

Встановлено вплив природи полівінілпіролідон-силікатного модифікатора на структуру та властивості полікапроаміду. Виявлено, що модифікований полікапроамід відзначається збільшенням ступеня кристалічності, границі міцності під час розривання, теплостійкості та жаростійкості, зменшенням водопоглинання, технологічної усадки.

Ключові слова: полівінілпіролідон-силікатний модифікатор, полікапроамід, ступінь кристалічності.

Установлено влияние поливинилпироллидон-силикатного модификатора на структуру и свойства поликапроамида. Обнаружено, что модифицированный поликапроамид отличается повышением степени кристалличности предела прочности при разрыве, теплостойкости и жаростойкости, уменьшением водопоглощения и технологической усадки.

Ключевые слова: поливинилпироллидон-силикатный модификатор, поликапроамид, степень кристалличности.

The effects of the nature polyvinylpyrrolidone-silicate modifier on structure and properties polycaproomide are found. Found that modified polycaproomide observed increase of the crystallinity degree, the border during the tearing strength, heat resistance and leads to a reduction water absorption and technological shrinkage.

Keywords: polyvinylpyrrolidone-silicate modifier polycaproomide, the degree of crystallinity.

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН- СИЛІКАТНОГО МОДИФІКАТОРА НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКАПРОАМІДУ

В. Є. Левицкий

Професор, доктор технічних наук*

E-mail: vlevytskyj@lp.edu.ua

А. В. Ганчо

Аспірант*

E-mail: gryffon@gmail.com

*Кафедра хімічної технології переробки пластмас
Національний університету «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013
Контактний тел.: (032) 258-25-04

Вступ

На даний час одним з найбільш технологічно та економічно ефективних методів одержання нових матеріалів з необхідними властивостями є створення сумішей на основі термопластів та полімер-неорганічних наноконструкційних термопластів одним з найбільш поширених є полікапроамід (ПА-6). Проте, основними недоліками полікапроаміду є його високе водопоглинання, горючість, недостатньо висока міцність під час розривання та недостатня технологічність під час переробки у в'язкотекучому стані.

Тому для підвищення ряду експлуатаційних і технологічних властивостей полікапроаміду в нього вводять різноманітні дрібнодисперсні та волокнисті наповнювачі — модифікатори, які суттєво впливають і на морфологію полімеру [1]. Такі модифікатори покращують антифрикційні, сорбційні та фізико-механічні показники, збільшують опір матеріалу при дії високих температур.

Як відомо, ПА-6 модифікований наноконструкційними органомінеральними гібридами (зокрема полімер-силікатними) має меншу, порівняно з вихідним ПА-6, ньютонівську в'язкість та підвищену температуру склування [2]. Крім того, встановлено, що органомінеральні наночастинки є причиною зменшення водопоглинання, зміни кристалографічної трансформації $\alpha \rightarrow \gamma$ модифікованого ПА-6. Слід відзначити, що характерною особливістю таких матеріалів є збільшення структурної неоднорідності [3, 4].

Таким чином, при прогнозуванні впливу модифікатора на структуру полікапроаміду, а також для встанов-

лення 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 концентрації модифікатора, характеру розподілу інгредієнтів, теплової обробки та технологічних умов переробки на структуру та властивості модифікованого ПА-6, а також на процес його кристалізації з розтопу та утворення надмолекулярних структур різного типу є актуальним завданням.

Результати досліджень

У даній роботі для створення полімер-силікатних модифікаторів використовували водний розчин натрієвого рідкого скла (НРС) з концентрацією 1–2 моль/л та модулем $n = 1,6–3,25$. Як функційноактивний полімер застосовували полівінілпіролідон (ПВП) з молекулярною масою — 28 000 та 360 000 г/моль. Попередньо готували розчини ПВП в НРС, на які діяли концентрованою HCl. Концентрацію ПВП в коагулюючому розчині змінювали від 0 до 0,36 осн-моль/л. Одержаний після коагуляції осад фільтрували, ретельно промивали дистильованою водою та сушили під вакуумом. Діаметр частинок становить 170–350 нм.

Як було встановлено [5, 6], використання одержаного на основі сумісного золь-гель переходу НРС та ПВП полівінілпіролідон-силікатного матеріалу, як модифікатора поліолефінів, сприяє підвищенню комплексу їх властивостей. В той же час, серед широкого кола промислових

термопластів особливу увагу привертають аліфатичні поліаміди, зокрема полікапроамід (ПА-6), в зв'язку з їх широким практичним використанням. Для порівняння впливу модифікатора на властивості ПА-6, в заданій концентрації наповнювача, в зразки ПА-6 окремо вводили осаджене рідке скло та суміщений в твердому стані ПВП з осадженим НРС. Суміші ПА-6 з модифікатором одержували змішуванням на лабораторному екструдері Cellier з наступним подрібненням одержаного екструдату. Температура по зонах екструдера становила 483, 498, 513 К. Вміст модифікатора складав 5 % мас.

У даній роботі встановлено вплив природи і способу одержання полівінілпіролідон-силікатного модифікатора на показник текучості розтопу (ПТР) та на технологічну усадку ПА-6 (табл. 1).

Таблиця 1

Технологічні властивості модифікованого полікапроаміду

№ з/п	Модифікатор	ПТР, г/10 хв	W _p , %	Y , %	Y _⊥ , %	Y _v , %
1	Без модифікатора	8,6	3,6	2,02	2,54	2,28
2	Осаджене НРС	10,1	1,7	2,22	2,58	2,40
3	Сумісноосаджені НРС та ПВП	9,3	1,9	1,92	2,33	2,13
4	Фізична суміш осадженого НРС та ПВП	11,5	2,5	2,81	3,63	3,22

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

Як бачимо, ПТР одержаних матеріалів суттєво залежить від природи модифікатора. Так, зокрема, він зростає при введенні осадженого НРС, порівняно з чистим ПА-6. Цікавою особливістю є те, що наповнені композити, в склад яких входить ПВП характеризуються збільшенням значення ПТР при зменшенні ступеня зв'язаності ПВП з силікатним каркасом модифікатора. Поряд з цим, при введенні в ПА-6 ПВП-силікатного модифікатора на основі сумісноосаджених НРС та ПВП, спостерігається зменшення значення об'ємної технологічної усадки. У цей же час, дія інших модифікаторів сприяє збільшенню технологічної усадки матеріалу, порівняно з чистим ПА-6.

Слід відзначити, що дрібнодисперсні ПВП-силікатні модифікатори суттєво зменшують (≈ в 2 рази) рівноважне водопоглинання ПА-6. Значення технологічної усадки та рівноважного водопоглинання модифікованого ПА-6, очевидно, пов'язано з перерозподілом міжмолекулярних зв'язків під впливом модифікатора, а також блокуванням функційних груп полікапроаміду. Усе це, на нашу думку, буде мати вплив на морфологічні особливості модифікованих матеріалів.

Для встановлення впливу природи і способу одержання модифікатора на структуру полікапроаміду 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 бачимо, характер експериментальних кривих модифікованих ПА-6 суттєво залежить від природи та способу одержання ПВП-силікатного модифікатора. Інтенсивність рефлексів площин (002)α і (200)α, які відбиті від кристалічних фаз модифікованого ПА-6, на

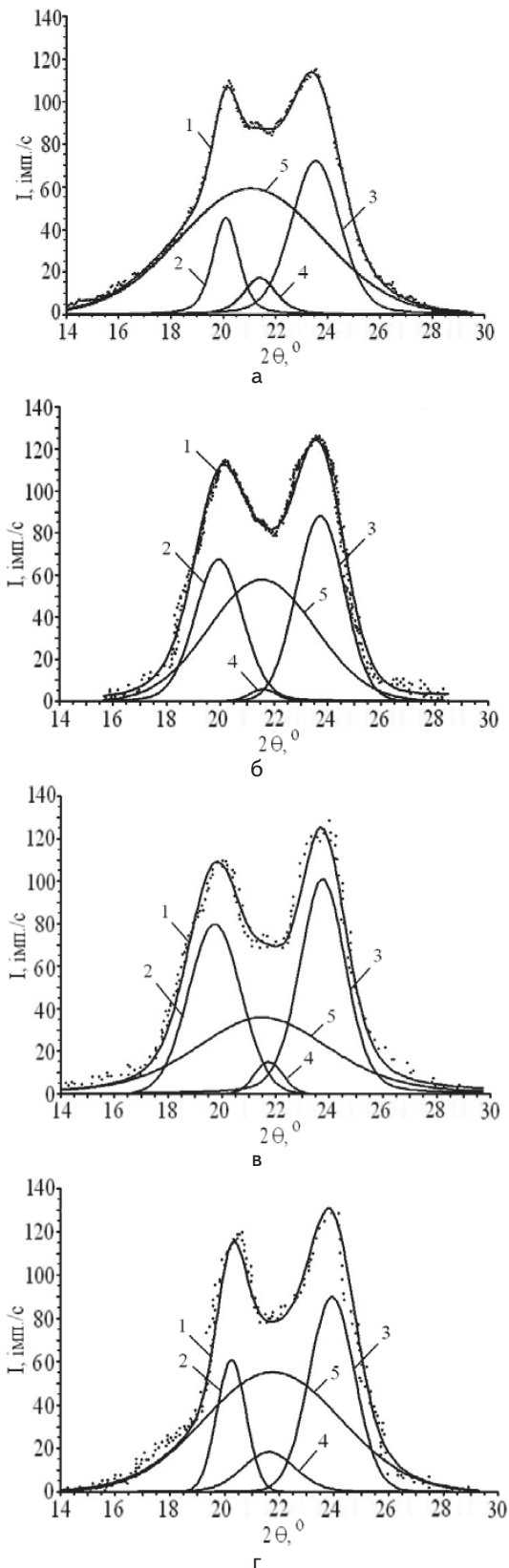


Рис. 1. Дифрактограми модифікованого полікапроаміду. Модифікатор: а — без модифікатора; б — осаджене НРС; в — сумісноосаджені НРС та ПВП; г — фізична суміш осадженого НРС та ПВП. Вміст модифікатора — 5 % мас. 1 — апроксимаційна крива дифракції; 2, 3, 4, 5 — оптимізовані криві інтенсивності рефлексів площин (200)α-, (002)α-, γ- та аморфної фази, відповідно

Таблиця 3

Залежність фізико-механічних властивостей полікапроаміду від природи модифікатора

№ з/п	Модифікатор	σ_p , МПа	ϵ_p , %	F, МПа	F _T , МПа
1	Без модифікатора	53,4	40	290,2	296,9
2	Осаджене НРС	63,9	17	313,5	317,7
3	Сумісноосаджені НРС та ПВП	75,3	23	330,4	339,8
4	Фізична суміш осадженого НРС та ПВП	59,1	15	291,2	299,0

відміну від рефлексів цих площин для чистого ПА-6, збільшується. Це, очевидно, є наслідком перерозподілу міжмолекулярних зв'язків між полікапроамідними макромолекулами під впливом частинок модифікатора. При цьому, очевидно, змінюється топологія укладання полімерних ланцюгів під час кристалізації внаслідок ускладнення антипаралельного пакування полікапроамідних макромолекул.

Підтвердженням цього є обчислені з використанням програмного пакету WAXSFIT [6] 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

№ з/п	Модифікатор	S_c , %	Площина	2θ , °	L_{hkl} , Å	d_{hkl} , Å
1	Без модифікатора	41,1	(200) α	20,1	68,2	4,4
			(200) γ	21,4	53,7	4,2
			(002) α	23,5	38,3	3,8
2	Осаджене НРС	55,9	(200) α	19,9	40,7	4,5
			(200) γ	21,6	72,7	4,1
			(002) α	23,7	41,6	3,7
3	Сумісноосаджені НРС та ПВП	64,9	(200) α	19,7	37,9	4,5
			(200) γ	21,7	70,9	4,1
			(002) α	23,8	42,1	3,7
4	Фізична суміш осадженого НРС та ПВП	48,2	(200) α	20,3	69,4	4,4
			(200) γ	21,6	37,5	4,1
			(002) α	23,9	44,5	3,7

Введення ПВП-силікатного модифікатора в ПА-6 призводить до значного збільшення ступеня його кристалічності. Збільшення ступеня кристалічності модифікованих матеріалів, порівняно з чистим ПА-6, очевидно, зумовлене тим, що частинки дрібнодисперсного модифікатора виступають додатковими зародковими центрами кристалізації. При цьому змінюються і розміри кристалітів. Зокрема середній розмір кристалітів зменшується при введенні в ПА-6 осадженого НРС і особливо, сумісноосаджених НРС та ПВП. В той же час, дія модифікатора на основі фізичної суміші НРС та ПВП призводить до збільшення розміру кристалітів. Слід відзначити, що міжплощинні відстані майже не змінюються.

Очевидно, що зміни в надмолекулярній структурі ПА-6 під дією ПВП-силікатного модифікатора матимуть вплив на його експлуатаційні властивості. У зв'язку з цим, були досліджені такі фізико-механічні властивості модифікованого ПА-6, як значення границі міцності під час розривання (σ_p) та відносного видовження (ϵ_p) під час розтягування, а також величини поверхневої твердості до (F) та після термообробки (F_T) (табл. 3).

Як бачимо, значення границі міцності під час розривання для ПА-6 при введенні будь-якого з розглянутих модифікаторів суттєво зростає. Найбільше значення σ_p спостерігається при використанні як модифікатора сумісноосаджених НРС та ПВП. Це, на нашу думку, пов'язано зі створенням найбільш сприятливих умов для кристалізації ПА-6 за безпосередньої участі модифікаторів, які, очевидно, виступають додатковими зародками кристалізації. Зміна структури ПА-6 під впливом модифікатора також впливає на значення поверхневої твердості композитів, 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 (T_B) ПА-6, а також підвищенню жаростійкості за Шрамом-Цибровським (IR) (рис. 2).

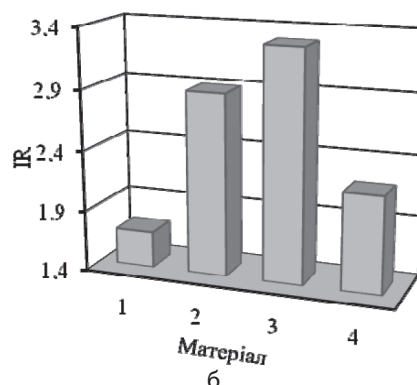
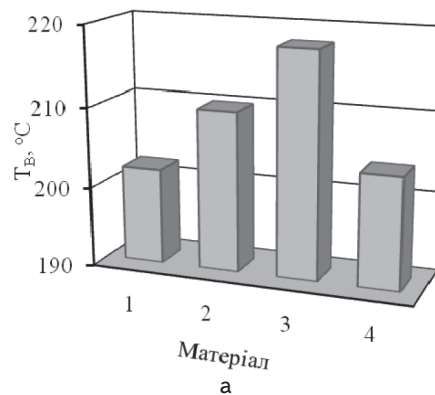


Рис. 2. Теплостійкість за Віка (а) та жаростійкість за Шрамом-Цибровським (б) модифікованого полікапроаміду. Модифікатор: 1 — без модифікатора; 2 — осаджене НРС; 3 — сумісноосаджені НРС та ПВП; 4 — фізична суміш осадженого НРС та ПВП

Найбільше значення T_V та IR виявлено для ПА-6, наповненого модифікатором на основі сумісноосаджених НРС та ПВП (рис. 2). У цей же час, дія модифікатора на основі суміщених в твердому стані осадженого НРС та ПВП сприяє незначному збільшенню T_V , порівняно з чистим ПА-6. Це, очевидно, пов'язано з тим, що полівінілпіролідон-силікатний модифікатор на основі сумісноосаджених НРС та ПВП внаслідок взаємного блокування полярних груп ПВП та НРС проявляє більшу спорідненість до ПА-6 і в більшій мірі впливає на його надмолекулярні утворення, що також підтверджується результатами рентгенографічного аналізу (табл. 2).

Висновки

На підставі проведених досліджень встановлено, що на технологічні та експлуатаційні властивості модифікованих полівінілпіролідон-силікатними композитами полікапроамідних матеріалів суттєвий вплив мають природа і спосіб одержання модифікатора. Полікапроамідні 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,

жаростійкості за Шрамом-Цибровським і технологічності під час переробки у виробі литтям під тиском.

Література

1. Справочник по пластическим массам [Текст] / под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. — Изд. 2-е, дополн. и перераб., Т. 2. — М.: Химия, — 1975. — 568 с.
2. Караман В. М. Структура і термoprужність органічно-неральних наноккомпозитів на основі поліаміду 6 [Текст]: тези доп. V Укр. конференції молодих вчених з високомолек. сполук, м. Київ, 20–21 травня 2003 р. — С. 48.
3. Kawasumi M. The discovery of polymer — clay hybrids // J. Polym. Sci. A. — 2004. — Vol. 42, № 4. — P. 819–824.
4. Wanderhart D. L., Asono A., Gilman J.W. NMR measurements related to clay-dispersion quality and organic-modifier stability in nylon-6/clay nanocomposites // Macromolecules. — 2001. — Vol. 34, № 12. — P. 3819–3822.
5. Ганчо А. В. Фізико-хімічні закономірності формування полівінілпіролідон-силікатних наноккомпозиційних матеріалів [Текст] / А. В. Ганчо, В. Є. Левицький, О. В. Сурберляк // Вопросы химии и химической технологии. — 2010. — № 6. — С. 55–60.
6. Rabiej M., Rabiej S. Analiza rentgenowskich krywych dyfrakcyjnych polymerów za pomoca programu komputerowego WAXSFIT/ M. Rabiej, S. Rabiej; Bielsko-Biała. — Warszawa, 2006. — 133 p.

УДК. 677

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Л. А. Нестерова

Кандидат технических наук, доцент, докторант

Кафедра химической технологии
и дизайна волокнистых материалов

Херсонский национальный технический университет
Бериславское шоссе, 24, г. Херсон, Украина, 73000

Контактный тел.: 050-675-98-66, (0552) 32-69-15

E-mail: kate-maiden@mail.ru

У статті розглянуто інтенсифікацію процесу фарбування бавовняних текстильних матеріалів активними барвниками. Досліджено вплив фарбувального складу із застосуванням інтенсифікаторів на ступінь фіксації активних барвників.

Ключові слова: фарбування, активні барвники, інтенсифікація.

В статье рассмотрена интенсификация процесса крашения хлопчатобумажных текстильных материалов активными красителями. Исследовано влияние красильного состава с использованием интенсификаторов на степень фиксации активных красителей.

Ключевые слова: крашение, активные красители, интенсификация.

In the article intensification of process of a dyeing of cotton textile materials is considered by active dyes. Influence of a dyeing structure with using of intensification of substance on the process of hydrolysis of active dyes is investigated.

Keywords: dyeing, active dyes, intensification.

Введение

В настоящее время в текстильной промышленности возникает необходимость в снижении затрат на энергоресурсы с одновременным повышением качества текстильных изделий для обеспечения ее конкурентоспособности на мировом рынке.

Известно, что интенсифицировать процесс фиксации красителей возможно введением в водный красильный раствор органических растворителей. Достаточно ограниченное использование органических соединений для крашения текстильных материалов связано с жесткими требованиями к интенсификаторам. Все компоненты красильного раствора должны быть малолетучими, без