

УДК 66.037.38

ВПЛИВ АЛЮМОСИЛКАТНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІПРОПІЛЕН-ПОЛІКАПРОАМІДНИХ КОМПОЗИТІВ

О. В. СУБЕРЛЯК¹, В. В. КРАСІНСЬКИЙ¹, В. В. МОРАВСЬКИЙ¹,
Х. ГЕРЛАХ², Т. ЯХОВІЧ³

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Університет прикладних наук Цвіккау, Німеччина;

³ Люблінська політехніка, Польща

Розроблено композити на основі сумішей поліпропілену з полікапроамідом ПА-6 та алюмосилкатного нанонаповнювача монтморилоніту, щоб одержати нові конструкційні матеріали. Встановлено вплив концентрації компонентів композиції на фізико-механічні, деформаційні та релаксаційні властивості композитів.

Ключові слова: *нанокомпозити, нанонаповнювач, монтморилоніт, поліпропілен, полікапроамід, релаксаційні та фізико-механічні властивості, термомеханічна крива.*

Останнім часом увагу дослідників привертають композиційні матеріали на основі полімерів, що містять нанорозмірний наповнювач. Полімерні наноккомпозити (НК) мають низку переваг проти чистих полімерів і традиційних композитів [1]. Зокрема, відрізняються підвищеними міцнісними характеристиками зі збереженням пластичності матеріалу, термічною стабільністю і тривкістю до горіння, слабою газопроникністю тощо і, що особливо важливо, поліпшити ці властивості вдається вже за відносно невеликого вмісту наповнювача (1...5 mass.%) в полімерній матриці.

Сьогодні найуживанішими і багатотоннажними полімерами, які випускає промисловість, є найпростіші поліолефіни, зокрема поліетилен, поліпропілен (ПП), а також їх кополімери і суміші. Триває пошук методів підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів на їх основі. Один із відомих напрямків модифікації властивостей поліолефінів – введення неорганічних наповнювачів, які, як правило, термодинамічно несумісні з органічною полімерною матрицею. Щоб позбутися цього недоліку, їх поверхнево модифікують чи інтеркалюють [2]. Такі нанонаповнювачі отримують або синтетичним методом (що досить дорого), або диспергуванням природних мінеральних речовин (що значно дешевше). Водночас, слід зауважити, що природні глинисті мінерали, зокрема монтморилоніт (ММТ), здатні диспергуватися в полімерній матриці на окремі нанопластили товщиною ~1 nm [3].

Для отримання полімерних НК, що містять полярні шаруваті силікати, необхідно створити умови для диспергування глини в неполярних поліолефінах і проникнення (інтеркаляції) макромолекул у простір між силікатними пластинами. Для цього глини заздалегідь модифікують, використовуючи різні поверхнево-активні речовини (ПАР), під час адсорбції яких на поверхні цих пластин формуються органофільні шари. Їх властивості, з одного боку, визначають здатність наповнювача диспергуватися в полімері, а з іншого – схильність макромолекул до

інтеркаляції в міжшаровий простір глини. Тому, щоб одержати полімерсилікатні НК, необхідно розробити ефективні методи формування органофільних шарів на поверхні глинистих мінералів, визначити їх властивості і вплив на проникнення полімерів у міжшаровий простір глини або відлущування силікатних пластин у полімерній матриці (поділ частинок глини на окремі пластини без збереження їх впорядкованості) [4]. Ці процеси, без сумніву, впливатимуть як на надмолекулярну структуру полімерної матриці, так і на її фізико-механічні властивості. Тому, щоб сформувати органофільні шари на поверхні ММТ, модифікували його в розтопі поліаміду, а вже потім сумішали з ПП.

Мета дослідження – встановити вплив алюмосилікатного наповнювача ММТ на релаксаційні та фізико-механічні властивості ПП у суміші з полікапроамідом ПА-6.

Одержання полімерних композицій. Оскільки ММТ погано суміщається з ПП, спочатку отримували концентрат на основі поліаміду ПА-6-210/310 з 10 mass.% ММТ, який змішували в розтопі поліаміду на плунжерно-капілярному пластикаторі. Далі одержували композицію на основі ПП з різним вмістом поліамідного концентрату на шнековому пластикаторі при 230°C упродовж 2...3 min. Зразки у вигляді стандартних лопаток відливали на машині Kuasy 32/25 за температури у зонах її циліндра 190; 205 і 220°C; температури литвеві форми 18°C; тиску литва 100 МПа; часу витримки під тиском 15 s; часу витримки на охолодження 30 s.

Використовували ММТ з 40 mass.% каоліну у вигляді продовговуватих пластин довжиною від 100 до 200 nm. Хімічний склад його такий: 45...55% SiO₂, 18...20% Al₂O₃, MgO і Fe₂O₃ – дуже мало, до 1,5% Na₂O і CaO, до 24...26% H₂O [5]. Структура тришарова (2:1): два шари кремнійкисневих тетраедрів, повернених вершинами один до одного, із двох боків покривають шар алюмогідроксильних октаедрів [6]. Тому зв'язок між шарами слабкий, а міжпакетна відстань велика. Через ізоморфні замісники, величезну питому поверхню (до 600...800 m²/g) і легкість проникнення йонів у міжпакетний простір суттєво збільшується ємність катіонного обміну [7, 8].

Щоб одержати суміші, використовували поліпропілен ПП-22030 з показником течіння розтопу (ПТР) 2,5...4,0 g/10 min, який має високі фізико-механічні характеристики, зокрема призначений для виготовлення виробів складної конфігурації з підвищеною ударною міцністю методом лиття під тиском. Композиція містить також полікапроамід ПА-6. Застосовували поліамід марки ПА-6-210/310 з ПТР 8...9 g/10 min, який випускають у вигляді гранул від білого до світло-жовтого кольорів і застосовують для виробництва деталей конструкційного та антифрикційного призначення у хімічній промисловості, машинобудуванні, суднобудуванні, авіабудуванні, а також електротехнічних приладах.

Визначення часу релаксації. Для полімерів цей параметр найчастіше оцінюють за часом досягнення зразком максимальної деформації під сталим навантаженням або за часом зникнення у ньому напруження. Якщо стан полімеру характеризують за деформацією, то говорять про її релаксацію, якщо ж за напруженням – то мова йде про релаксацію напруження. Використовували останню методику. Для цього досліджували зразки полімеру у вигляді лопаток. На лопатку наносили чотири мітки (дві середні визначали робочу вихідну довжину зразка l_0 , дві крайні вказували на місця кріплення зразків у затискачах розривної машини). Зразки розтягували до досягнення видовження 2 mm (4%) і вимикали розривну машину. За шкалою навантаження машини фіксували його зміну через 10; 30 і 60 s, а потім – через 5; 10; 30; 40; 50 і 60 min.

Напруження σ_t , що виникає в зразку за деформації, складається з рівноважного σ_∞ і релаксаційного σ'_t :

$$\sigma_t = \sigma_\infty + \sigma'_t,$$

де

$$\sigma'_t = F_t / S.$$

Тут F_t – навантаження за шкалою розривної машини, N; S – площа поперечного перерізу зразка, m^2 . Останнє рівняння можна також подати у вигляді

$$\frac{\sigma_t}{\varepsilon} = \frac{\sigma_\infty}{\varepsilon} + \frac{\sigma'_t}{\varepsilon} \quad \text{або} \quad E_t = E_\infty + E'_t,$$

де E_∞ , E'_t – рівноважна та релаксаційна частини модуля еластичності.

Далі будували криві релаксації напруження $\sigma_t = f(t)$ і визначали модуль еластичності

$$E_\infty = \sigma_\infty \frac{l_0}{l_\infty - l_0},$$

де $l_0 = 0,05 \text{ m}$ – початкова довжина зразка, а $l_\infty = 0,052 \text{ m}$ – після видовження.

Аналогічно знаходили:

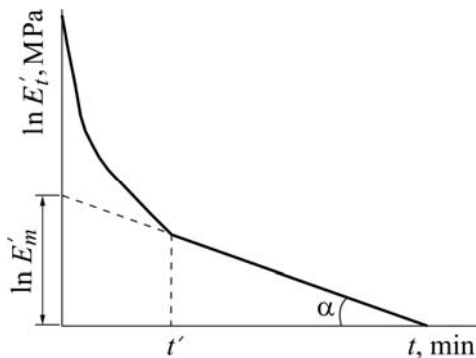
$$E_t = \sigma_t \frac{l_0}{l_\infty - l_0}, \quad E'_t = E_t - E_\infty.$$

У кожний момент часу за одержаними значеннями будували залежності $E'_t(t)$ (рис. 1), за якими знаходили час релаксації полімеру τ .

Оскільки полімерам властивий спектр часів релаксації, то зміну релаксаційного модуля в часі подали так:

$$E'_t = E'_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + E'_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \dots + E'_m \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right).$$

На кривій (рис. 1), якщо $t > t'$, можна умовно виділити прямолінійну ділянку, яку описує рівняння



$$\ln \tau = \ln E'_m - \frac{t}{\tau_m}.$$

Екстраполюючи цю ділянку до часу $t = 0$, одержували значення $\ln E'_m$, а за кутом нахилу прямої до осі абсцис – значення $1/\tau_m$. Далі знаходили час релаксації полімеру:

$$\text{tg } \alpha = \frac{\ln E'_m}{\tau_m}.$$

Рис. 1. Визначення часів релаксації полімеру.

Fig. 1. Determination of polymer relaxation times.

Використовували також зразки у вигляді лопаток стандартних розмірів $150 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ з довжиною робочої частини 60 mm та розривну машину марки 050/RT-601U японської фірми “KIMURA MACHINERY”. Зміну напруження фіксували після досягнення відносного видовження зразків 4%. Час дії постійного навантаження 60 min , що відповідає видовженню 4%.

Фізико-механічні властивості композицій. Міцність зразків за розтягу та відносне видовження за розриву визначали за стандартною методикою [7]. Використовували зразки у вигляді лопаток та розривну машину марки TiraTest 2200 (Німеччина). Міцність під час статичного згину визначали за відомою методикою

[5], застосовуючи зразки у вигляді брусків розміром 55×10×4 mm, одержані литтям під тиском. Випробовували на приладі Plastics Bending Tester AS-102 угорського виробництва, відстань між опорами приладу 40 mm. За його шкалою визначали навантаження, яке витримує зразок під час прогинання на 10 mm.

Термомеханічні криві одержували на консистометрі Геплера (Hörppler) [7]. Зразки для аналізу у вигляді таблеток діаметром 11,28 mm і товщиною 3...5 mm вирізали з вилитих під тиском лопаток. Навантаження на зразок 50 N, швидкість нагрівання оливи в термостаті 1°C/min, зміну деформації зразків фіксували через кожних 2°C зростання температури.

Результати та їх обговорення. Однією з основних характеристик полімерів є деформованість, за якою у широкому температурному інтервалі найчастіше оцінюють їх основні технологічні і експлуатаційні властивості. Її визначають за термомеханічними кривими “деформація–температура” (рис. 2), які мають практично однаковий вигляд і відрізняються лише температурними межами переходу у в’язкотекучий стан, а також значеннями деформації у високоеластичному стані. Найвищі значення деформації за однакових умов притаманні композиту на основі суміші ПП з 10 mass.% ПА-6 (рис. 2, крива 3). Зі зростанням вмісту ММТ деформація у високоеластичному стані зменшується і зростає температура течіння матеріалу (рис. 2, криві 4, 5), що свідчить про його вплив на структуроутворення в композиті на основі ПП. Найвища температура течіння закономірно властива зразку з ПА-6 (230°C), а найнижча – зразку з ПП (170°C) (рис. 2, криві 2 і 1). Температура течіння для зразків композиту ПП + 10 mass.% ПА-6 становить 180°C, для ПП + 10 mass.% концентрату ПА-6 з 10 mass.% ММТ дорівнює 190°C, для ПП + 20 mass.% концентрату ПА-6 з 10 mass.% ММТ становить 200°C.

Рис. 2. Термомеханічні криві композитів, одержані за навантаження 50 N:

- 1 – ПП; 2 – ПА-6;
- 3 – ПП + 10 mass.% ПА-6;
- 4 – ПП + 10 mass.% концентрату ПА-6 з 10 mass.% ММТ;
- 5 – ПП + 20 mass.% концентрату ПА-6 з 10 mass.% ММТ.

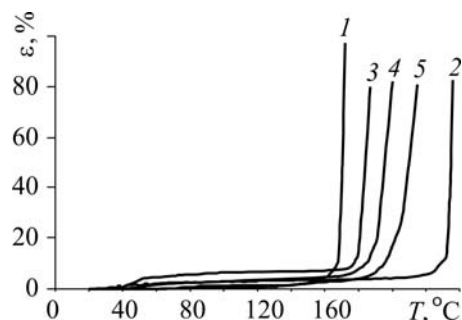


Fig. 2. Composite thermomechanical curves, obtained under stress 50 N: 1 – polypropylene (PP); 2 – PA-6; 3 – PP + 10 mass.% PA-6; 4 – PP + 10 mass.% of PA-6 concentrate with aluminosilicate montmorillonite (MMT) 10 mass.% content; 5 – PP + 20 mass.% of PA-6 concentrate with MMT 10 mass.% content.

Отже, виходячи з термомеханічного аналізу зразків композитів на основі сумішей ПП–ПА-6–ММТ, можна стверджувати, що ММТ суттєво впливає на структуру композиту, який стає жорсткішим, через що підвищується температура течіння матеріалу і зменшується високоеластична деформація.

Релаксаційні явища в композиціях на основі суміші ПП з різним вмістом ПА-6, за якого концентрація ММТ у композиті не перевищувала 2%, досліджували за кімнатної температури. Виявили (рис. 3а), що вже після 10 min експерименту у всіх зразках напруження з часом змінюється незначно. З іншого боку, в жодному зразку воно не зменшується до нуля навіть за 60 min дії навантаження, що свідчить про високу жорсткість досліджуваних матеріалів, оскільки композит знаходився, найімовірніше, у склоподібному стані (рис. 2). Температура склування полімерів, а отже, і їх переходу у високоеластичний стан, в якому макромолеку-

кули сегментально рухливі, становить -10°C – для ПП, 50°C – для ПА-6 і знаходиться в межах $40..45^{\circ}\text{C}$ – для композитів з ММТ (рис. 2). Спектр часів релаксації визначали за наведеною вище методикою (рис. 3b).

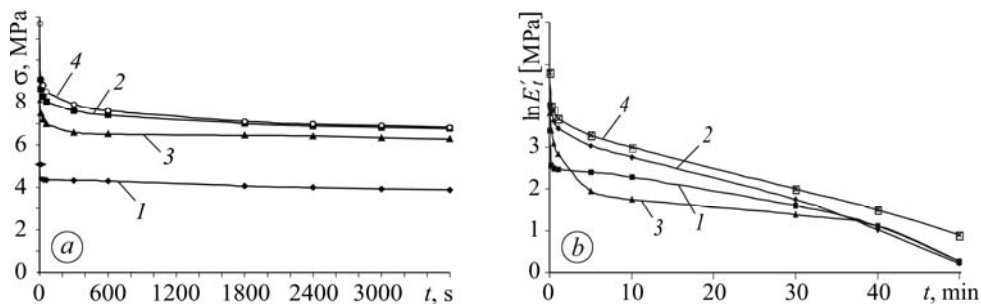


Рис. 3. Криві релаксації зразків композитів на основі ПП (а) та залежність (b) логарифма модуля еластичності від часу дії зусилля за відносної деформації $\varepsilon = 4\%$ і температури 20°C : 1 – ПП; 2 – ПП + 10 mass.% ПА-6; 3 – ПП + 10 mass.% концентрату ПА-6 з 10 mass.% ММТ; 4 – ПП + 20 mass.% концентрату ПА-6 з 10 mass.% ММТ.

Fig. 3. Curves of relaxation of the composite PP-based samples (a) and dependence (b) of elasticity modulus logarithm on force action time under specific strain $\varepsilon = 4\%$ and temperature 20°C : 1 – PP; 2 – PP + 10 mass.% of PA-6; 3 – PP + 10 mass.% of PA-6 concentrate with 10 mass.% MMT; 4 – PP + 20 mass.% of PA-6 concentrate with 10 mass.% MMT.

Часи релаксації композитів за однакових умов їх визначення суттєво більші, ніж чистого ПП (див. таблицю). Зі зростанням в суміші кількості концентрату ПА-6 з ММТ вони збільшуються. Причому для композитів, які містять поліамідний концентрат з ММТ, часи релаксації триваліші, ніж для композитів на основі лише суміші ПП і 10 mass.% ПА-6. Це свідчить про суттєвий вплив ММТ на структуру композиту – зниження сегментальної рухливості макромолекул ПП внаслідок утворення жорсткіших фрагментів надмолекулярної структури. Це підтверджують менші значення відносного видовження за розриву (див. таблицю).

Часи релаксації та фізико-механічні властивості композицій при 20°C

Параметр	ПП	ПП + 10 mass.% ПА-6	ПП + 10 mass.% концентрату ПА-6 з 10 mass.% ММТ	ПП + 20 mass.% концентрату ПА-6 з 10 mass.% ММТ
τ_1	52	68	77	84
τ_2	44	62	70	80
τ_3	36	54	59	70
τ_4	28	47	53	64
σ_z	0,85	0,88	0,88	0,88
σ_r	36	45	39	38
ε	180	32	34	28
σ_{\max}	46	49	44	39

τ_1 – τ_4 – часи релаксації композиту, min; σ_z , σ_r – міцність зразків композиту за статичного згину та розриву, МПа; σ_{\max} – максимальна міцність зразків композиту за розтягу, МПа; ε – відносне видовження за розриву, %.

Отже, композити на основі суміші ПП і ПА-6 з 2 mass.% ММТ вирізняються значно вищою жорсткістю за достатньо високої міцності, ніж вихідний ПП. Це означає, що вони здатні витримувати більші статичні навантаження, а тому придатні для виробництва конструкційних виробів з вищою термостійкістю.

Міцність досліджених композитів майже не змінилася внаслідок модифікації, лише порівняно з чистим поліпропіленом суттєво зменшилося відносне видовження за розтягу. Макромолекули ПП починають орієнтуватися після досягнення зразком границі текучості, внаслідок чого значно збільшується видовження за незмінного напруження, тобто утворюється шийка. Композиції руйнуються на стадії її виникнення, тобто зразок руйнується раніше, ніж починається орієнтація макромолекул у полімері, що можна пояснити більш ранньою орієнтацією і кристалізацією макромолекул композиту в напрямку розтягування до моменту появи шийки.

ВИСНОВКИ

Розроблені полімерні композити на основі суміші поліпропілену з ПА-6 за вмісту ММТ від 1 до 2% мають аналогічні з поліпропіленом фізико-механічні властивості (міцність за згину та розтягу), проте суттєво більші часи релаксації за кімнатної температури, що дає можливість рекомендувати їх для виготовлення виробів, які працюють за тривалих статичних навантажень і підвищеної температури.

РЕЗЮМЕ. Разработаны композиты на основе смесей полипропилена с поликапроамидом ПА-6 и алюмосиликатного нанонаполнителя монтмориллонита для получения новых конструкционных материалов. Установлено влияние концентрации компонентов композиции на физико-механические, деформационные и релаксационные свойства полученных композитов.

SUMMARY. The composites are developed on the basis of polypropylene with polycapromide PA-6 mixtures and aluminosilicate montmorillonite as nanofiller to obtain new structural materials. The influence of composition components concentration on the physico-mechanical, strain and relaxation characteristics of the obtained composites is determined.

Робота виконана в межах європейського Гранту “Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites” програми FP7-PEOPLE-2010-IRSES згідно з угодою Pirses-GA-2010-269177.

1. Carotenuto G. Polymer-based nanocomposites // Polym. News. – 2001. – 26, № 2. – P. 48–50.
2. Zou En-guang and Wang Jian. Effect of high molecular weight tractive agent on the property of montmorillonite/polypropylene compound material // J. of Daqing Petroleum Institute. – 2009. – № 1. – P. 56–59.
3. Органическое вещество шунгита как фактор, определяющий физико-химическую активность шунгитового наполнителя в полимерных композитах / А. Б. Соловьева, Н. Н. Рожкова, Н. Н. Глаголев и др. // Журн. физ. химии. – 1999. – 73, № 2. – С. 299–306.
4. Помогайло А. Д. Основные подходы к формированию металлополимерных нанокompозитов // Всеросс. сем. “Наночастицы и нанохимия” (Черноголовка (Россия), 2–5 октября, 2000). – С. 13.
5. Reid-Soukup D. A. and Ulery A. L. Smectites. Soil Mineralogy with Environmental Application. – USA: Madison, 2002. – P. 467–499.
6. Hill Carol and Paolo Forti. Deposition and Stability of Silicate Minerals. – Huntsville: National Speleological Society, 1997. – P. 177.
7. Koszkuł J. and Suberlak O. Podstawy fizykochemii i właściwości polimerow. – Częstohowa: Wydawnictwo Politechniki Częstohowskiej, 2004. – 173 s.
8. Gajdoš I., Dulebová L., and Spišák E. Using cae in the optimization of the injection mould design // ICPM 2007. – Kielce: University of Technology, 2007. – Vol. 1. – P. 297–301.

Одержано 13.03.2013