



*А. С. Масюк, В. Є. Левицький*

*Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна*

## ПОЛІКАПРОАМІДНІ КОМПОЗИТИ З ПІДВИЩЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Розроблено полімерні композиційні матеріали на основі конструкційного термопласту – полікапроаміду і модифікованого полівініловим спиртом та полівінілпіролідом *Ni*-вмісного полімер-силікатного наповнювача. Виявлено, що введення наповнювача призводить до зміни морфології розроблених композитів, зокрема, зростає ступінь кристалічності на 15-20 % та зменшується усереднений розмір кристалітів на ~ 20 %, що зумовлено утворенням додаткових центрів кристалізації у системі за безпосередньої участі частинок наповнювача та підвищеної технологічної сумісності компонентів. Встановлено, що введення модифікованого наповнювача приводить до підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів на основі полікапроаміду. Значення границі міцності під час розривання розроблених композитів зростає на 30-35 %, модуля пружності – на 25-30 % та поверхневої твердості – на 25-35 % порівняно з ненаповненим полікапроамідом. Введення полімер-силікатного наповнювача у полікапроамід також сприяє зростанню теплостійкості за Віка на 15-20 К та зменшенню значення коефіцієнта лінійного теплового розширення у 3-4 рази. Зокрема, найбільше значення теплостійкості виявлено для композиту на основі *Ni*-вмісного модифікованого полівінілпіролідом наповнювача, а найменше – для ненаповненого полімеру. Підвищені фізико-механічні, пружно-деформаційні і теплофізичні властивості розроблених композитів передбачають їх ефективне використання для виготовлення виробів конструкційного та теплотехнічного призначення.

**Ключові слова:** полімер-силікатний наповнювач; композит; полікапроамід; полівініловий спирт, полівінілпіролідон, морфологія.

**Вступ.** Для розвитку всіх галузей промисловості, зокрема лісотехнічного комплексу, виникає нагальна потреба використання принципово нових матеріалів з необхідними характеристиками. Підвищену увагу привертають полімерні композиційні матеріали (ПКМ) на основі термопластичних матриць та модифікованих неорганічних наповнювачів, зокрема силікатів, які мають потрібний для конкретного призначення унікальний комплекс експлуатаційних та технологічних характеристик (Kerber, 2008; Karabasov, 2002). При цьому, як наповнювачі полімерних матеріалів, широкого використання набули як природні силікатні наповнювачі (монтморилоніт, кремнезем, воластоніт тощо) (Katz, 1978), так і синтезовані (Vykov & Degtiarev, 2006).

Поряд з цим, підвищення експлуатаційних характеристик полімерних композиційних матеріалів можна досягти тільки за підвищеної технологічної сумісності компонентів як під час перероблення, так і під час експлуатації (Mittal, 2007). Серед методів підвищення сумісності між компонентами полімерних композиційних матеріалів широко використовують ті, що пов'язані з попереднім модифікуванням силікатних наповнювачів функційно активними високомолекулярними сполуками (Mittal, 2009). Більшість методів модифікування враховують або адсорбцію поверхнево-активних речовин різної природи, або хімічні взаємодії з поверхневими групами дрібнодисперсного силікату. Проте ці методи відзначаються трудомісткістю, багатостадійністю та використанням специфічних модифікаторів

та умов модифікування. Серед способів модифікування силікатних наповнювачів ефективним є фізико-хімічний метод, що ґрунтується на сумісному осадженні промислових водорозчинних силікатів і функційних поверхнево-активних полімерних модифікаторів під дією неорганічних кислот і (або) солей металів та забезпечує рівномірний розподіл модифікатора на поверхні і в об'ємі наповнювача (Levytskyi, et al., 2016). При цьому, для модифікування доцільно використовувати функційно активні водорозчинні полімери: полівініловий спирт (ПВС) і полівінілпіролідон (ПВП), які мають високу поверхневу активність і характеризуються високою здатністю до міжмолекулярних і міжфазних взаємодій.

Композиційні полімерні матеріали на основі модифікованих силікатних наповнювачів та полімерних матриць різної природи відзначаються підвищеними фізико-механічними (Rahman, et al., 2012; Zhao, et al., 2001; Xiangmin, et al., 2008), теплофізичними (Krump, Luyt & Hudec, 2006), електричними (Sah, Vijayakanth, Gupta, 2012), бар'єрними (Dumont, et al., 2007) та іншими властивостями. Водночас, серед широкого кола полімерних матриць, які використовують для розроблення композиційних матеріалів конструкційного призначення, одним з найпоширеніших є полікапроамід (ПА-6) (Yiu-Wing, Zhong-Zhen, 2006), який застосовують для розроблення операційних машин та механізмів на виробничих лініях, характерних для лісообробної промисловості.

**Цитування за ДСТУ:** Масюк А. С., Левицький В. Є. Полікапроамідні композити з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Науковий вісник НЛТУ України. 2017. Вип. 27(4). С. 122–127.

**Citation APA:** Masyuk, A. S., & Levytskyi, V. Ye. (2017). Polycapraamide Composites with Improved Performance Characteristics. Scientific Bulletin of UNFU, 27(4), 122–127. <https://doi.org/10.15421/40270427>

**Мета дослідження** – встановлення впливу модифікованого полівініловим спиртом і полівінілпіролідом металовмісного полімер-силікатного наповнювача на морфологію та експлуатаційні характеристики полікапроаміду.

**Матеріали та методи дослідження.** Для отримання термопластичних композитів на основі поліпропілену використовували *Ni*-вмісний модифікований полівініловим спиртом або полівінілпіролідом полімер-силікатний наповнювач (*Ni*-ПВС-силікатний наповнювач, *Ni*-ПВП-силікатний наповнювач), який отримували сумісним осадженням полівінілового спирту або полівінілпіролідону і натрієвого рідкого скла з водних розчинів під дією нікель хлориду (Levytskyi, et al., 2016) та полікапроамід ПА-6 210/310 ("Гродно Химволокно ОАО" Білорусь). Розроблений *Ni*-вмісний полімер-силікатний наповнювач характеризується високим значенням площі активної поверхні  $-73-76 \text{ м}^2/\text{г}$  та кількості активних центрів сорбції за метиленовим синім  $-94-99 \cdot 10^{-6}$  моль/г. (Masyuk, Levytskyi, & Katruk, 2015).

Для отримання полімерних композитів попередньо змішували сипучі компоненти у потрібному співвідношенні у змішувачі барабанного типу (опудрення гранульованого термопласту полімер-силікатним наповнювачем) упродовж 15-20 хв. Після отримання механічної суміші проводили її сушіння впродовж 8-10 год у повітряній вакуум-сушарці типу 2В-131 за 363 К. Далі здійснювали гомогенізацію суміші змішуванням у в'язкотекучому стані компонентів на екструдері Cellier, який обладнаний шнеком завдовжки 700 мм і діаметром 25 мм, з наступним витисканням та охолодженням матеріалу у вигляді прутка. Швидкість обертання шнека екструдера – 10-15 об/хв. Температура зон екструдера – 453-463, 473-483, 493-508 К. Отриманий екструдат подрібнювали на дробарці зубчастого типу. Виготовлення стандартних зразків із гранульованого матеріалу для проведення досліджень здійснювали методом лиття під тиском на термопластавтоматі марки KUA-SY 25-32/2. Вміст наповнювача – 10 % мас.

Для встановлення впливу розробленого *Ni*-вмісного полімер-силікатного наповнювача, модифікованого полівініловим спиртом, на надмолекулярну структуру поліпропілену проведено рентгеноструктурні дослідження з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 з опроміненням лампою з *Su*-анодом і *Ni*-фільтром.

Границю міцності під час розривання, границю текучості під час розтягування, відносне видовження під час розривання визначали згідно з ISO 527-1,-2.

Дослідження пружно-деформаційних властивостей отриманих матеріалів проводили на консистометрі Хеплера за 293 К вдавлюванням конусоподібного індентора під навантаженням 120 Н і визначали характеристики за модуль-деформаційним методом розрахунку.

Поверхневу твердість за конічною точкою текучості визначали на консистометрі Хеплера за 293 К вдавлюванням у зразок полімеру сталю конуса з кутом загострення  $58^\circ 08'$  під навантаженням 50 Н впродовж 60 с. Теплостійкість за Віка досліджуваних матеріалів визначили згідно з ISO 306:2013, навантаження становило 50 Н.

**Результати дослідження та їх обговорення.** Експлуатаційні властивості композиційних матеріалів на основі термопластичних полімерів істотно відрізняються від

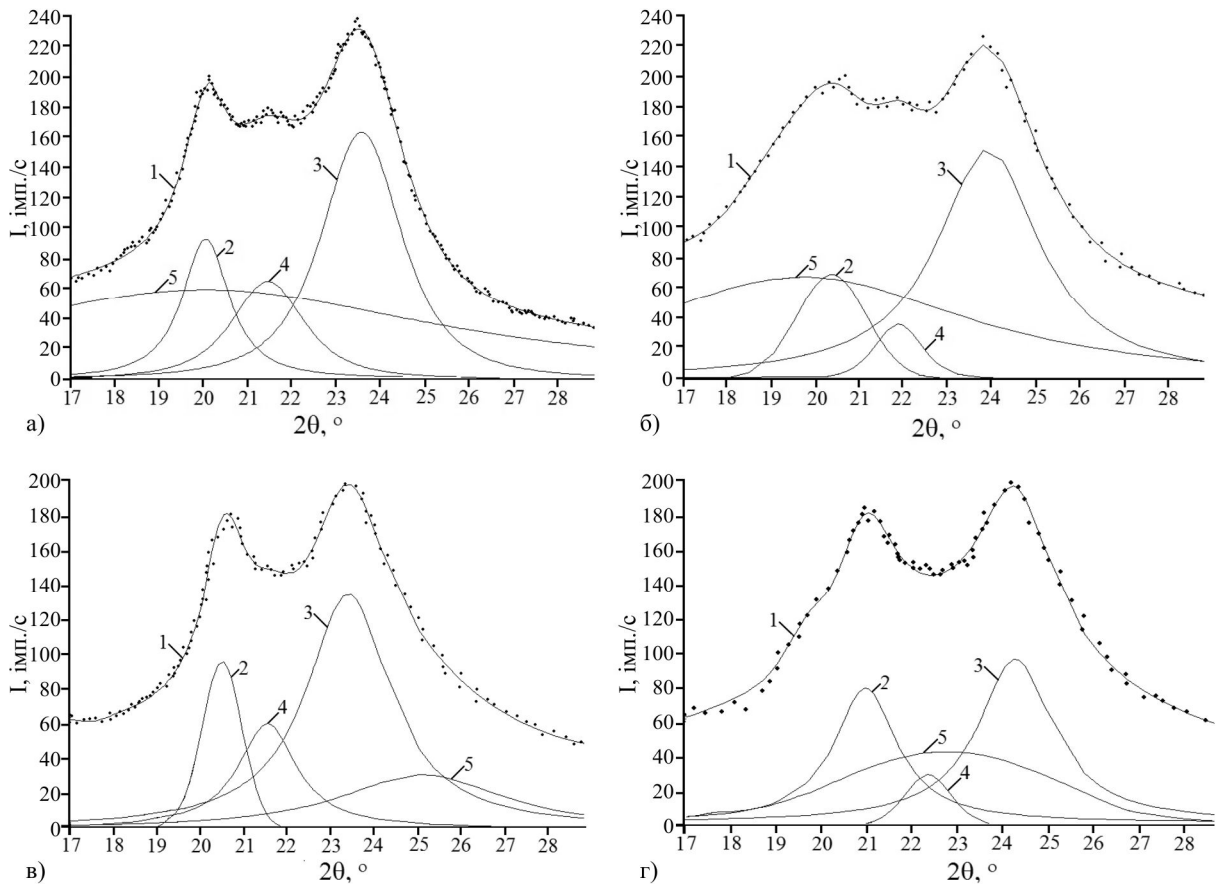
ненаповнених термопластів. Їх можна у широких межах регулювати фізичним станом матеріалу, природою вихідних компонентів, характером розподілення інгредієнтів в об'ємі, тепловим обробленням, технологічними умовами перероблення тощо. З огляду на це, у цій роботі досліджено основні фізико-механічні, пружно-деформаційні та теплофізичні властивості полікапроамідних композиційних матеріалів з *Ni*-вмісним полімер-силікатним наповнювачем у взаємозв'язку з їхньою надмолекулярною структурою.

Результати рентгеноструктурного аналізу, отримані для композитів на основі ПА-6, наповнених *Ni*-силікатним наповнювачем, наведено на рис. 1.

З результатів рентгеноструктурного аналізу композитів на основі ПА-6 (див. рис. 1) видно, що дифракційні рефлекси, які відбиті від кристалічних фаз ПА-6, проявляються в інтервалі кута дифракції  $2\theta=18-26^\circ$ . Треба зазначити, що загальний вигляд дифрактограм композиту на основі ПА-6 та *Ni*-вмісного полімер-силікатного наповнювача і ненаповненого ПА-6 є подібний. При цьому рефлекси, які відбиті від кристалічних фаз чистого ПА-6, виступають при кутах дифракції  $-2\theta=20,1; 21,5$  і  $23,6^\circ$ , а максимум аморфної фази виступає при куті дифракції  $2\theta=20,0^\circ$ .

Надмолекулярна структура полікапроаміду формується, в основному, антипаралельним пакуванням ланцюгів у площині *ab* завдяки водневим зв'язкам, а вздовж осі *c* ланцюги пакуються паралельно і водневі зв'язки відсутні. Треба відзначити, що дифракційні рефлекси наповнених розробленим металовмісним полімер-силікатним наповнювачем полікапроамідних матеріалів дещо відрізняються від ненаповненого ПА-6 за конфігурацією областей під дифракційними кривими. Як бачимо (див. рис. 1, а), для ненаповненого ПА-6 інтенсивність рефлексу площини *ab*-(002) $\alpha$  є більшою від рефлексу площини (200) $\alpha$  вздовж осі *c*. Це, ймовірно, спричинене тим, що під час охолодження розтопу у формуючій порожнині литтєвої форми відбувається фіксація водневих зв'язків між сусідніми макромолекулами. При цьому у площині (002) $\alpha$  вздовж осі *ab* відбувається антипаралельне пакування ланцюгів. У цей же час, введення металовмісного силікатного наповнювача, особливо модифікованого полівінілпіролідом та полівініловим спиртом, зменшує інтенсивність рефлексів площин *ab*-(002) $\alpha$ , при цьому рефлекси площин (200) $\alpha$  майже не змінюються. Це, очевидно, є наслідком перерозподілу міжмолекулярних взаємодій за участі водневих зв'язків між полікапроамідом і функціональними групами наповнювача та модифікатора під час кристалізації. При цьому виявлено, що в композитах на основі *Ni*-вмісного силікатного наповнювача, модифікованого полівінілпіролідом, значно зменшується інтенсивність рефлексів  $\gamma$ -фази, що свідчить про істотну зміну розмірів кристалітів, і очевидно, пов'язано з великим об'ємом макромолекул ПВП, які мають гелікоїдальну (спіралеподібну) конформацію.

Підтвердженням впливу полімер-силікатного наповнювача на надмолекулярну структуру ПА-6 є визначені з використанням програмного пакету WAXSFIT (Rabiej & Rabiej, 2006) структурні параметри розроблених композитів: ступінь кристалічності ( $S_k$ ) та усереднений розмір кристалітів ( $L_{hkl}$ ), які наведено у табл. 1.



**Рис. 1.** Дифрактограми композитів на основі ПА-6. Наповнювач: а) без наповнювача; б) *Ni*-силікатний наповнювач; в) *Ni*-ПВС-силікатний наповнювач; г) *Ni*-ПВП-силікатний наповнювач; 1 – апроксимаційна крива дифракції; 2, 3, 4, 5 – оптимізовані криві інтенсивності рефлексів площин (200) $\alpha$ -, (002) $\alpha$ -,  $\gamma$ - та аморфної фази

Для композитів на основі ПА-6 та модифікованого *Ni*-вмісного полімер-силікатного наповнювача зростання ступеня кристалічності є істотним. Зокрема, ступінь кристалічності зростає для ПА-6, наповненого *Ni*-ПВС-силікатним наповнювачем, на 19,5 % та для ПА-6, наповненого *Ni*-ПВП-силікатним наповнювачем – на 22,8 %. Це, очевидно, зумовлено тим, що присутність полярних силікатних функційних груп (силоксанових, силанольних і силандіольних), карбаматних груп макромолекул ПВП та гідроксильних груп ПВС, збільшує можливість антипаралельного пакування ланцюгів ПА-6 та сприяє зростанню взаємодії за участі водневих зв'язків між амідними групами ПА-6 та функційними групами полімерних модифікаторів.

**Табл. 1.** Вплив полімер-силікатного наповнювача на ступінь кристалічності  $S_k$  та усереднений розмір кристалітів  $L_{hkl}$  ПА-6

| № з/п | Наповнювач                           | $S_k$ , % | $L_{hkl}$ , Å |
|-------|--------------------------------------|-----------|---------------|
| 1     | Без наповнювача                      | 47,0      | 46,5          |
| 2     | <i>Ni</i> -силікатний наповнювач     | 61,5      | 47,1          |
| 3     | <i>Ni</i> -ПВС-силікатний наповнювач | 66,5      | 35,8          |
| 4     | <i>Ni</i> -ПВП-силікатний наповнювач | 69,8      | 37,8          |

На підставі виявленого впливу модифікованих *Ni*-вмісних полімер-силікатних наповнювачів на морфологічні особливості полікапроамідних композитів, доцільним є встановлення їхніх експлуатаційних властивостей. Експлуатаційні властивості композиційних матеріалів на основі термопластичних полімерів, зокрема полікапроаміду, істотно відрізняються від ненаповнених термопластів. Для полімерних композиційних матеріалів ці властивості у широких межах можна регулювати фізичним станом і природою вихідних компонентів, ха-

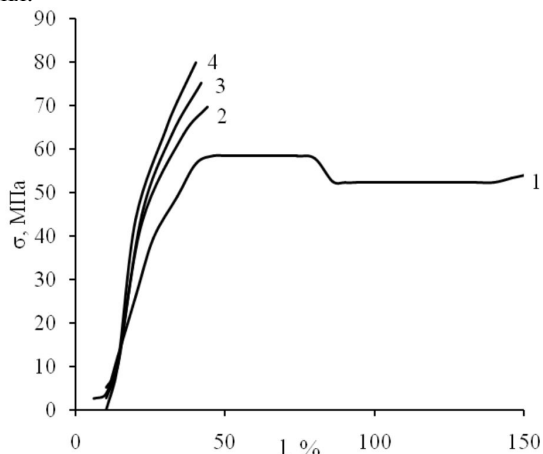
рактером розподілення інгредієнтів в об'ємі матеріалу, термообробленням, технологічними параметрами перероблення тощо. У зв'язку з цим, значний інтерес становить дослідження основних фізико-механічних і теплофізичних властивостей матеріалів на основі ПА-6, наповненого модифікованим *Ni*-вмісним полімер-силікатним наповнювачем.

Варто зазначити, що фізико-механічні властивості композитів є одними з найважливіших експлуатаційних властивостей та значною мірою визначають області застосування, а також умови експлуатації виробів на їхній основі. Механічні випробування під дією статичних навантажень за допомогою кривої напруження – видовження дають змогу визначити основні показники міцності під час розтягування. Міцність ПКМ залежить не тільки від розміру макромолекул, від їх конфігурації та розташування, а також від наявності міжмолекулярних взаємодій, а в композиційних матеріалах – і від природи та сумісності компонентів. При цьому важливою є інформація про характер руйнування матеріалу та його фізичний стан в умовах випробування.

Отримані криві розтягування для композитів на основі ПА-6 і *Ni*-вмісного полімер-силікатного наповнювача наведено на рис. 2.

Загалом, криві розтягування розроблених ПКМ характерні для кристалічних полімерів. Зокрема, спостерігаються ділянки, що відповідають певному стану надмолекулярної структури матеріалу під дією прикладеного навантаження. При цьому, внаслідок пружної деформації, яка є повністю зворотною, значення напруження в матеріалі спочатку зростає пропорційно видовженню, тобто подібно як у твердих кристалічних тілах,

і істотної перебудови кристалітів не відбувається. Коли навантаження досягає значення, за якого напруження співрозмірні з величиною міжмолекулярних взаємодій, починається переміщення сегментів макромолекул та руйнування надмолекулярних структур, що сприяє пластичній деформації кристалітів з частковим руйнуванням їх кристалічної решітки та зростанню видовження.



**Рис. 2.** Криві розтягування композитів на основі ПА-6. Наповнювач: 1) без наповнювача; 2) *Ni*-силікатний наповнювач; 3) *Ni*-ПВС-силікатний наповнювач; 4) *Ni*-ПВП-силікатний наповнювач

На підставі аналізу кривих розтягування визначено границю міцності ( $\sigma_p$ ) та відносне видовження ( $\varepsilon_p$ ) під час розривання. Ці характеристики, а також значення поверхневої твердості до ( $F$ ) і після ( $F_T$ ) термооброблення для композитів на основі ПА-6 наведено в табл. 2.

Максимальні значення міцності під час розривання спостерігаються для композитів з модифікованими полівініловим спиртом і полівінілпіролідом наповнювачами 75,2 та 79,9 МПа відповідно. Механізм збільшення міцності до розроблених ПКМ полягає в утворенні додаткових зв'язків полімер-наповнювач та полімер-модифікатор, які під дією деформації руйнуються і знову відновлюються в новому положенні, внаслідок чого відбувається вирівнювання місцевих перенапружень.

Додатковий внесок у зміцнення здійснює підвищений механічний гістерезис, зумовлений зниженням рухливості макромолекул біля поверхні *Ni*-вмісного полімер-силікатного наповнювача і руйнуванням зв'язків полімер-наповнювач та полімер-модифікатор. Внаслідок підвищеного гістерезису ступінь релаксації напруження у наповнених полімерів більший, ніж ненаповнених, особливо в області великих деформацій на вершині тріщин, що розростаються. Зміну морфології ПА-6 під впливом наповнювача, зокрема збільшення ступеня кристалічності та зменшення товщини міжфазних шарів також підтверджують значення поверхневої твердості композитів, які зростають під час використання модифікованих наповнювачів та після термооброблення матеріалу. Підвищення поверхневої твердості після термооброблення свідчить також про впорядкування надмолекулярних структур.

**Табл. 2.** Фізико-механічні властивості композитів на основі ПА-6

| № з/п | Наповнювач                           | $\sigma_p$ , МПа | $\varepsilon_p$ , % | $F$ , МПа | $F_T$ , МПа |
|-------|--------------------------------------|------------------|---------------------|-----------|-------------|
| 1     | Без наповнювача                      | 58,4             | 221                 | 328,5     | 357,4       |
| 2     | <i>Ni</i> -силікатний наповнювач     | 69,6             | 44                  | 344,3     | 390,1       |
| 3     | <i>Ni</i> -ПВП-силікатний наповнювач | 79,9             | 40                  | 397,6     | 415,8       |
| 4     | <i>Ni</i> -ПВС-силікатний наповнювач | 75,2             | 42                  | 453,5     | 470,9       |

Для полімерних композиційних матеріалів конструкційного та теплотехнічного призначення поряд з міцнісними характеристиками велике значення мають пружні, високоеластичні та пластичні властивості. Ці показники визначено згідно з модуль-деформаційним принципом розрахунку. Дослідження деформаційних властивостей композитів на основі ПА-6 є необхідними для розуміння поведінки матеріалу під навантаженням різного типу (статичні чи динамічні, короткочасні чи тривалі тощо) і для правильного вибору галузі застосування. Результати досліджень пружно-деформаційних властивостей для композитів на основі ПА-6 і *Ni*-вмісного полімер-силікатного наповнювача наведено в табл. 3.

**Табл. 3.** Пружно-деформаційні властивості композитів на основі ПА-6

| № з/п | Параметр   | Наповнювач |               |                                      |                                      |
|-------|--|------------|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|       |  | –          | <i>Ni</i> -СН | <i>Ni</i> -ПВС-силікатний наповнювач | <i>Ni</i> -ПВП-силікатний наповнювач |
| 1     | Модуль деформації $E_g$ , МПа  | 1033       | 1195          | 1306                                 | 1227                                 |
| 2     | Рівноважний модуль пружності $E_{пр}$ , МПа  | 2718       | 3134          | 2953                                 | 3469                                 |
| 3     | Умовно-миттєвий модуль пружності $E_0$ , МПа   | 4059       | 4613          | 4419                                 | 5207                                 |
| 4     | Модуль високоеластичності $E_{век}$ , МПа  | 8228       | 9779          | 8908                                 | 10397                                |
| 5     | Частка пружного складника в загальній деформації $\varepsilon_v$ , частка одиниць              | 0,254      | 0,259         | 0,295                                | 0,235                                |
| 6     | Частка високоеластичного складника в загальній деформації $\varepsilon_{век}$ , частка одиниць | 0,125      | 0,122         | 0,146                                | 0,118                                |
| 7     | Частка пластичного складника в загальній деформації $\varepsilon_{пл}$ , частка одиниць        | 0,619      | 0,618         | 0,557                                | 0,646                                |
| 8     | Коефіцієнт структури $K_{cmp}$   | 9,505      | 12,157        | 9,828                                | 13,975                               |

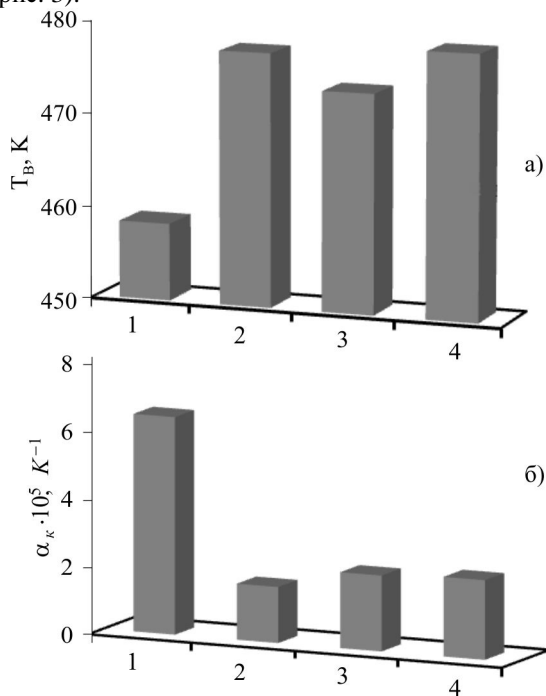
Для композитів на основі *Ni*-силікатного наповнювача, модифікованого ПВС і ПВП, спостерігається найбільше значення модуля деформації ( $E_g$ ), що свідчить про зменшення його здатності до деформації в умовах проведених статичних навантажень. Значення модуля пружності, який характеризується зміною міжатомних відстаней у ланцюгах макромолекул і деформацією валентних кутів, істотно зростає під час введення наповнювача, особливо модифікованого полівінілпіро-

лідом, що, очевидно, зумовлено зменшенням рухливості сегментів та макромолекул полікапроаміду внаслідок міжфазних взаємодій з поверхнею дрібнодисперсного наповнювача та активними групами модифікатора. Поряд з цим, для полікапроамідних композитів спостерігається істотне зростання модуля високоеластичності, який характеризується зміною конфокацій макромолекул і перебудовою просторової сітки, що призводить до зменшення еластичності матеріалу. Такі

особливості зміни пружно-деформаційних характеристик розроблених композитів свідчать про підсилювальну дію дрібнодисперсних модифікованих полімер-силікатних наповнювачів, що призводить до обмеження рухливості макромолекул ПА-6 і утворення в силовому полі навколо частинок тонких адсорбційних шарів з упорядкованих надмолекулярних структур.

Коефіцієнт структури термопластичних композитів є характеристикою тривимірної флуктуаційної сітки, а також деякою мірою характеризує міжфазні і міжмолекулярні взаємодії між компонентами. Введення наповнювача приводить до зростання коефіцієнта структури, зокрема найбільші його значення характерні для композитів з наповнювачем, що модифікований полівінілпіролідом, що пов'язано з кращою його технологічною сумісністю з ПА-6, завдяки міжмолекулярним взаємодіям ПА-6-ПВП.

Важливою характеристикою ПКМ є зміна їх властивостей під дією температури. Зокрема, описані вище закономірності також підтверджуються впливом наповнювача на теплостійкість за Віка ( $T_B$ ) та коефіцієнт лінійного теплового розширення розроблених композитів  $\alpha_k$  (рис. 3).



**Рис. 3.** Значення теплостійкості за Віка  $T_B$  (а) та коефіцієнта лінійного теплового розширення  $\alpha_k$  (б) композитів на основі ПА-6. Наповнювач: 1) без наповнювача; 2) Ni-силікатний наповнювач; 3) Ni-ПВС-силікатний наповнювач; 4) Ni-ПВП-силікатний наповнювач

Отже, введення наповнювача в ПА-6 сприяє зростанню теплостійкості за Віка. Для композитів на основі ПА-6 і Ni-ПВП-силікатного наповнювача спостерігається найбільше значення  $T_B$ . Це, очевидно, пов'язано з підвищеною сумісністю модифікованого полівінілпіролідом наповнювача з макромолекулами ПА-6 та ущільненням структури композиту. Одним із істотних недоліків полімерів є високий коефіцієнт теплового розширення, що зумовлює неприпустимо великі зміни розмірів деталей з них за значного коливання температур. Як бачимо, введення Ni-силікатного наповнювача призводить до зниження значення коефіцієнта лінійного теплового розширення розроблених композитів (див. рис. 3, б). Такі закономірності, очевидно, зумовлені

тим, що силікатні частинки незначно деформуються під впливом температури і перешкоджають тепловому розширенню композиту. При цьому, найменші значення  $\alpha_k$  є характерними для композитів з немодифікованими наповнювачами. Такі особливості, насамперед, зумовлені змінами у граничних шарах на межі розділу наповнювач – термопластична матриця.

**Висновки.** Композити на основі полікапроаміду і Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача, завдяки рівномірному розподілу у ньому модифікатора – полівінілового спирту та полівінілпіролідону, направленому впливу на поверхневі властивості наповнювача та підвищеній технологічній сумісності між компонентами, відзначаються збільшеним ступенем кристалічності на 15-20 % і зменшеним усередненим розміром кристалітів. Це, очевидно, зумовлено тим, що частинки наповнювача виступають додатковими центрами зародкоутворення кристалічної фази.

Розроблені композиційні матеріали на основі полікапроаміду відзначаються підвищеними фізико-механічними (зростають поверхнева твердість на 25-35 %, міцність під час розривання на 30-35 %, модуль пружності на 25-35 %) і теплофізичними (теплостійкість за Віка зростає на 15-20 К, коефіцієнт лінійного теплового розширення зменшується у 3-4 рази) властивостями.

Підвищені фізико-механічні, пружно-деформаційні і теплофізичні властивості розроблених композитів передбачають їх ефективне використання для виготовлення виробів конструкційного та теплотехнічного призначення у різноманітних галузях.

#### Перелік використаних джерел

- Bykov, E. A., & Degtiarev, V. V. (2006). Sovremennyye napolniteli – vazhnyi faktor povysheniia konkurentosposobnosti kompozitov [Modern fillers – an important factor in improving the competitiveness of composites]. *Plasticheskie massy*, 1, 32–36. [in Russian].
- Dumont, M. J., Reyna-Valencia, A., Emond, J. P., & Bousmina, M. (2007). Barrier properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), 618–625. <https://doi.org/10.1002/app.25253>
- Karabasov, Yu. S. (Ed.). (2002). *Novye materialy* [new materials]. Moscow: MISIS. [in Russian].
- Katz, H. S. (Ed.). (1978). *Handbook of fillers and reinforcements for plastics*. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Kerber, M. L. (Ed.). (2008). *Polimernye kompozitsionnye materialy* [Polymeric composite materials]. Sankt Peterburg: Professia. [in Russian].
- Krupp, H., Luyt, A. S., & Hudec, I. (2006). Effect of different modified clays on the thermal and physical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. *Mater Lett*, 60(23), 2877–2880. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.006>
- Levytskyi, V., Masyuk, A., Katruk, D., & Bratychak, M. (2016). Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis. *Chemistry, & Chemical technology*, 10(1), 35–40.
- Levytskyi, V., Masyuk, A., Samoiliuk, D., Bilyi, L., Humenetskyi, T. (2016). Morphology and properties of polymer-silicate composites and polyester materials based on them. *Materials Science*, 52(1), 17–24. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9921-5>
- Masyuk, A., Levytskyi, V., Katruk, D. (2015). Sorbtsiyni vlastyvoli dribnodispersnykh metalovmisnykh polimer-sylikatnykh materialiv [Sorption properties of finely dispersed metal-containing polymer-silicate materials]. *Scientific Journal "ScienceRise"*. 11/2(16), 15–19. <https://doi.org/10.15587/2313-8416.2015.53489>
- Mittal, V. (2007). Polypropylene-layered silicate nanocomposites: Filler matrix interactions and mechanical properties. *Thermoplast. Compos. Mater*, 20, 575–599. <https://doi.org/10.1177/0892705707083636>

- Mittal, V. (2009). *Polymer Nanocomposites: Advances in Filler Surface Modifications*. Nova Science Publishers: New York.
- Rabiej, M., & Rabiej, S. (2006). *Analiza rentgenowskich krywych dyfrakcyjnych polymerów za pomocą programu komputerowego WAXSFIT [Analysis of x-ray diffraction gratings of polymers using the WAXSFIT computer program]*. Warszawa: Bielsko-Biała. [in Polish].
- Rahman, A., Hassan, A., Yahya, R., Lafia-Araga, R. A., & Hornsby, P. R. (2012). Micro-structural, thermal, and mechanical properties of injection-molded glass fiber/nanoclay/polypropylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31, 269–281. <https://doi.org/10.1177/0731684412456445>
- Sah, G. K., Vijayakanth, S., Gupta, A. K. (2012). Mechanical, Electrical, Thermal and Morphological Properties of PP, PP-g-MAH and Mica Silicate Nanoclay Nanocomposites. *J. Environ. Nanotechnol.* 1(1), 13–19.
- Xiangmin, X., Binjie, L., Huimin, L., Zhijun, Z., & Honggang, W. (2008). The Effect of the Interface Structure of Different Surface-Modified Nano-SiO<sub>2</sub> on the Mechanical Properties of Nylon 66 Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2007–2014. <https://doi.org/10.1002/app.27325>
- Yiu-Wing, M., Zhong-Zhen, Yu. (2006). *Polymer Nanocomposites*. Boca Raton: Woodhead Publishing.
- Zhao, R., Huang, J., Sun, B., & Dai, G. (2001). Study of the mechanical properties of mica-filled polypropylene based GMT composite. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82(11), 2719–2728. <https://doi.org/10.1002/app.2124>

**A. С. Масюк, В. Е. Левицкий**

*Національний університет "Львівська політехніка", г. Львів, Україна*

## ПОЛИКАПРОАМИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Разработаны полимерные композиционные материалы на основе конструкционного термопласта – поликапроамида и модифицированного поливиниловым спиртом и поливинилпирролидоном Ni-содержащего полимер-силикатного наполнителя. Обнаружено, что введение наполнителя приводит к изменению морфологии разработанных композитов, в частности, возрастает степень кристалличности на 15-20 % и уменьшается усредненный размер кристаллитов на ~ 20 %, что обусловлено образованием дополнительных центров кристаллизации в системе при непосредственном участии частиц наполнителя и повышенной технологической совместимости компонентов. Установлено, что введение модифицированного наполнителя приводит к повышению эксплуатационных характеристик материалов на основе поликапроамида. Значение предела прочности при разрыве разработанных композитов возрастает на 30-35 %, модуля упругости – на 25-30 % и поверхностной твердости на 25-35 % по сравнению с ненаполненным поликапроамидом. Введение полимер-силикатного наполнителя в поликапроамид также способствует повышению теплоустойчивости по Вика на 15-20 К и уменьшению значения коэффициента линейного теплового расширения в 3-4 раза. В частности, наибольшее значение теплоустойчивости установлено для композита на основе Ni-содержащего модифицированного поливинилпирролидоном наполнителя, а меньше всего – для ненаполненного полимера. Повышенные физико-механические, упруго-деформационные и теплофизические свойства разработанных композитов предусматривают их эффективное использование для изготовления изделий конструкционного и теплотехнического назначения.

**Ключевые слова:** полимер-силикатный наполнитель; композит; поликапроамид; поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, морфология.

**A. S. Masyuk, V. Ye. Levytskyi**

*Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*

## POLYCAPROAMIDE COMPOSITES WITH IMPROVED PERFORMANCE CHARACTERISTICS

The development of new polymeric composite materials (PCM) with high performance properties based on thermoplastic matrices and inorganic fillers are one of the most promising areas of technology of polymeric and composite materials. At the same time, polycaproamide (PA-6) is the widespread thermoplastic polymer for constructive use. Ni-containing polymer-silicate filler modified by polyvinyl alcohol or polyvinylpyrrolidone, which is obtained by coprecipitation of sodium silicate and polyvinyl alcohol or polyvinylpyrrolidone under the influence of nickel chloride in aqueous solution was used to create the composites based on PA-6. Based on X-ray studies the influence of polymer-silicate filler on the supramolecular structure of PA-6 has been established. The introduction of filler leads to changes in the morphology of developed composites, the degree of crystallinity is increasing by 15-20 % and is reduced the average size of crystallite by ~ 20 %, due to the formation of additional crystallization centers in the system with the direct participation of the filler. The highest values of the degree of crystallinity of PA-6 materials have been observed for the composites with modified filler, due to changes in the polymer packaging of macrochains caused by interfacial interactions of polymer matrix-modifier-filler. The introduction of the modified filler increases the performance characteristics of materials based on PA-6. The value of ultimate tensile strength at breaking of composites increases by 30-35 %, modulus of elasticity by 25-30 % and surface hardness by 25-35 % compared to PA-6. It should be noted that the introduction of filler in PA-6 also contributes to increases of soft point by Vick at 15-20 K and reduces the coefficient of linear thermal expansion by 3-4 times. The greatest value of heat resistance is found for composites based on Ni-containing unmodified filler and least for the unfilled polymer. Thus, the increased mechanical, elastic-deformational and thermophysical properties of developed composites provide their effective use for the manufacture of materials for constructional and thermotechnical purposes in various industries.

**Keywords:** polymer-silicate filler; composite; polycaproamide; polyvinyl alcohol; polyvinylpyrrolidone; morphology.

### Інформація про авторів:

**Масюк Андрій Сергійович**, канд. техн. наук, мол. наук, співробітник, Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна. **E-mail:** masyukas@gmail.com

**Левицкий Володимир Євстахович**, д-р техн. наук, професор, Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна. **E-mail:** vlevytskyj@gmail.com