторюються. Це свідчить про те, що кожна наступна мономерна ланка повернута на кут 120° , відносно попередньої.

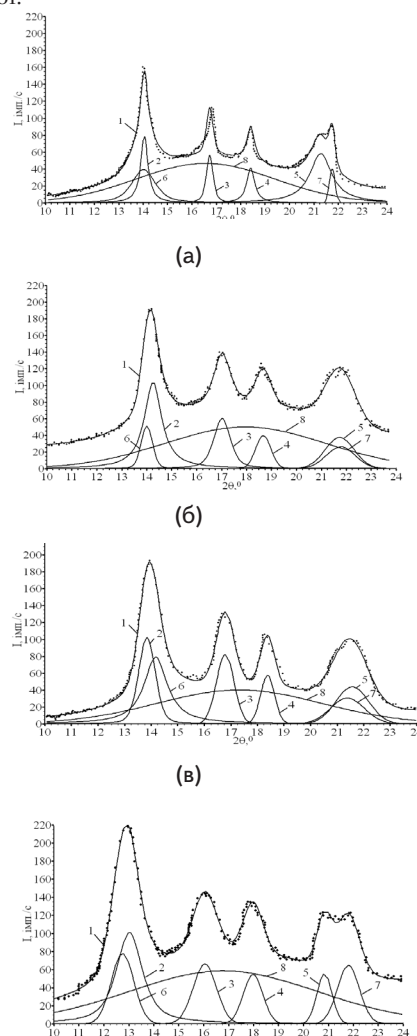


Рис. 1. Діаграма інтенсивності розсіювання рентгенівських променів модифікованого поліпропілену. Модифікатор: а – без модифікатора; б – осажене НРС; в – сумісноосажені НРС та ПВП; г – фізична суміш осаженого НРС та ПВП. 1 – апроксимаційна крива дифракції; 2, 3, 4, 5 – оптимізовані криві інтенсивності рефлексів α -фази, 6, 7 – β -фази, 8 – аморфної фази. Вміст модифікатора – 5 % мас.

Як бачимо, (рис. 1), характер дифракційних рефлексів модифікованого ПП дещо відрізняються від немодифікованого, оскільки конфігурація областей під дифракційними кривими є різною. Інтенсивність рефлексів площин α -фаз для модифікованих зразків, порівняно з рефлексами цих площин для немодифікованого ПП, зростають. Це, очевидно, є наслідком того, що під впливом частинок модифікатора відбувається перерозподіл міжмолекулярних взаємодій за участю макромолекул ПП. Очевидно, частинки модифікатора з активними силікатними групами та макромолекулами ПВП виступають додатковими центрами кристалізації. При цьому, макромолекули які присутні ПВП в модифікаторі, очевидно, суттєво впливають на розмір кристалітів. Найбільші зміни спостерігаються в розмірах кристалічних утворень β -фази. Кути дифракції відбитих променів при цьому зсуваються.

Підтвердженням таких міркувань є виявлені з використанням програмного пакету WAXSFIT [7] рентгеноструктурні параметри модифікованих матеріалів: ступінь кристалічності (S_c), середній розмір кристалітів ПА-6 (L_{hkl}), міжплощинні відстані (d_{hkl}), кут дифракції кристалічного піку (2θ). Одержані результати, залежно від природи ПВП-силікатного модифікатора зведені в табл. 2.

Таблиця 2

Результати досліджень рентгенографічного аналізу модифікованого ПП

№ з/п	Модифікатор	S_c , %	Площина	2θ , °	L_{hkl} , Å	d_{hkl} , Å
1	Без модифікатора	43,9	(110) α	14,0	68,5	6,3
			(110) β	14,0	203,7	6,3
			(040) α	16,7	234,5	5,3
			(130) α	18,4	188,4	4,8
			(111) α	21,3	319,6	4,1
			(131) β	21,8	69,6	4,2
2	Осаджене НРС	47,1	(110) β	14,0	155,6	6,3
			(110) α	14,3	87,8	6,2
			(040) α	17,0	100,7	5,2
			(130) α	18,7	120,3	4,8
			(111) α	21,7	63,3	4,1
			(131) β	21,8	63,9	4,1
3	Сумісно осаджені НРС та ПВП	58,7	(110) β	13,8	111,4	6,4
			(110) α	14,2	69,7	6,2
			(040) α	16,8	110,6	5,3
			(130) α	18,4	140,7	4,8
			(111) α	21,6	60,3	4,1
			(131) β	21,4	58,4	4,2
4	Фізична суміш осадженого НРС та ПВП	48,1	(110) β	12,7	80,4	6,9
			(110) α	13,0	61,5	6,8
			(040) α	16,0	78,5	5,5
			(130) α	18,0	94,3	4,9
			(131) β	21,8	84,1	4,1
			(111) α	20,8	121,9	4,3

Як бачимо, присутність ПВП-силікатного модифікатора в ПП призводить до значного збільшення ступеня його кристалічності. На нашу дум-

ку, збільшення ступеня кристалічності модифікованих матеріалів, порівняно з немодифікованим ПП зумовлене тим, що частинки нанокмпозиційного модифікатора при взаємодії як з окремими СНЗ-групами так і з макромолекулами ПП, під час в'язкої течії і подальшим охолодженням з розтопу, настільки інтенсивно впливають на надмолекулярні утворення, що самі стають додатковими зародками кристалізації. При цьому, як вже зазначалося, змінюються і розміри кристалітів. Крім того, присутність макромолекул ПВП сприяє більшій оберталній свободі макроланцюгів ПП.

Встановлено, що середній розмір кристалітів зменшується при введенні в ПП осадженого НРС і особливо, сумісноосаджених НРС та ПВП. Як бачимо (табл. 2), міжплощинні відстані майже не змінюються. Зменшення розміру кристалітів та постійність міжплощинних відстаней свідчить про відтворюваність послідовності пакування макромолекул модифікованого ПП, порівняно з немодифікованим та зменшення дефектів кристалічної фази.

Очевидно, що зміни в надмолекулярній структурі ПП під дією ПВП-силікатного модифікатора матимуть вплив на його експлуатаційні властивості. У зв'язку з цим, були досліджені такі фізико-механічні властивості модифікованого ПП, як границя міцності під час розривання (σ_r) та відносне видовження (ϵ_r) під час розтягування, а також поверхнева твердість до (F) та після термообробки (FT) (табл. 3).

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості поліпропілену залежно від природи модифікатора

№ з/п	Модифікатор	σ_r , МПа	ϵ_r , %	F, МПа	F _T , МПа
1	Без модифікатора	31,6	449	173,6	179,5
2	Осаджене НРС	50,8	168	196,9	199,2
3	Сумісноосаджені НРС та ПВП	54,7	123	209,1	218,3
4	Фізична суміш осадженого НРС та ПВП	45,7	86	201,6	206,6

Як бачимо, значення границі міцності під час розривання при введенні будь-якого з розглянутих модифікаторів суттєво зростає. Найбільше значення σ_r спостерігається при використанні як модифікатора сумісноосаджених НРС та ПВП. Це, на нашу думку, пов'язано зі створенням найбільш сприятливих умов для кристалізації ПП за безпосередньої участі модифікаторів, на що була звернена увага вище.

В цілому, модифікатор на основі осадженого НРС має більший вплив на σ_r та ϵ_r , ніж фізична суміш осадженого НРС та ПВП. У той же час, зі збільшенням ступення зв'язаності ПВП в модифікаторі спостерігається збільшення значень цих показників. Це, очевидно, пов'язано з тим, що внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій під впливом активних груп силікатних частинок та макромолекул ПВП частка кристалічної фази зростає, а міцність аморфної фази дещо знижується. Подібним чином можна пояснити і значення поверхневої твердості, яке зростає

при збільшенні ступеня зв'язаності ПВП з силікатним каркасом та після термообробки матеріалу.

Поряд з тим, введення модифікатора сприяє зростанню теплостійкості за Віка (ТВ) ПП, а також підвищенню жаростійкості за Шрамом-Цибровським (IR) (рис. 2).

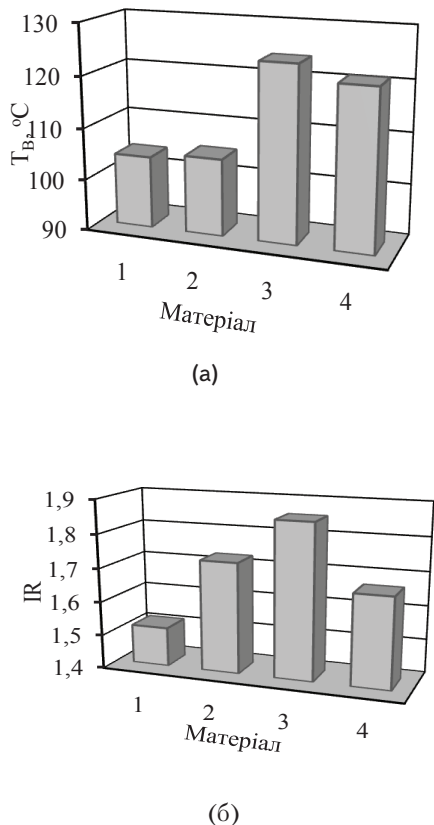


Рис. 2. Теплостійкість за Віка (а) та жаростійкість за Шрамом-Цибровським (б) модифікованого поліпропілену. Модифікатор: 1 – без модифікатора; 2 – осаджене НРС; 3 – сумісноосаджені НРС та ПВП; 4 – фізична суміш осадженого НРС та ПВП.

Як бачимо, введення модифікатора в структуру ПП сприяє зростанню теплостійкості за Віка, а також підвищенню опору матеріалу при дії розжареного до 950 °С силітового стержня, тобто жаростійкості. Найбільше значення теплостійкості та жаростійкості виявлено для композитів, що наповнені модифікатором на основі сумісноосаджених НРС та ПВП, а найменше – для чистих полімерів. Це, очевидно, пов'язано з тим, що ПВП-силікатний модифікатор на основі

сумісноосаджених НРС та ПВП внаслідок взаємного блокування полярних груп ПВП та НРС в більшій мірі впливає на його надмолекулярні утворення ПП.

Висновки

На підставі проведених досліджень встановлено, що на технологічні та експлуатаційні властивості модифікованих полівінілпіролідон-силікатними композитами поліпропіленових матеріалів суттєвий вплив мають природа і спосіб одержання модифікатора. Поліпропіленові матеріали, які містять полівінілпіролідон-силікатний модифікатор на основі сумісноосаджених НРС та ПВП, відзначаються найбільшим ступенем кристалічності, найменшим середнім розміром кристалітів, а це в свою чергу, призводить до суттєвого збільшення ряду фізико-механічних показників (границі міцності під час розривання, поверхневої твердості), а також теплостійкості за Віка і жаростійкості за Шрамом-Цибровським.

Література

1. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы / М.Л. Кербер и др. - СПб.: Профессия 2008. - 560 с.
2. Kawasumi M. The discovery of polymer hybrids // J. Polym. Sci. A. – 2004. – Vol.42, №4. – P. 819-824.
3. Ганчо А.В., Левицький В.Є., Суберляк О.В. Фізико-хімічні закономірності формування полівінілпіролідон-силікатних наноконпозиційних матеріалів // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 6. – С.55 – 60.
4. Ганчо А.В., Левицький В.Є. Закономірності одержання полівінілпіролідон-силікатних матеріалів з водних розчинів // Вісник НУ "Львівська політехніка", "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2010. – № 667. – С. 448 – 451.
5. Трофимов Н.Н., М.З.Канович и др. Физика композиционных материалов. М.: Мир, 2005, т.1,2.
6. Дж.Л. Уайт, Д.Д. Чой Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / пер. с англ. яз. под ред. Е.С. Цобкалло – СПб.: Профессия, 2006.
7. Rabej M., Rabej S. Analiza rentgenowskich krywyh dyfrakcyjnych polymerów za pomoca programu komputerowego WAXSFIT/ M. Rabej, S. Rabej; Bielsko-Biała. – Warszawa, 2006. – 133 p.