

УДК 678.746.2

ВПЛИВ МОДИФІКОВАНОГО УЩІЛЬНЕНОГО ПІНОПОЛІСТИРОЛУ НА МОРФОЛОГІЮ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКАПРОАМІДУ

В. С. МОРАВСЬКИЙ¹, В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ^{1,2}, А. С. МАСЮК¹,
Л. М. БІЛИЙ³, Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Люблінський Католицький Університет Іоанна Павла II, Польща;

³ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

На підставі рентгеноструктурного аналізу та диференційної сканувальної калориметрії встановлено, що матеріали на основі полікапроаміду (ПА-6) та модифікованого полівінілпіролідом (ПВП) пінополістиролу (ППС) мають збільшений ступінь кристалічності на 10...15%, а також менший усереднений розмір кристалітів порівняно з ПА-6 через підвищену сумісність компонентів та додаткові центри кристалізації. Виявлено, що додавання модифікованого ПВП ППС сприяє зростанню границі текучості та міцності під час розривання ПА-6. Встановлено зростання теплотривкості за Віка та поверхневої твердості, що пов'язано з перерозподілом міжмолекулярних зв'язків між компонентами суміші під впливом рівномірно розподіленого в ППС ПВП, що сприяє підвищенню сумісності між компонентами та ущільненню структури матеріалу.

Ключові слова: полімерні суміші, полівінілпіролідон, полікапроамід, пінополістирол, ущільнена структура, компоненти, відходи.

Вступ. У зв'язку з широким використанням полістирольних пластиків, у т. ч. спінених, актуальним є розроблення методів та напрямів їх вторинного використання. Вторинна переробка спінених термопластів, зокрема пінополістиролу (ППС), такими традиційними методами, як лиття під тиском, екструзія, відзначається підвищеною складністю через газові включення, погану сумісність з іншими термопластичними матеріалами та низькі експлуатаційні властивості виробів на основі перероблених відходів [1, 2].

Серед можливих напрямів підвищення технологічних властивостей відходів вважають найраціональнішими методи, які пов'язані з їх ущільненням з одночасною фізичною модифікацією внаслідок сорбції високомолекулярних сполук з розчину [3]. Така технологія дає змогу направлено регулювати технологічні та експлуатаційні властивості і суттєво розширити сфери використання модифікованих матеріалів. При цьому як модифікатор доцільно використовувати полівінілпіролідон (ПВП), якому притаманний комплекс унікальних властивостей: висока поверхнева активність, здатність до міжмолекулярних і міжфазних взаємодій [4] та кополімеризації [5], селективна проникність, сорбційний потенціал тощо, завдяки чому він підвищує сумісність між компонентами сумішей полімерів, зокрема на основі поліамідів.

Водночас підвищену увагу привертає полікапроамід (ПА-6), якому притаманна висока міцність і тривкість до ударних навантажень та стирання [6, 7]. Проте ПА-6 має низку властивостей, які деякою мірою обмежують їх використання як конструкційних матеріалів. Насамперед, це підвищене водопоглинання, велика технологічна усадка, мала в'язкість розтопів. Тому для надання необхідних експлуа-

таційних технологічних властивостей матеріалам на основі ПА-6 доцільне їх суміщення у в'язкотекучому стані з іншими термопластами, зокрема полістиролом [8, 9].

Матеріали і методи випробувань. Для одержання полістирол-полікапроамідних матеріалів суміш ПА-6 120/321 (ОСТ 6-06-С9-83) з модифікованим та дегазованим ППС (використовували побутові та промислові відходи ППС (ТУ 6-05-1178-87) густиною $20...50 \text{ kg/m}^3$) змішували у в'язкотекучому стані на лабораторному екструдері Cellier, який обладнаний шнеком довжиною 700 mm і діаметром 25 mm, з подальшим витисканням і охолодженням матеріалу у вигляді прутка та його подрібненням. Швидкість обертання шнека екструдера – 10...15 с/м. Температура за зонами екструдера становила 483...488; 498...503; 513...518 К. Виготовляли стандартні зразки з гранульованого матеріалу для досліджень методом лиття під тиском на термопластавтоматі марки Krauss Maffei KM 110-390 С2. Вміст модифікованого полістиролу – 0...10 mass%.

Дегазацію ППС з одночасним модифікуванням ПВП виконували в розчині бутанолу. Для цього розраховану його кількість попередньо розчиняли в бутанолі, а отриманий розчин завантажували в реактор-дегазатор, в який також додавали подрібнені відходи ППС. Процес відбувався під час перемішування за 90°C впродовж 1,5 h. Після дегазації ущільнений модифікований ППС вивантажували з реактора та сушили у вакуумній сушарці за 60°C до сталої маси.

Щоб встановити вплив полістирольних відходів, модифікованих ПВП, на надмолекулярну структуру ПА-6, виконали рентгеноструктурні дослідження на дифрактометрі ДРОН-4-07 з опроміненням лампою з Cu-анодом і Ni-фільтром. Результати досліджень обробляли в програмному середовищі WAXSFIT [10], за допомогою якого апроксимували експериментальну криву дифракції, що відповідає зміні інтенсивності розсіювання рентгенівських променів (imp/s), залежно від кута дифракції 2θ , використовуючи метод згладжування Савицького–Голея. Це програмне забезпечення дало змогу визначити розташування кристалічних піків, а також оптимізувати розклад дифракційної кривої на складові.

Досліджували методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням приладу DSC Z 20 PC (фірма NETZSCH). Швидкість нагрівання становила 10 K/min. Теплоту плавлення визначали з одержаних експериментальних результатів у вигляді залежності питомої теплоємності від температури, згідно з методикою [11]. Границю міцності та відносне видовження під час розривання, границю текучості під час розтягування визначали згідно з ISO 527-1, а теплотривкість за Віка – згідно з ISO 306:2013. Навантаження становило 50 N.

Результати досліджень та їх обговорення. Для створення полімерних матеріалів з необхідними властивостями запропонували сумістити у в'язкотекучому стані ПА-6 та модифіковані ПВП ППС пластики. Щоб встановити вплив модифікованого полістирольного додатку на морфологію та експлуатаційні властивості полікапроамідних матеріалів, важливо дослідити зміни в структурі ПА-6, які відбуваються під впливом модифікованого ППС.

Виявили, що вплив модифікованого ППС на кристалічну структуру ПА-6 проявляється вже за незначного його вмісту у суміші, що свідчить про активну участь макромолекул ПВП у перерозподілі водневих зв'язків, тобто ПВП блокує рухливість сегментів полістирольних макромолекул завдяки формуванню щільнішої структури саме в аморфній фазі полікапроаміду. Це підтверджують результати рентгенографічного аналізу сумішей на основі ПА-6 і модифікованого ППС (рис. 1). Як бачимо, дифракційні рефлекси, які відбиті від кристалічних фаз ПА-6 проявляються в інтервалі кута дифракції $2\theta=18...26^\circ$. При цьому кристалічна структура ПА-6 сформована антипаралельним пакуванням ланцюгів у площині *ab* завдяки взаємодії між ними за водневими зв'язками, а вздовж осі *c* ланцюги пакуються паралельно і водневі зв'язки відсутні. Слід відзначити, що дифракцій-

ні рефлекси ПА-6 з модифікованим ППС дещо відрізняються від чистого ПА-6 за конфігурацією областей під дифракційними кривими. Як бачимо, за вмісту модифікованого ППС 2,5 mass% є значні зміни в характері дифрактограм, зокрема, рефлекс площини (002) α стає суттєво більшим від рефлексу площини (200) α , що, очевидно, можна пояснити впливом модифікованого ППС на утворення кристалічної форми ПА-6. Крім того, за вмісту 1...2,5% модифікованого ППС проявляється рефлекс від площини (002) γ за кутів дифракції $2\theta = 22,5...23^\circ$, яка характеризується просторовою сіткою водневих зв'язків [12].

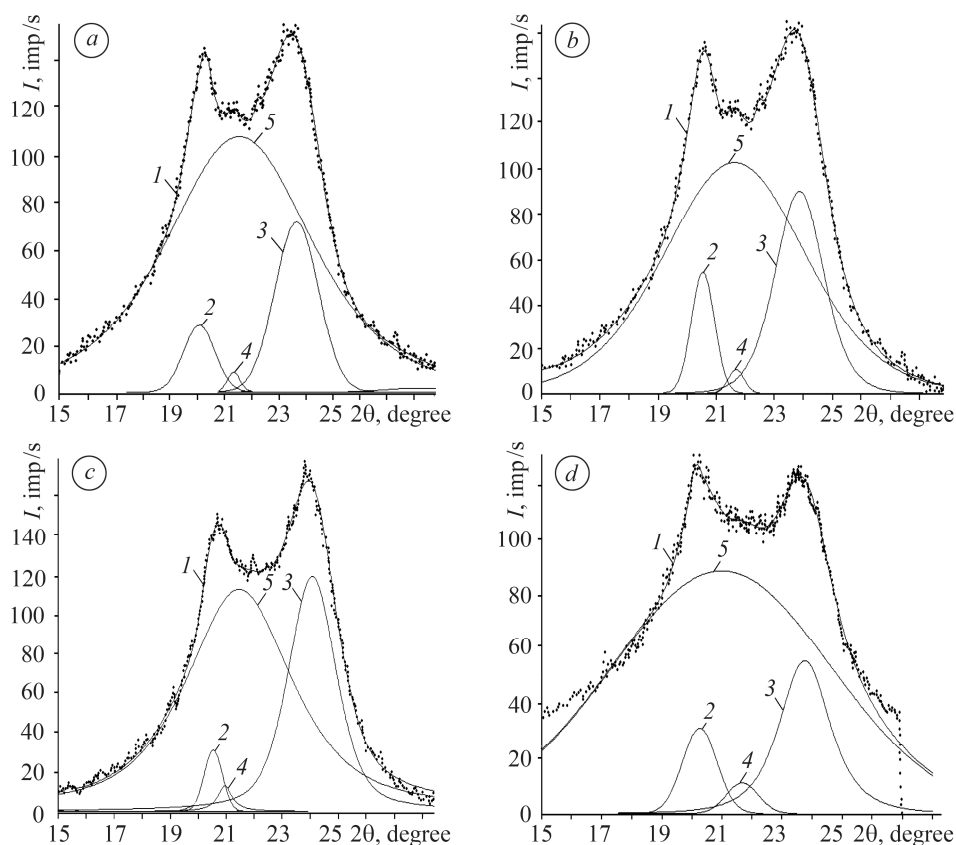


Рис. 1. Дифрактограми сумішей на основі ПА-6 і модифікованого ППС з вмістом (mass%): *a* – 0; *b* – 1; *c* – 2,5; *d* – 10. *1* – апроксимаційна крива дифракції; 2–5 – оптимізовані криві інтенсивності рефлексів площин (200) α -, (002) α -, γ -, аморфної фази, відповідно.

Fig. 1. Diffractograms of mixtures based on polyacrylamide (PL-6) and modified by polyvinylpyrrolidone (PVP) expandable polystyrene (EPS) with a content (mass%): *a* – 0; *b* – 1; *c* – 2.5; *d* – 10. *1* – approximation diffraction curve; 2–5 – optimized curves of the intensity of the plane reflexes (200) α -, (002) α -, γ -, amorphous phase, respectively.

Підтвердженням впливу модифікованого ППС на надмолекулярну структуру ПА-6 є визначені з використанням програмного пакета WAXSFIT [10] структурні параметри розроблених матеріалів: ступінь кристалічності (S_c) та усереднений розмір кристалітів (L_{hkl}) (табл. 1). Для сумішей на основі ПА-6 та модифікованого ППС спостерігаємо зменшення усередненого розміру кристалітів зі збільшенням вмісту ППС. Зокрема, найменше значення 58,3 Å характерне для матеріалу з вмістом 10 mass% модифікованого ППС. Водночас введення аморфного модифікованого ППС у кристалічний ПА-6 призводить до збільшення кристалічності матеріалу, що, очевидно, є наслідком перерозподілу міжмолекулярних взаємодій між полі-

Таблиця 1. Вплив модифікованого ППС на ступінь кристалічності S_c та усереднений розмір кристалітів L_{hkl}

Вміст ППС, mass%	S_c , %	L_{hkl} , Å
0	21,3	88,1
1	29,7	87,9
2,5	34,6	72,5
5	37,3	65,9
10	20,1	58,3

капроамідними макромолекулами. Суттєві зміни в структурі ПА-6 проявляються вже за незначного вмісту модифікованого ППС, проте за вмісту ППС 10 mass% ступінь кристалічності різко зменшується, що зумовлено змінами в морфології матеріалу, пов'язаними зі сумісністю між компонентами суміші.

Отримані результати рентгеноструктурного аналізу підтверджуються ДСК сумішей ПА-6 з

модифікованим ППС (рис. 2). Виявлено, що збільшення кількості модифікованого ППС у суміші призводить до зміни характеру залежностей питомої теплоємності матеріалу від температури, що свідчить про зростання теплоти плавлення матеріалу і ступеня кристалічності. Водночас слід відзначити, що термічна передісторія зразків проявляє себе лише для суміші з 2,5 mass% ППС, для якої теплота плавлення суттєво зростає під час повторного нагрівання. Для композицій з вмістом 5 mass% модифікованого ППС під час першого нагрівання проявляється ендоефект, що відповідає за склування полістиролу, який під час другого нагрівання стає розмитішим, однак повністю не зникає. Водночас на усіх кривих ДСК відсутні ендоефекти, які характерні для β -переходу полістиролу, що характеризує температуру, за якої починається рух сегментів макроланцюга. Таку особливість цих сумішей, очевидно, можна пояснити тим, що ПВП блокує рухливість сегментів полістирольних макромолекул внаслідок утворення щільнішої структури саме в аморфній фазі ПА-6. При цьому рівномірне розподілення ПВП в ППС, яке відбувається під час модифікування, сприяє підсиленій взаємодії модифікатора з поліамідом і призводить до нерухливості сегментів полістирольних макромолекул.

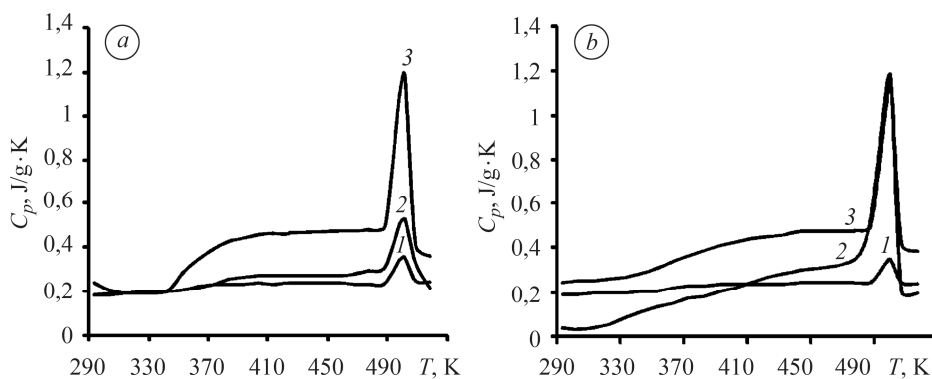


Рис. 2. Криві ДСК сумішей ПА-6–модифікований ПВП ППС залежно від вмісту ППС за одноразового (а) та дворазового (б) нагрівання: 1 – 1; 2 – 2,5; 3 – 5 mass%.

Fig. 2. Differential scanning calorimetry curves of mixtures of PL-6–modified EPS by PVP depending on the content of EPS for the first (a) and second (b) warming up: 1 – 1; 2 – 2.5; 3 – 5 mass%.

На підставі виявленого впливу модифікованого ППС на морфологічні особливості ПА-6 доцільно встановити його експлуатаційні властивості.

Криві розтягу (залежність напруження (σ) від відносного видовження (l) під час розривання) розроблених матеріалів є характерними для кристалічних полімерів. Як бачимо (рис. 3), введення модифікованого ПВП ППС призводить до зменшення відносного видовження та деякого зростання границі текучості за май-

же сталої пружної деформації. Слід відзначити, що початкова ділянка цих кривих характеризує деформацію незруйнованої структури кристалітів, тобто полімер поводить себе подібно до твердих кристалічних тіл, в яких напруження зростають пропорційно видовженню внаслідок лише пружної деформації, яка є повністю зворотною. Така деформація без зміни структури є можливою через збільшення вільного об'єму в полімері. За подальшого зростання навантаження починають руйнуватись міжмолекулярні зв'язки. У результаті переміщення сегментів макромолекул у полімері починається перебудова надмолекулярних структур і пластична деформація кристалітів з частковим руйнуванням кристалічної решітки, що сприяє зменшенню напруження розтягу і зростанню видовження. Зниження відносного видовження зі збільшенням вмісту модифікованого ППС під час розривання розроблених матеріалів можна також пояснити формуванням щільнішої структури завдяки розвинутішій флуктуаційній сітці.

На підставі аналізу кривих розтягу визначено границю міцності (σ_p) та відносне видовження (l_p) під час розривання. Ці характеристики, а також поверхнева твердість (F) та теплотривкість за Віка (T_B) для сумішей на основі ПА-6 і модифікованого ППС, наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Фізико-механічні властивості матеріалів на основі сумішей ПА-6-модифікований ППС

Вміст модифікованого ППС, mass%	σ_p , МПа	l_p , %	F , МПа	T_B , К
0	55,5	40	290,6	476,0
1	55,7	30	294,6	484,0
2,5	60,0	28	315,7	481,5
5	57,0	22	311,0	479,5
10	55,0	13	316,2	478,0

Для матеріалів на основі ПА-6 і модифікованого ППС підвищується поверхнева твердість зі збільшенням вмісту додатку в суміші, найбільше – за вмісту 2,5 mass%. Це, очевидно, свідчить про підвищену сумісність між компонентами суміші, що призводить до ущільнення структури матеріалу. Введення модифікованого ППС також сприяє збільшенню теплотривкості за Віка, при цьому найбільше значення характерне для композита з вмістом ППС 1 mass%.

ВИСНОВКИ

На підставі інструментальних досліджень (ДСК, рентгеноструктурний аналіз) встановлений вплив модифікованого ППС на надмолекулярну структуру ПА-6. Виявлено зростання ступеня кристалічності, зменшення усередненого розміру кристалітів та зміну температури фізичних переходів ПА-6. Такі закономірності зумовлені підвищеною технологічною сумісністю компонентів сумішей ПА-6 з модифікованим ПВП ППС, внаслідок рівномірного розподілу на молекулярному рівні поверхнево-активного ПВП в полістирольній матриці і міжмолекулярних

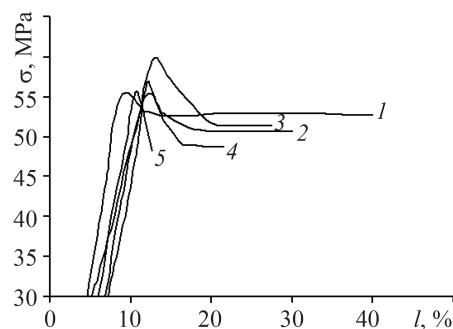


Рис. 3. Криві розтягу сумішей на основі ПА-6 і модифікованого ППС з вмістом (mass%): 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2,5; 4 – 5; 5 – 10.

Fig. 3 Tensile curves of mixtures based on PL-6 and modified EPS with a content (mass%): 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2.5; 4 – 5; 5 – 10.

взаємодій ПВП–ПА-6. Виявлено, що введення модифікованого ППС у кількості 1...5% збільшує міцність під час розривання (~ на 10%), поверхневу твердість (~ на 10%) і теплотривкість за Віка (на 5...8 К) розроблених матеріалів.

РЕЗЮМЕ. На основі структурного аналізу і диференціальної скануючої калориметрії встановлено, що матеріали на основі полікапроамада (ПА-6) і модифікованого поливинилпирролидоном (ПВП) пенополистирола (ППС) мають збільшену ступінь кристалічності на 10...15%, а також менший усереднений розмір кристалітів в порівнянні з ПА-6 внаслідок підвищеної сумісності компонентів і додаткових центрів кристалізації. Виявлено, що додавання модифікованого ПВП ППС сприяє зростанню межі текучості і міцності при розриві ПА-6. Встановлено зростання теплостійкості по Віка і поверхневої твердості, що пов'язано з перерасподілом міжмолекулярних зв'язків між компонентами суміші під впливом рівномірно розподіленого в ППС ПВП, що сприяє підвищенню сумісності між компонентами і ущільненню структури матеріалу.

SUMMARY. On the basis of X-ray and diffraction scanning calorimetry analyzes, it was determined that materials based on polycaprolactam (PL-6) and modified by polyvinylpyrrolidone (PVP) expandable polystyrene (EPS) had an increased degree of crystallinity of 10...15% and reduced average size of crystallites due to the increased compatibility of the components and the presence of additional crystallization centers. It was found that the addition of PVP modified expandable EPS contributed to the increase of the yield strength and tensile strength of PL-6. The increase of the Vicat softening point and surface hardness was established, because of redistribution of intermolecular bonds between the components of the mixture under the influence of a uniformly distributed PVP in expandable EPS. As a result the compatibility between the components and the condensed structure of the material increased.

1. *Francesco La Mantia* Handbook of Plastics Recycling. – Shrewsbury: Rapra Technology, 2002. – 442 p.
2. *Twin screw extrusion with Expancel foaming agent / J. W. Sikora, V. Ye. Levytskyi, V. S. Moravskiy, and H. Gerlach // J. of Polymer Eng. – 2013. – 33, № 6. – P. 501–508.*
3. *Vikas Mittal* Functional Polymer Blends: Synthesis, Properties, and Performance. – Boca Raton: CRC Press, 2012. – 342 p.
4. *Levytskyi V. Ye., Masyuk A. S., and Suberlyak O. V.* Preparation and properties of polymer-silicate composites based on hydrophilic polymers // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2017. – № 6. – P. 68–74.
5. *Вплив полівінілхлориду на хімічну та термічну тривкість високонаповнених поліестерних композитів / В. Є. Левицький, Д. С. Катрук, В. В. Кочубей, Т. В. Гуменецький, Л. М. Білий, А. С. Масюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – 53, № 3. – С. 86–92.*
(*Influence of polyvinylchloride on the chemical and thermal resistance of highly filled polyester composites / V. Ye. Levytskyi, D. S. Katruk, V. V. Kochubei, T. V. Humenets'kyi, L. M. Bilyi, and A. S. Masyuk // Materials Science. – 2017. – 53, № 3. – P. 385–391.*)
6. *Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu.* Polymer Nanocomposites. – Boca Raton: Woodhead Publ., 2006. – 608 p.
7. *Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С.* Полимерные композиционные материалы / Под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
8. *The influence of polystyrene modifier and plasticizer nature on the properties of poly(vinyl chloride) / V. Ye. Levytskyj, Yu. V. Laruk, T. V. Humenetsky, and J. W. Sikora // Chemistry and Chemical Technol. – 2015. – 9, № 2. – P. 199–203.*
9. *Суберляк О. В., Мельник Ю. Я., Скорохода В. Й.* Закономірності одержання та властивості гідрогелевих мембран // *Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – 50, № 6. – С. 105–111.*
(*Suberlyak O. V., Mel'nyk Yu. Ya., Skorokhoda V. Yo.* Regularities of preparation and properties of hydrogel membranes // *Materials Science. – 2014. – 50, № 6. – P. 889–896.*)
10. *Rabiej M. and Rabiej S.* Analiza rentgenowskich krywych dyfrakcyjnych polymerów za pomoca programu komputerowego WAXSFIT. – Warszawa: Bielsko-Biała, 2006. – 134 s.
11. *Kong Y.* The measurement of the crystallinity of polymers by DSC // *Polymer. – 2002. – 43. – P. 3873–3878.*
12. *Гойхман А. Ш.* Кристаллическая структура поликапроамада (полиамида-6) // *Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1983. – 18. – С. 92–151.*

Одержано 19.04.2018