

УДК 678.675'126:746.523

*А.Б. Тарнавський, к.т.н., доцент, О.Ф. Бабаджанова, к.т.н., доцент (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

## **МОДИФІКОВАНІ ПОЛІАМІДНІ МАТЕРІАЛИ З ПОНИЖЕНОЮ ЗДАТНІСТЮ ДО СТАТИЧНОЇ ЕЛЕКТРИЗАЦІЇ**

В статті наведено результати досліджень властивостей плівок на основі ПА-6 модифікованого полівінілпіролідом (ПВП) у взаємозв'язку з їх надмолекулярною структурою. Встановлено, що ПВП суттєво знижує здатність до статичної електризації поліамідних плівкових матеріалів під час їх виготовлення на технологічному обладнанні, підвищує їх фізико-механічні та теплофізичні характеристики внаслідок термодинамічної сумісності компонентів. Досліджені структурні особливості та визначені температури фазових переходів у сумішах з різним вмістом ПВП.

Ключові слова: поліамід, полівінілпіролідон, електризація, поліамідна плівка

*Постановка проблеми.* Для транспортування горючих органічних речовин жорсткі металеві контейнери і бочки часто футерують одно- або двошаровими листовими плівковими матеріалами. Поряд з поліолефінами, які є великотонажними полімерами для виготовлення пакувальних плівкових матеріалів, значне місце в пакувальній індустрії займають і поліаміди. Використання поліамідів зумовлене їх добрими оптичними показниками, високою міцністю та еластичністю. Для нанесення малюнка на такі плівки їх поверхню спеціально обробляють з метою підвищення сприймання плівкою кольорового друку, а також відведення електростатичних зарядів, які нагромаджуються під час тертя поверхонь плівки одна об одну і об деталі технологічного обладнання [1]. Величина напруги накопиченого заряду під час виготовлення поліамідної плівки при цьому може сягати 8-9 кВ.

Під час виготовлення плівки для зняття заряду накопиченої статичної електрики в поліаміди вводять різноманітні поверхнево активні речовини на основі горючих розчинників [2], заземлюють намотувальні барабани, або перед ними ставляться спеціальні щітки. Проте в процесі накопичення плівки на барабані його електропровідна здатність зменшується, а щітки можуть забруднюватися технологічними добавками або фарбою. Внаслідок значної величини напруги заряд статичної електрики може стати джерелом запалювання пари легкого легкозаймистого розчинника. Крім того, накопичення заряду під час перемотування і різання матеріалу може викликати електричні розряди, які створюють небезпеку для людей. Згідно зі статистичними даними, за останні 5 років в Україні на пластмасопереробних підприємствах виникало в середньому 7-9 пожеж на рік причиною яких було накопичення значного заряду статичної електрики.

*Аналіз останніх досліджень та публікацій.* Для зменшення здатності поліамідів до електризації та полегшення їх переробки використовують сульфонаміди, третинні аміни, ефіри розгалужених жирних кислот, фосфорної кислоти і багатоатомних фенолів, деякі високомолекулярні сполуки (наприклад кополімери вінілового мономера з дієновим каучуком) [3, 4]. Найчастіше з наведених додатків використовують триетиламін, який вводять в поліаміди в кількості до 1 %. Проте введення цих сполук призводить до зниження модуля пружності при розтягуванні полімерів і деяких теплофізичних показників [5], а використання триетиламіну в поліамідах зменшує здатність до електризації лише на 10-20 %. У зв'язку з цим необхідно зменшувати швидкість тертя матеріалів між собою, що, в свою чергу, призводить до зменшення загальної швидкості нанесення малюнка на поліамідну плівку.

Тому перспективними додатками для зменшення вказаних негативних явищ є введення полімерів, які б за своєю природою та будовою були подібними до поліамідів. Одним з таких полімерів є полівінілпіролідон (ПВП). Вибір ПВП для покращення переробки поліамідів та їх модифікації зумовлений, перш за все, підвищеною поверхневою активністю на межі контакту з іншими полімерами, комплексом специфічних властивостей, які притаманні йому і його кополімерам. Серед таких властивостей, в першу чергу, слід відзначити нетоксичність, біосумісність, селективну сорбційну здатність, здатність утворювати з іншими полімерами нові матеріали з підвищеною термостійкістю [6].

Завдяки подібності хімічної природи пептидних груп поліамідів та карбаматних груп ПВП можна передбачати ефективність модифікації поліамідних матеріалів полівінілпіролідонем в напрямку зниження електростатичної електризації впродовж тривалого часу [7].

*Постановка завдання.* Дослідження експлуатаційних властивостей поліамідних плівкових матеріалів на основі ПА-6 та встановлення впливу модифікуючих додатків на їх здатність до статичної електризації під час виготовлення.

*Експериментальна частина.* Для виготовлення плівкових матеріалів використовувався поліамід-6 (ПА-6 або "Tarnamid-27" виробництва фірми Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A. (Польща)) та ПВП високої очистки (МРТУ №3928-71). Попередньо змішані та висушені полімерні матеріали завантажувалися в екструдер. Вміст ПВП у ПА-6 змінювався в межах 0-10 % мас. Температури по зонах матеріального циліндра екструдера були такими: I – 220 °С; II – 240 °С; III – 245 °С. Температура екструзійної головки – 240 °С.

Здатність модифікованих матеріалів до статичної електризації оцінювалась за величиною напруги накопиченого заряду електронним електроміром ПК-2-3А.

Для дослідження термодинамічних показників одержаних плівкових матеріалів на основі модифікованого ПА-6, а також кінетичних параметрів процесів та релаксаційних переходів був використаний метод температурно-модульованої диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Досліди проводились за допомогою приладу DSC Z20 PC (фірма NETZSCH, Німеччина). Швидкість нагріву становила  $10^{\circ}/\text{хв}$ . Експериментальні дані представлялися у формі залежності питомої теплоємності від температури.

Морфологію розподілу компонентів в одержаних плівкових матеріалах оцінювали методом оптичної мікроскопії з використанням поляризаційного мікроскопа CARLZEISS JENA (фірма Hergestell, Німеччина) та лабораторного Studar.

Для дослідження таких фізичних показників матеріалів, як тангенс механічних втрат  $\text{tg}\delta$  та модуль накопичення  $E'$  використано метод динамічно-механічного термічного аналізу (ДМТА), який проводився за допомогою приладу DMA242C (фірма NETZSCH, Німеччина). Температурний діапазон досліджень становив від  $-40$  до  $+140^{\circ}\text{C}$ . Швидкість нагрівання становила  $1^{\circ}/\text{хв}$ . Експериментальні дані представлені у формі залежності модуля пружності та показника механічних втрат від температури.

*Виклад основного матеріалу.* Вплив вмісту ПВП у ПА-6 на величину напруги заряду накопиченої статичної електрики під час виготовлення плівкових матеріалів наведений у табл. 1.

Таблиця 1

*Вплив вмісту ПВП на здатність ПА-6 до електризації*

Напруга заряду накопиченої статичної електрики, кВ	Вміст ПВП в модифікованому ПА-6, % мас.			
	0	2	5	10
	7,1-7,3	6,7-7,0	4,8-5,1	3,0-3,2

Одержані дані свідчать про те, що ПВП який має поверхневу активність, сприяє підвищенню поверхневої електропровідності ПА-6. ПВП не обов'язково має дисоціювати на поверхні ПА-6 на додатньо та негативно заряджені іони. Недисоційований ПВП також сприяє дисоціації сторонніх домішок у поверхневих шарах [7]. Крім цього, його дія полягає не лише в зміні питомої електропровідності, але і в зниженні коефіцієнта тертя між полімерним матеріалом і деталями технологічної оснастки.

Для встановлення впливу модифікатора на інші експлуатаційні властивості плівкових поліамідних матеріалів та встановлення можливого механізму підвищення антистатичних характеристик були проведені дослідження методами ДСК і ДМТА.

За допомогою ДСК для одержаних плівок ПА-6 з різним вмістом модифікатора визначені температурні інтервали фазових переходів при їх нагріванні (рис. 1).

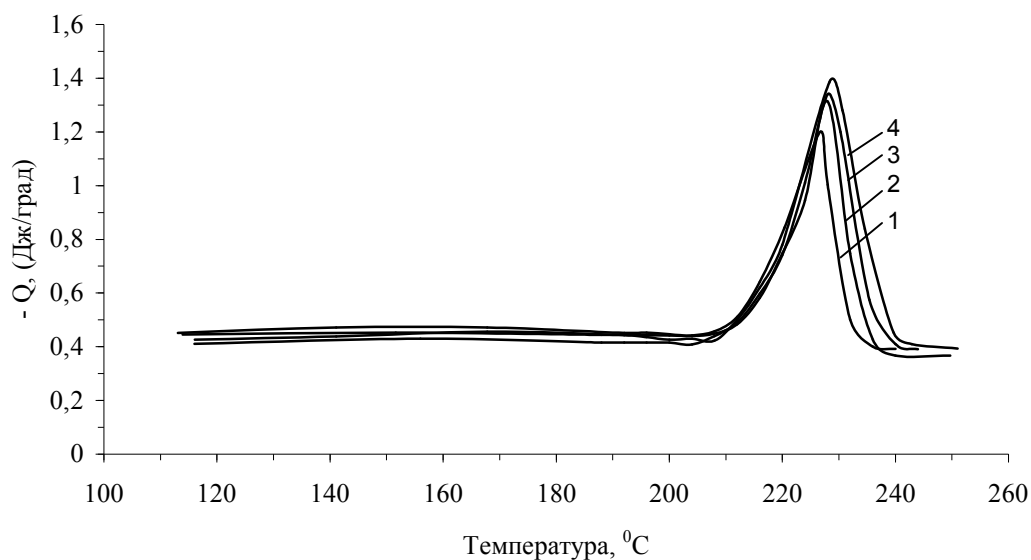


Рис. 1. Криві ДСК плівок на основі ПА-6, модифікованого ПВП.  
Вміст ПВП, % мас.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10.

З рис. 1. видно, що в характері залежностей для всіх модифікованих поліамідних плівок при їх нагріванні, незалежно від вмісту ПВП, спостерігається один чітко виражений пік. Збільшення вмісту ПВП в сумішах призводить і до збільшення температур максимумів піків процесу топлення і розширення його температурних та часових інтервалів.

За результатами ДСК для одержаних плівкових матеріалів визначені їх ступінь кристалічності  $S_k$ , інтервал температури топлення  $T_T$  та теплота фазових переходів  $\Delta H_T$ . Параметри фазових переходів плівок на основі сумішей ПА-6 – ПВП під час їх нагрівання зведені в табл. 2.

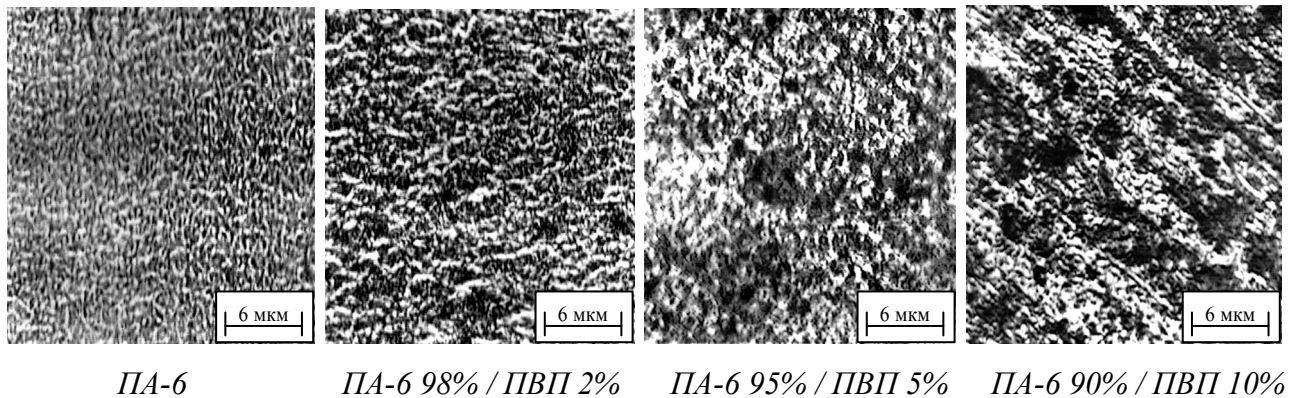
Таблиця 2

Параметри фазових переходів плівок на основі сумішей ПА-6 – ПВП

№ з/п	Склад матеріалу плівки	$T_{T \max}$ , °C	Діапазон $T_T$ , °C	$\Delta H_T$ , Дж/г	$S_k$ , %
1	ПА-6	225,9	216,1-231,3	51,7	27,2
2	ПА-6 98% / ПВП 2%	226,8	217,1-229,7	56,5	30,3
3	ПА-6 95% / ПВП 5%	227,2	217,7-232,6	61,3	32,3
4	ПА-6 90% / ПВП 10%	228,5	218,1-232,9	64,1	33,7

З наведених результатів видно, що із збільшенням вмісту ПВП теплота топлення  $\Delta H_t$ , температура максимуму процесу топлення  $T_{t\max}$ , а також загальний ступінь кристалічності  $S_k$  плівок на основі ПА-6 зростають. Це, очевидно, свідчить про те, що введення ПВП в ПА-6, завдяки перерозподілу міжмолекулярних зв'язків та підвищення оберտальної свободи ланцюга зв'язків, призводить до утворення більш впорядкованих областей, які відіграють роль центрів кристалізації [8, 9]. Внаслідок цього теплофізичні показники матеріалів зростають.

Мікроскопічні дослідження структури плівкових матеріалів на основі модифікованого ПА-6 підтвердили зміни в їх морфології під впливом ПВП (рис. 2). Зі збільшенням кількості ПВП в досліджуваних матеріалах спостерігається зростання розмірів кристалічних надмолекулярних утворень та суттєві зміни в міжфазних шарах, що є наслідком нерегулярних міжмолекулярних взаємодій між компонентами при їх кристалізації з розтопу в умовах переробки [10].



*Рис. 2. Надмолекулярна структура ПА-6, модифікованого ПВП.*

Вказані зміни структури ПА-6 під впливом ПВП також підтверджують дані ДМТА (рис. 3), за допомогою яких можна встановити фазові переходи у досліджуваних зразках.

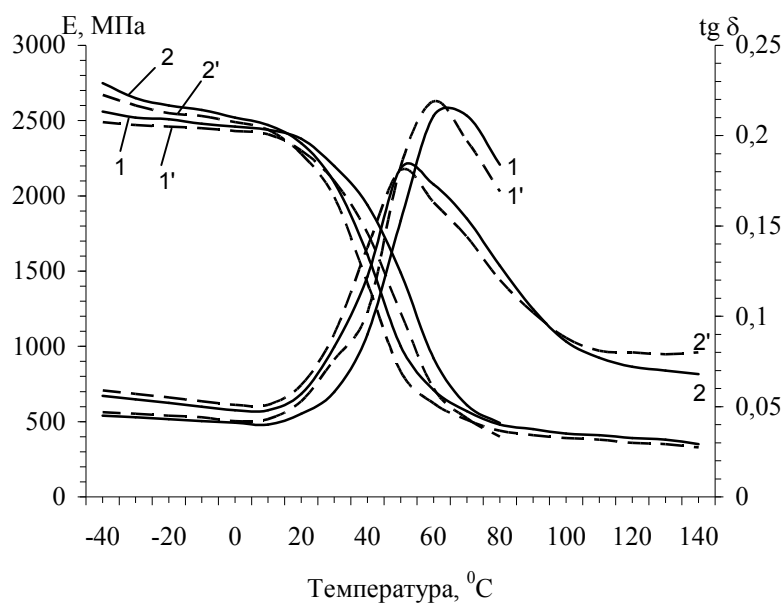


Рис. 3. Залежності зміни динамічних властивостей плівок модифікованого ПА-6 від температури. 1,1' – ПА-6 90% / ПВП 10%; 2,2' – ПА-6. 1,2 – 10 Гц; 1',2' – 1 Гц.

З аналізу результатів ДМТА видно, що температура склування ПВП-вмісних зразків зростає на 10 °С, порівняно з чистим ПА-6. Збільшення вмісту ПВП призводить і до збільшення тангенса механічних втрат  $\text{tg } \delta$  (рис. 3). Це також свідчить про зміни середніх часів дипольно-групового та дипольно-сегментального релаксаційного процесу в міжфазних шарах із збільшенням кількості ПВП у сумішах. Ймовірно, при цьому утворюється рідша флуктуаційна сітка [11], яка спричинена менш регулярними зачепленнями піролідонівих циклів з макромолекулами поліаміду, з більш рухливими фрагментами у прохідних зонах.

Характер впливу ПВП на такі фізичні показники матеріалів, як тангенс механічних втрат  $\text{tg } \delta$  та модуль накопичення  $E'$  наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Результати досліджень ДМТА сумішей ПА-6 – ПВП

№ з/п	Склад матеріалу	$\text{tg } \delta^*$		$E', \text{ МПа}^*$	
		1 Гц	10 Гц	1 Гц	10 Гц
1	ПА-6	0,193	0,189	2480	2570
2	ПА-6 90% / ПВП 10%	0,195	0,191	2540	2620

\* значення  $\text{tg } \delta$  та  $E'$  визначені при температурі 20 °С

З наведених даних видно, що в ПВП-вмісних зразках відбувається збільшення значення  $\text{tg } \delta$  та  $E'$ . Це, ймовірно, викликане тим, що процес склування модифікованого ПА-6

пов'язаний зі збільшенням часу релаксації найбільш повільних процесів перегрупування великих ділянок асоційованих сегментів різних макромолекул, а також термодинамічною сумісністю компонентів.

*Висновки.* Таким чином, введення ПВП до ПА-6 на стадії переробки сприяє зменшенню електризації виробів на їх основі. Модифіковані поліамідні плівки зі збільшенням в них вмісту ПВП, порівняно з плівками на основі ПА-6, відзначаються вищими температурою топлення, теплотою фазових переходів та термодинамічними показниками. Одержані модифіковані матеріали також мають вище значення ступеня кристалічності і можуть бути використані для створення нових поліамідних плівкових матеріалів з більш високою термостійкістю та меншою здатністю до статичної електризації.

### Список літератури

1. Гуль. В.Е., Акутин М.С. Основы переработки пластмасс. – М.: Химия, 1985. – 400 с.
2. Мир пластмасс (World of Plastics Russia). – 2006. – № 6. – 116 с.
3. Ким В.С., Скачков В.В. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
4. Liu X., Boldizar A., Rigdahl M. Recycling of blends of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and polyamide // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – Vol.86, №10. – P. 2535-2543.
5. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние смесей полимеров. – Киев: Наук. думка, 1996. – 170 с.
6. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. – 150 с.
7. Сажин Б.И. и др. Электрические свойства полимеров. – Л.: Химия, 1970. – 376 с.
8. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
9. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. – М.: Химия, 1982. – 280 с.
10. Суберляк О.В., Тарнавський А.Б., Левицький В.Є., Гнатовські А. Поліамід-6. Зміна температурних та технологічних властивостей під впливом полівінілпіролідону // Хімічна промисловість України. – 2005. – №5. – С. 39-43.
11. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Р. Бойера. – М.: Мир, 1968. – 384 с.

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, кафедра цивільного захисту та комп'ютерного моделювання екогеофізичних процесів. Адреса: м. Львів, вул. Клепарівська, 35, т. 233-00-27.

**А.Б. Тарнавський, О.Ф. Бабаджанова**

## **МОДИФІКОВАНІ ПОЛІАМІДНІ МАТЕРІАЛИ З ПОНИЖЕНОЮ ЗДАТНІСТЮ ДО СТАТИЧНОЇ ЕЛЕКТРИЗАЦІЇ**

В статті наведено результати досліджень властивостей плівок на основі ПА-6 модифікованого полівінілпіролідом (ПВП) у взаємозв'язку з їх надмолекулярною структурою. Встановлено, що ПВП суттєво знижує здатність до статичної електризації поліамідних плівкових матеріалів під час її виготовлення на технологічному обладнанні, підвищує їх фізико-механічні та теплофізичні характеристики внаслідок термодинамічної сумісності компонентів. Досліджені структурні особливості та визначені температури фазових переходів у сумішах з різним вмістом ПВП.

Ключові слова: поліамід, полівінілпіролідон, електризація, поліамідна плівка

**А.Б. Тарнавский, О.Ф. Бабаджанова**

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАМИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СНИЖЕННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ К СТАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ**

В статье приведены результаты исследований свойств пленок на основе ПА-6 модифицированного поливинилпирролидоном (ПВП) во взаимосвязи с их надмолекулярной структурой. Установлено, что ПВП существенно снижает способность к статической электризации полиамидных пленочных материалов во время их изготовления на технологическом оборудовании, повышает их физико-механические и теплофизические характеристики в результате термодинамической совместимости компонентов. Исследованы структурные особенности и определены температуры фазовых переходов в смесях с разным содержанием ПВП.

Ключевые слова: полиамид, поливинилпирролидон, электризація, полиамидная пленка

**A.B. Tarnawsky, O.F. Babadzhanova**

## **MODIFIED POLYAMIDE MATERIALS WITH THE REDUCED CAPACITY FOR STATIC ELECTRIZATION**

In the article the results of researches properties of tapes on the basis PA-6 modified by polyvinylpyrrolidone (PVP) in intercommunication with their molecular structure are resulted. PVP substantially reduces a capacity for static electrization of pellicle polyamide materials during its making on the technological equipment is determined. physical-mechanical and thermal descriptions are rises is as a result of thermodynamics compatibility of components. The structural features are investigated and temperatures of the phases changes in blends with the various content of PVP are explored.

Key words: polyamide, polyvinylpyrrolidone, electrization, polyamide film