

ЗМІНА ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІАМІДУ-6 ПІД ВПЛИВОМ ФУНКЦІОНАЛЬНО-АКТИВНОГО ПОЛІМЕРУ

В статті наведено результати досліджень теплофізичних властивостей сумішей поліамід-6 (ПА-6) – полівінілпіролідон (ПВП). Встановлено, що ПВП підвищує теплофізичні характеристики ПА-6 внаслідок термодинамічної сумісності між компонентами суміші. Досліджені параметри фазових переходів сумішей на основі ПА-6 з різним вмістом ПВП при їх нагріванні і охолодженні та визначені термомеханічні криві. Виявлено зростання теплостійкості за Віка термічно оброблених зразків незалежно від вмісту ПВП у ПА-6.

Ключові слова: поліамід-6, полівінілпіролідон, модифікація, теплофізичні показники, фазовий перехід, температура топлення, температура кристалізації, надмолекулярні утворення, ступінь кристалічності, термічна обробка.

Постановка проблеми. Новітні технології в галузі створення термопластичних матеріалів дають змогу отримати полімери з необхідними експлуатаційними і технологічними властивостями та одержати на їх основі вироби з цінними теплофізичними та фізико-механічними характеристиками, а деколи і зі специфічними властивостями. Зміною кількісного співвідношення вмісту інгредієнтів у сумішах полімерів експлуатаційні властивості виробів на їх основі можна легко регулювати у потрібному напрямку. Проте, внаслідок термодинамічної несумісності деяких полімерів між собою [1, 2], певні експлуатаційні властивості виробу можуть погіршуватися, серед яких важливе місце займають теплофізичні характеристики. Вони встановлюють температурні межі застосування виробів з полімерів, поведінку в умовах пожежі при їх експлуатації і можуть легко змінюватися за допомогою введення у вихідний матеріал певних модифікуючих додатків. Проте, підібрати стабілізатор, наповнювач, пластифікатор, вулканізуючий агент або третій полімер, які б мали однакову сумісність до кожного з двох полімерів, дуже важко. Це ускладнюється ще й тим, що суміші складаються, як правило, з полімерів, які сильно відрізняються за хімічною природою. Оскільки поліамід-6 є великотоннажним промисловим полімерним матеріалом, то питанням його сумісності з іншими модифікуючими додатками та покращення його експлуатаційних характеристик приділяється значна увага.

Встановлено [3, 4], що на сумісність полімерів впливає не лише подібність хімічної будови полімерів, але і наявність у їх структурі різних функціональних груп. У зв'язку з цим експлуатаційні властивості матеріалів на основі сумішей термопластів можуть значно відрізнятися від звичайних однорідних полімерів. Під час змішування двох або більшої кількості полімерів між їх макромолекулами також виникає додатково міжмолекулярна

взаємодія. Це можуть бути водневі зв'язки або сильна диполь-дипольна взаємодія, донорно-акцепторні, йонні, π - та інші зв'язки. При аналізі сумісності полімерів, а також дослідженні властивостей сумішей велика увага приділяється [2, 5], головним чином, саме специфічним проявам взаємодії такого типу. Завдяки міжмолекулярній взаємодії, яка залежить від природи вихідних компонентів суміші, характеру розподілення інгредієнтів в об'ємі, термічної обробки та технологічних умов переробки матеріалу можна в широких межах регулювати фізичний стан виробу та впливати на утворення надмолекулярних структур різного типу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Добре суміщаються між собою полімери в структурі яких є групи, що здатні бути донорами електронів, з речовинами, в молекулах яких є незаповнені орбіталі. Між ними утворюються [6, 7] електроннодонорноакцепторні зв'язки та комплекси. Сумісність покращується завдяки йон-дипольній взаємодії. Тому специфічна взаємодія між полімерами є рушійною силою сумісності.

За допомогою введення у полімери модифікаторів можна змінювати їх внутрішню структуру зі створенням комплексу необхідних властивостей виробу. Насамперед, така зміна характерна при модифікації поліамідів специфічними високомолекулярними сполуками до яких відносять полівінілпіролідон (ПВП) [8]. ПВП та його кополімери використовуються в різних областях народного господарства. Їх основними перевагами, порівняно з іншими полімерами та модифікуючими додатками, є нетоксичність, добрі адгезійні властивості, хороша розчинність у воді та у багатьох органічних розчинниках, висока адсорбційна, зв'язувальна здатність та можливість утворення з іншими полімерами нових матеріалів з підвищеною термостійкістю [9].

Так, наприклад, сорбційні властивості сорбентів полістирольного типу модифіковані ПВП зростають відносно органічних сполук різної природи та підвищується їх температура склування [9]. Під час модифікації поверхня сорбента стає селективно активною і її фізико-хімічні показники майже не змінюються аж до температури 150 °С порівняно з немодифікованими зразками.

Плівки на основі полівінілового спирту з ПВП мають підвищені механічні та теплофізичні показники внаслідок сильних міжмолекулярних взаємодій між компонентами [9, 10]. Методом температурно-модульованої диференційної скануючої калориметрії (ДСК) встановлено наявність у сумішах лише однієї температури склування. Сумісність між компонентами підвищується завдяки утворенню водневих зв'язків [11] та зростанню в'язкості розчинів сумішей [12].

Мета. Встановлення теплофізичних показників поліаміду-6 (ПА-6) модифікованого ПВП та можливостей їх цілеспрямованого регулювання.

Експериментальна частина. З метою дослідження впливу ПВП на теплофізичні властивості ПА-6 готувалися стандартні зразки зі сумішей цих полімерів на литтєвій машині марки KYASY 25-32/2 при стандартних промислових технологічних параметрах переробки ПА-6 (температура розплаву $t_p = 230$ °С, температура форми $t_f = 40$ °С та час охолодження форми $\tau_{охол} = 15$ с) [13]. Вміст ПВП у сумішах змінювався в межах 1-10 % мас. Термічна обробка одержаних зразків проводилась протягом 24 год і за температури 120 ± 3 °С. Після цього зразки охолоджували для фіксації утвореної надмолекулярної структури [14].

Виклад основного матеріалу. Серед багатьох фізико-хімічних методів термічного аналізу, який дає можливість значною мірою дослідити термодинамічні та теплофізичні показники речовин, кінетичні параметри процесів та релаксаційних переходів важливе місце займає метод ДСК [15]. Крім того, за допомогою ДСК можна одержати інформацію, яка часто недоступна при використанні інших інструментальних методів досліджень, оскільки важлива увага надається рухові макромолекул полімерів, які перебувають в різних фізичних станах. За допомогою ДСК для сумішей ПА-6 – ПВП визначені температурні інтервали фазових переходів при нагріванні та охолодженні (рис. 1).

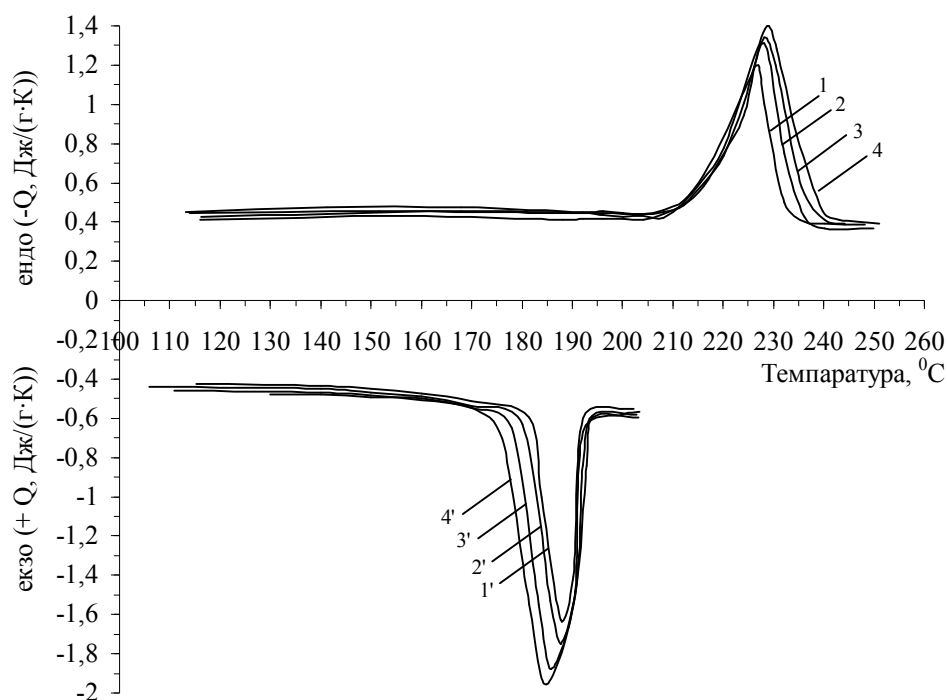


Рис. 1. Криві ДСК сумішей ПА-6 – ПВП:

Вміст ПВП в суміші, % мас.: 1, 1' – 0; 2, 2' – 2; 3, 3' – 5; 4, 4' – 10.

1-4 – нагрівання; 1'-4' – охолодження

З рис. 1 видно, що в характері залежностей для всіх сумішей при нагріванні та охолодженні незалежно від вмісту ПВП спостерігається один чітко виражений пік. Також збільшення вмісту ПВП у сумішах призводить до збільшення температури піків процесів топлення та кристалізації і розширення їх температурних та часових інтервалів. За характером розміщення кривих при нагріванні та охолодженні зразків відносно осі температур видно, що температури фазових переходів не збігаються. Такий вигляд кривих пояснюється, швидше за все [16, 17], ефектом переохолодження в процесах топлення-кристалізації полімерів та рекристалізаційного процесу. Внаслідок конкуруючих процесів утворення флуктуаційних зачеплень і їх розпаду, при охолодженні розтопів до температур області T_{II} -переходу між високоеластичним та в'язкотекучим станом, виникають умови зародження відносно стійких надмолекулярних структур [15]. У випадку полімерів, які здатні до кристалізації, це проявляється у вигляді максимальної швидкості утворення зародків кристалізації та у збільшенні розмірів надмолекулярних утворень. Для сумішей ПА-6 – ПВП при їх охолодженні T_{II} -перехід починається при температурах 189-191 °С.

Параметри фазових переходів у сумішах ПА-6 – ПВП під час їх нагрівання (інтервал температури топлення t_m , теплота фазового переходу ΔH_m) та ступінь їх кристалічності S_k зведені у табл. 1.

Таблиця 1

Параметри фазових переходів у сумішах ПА-6 – ПВП під час нагрівання

№	Склад суміші	S_k , %	інтервал t_m , °С	ΔH_m , Дж/г	$t_{m\ max}$, °С
1	ПА-6	27,2	216,1-231,3	51,7	225,9
2	ПА-6 98% + ПВП 2%	30,3	217,1-229,7	56,5	226,8
3	ПА-6 95% + ПВП 5%	32,3	217,7-232,6	61,3	227,2
4	ПА-6 90% + ПВП 10%	33,7	218,1-232,9	64,1	228,5

З наведених результатів видно, що із збільшенням вмісту ПВП у ПА-6 його теплофізичні характеристики зростають. Це, очевидно, свідчить про те, що введення ПВП в ПА-6 призводить, завдяки перерозподілу міжмолекулярних зв'язків та підвищення обертальної свободи ланцюга зв'язків, до утворення більш впорядкованих областей, які відіграють роль центрів кристалізації [18].

На відміну від нагрівання сумішей ПА-6 – ПВП, параметри фазових переходів при охолодженні їх розтопів (інтервал температури кристалізації t_k , теплота кристалізації ΔH_k) та ступінь їх кристалічності S_k мають такі значення (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри фазових переходів у сумішах ПА-6 – ПВП при охолодженні розтопу

№	Склад суміші	S_k , %	інтервал t_k , °C	ΔH_k , Дж/г	$t_{k \max}$, °C
1	ПА-6	27,3	191,6-180,2	-50,2	188,2
2	ПА-6 98% + ПВП 2%	28,2	191,3-180,3	-55,5	187,6
3	ПА-6 95% + ПВП 5%	29,0	190,1-179,6	-56,1	185,7
4	ПА-6 90% + ПВП 10%	31,1	189,8-178,4	-61,8	184,8

При охолодженні розтопів сумішей на основі модифікованого ПА-6 зі збільшенням вмісту ПВП ΔH_k та S_k зразків зростають, а значення $t_{k \max}$ зменшується. Зміщення $t_{k \max}$ в область менших температур зі збільшенням кількості ПВП в сумішах пов'язане, ймовірно, з переходом значної кількості макромолекул ПА-6 під дією ПВП в міжфазні шари, де починає відбуватися процес кристалізації розтопу завдяки агрегації сегментів ланцюгів інгредієнтів суміші [19].

Дослідження термомеханічних властивостей полімерних матеріалів на основі модифікованого ПА-6 (термомеханічні криві – рис. 2; теплостійкість за Віка – рис. 3), з одного боку, дають можливість встановити максимальну температуру експлуатації виробів та обґрунтувати технологічний інтервал переробки матеріалу, оцінити експлуатаційні властивості в широкому інтервалі температур, а з іншого, дають уявлення про їх надмолекулярну структуру і підтверджують дані отримані методом ДСК.

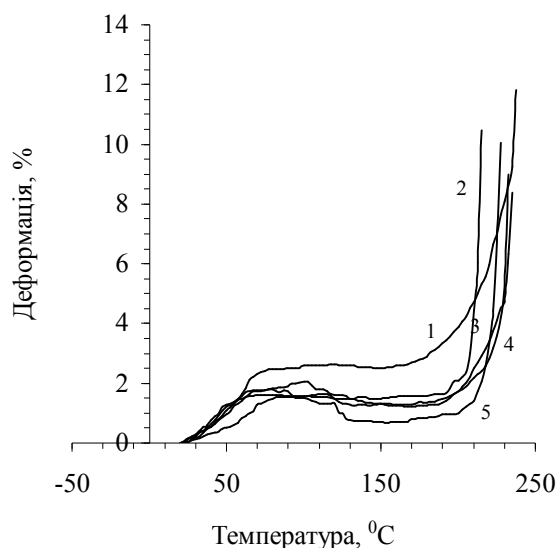


Рис. 2. Термомеханічні криві зразків з сумішей ПА-6 – ПВП. Вміст ПВП, % мас.:
1 – 0; 2 – 1; 3 – 2,5; 4 – 5; 5 – 10

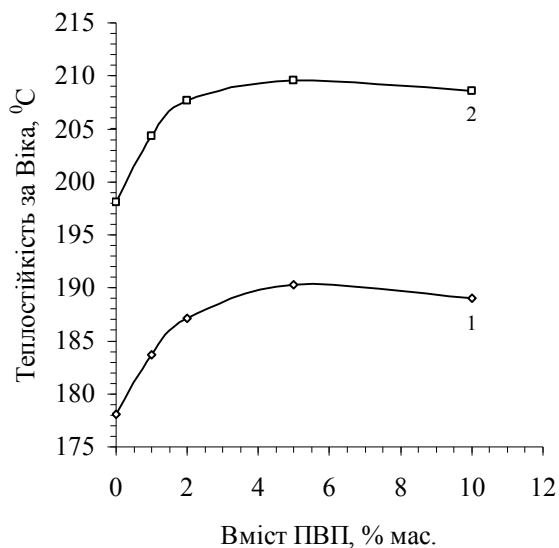


Рис. 3. Вплив вмісту ПВП на теплостійкість сумішей на основі ПА-6: 1 – без термічної обробки; 2 – з термічною обробкою

Наведені результати термомеханічних кривих та теплостійкості за Віка підтверджують підвищення усіх теплофізичних показників ПА-6 зі збільшенням у ньому вмісту ПВП. На термомеханічних кривих зразків зі сумішей як ПА-6 – ПВП спостерігається подібна залежність деформації від температури – однаковий екстремальний характер в області температур 50-100 °С, що пояснюється подібністю надмолекулярних утворень в системах, наявністю мікрогетерогенності та перехідного шару на межі розділу поліамід – ПВП. При нагріванні сумішей полімерів вище 50 °С утворюється, швидше всього, мезоморфна структура ланцюгів, яка містить в деяких областях гексагональне циліндричне пакування [20].

В області температур топлення ПА-6 температура ПВП-вмісних зразків зростає зі збільшенням вмісту ПВП. Це зумовлено, завдяки утворенню міжмолекулярних взаємодій у прохідних зонах, утворенням більш впорядкованих кристалічних областей [5]. Термічна обробка досліджуваних зразків також сприяє підвищенню їх теплостійкості. Це, очевидно, відбувається завдяки впорядкуванню надмолекулярної структури матеріалу та підвищенню його ступеня кристалічності [3].

Висновки. Таким чином, модифікація ПА-6 полівінілпіролідом у в'язкотекучому стані сприяє підвищенню його теплофізичних властивостей. Зі збільшенням вмісту ПВП у ПА-6 зростають температура топлення, теплота фазових переходів та кристалізації, а теплота кристалізації зменшується. Модифікований ПА-6 має вищі значення ступеня кристалічності, порівняно з "чистим" ПА-6 і може використовуватись для створення нових поліамідних матеріалів з більш високими теплофізичними показниками.

Література:

1. Нестеров А. Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров / А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 300 с.
2. Ермаков С. Н. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Некоторые аспекты получения / С. Н. Ермаков, Т. П. Кравченко // Пласт. массы. – М.: ЗАО Научно-производственное предприятие "Пластические массы". – 2003. – № 12. – С. 21-26.
3. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров / Ю. К. Годовский. – М.: Химия, 1982. – 280 с.
4. Гуль В. Е. Структура и свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – М.: Высшая школа, 1979. – 352 с.
5. Тагер А. А. Причины термодинамической совместимости полимеров и пути создания совместимых полимерных композиций / А. А. Тагер // Композиционные полимерные материалы. – К.: Инс-т химии ВМС НАН Украины, 1987. – № 33. – С. 3-9.

6. Тагер А. А. Термодинамическая совместимость полимеров / А. А. Тагер, В. С. Блинов // Успехи химии. – М.: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. – 1987. – Т. 56, № 6. – С. 1004-1023.
7. Chen Charng-Tzu Characterization of polymer miscibility by fluorescence techniques. Blends of styrene copolymers carrying hydrogen bond donors with polymethacrylates / Charng-Tzu Chen, H. Morawetz // Macromolecules. – USA: American Chemical Society. 1989. – Vol. 22, № 1. – P. 159-164.
8. Тарнавський А. Б. Фізико-механічні властивості термопластів модифікованих полівінілпіролідом / А. Б. Тарнавський, У. В. Жуковська, В. Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів: НУ “Львівська політехніка”. – 2005. – № 536. – С. 261-265.
9. Navarro C. S. Poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) blends: miscibility, microheterogeneity and free volume change / C. S. Navarro, M. I. Felisberti // Polymer. – Amsterdam: ELSEVIER, 1997. – Vol. 38, № 15. – P. 3907-3911.
10. Мацубаси К. Формование волокон из смесей ПВС и полимера, содержащего винилпирролидоновые звенья / К. Мацубаси, Ю. Хирано // Seni gakkaiishi., J. Soc. Text. and Cellulose Inds. – Japan, 1961. – Vol. 17. – P. 637-643.
11. О водородных связях в смесях поливиниловый спирт – поливинилпирролидон и поливиниловый спирт – поливинилкапролактан / В. М. Поздняков [и др.] // Высокомолекул. соедин. – М.: Наука, 1969. – Б. Т.11. – С. 649-652.
12. Поздняков В. М. Исследование вязкости смесей растворов поливинилпирролидона и поливинилового спирта / В. М. Поздняков, Л. А. Вольф, А. И. Меос // Волокна из синтетических полимеров. – М.: Химия, 1970. – С. 97-101.
13. Суберляк О. В. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / О. В. Суберляк, П. І. Баштанник. – Л.: Растр-7, 2007. – 375 с.
14. Яковлев А. Д. Технология изготовления изделий из пластмасс / А. Д. Яковлев. – Л.: Химия, 1977. – 360 с.
15. Берштейн В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
16. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен. – М.: Химия, 1978. – 309 с.
17. Гуль В. Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Келезнев. – М: Высшая школа, 1972. – 320 с.
18. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

19. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В. П. Соломко. – Киев: Наук. думка, 1980. – 264 с.
20. Хувинк Р. Химия и технология полимеров / Р. Хувинк, А. Ставерман. – Л.-М.: Химия, 1965. – 675 с.

А.Б. Тарнавський

ЗМІНА ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІАМІДУ-6 ПІД ВПЛИВОМ ФУНКЦІОНАЛЬНО-АКТИВНОГО ПОЛІМЕРУ

В статті наведено результати досліджень теплофізичних властивостей сумішей поліамід-6 – полівінілпіролідон (ПВП). Встановлено, що ПВП підвищує теплофізичні характеристики ПА-6 внаслідок термодинамічної сумісності між компонентами суміші. Досліджені параметри фазових переходів сумішей на основі ПА-6 з різним вмістом ПВП при їх нагріванні і охолодженні та визначені термомеханічні криві. Виявлено зростання теплостійкості за Віка термічно оброблених зразків незалежно від вмісту ПВП у ПА-6.

Ключові слова: поліамід-6, полівінілпіролідон, модифікація, теплофізичні показники, фазовий перехід, температура топлення, температура кристалізації, надмолекулярні утворення, ступінь кристалічності, термічна обробка.

А.Б. Тарнавский

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДА-6 ПОД ВЛИЯНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНО-АКТИВНОГО ПОЛИМЕРА

В статье приведены результаты исследований теплофизических свойств смесей полиамид-6 – поливинилпирролидон (ПВП). Установлено, что ПВП повышает теплофизические характеристики ПА-6 вследствие термодинамической совместимости между компонентами смеси. Исследованы параметры фазовых переходов смесей на основе ПА-6 с различным содержанием ПВП при их нагревании и охлаждении и определены термомеханические кривые. Выявлен рост теплостойкости по Вика термически обработанных образцов независимо от содержания ПВП в ПА-6.

Ключевые слова: полиамид-6, поливинилпирролидон, модификация, теплофизические показатели, фазовый переход, температура плавления, температура кристаллизации, надмолекулярные образования, степень кристалличности, термическая обработка.

А.В. Tarnavskyj

CHANGE THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE-6 UNDER THE INFLUENCE FUNCTIONAL-ACTIVE POLYMERS

Research results of the thermophysical properties of polyamide-6 mixtures – polyvinylpyrrolidone (PVP) are given in this article. We found that PVP increases thermophysical characteristics of the PA-6 due to the thermodynamic compatibility between the components of the mixture. There were investigated parameters of the phase transitions of mixtures based on the PA-6 with different content of the PVP in their heating and cooling and thermomechanical curves was determined. We found heat resistance by Vic increasing of the heat-treated samples, regardless of the content of PVP in the PA-6.

Key-words: polyamide-6, polyvinylpyrrolidone, modification, thermal performance, the phase transition, melting temperature, temperature of crystallization, supramolecular formation, crystallinity, thermal processing.