

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**

**КЛИМ ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ**



УДК 678.746.523;678.073

**РОЗРОБЛЕННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ  
ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ  
МОНТМОРИЛОНІТУ ТА ПОЛІВІНІЛПРОЛІДОНУ**

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

**Львів-2019**

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті "Львівська політехніка"  
Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, професор  
**Суберляк Олег Володимирович**,  
Національний університет "Львівська політехніка",  
завідувач кафедри хімічної технології переробки пластмас

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, доцент  
**Добротвор Ігор Григорович**,  
Тернопільський національний економічний університет,  
професор кафедри економічної кібернетики та інформатики

кандидат технічних наук, доцент  
**Баштаник Петро Іванович**,  
Державний вищий навчальний заклад «Український  
державний хіміко-технологічний університет»,  
доцент кафедри переробки пластмас та фото-, нано- і  
поліграфічних матеріалів

Захист відбудеться 23 травня 2019 р. о 14<sup>30</sup> на засіданні спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті "Львівська політехніка"  
за адресою: 79013, м. Львів, пл. Св.Юра, 3/4, навчальний корпус №8, ауд. 339.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного  
університету "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий «15» квітня 2019 р.

*Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.07,  
д.т.н., професор*



Дзіняк Б.О.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Одержання нових полімерних нанокомпозитів на сьогоднішній день є одним з пріоритетних завдань полімерної технології. Використання неорганічних нанонаповнювачів дозволяє підвищити стійкість полімерів до дії різних середовищ, термічну стабільність і механічні властивості. Навіть невелика кількість (менше 5%) шаруватих неорганічних нанонаповнювачів покращують механічні і теплофізичні властивості, аналогічні тим, котрі досягаються за вмісту мікророзмірних наповнювачів у кількості 30-50%. Зазвичай як шаруваті нанорозмірні неорганічні наповнювачі для полімерних нанокомпозитів використовують глинисті мінерали групи монтморилоніту, синтетичні алюмосилікати, фосфати металів та ін. В даний час основну увагу в області створення шарувато-силікатних полімерних нанокомпозитів приділяють досягненню високого рівня ексfolіації нанорозмірних частинок в полімерній матриці, що визначає досягнення високих експлуатаційних властивостей. Тому актуальною проблемою є підбір ефективних модифікаторів шаруватого силікату, що забезпечує високу адгезію наповнювача з полімерною матрицею. Відомі дослідження для досягнення сумісності монтморилоніту (ММТ) з полярними полімерами, зокрема з поліамідом-6, які полягають у інтеркаляції ММТ низькомолекулярними амінокислотами чи олігомерними четвертинними амонієвими солями за підвищених температур впродовж тривалого часу. Змішування полярних полімерів з монтморилонітом (ММТ) забезпечує підвищення жорсткості і механічної міцності композиту та суттєве зростання температури початку деструкції. Останнім часом велику увагу вчені приділяють сумішам на основі поліпропілену (ПП) та поліаміду (ПА), змішування яких дає змогу зменшити негативні характеристики вихідних полімерів. Однак для одержання однорідної суміші ПП з ПА необхідне використання компатибілізаторів, як правило, складної хімічної будови, зокрема малеїнізованого ПП. Змішування ПА-6 з полівінілпіролідом (ПВП) дозволяє одержати однорідну суміш внаслідок фізичної взаємодії на основі водневих зв'язків, що зменшує полярність обох полімерів і дає можливість змішувати їх з гідрофобними полімерами, зокрема з поліпропіленом (ПП). Окрім того, ПВП є перспективним у інтеркаляції ММТ для одержання нанокомпозитів. У зв'язку з цим, актуальним є дослідження спільного ефекту ММТ і ПВП на сумісність і властивості матеріалу на основі суміші ПП з ПА-6.

Тому розроблення фізико-хімічних основ технології одержання термопластичних нанокомпозитів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону є актуальним науково-технічним завданням.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету "Львівська політехніка" за напрямком "Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки функціоналізованих (ко)полімерів, полімерних (нано)композитів, гідрогелів; розроблення технологій одержання виробів (литтєвих, конструкційних, ізоляційних, оптичних, плівкових, мембран, імплантатів, лікарських форм, клейових, адгезивів, синтетичних волокон, тканин і технологічних рідин) зі спеціальними властивостями" і виконана в межах проектів: "Наукові основи синтезу

нових полімерних гідрогелевих (нано)композитів спеціального призначення" (№держреєстрації 0117U004452) та «Фізико-хімічні основи технологій синтезу та модифікування селективно-сорбційних полімер-неорганічних (нано)композиційних матеріалів» (№держреєстрації 0118U000263).

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи – розробити основи технології одержання полімерних нанокомпозитів поліпропілену та поліаміду з використанням нового наномодифікатора на основі інтеркальованого полівінілпіролідом монтморилоніту та встановити вплив модифікатора на технологічні і експлуатаційні властивості одержаних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішували такі завдання:

- розробити технологію інтеркаляції монтморилоніту полівінілпіролідом та встановити раціональний склад монтморилоніт-полівінілпіролідомової суміші;
- встановити закономірності утворення термопластичних сумішей на основі поліпропілену та полікапроаміду з додатками ММТ;
- розробити технологію диспергування інтеркальованого монтморилоніту у сумішах поліаміду та поліпропілену та дослідити технологічні і експлуатаційні властивості одержаних нанокомпозитів;
- одержати експериментальні зразки нанокомпозитів та здійснити їх промислові випробування.

**Об'єкт дослідження:** полімерні нанокомпозити на основі модифікованих інтеркальованим монтморилонітом поліпропілену і поліаміду.

**Предмет дослідження:** фізико-хімічні закономірності та технологічні особливості одержання нанокомпозитів на основі модифікованих інтеркальованим монтморилонітом поліпропілену і поліаміду, їхня структура та властивості.

**Методи дослідження:** Експериментальні дані одержані з використанням стандартних методик та сучасних методів досліджень – фізико-механічних, теплофізичних, електричних, сорбційно-десорбційних, термометричних. Використані скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), рентгено-структурний (РСА), термомеханічний (ТМА), термогравіметричний (ТГ), диференційний термічний (ДТА) аналізи.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

Розроблено нові нанокомпозити на основі модифікованих інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом поліпропілену і поліаміду-6 та основи технології їх одержання.

Розроблено наномодифікатор нового типу для термопластів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону, методами ДТА, ДТГ, ТГ та рентгенографічного аналізів показано, що за умов змішування водних розчинів ПВП та ММТ в ультразвуковому полі між ними відбувається фізична взаємодія з утворенням композиту з підвищеною на 60°C термостійкістю порівняно з вихідним ПВП.

Показано, що модифікування в розплаві полікапроаміду-6 одержаним на основі полівінілпіролідону з ММТ композитом сприяє підвищенню міцнісних, теплофізичних та електроізоляційних властивостей ПА-6, хоча суттєво знижується його деформативна здатність.

Вперше встановлено закономірності одержання нанокомпозитів на основі

суміші ПП/ПА-6 з модифікованим за допомогою ПВП монтморилонітом. В цих нанокompозитах ПА-6 та ММТ сприяють підвищенню термостійкості матеріалу, а ПВП покращує сумісність полярного ПА-6 з гідрофобним ПП. За результатами термогравіметричних досліджень встановлено, що нанокompозити на основі сумішей ПП з модифікованим ПА-6 є однорідними.

Встановлено, що полімерні композити на основі суміші поліпропілену з полікапроамідом-6, що містить монтморилоніт як наноаповнювач, за вмісту останнього в композиції від 1 до 2 % мас. мають значно вищі значення часів релаксації за кімнатної температури, що є наслідком утворення нової фізичної ґратки у суміші ПП з ПА-6.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено основи технології одержання нанокompозитів на основі модифікованих інтеркальованим монтморилонітом поліпропілену і поліаміду. Обґрунтовано оптимальний склад та температурно-часові параметри одержання композитів.

Встановлено, що позитивний ефект модифікування монтморилоніт-полівінілпіролідом сумішшю проявляється в області концентрацій ММТ 5-7 %мас. до ПА-6, зокрема міцність та модуль пружності при згинанні зростають більше, ніж в 2 рази, твердість – в 3 рази, теплостійкість за Віка збільшується на 20 °С, питомий об'ємний електричний опір зростає на порядок.

Встановлено, що змішування в розтопі поліпропілену з поліамідом-6, який модифікований інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом, сприяє утворенню нанокompозиту з властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей вихідних полімерів – показник текучості розплаву одержаних нанокompозитів є значно вищим, ніж чистих ПП та ПА-6. Також композити характеризуються значно вищими значеннями твердості, модуля пружності та теплостійкості порівняно з вихідним ПП. Одночасно встановлено, що внаслідок змішування ПП з модифікованим поліамідом-6 відносно видовження та вимушено-еластична деформація зменшуються у 2 та 4 рази відповідно. Такі результати можна пояснити утворенням в структурі розроблених композитів інтерполімерних комплексів з фізичними зв'язками за участі ММТ та низькомолекулярного ПВП.

З технологічного та економічного погляду, а також виходячи з експлуатаційних характеристик матеріалу, найоптимальніший вміст модифікованого поліаміду-6 в суміші з ПП 15...30 % мас.

За результатами досліджень виготовлена партія полімерного композиційного матеріалу. Промисловими випробуваннями на ТзОВ «Браш» та на ДП "Електронпобутприлад" підтверджено технологічність розроблених нанокompозитів в умовах лиття під тиском і добрі експлуатаційні властивості одержаних виробів на їхній основі, що підтвердило можливість їх впровадження у виробництво.

Результати досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки магістрів у НУ «Львівська політехніка» за спеціальністю «Хімічні технології та інженерія» (спеціалізації «Хімічні технології високомолекулярних сполук» та «Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів»).

**Особистий внесок здобувача** полягає в самостійному аналізі джерел літератури та патентної інформації, опрацюванні методик експерименту, виконанні досліджень, обробленні та аналізі одержаних результатів. Формулювання мети,

основних висновків та положень дисертації, обговорення результатів досліджень здійснено спільно з науковим керівником у співпраці з к.т.н., доцентом Красінським В.В.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідались на XVII міжнародній науковій конференції „Trends and Innovative Approaches in Business Processes“ (Кошице, Словаччина, 2014); VIII Ukrainian-Polish conference «Polymers of special applications» (Bukovel, Ukraine, 2014); міжнародній науково-практичній конференції “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing” (Львів, 2015), VIII НТК "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості" (Львів, 2016).

**Публікації.** За результатами дисертаційних досліджень опубліковано 9 наукових праць, серед них 5 статей (2 статті опубліковано у виданнях, що входять до наукометричних баз даних), 1 розділ монографії, 3 тези доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях, подано заявку на патент України на винахід.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури (101 найменування) та трьох додатків. Загальний обсяг дисертації 141 стор., вона містить 20 таблиць та 39 рисунків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### Розроблення технології одержання інтеркальованого монтморилоніту

Розроблено метод одержання під дією ультразвуку частотою 22 кГц монтморилоніт-полівінілпіролідонового модифікатора та встановлено його раціональний для технології склад.

Для модифікування шаруватого силікату (монтморилоніту) було вибрано полівінілпіролідон, перспективність застосування якого зумовлена комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей – це висока здатність до комплексоутворення, добрі адгезійні властивості, висока поверхнева активність, йонізаційна здатність і водорозчинність.

Були одержані суміші на основі ПВП з ММТ із співвідношенням ПВП до ММТ 7:1; 5:1; 3:1; 1:1; 1:2. Склад вихідних композицій, температурно-часові та інші технологічні умови одержання полімерних композиційних матеріалів значною мірою визначають їхні структуру та властивості. Для встановлення структури одержаних композитів на основі ПВП з ММТ та визначення раціонального складу монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші (МПС) їх досліджували рентгенографічним, диференційно-термічним та термогравіметричним аналізами.

На рентгенограмі чистого ММТ (рис. 1а) проявляються всі піки, які характерні для кристалічної структури глинистих алюмосилікатів. На рентгенограмі ПВП спостерігається два широкі плато, які відповідають аморфній структурі полімеру.

Композиція із співвідношенням ММТ:ПВП=2:1 відзначається рентгенограмою, аналогічною з чистим ММТ, що пояснюється великою кількістю ММТ в композиції, але інтенсивність піків дещо знижується і вони розширюються, що свідчить про потрапляння ланок ПВП у міжшаровий простір ММТ. Рентгенограми зразків композиту із співвідношеннями ММТ:ПВП=1:3 та ММТ:ПВП=1:5 (рис. 1б) схожі на рентгенограми чистого ПВП, але проявляються дещо зміщені та менш інтенсивні (в порівнянні з ММТ) піки за кутів  $2\theta = 26,77^\circ$  і  $2\theta = 34,66^\circ$ , які характерні для чистого

ММТ (для ММТ –  $2\theta = 26,57^\circ$  і  $2\theta = 35,03^\circ$  відповідно). В той же час на рентгенограмі зразка ММТ:ПВП=1:5 повністю зникає інтенсивний пік за  $2\theta = 45,57^\circ$ , характерний для чистого ММТ. Крім того, для цих зразків змінюється вигляд аморфного плато порівняно з рентгенограмою ПВП. Такі результати можуть свідчити про утворення флукуаційної сітки між макромолекулами ПВП та плитками ММТ з утворенням нової частково кристалічної структури з підвищеною температурою розм'якшення (табл. 1) порівняно з чистим ПВП.

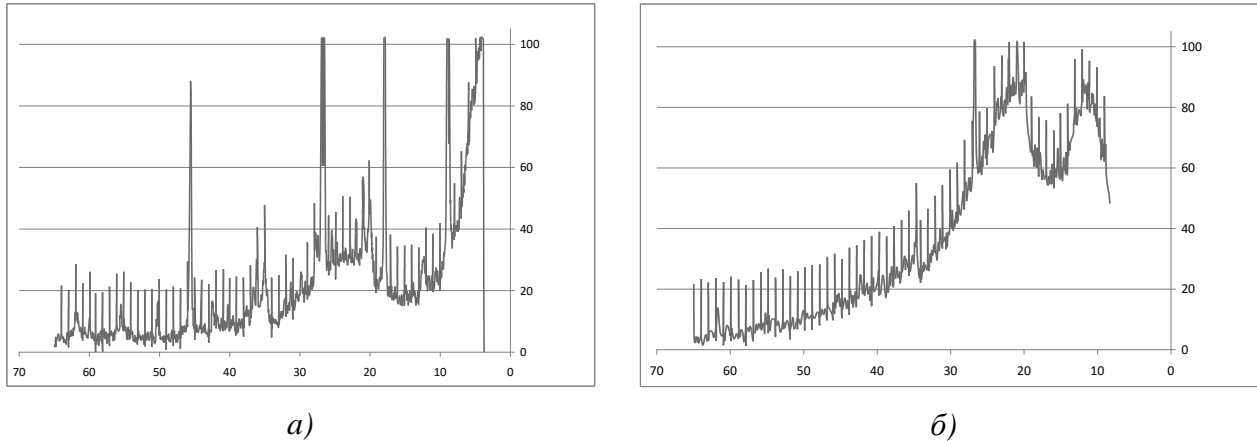


Рис. 1. Рентгенограми зразків монтморилоніту (а) та монтморилоніт-полівінілпіроліденової суміші складу ММТ:ПВП = 1:5 (б)

Таблица 1

**Температура розм'якшення зразків МПС залежно від співвідношення компонентів**

Склад	ПВП	ММТ:ПВП 1:7	ММТ:ПВП 1:5	ММТ:ПВП 1:3	ММТ:ПВП 1:1	ММТ:ПВП 2:1
$T_{розм},$ °С	176- 178	195-197	210-212	205-208	не розм'якшується	не розм'якшується

За результатами рентгенографічних досліджень можна передбачати, що найбільш повно фізична взаємодія між ПВП та ММТ відбувається за співвідношення ММТ:ПВП=1:5, оскільки на рентгенограмі майже відсутні піки, характерні для ММТ.

Результати ДТА (рис. 2а) та ТГ (рис. 2б) аналізів також свідчать про наявність фізичної взаємодії між макромолекулами ПВП та ММТ. Досліджували зразки МПС із співвідношенням компонентів ММТ:ПВП – 1:5 (зразок 2), ММТ:ПВП – 1:3 (зразок 3) і чистий ПВП (зразок 1).

Втрата маси зразка 1 (8 %), зразка 2 (1,5 %) і зразка 3 (4%) в області температур 20-130 °С, яка супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривих ДТА (рис. 2а), відповідає виділенню з композицій вільної води. Подальшу втрату маси зразків в температурному інтервалі 130-200 °С можна пояснити виділенням хімічно зв'язаної у гідратній формі води. На кривих ДТА всіх зразків (рис. 2а) спостерігається екзотермічний ефект в цій області, що можна пояснити переважаючим впливом окисно-відновних процесів в ланцюзі ПВП. Варто зазначити, що ці процеси найінтенсивніше відбуваються в зразку 1 (ПВП), про що свідчить найбільший екзотермічний ефект на кривій ДТА. Найменш інтенсивно окисно-відновні процеси відбуваються в зразку 2 (ММТ:ПВП = 1:5), що

пояснюється утворенням флуктуаційної сітки між макромолекулами ПВП та пластинами ММТ під час їх змішування в розчині за УЗ обробки. На кривій ДТА цього зразка з'являється найменший екзотермічний ефект.

Значний ендотермічний ефект зразка 1 в області температур 200-320 °С пояснюється деструктивними процесами в ланцюзі ПВП, які зумовлені розкладом продуктів попередніх окисно-відновних процесів. Термічна деструкція ПВП з виділенням летких продуктів розпаду (втрата маси 3,5 %) відбувається в інтервалі 200-320 °С. Деструкція зразка 2 зміщена в область вищих температур 260-280 °С і супроводжується втратою маси 1,7 % та появою чіткого ендотермічного ефекту на кривій ДТА. Незначну втрату маси (2 %) зразка 2 в області температур 200-260 °С можна пояснити виділенням з композиту хімічно-зв'язаної води. Значно вищу термостійкість (260 °С) зразка 2 (ММТ:ПВП = 1:5) порівняно із чистим ПВП (200 °С) можна пояснити утворенням флуктуаційної сітки між макромолекулами ПВП та пластинами ММТ, в якій ланцюги ПВП блоковані ММТ.

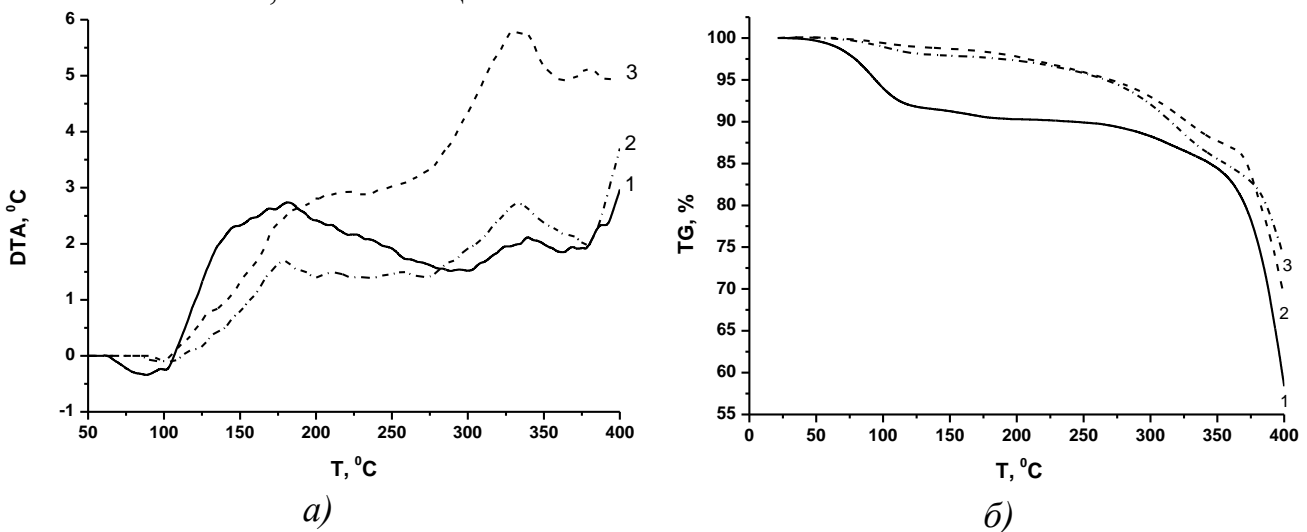


Рис. 2. Диференційно термічний (а) та термогравіметричний (б) аналізи МПС та вихідного ПВП: 1 – ПВП; 2 - ММТ:ПВП = 1:5; 3 - ММТ:ПВП = 1:3

Екзотермічний ефект на кривій ДТА зразка 1 в області температур 320-350 °С, яка супроводжується втратою маси зразка 1,5 %, відповідає термоокисній деструкції ланок ПВП. Початок термоокисних процесів в зразках 2 і 3 зміщений в область нижчих температур, що пояснюється пришвидшенням цих процесів під впливом твердої поверхні ММТ. Термоокисна деструкція зразка 2 відбувається в області температур 280-360 °С і супроводжується чітким екзотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом за температури 335 °С та втратою маси 7,5 %.

Отже, виходячи з результатів проведених досліджень, можна стверджувати про фізичну взаємодію між макромолекулами ПВП та ММТ за умови змішування їх водних розчинів в ультразвуковому полі. Про це свідчить значно вища термостійкість одержаних композитів порівняно з чистим ПВП, а також дані рентгенографічного і диференційно-термічного аналізів.

#### Композити на основі ПА-6 і МПС

Розроблений монтморилоніт-полівінілпіролідонівий композит можна використовувати як модифікатор для полярних та неполярних полімерів, а також водорозчинних полімерів. Найвигіднішою з економічного та технологічного



погляду є композиція складу ММТ:ПВП = 1:5, тому було досліджено її вплив на властивості термопластичних полімерів, зокрема ПП і ПА-6.

З метою дослідження впливу розробленого наномодифікатора (МПС) на властивості термопластичних полімерів як полімерну матрицю обрано промисловий полімер конструкційного призначення – полікапроамід-6 (ПА-6). Композити на основі ПА-6 і МПС та зразки для дослідження одержували у в'язко-текучому стані за високих напружень зсуву. Для модифікування поліаміду була використана МПС із співвідношенням ММТ:ПВП = 1:5.

Криві розтягування композитів (ПА-6/МПС) залежно від вмісту ММТ представлені на рис. 3. Як бачимо, для ПА-6 та композиту із вмістом ММТ 2,5 % мас. отримуємо криві (1, 2), характер яких типовий для кристалічних полімерів. Композит із вмістом ММТ 2,5 % мас. досягає границі текучості за значень напруження на 8 МПа вищих, ніж для чистого ПА-6. В той же час, відносне видовження під час розтягування в 2 рази більше для ПА-6, ніж для композиту із вмістом ММТ 2,5 % мас.

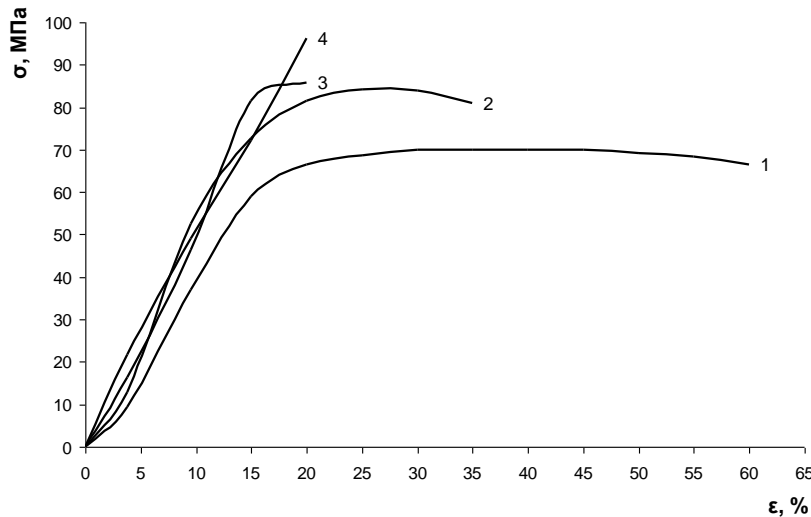


Рис. 3. Криві розтягування зразків композитів залежно від вмісту МПС (ММТ:ПВП = 1:5):

1 – ПА-6; 2 – ПА-6 + 2,5 % ММТ; 3 – ПА-6 + 5 % ММТ; 4 – ПА-6 + 7 % ММТ

Криві розтягування композитів (ПА-6/МПС) із вмістом ММТ 5 і 7 % мас. (криві 3 і 4, рис. 3) мають інший характер у порівнянні з чистим ПА-6 – руйнівне напруження постійно зростає із зменшенням деформації і руйнування зразків відбувається на стадії утворення шийки за малих значень відносного видовження під час розривання. Для композиту (зразок 4) відбувається пружне руйнування.

Найбільше відносне видовження при розтягуванні та найменшу міцність під час розриву має чистий ПА-6 (рис. 3, табл. 2). Із зростанням вмісту МПС у композиті зменшується відносне видовження та зростає руйнівне зусилля, яке для зразка із вмістом ММТ 7 % мас. є на 29 МПа вищим, ніж для чистого ПА-6. За вмісту ММТ в композиті більше 5 % мас. відносне видовження під час розтягування зменшується у 3 рази.

Аналогічну залежність від вмісту ММТ у композиті на основі ПА-6 має і модуль Юнга (модуль пружності першого роду) – із зростанням вмісту ММТ модуль Юнга композитів зростає більше, ніж руйнівне зусилля (табл. 2). Причому, вже за

вмісту ММТ 2,5 % мас. він є на 40 % вищим, ніж для чистого ПА-6, а за вмісту ММТ 7 % мас. – на 60 % більшим. Руйнівне зусилля композиту із 7 % мас. ММТ є на 45 % вищим, ніж чистого ПА-6.

Таблиця 2

**Вплив вмісту МПС на фізико-механічні властивості ПА-6  
під час розтягування**

Склад композиту Параметр	ПА-6	ПА-6 / 2,5% ММТ	ПА-6 / 5,0% ММТ	ПА-6 / 7% ММТ
$\sigma_{руйн}$ , МПа	67	79	86	96
$\sigma_{max}$ , МПа	70	84	-	-
$\epsilon$ , %	60	36	21	19
E, МПа	2000	2750	2900	3110
$\sigma_T$ , МПа	63	75	84	-

\* МПС – ММТ:ПВП = 1:5

$\sigma_{руйн}$  – міцність зразків композиту під час розривання, МПа;

$\sigma_{max}$  – максимальна міцність зразків композиту під час розтягування, МПа;

$\sigma_T$  – границя текучості композитів під час розтягування, МПа;

$\epsilon$  – відносне видовження під час розривання, %;

E – модуль Юнга, МПа

Твердість зразків композиту за Брінелем та міцність під час згинання також зростають із збільшенням кількості ММТ у композиті. Вже за вмісту 2,5 % ММТ у ПА-6 міцність та модуль пружності композиту під час згинання зростають у 2 рази, а за вмісту ММТ в композиті 5-7 % – міцність під час згинання зростає більше, ніж у 3 рази. За вмісту в поліаміді 2,5 % мас. ММТ його твердість зростає на 60 %, а за вмісту ММТ 7 % мас. – на 170 %.

Підвищення фізико-механічних властивостей ПА-6 за умови введення до його складу монтморилоніт-полівінілпіролідонної суміші пояснюється ефективною ексфоціацією частинок модифікованого монтморилоніту в поліаміді і, скоріш за все, утворенням інтеркальованого нанокompозиту на основі ПА-6 та ММТ з ПВП.

Додавання МПС до ПА-6 підвищує також теплостійкість та електроізоляційні властивості одержаних композитів, при цьому їх водопоглинання практично не змінюється (табл. 3). Найкращими електроізоляційними властивостями характеризується композит із вмістом ММТ 2,5 % мас. Підвищення електропровідності композитів із вмістом ММТ більше 2,5 % можна пояснити збільшенням у композиції вмісту гігроскопічної МПС, що підтверджується результатами досліджень водопоглинання таких композитів. Із збільшенням кількості МПС в композитах їх водопоглинання зростає порівняно із композитом з вмістом ММТ 2,5 % мас. За вмісту ММТ 5-7 % мас. теплостійкість за Віка і

температура топлення поліаміду зростають більше, ніж на 20 °С.

Таблиця 3

**Вплив вмісту МПС в перерахунку на ММТ на експлуатаційні характеристики ПА-6**

Склад композиту Параметр	ПА-6	ПА-6 / 2,5 % ММТ	ПА-6 / 5,0 % ММТ	ПА-6 / 7 % ММТ
$\rho_v \cdot 10^{-10}$ , Ом·м	1,4	17,4	12,6	10,0
$T_v$ , °С	190	205	212	215
$T_{пл}$ , °С	205	220	224	228
Водопоглинання за 24 год, %	2,2	2,0	2,1	2,3

\* МПС – ММТ:ПВП = 1:5

$\rho_v$  – питомий об'ємний електричний опір, Ом·м;

$T_v$ ,  $T_{пл}$  – теплостійкість за Віка та температура плавлення композитів, °С.

Отже, виконані дослідження дали змогу встановити раціональний склад наномодифікатора для полімерів на основі монтморилоніту, який модифікований полівінілпіролідом за співвідношення ПВП:ММТ = 5:1, а також підтвердити його ефективність під час одержання композитів на основі поліаміду-6 та МПС в розтопі. Введення невеликих кількостей розробленої МПС до поліаміду-6 суттєво покращує його міцнісні, теплофізичні та електроізоляційні властивості, хоча знижує його деформативну здатність. Тому розроблені композити на основі ПА-6 з наномодифікатором можна рекомендувати для виготовлення конструкційних виробів підвищеної жорсткості і міцності, що працюють під тривалим статичним навантаженням, а також можуть бути використані для змішування з поліпропіленом.

**Закономірності утворення термопластичних сумішей поліпропілену з полікапроамідом з додатками ММТ**

Останнім часом велику увагу приділяють сумішам на основі поліпропілену (ПП) та поліаміду, змішування яких дозволяє зменшити негативні характеристики вихідних полімерів. Зокрема, неполярний поліпропілен під час змішування з полярним високогідрофільним поліамідом суттєво знижує водопоглинання матеріалу. Внаслідок цього зменшується вплив вологи на механічні та термічні властивості композитів. З іншої сторони, змішування ПП з ПА дозволяє розширити температурний інтервал експлуатації матеріалу за від'ємних температур (знижується температура крихкості ПП).

Однак, для одержання однорідної суміші на основі полярного та неполярного полімерів необхідне використання компатибілізаторів складної хімічної будови. Одним з підходів до покращення термодинамічної сумісності неполярного полімеру

з шаруватими силікатами є введення полімерного полярного модифікатора. Тому з метою одержання однорідної суміші ПП з ПА-6 було вирішено спочатку створити органофільні шари на поверхні монтморилоніту, модифікувавши його в розтопі поліаміду, а вже потім одержаний композит суміщати з поліпропіленом.

Композит на основі ПП, ПА-6 і ММТ отримували наступним чином. Спочатку ПА-6 змішували в розтопі з 10% мас. ММТ на плунжерно-капілярному пластикаторі. Отриманий концентрат змішували у різних співвідношеннях з ПП на шнековому пластикаторі за температури 230 °С впродовж 2-3 хв. На литевій машині Kuasy 32/25 здійснювали пластикацію композицій і відливали зразки для досліджень у вигляді стандартних лопаток.

Однією з основних характеристик полімерних матеріалів є деформованість. За деформованістю полімерів у широкому температурному інтервалі найчастіше оцінюють їх основні технологічні і експлуатаційні властивості. Значення деформованості визначають методом термомеханічних кривих "деформація – температура".

Термомеханічні криві композитів на основі сумішей ПП-ПА-6-ММТ, а також вихідних полімерів представлені на рис. 4.

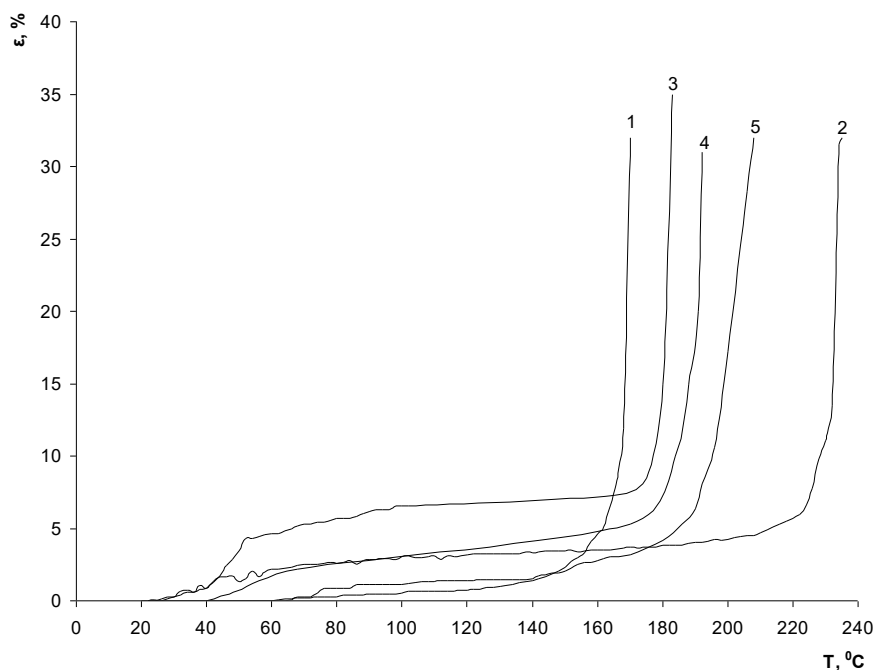


Рис. 4. Термомеханічні криві композитів, одержані за навантаження 50 Н:

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

Усі криві мають, практично, однаковий вигляд і відрізняються лише температурними межами переходу у в'язкотекучий стан, а також величинами значень деформації у високоеластичному стані. Найвищими значеннями деформацій за однакових умов характеризується композит на основі суміші ПП з вмістом 10% мас. ПА-6 (крива 3). Із зростанням вмісту ММТ в композиті значення деформацій у високоеластичному стані зменшуються і зростає температура текучості матеріалу (криві 4, 5), що свідчить про суттєвий вплив монтморилоніту на структуроутворення ПП з ПА-6 в композиті.

Модифікування поліпропілену поліамідом-6, який попередньо суміщений в розтопі з монтморилонітом, призводить до зниження деформативної здатності композитів за незначних змін руйнівного напруження під час розривання. Зниження температури експлуатації композитів до мінус 20 °С обумовлює підвищення механічної міцності зразків в 1,5-2 рази, як наслідок зростання щільності пакування ланцюгів і зменшення сегментальної рухливості (табл. 4). Одночасно, встановлено, що механічна міцність ПП збільшується, але відносне видовження за таких умов зменшується більше, ніж в 4 рази. Разом з тим видно, що відбувається не крихке руйнування – для композитів зберігається хоча і невелике, але незмінне видовження під час розривання.

Таблиця 4

**Фізико-механічні властивості композицій**  
(за кімнатної температури / охолодження до -20°C)

Зразок / Параметр	ПП	ПП + 10% мас. ПА-6	ПП + 10% мас. ПА-6/ММТ	ПП + 20% мас. ПА-6/ММТ
$\sigma_{згин}$ , МПа	8 / 14	9 / 16	9 / 15	9 / 15
$\sigma_{руйн}$ , МПа	36 / 57	45 / 52	39 / 53	38 / 48
$\epsilon$ , %	180 / 40	32 / 32	34 / 34	28 / 27
$\sigma_{тах}$ , МПа	46 / 65	49 / 54	44 / 54	39 / 48

де  $\sigma_{згин}$  – міцність зразків композиту під час статичного згинання, МПа;

$\sigma_{руйн}$  – міцність зразків композиту під час розривання, МПа;

$\sigma_{тах}$  – максимальна міцність зразків композиту під час розтягування, МПа;

$\epsilon$  – відносне видовження під час розривання, %.

Розроблені полімерні композити на основі суміші поліпропілену з полікапроамідом-6, що містить монтморилоніт, відзначаються значно вищими значеннями часів релаксації за кімнатної температури (табл. 5), що свідчить про зростання штивності структури після змішування.

Таблиця 5

**Часи релаксації композицій**

Зразок / Параметр	ПП	ПП + 10% мас. ПА-6	ПП + 10% мас. ПА-6/ММТ	ПП + 20% мас. ПА-6/ММТ
$\tau_1$ , хв	52	68	77	84
$\tau_2$ , хв	44	62	70	80
$\tau_3$ , хв	36	54	59	70
$\tau_4$ , хв	28	47	53	64

де  $\tau_1$ -  $\tau_4$  – часи релаксації композиту, хв.

**Закономірності утворення термопластичних сумішей поліпропілену з полікапроамідом, компатибілізованого за допомогою МПС**

На підставі виконаних досліджень було запропоновано новий спосіб суміщення ПП з ПА-6: спочатку одержували наноккомпозит на основі ПА-6 з ММТ, який інтеркальований полівінілпіролідом. Потім одержували суміш ПП з синтезованим наноккомпозитом. Передбачається, що використання інтеркальованого за допомогою

ПВП монтморилоніту у суміші з ПА-6 сприятиме підвищенню сумісності поліпропілену з поліамідом і зростанню фізико-механічних та теплофізичних властивостей ПП як вихідної матриці.

З метою одержання композитів з комплексом високих експлуатаційних та технологічних характеристик на основі поліпропілену і модифікованого ПА-6 їх змішування здійснювали у кілька етапів.

На першому етапі, одержували поліамід ПА-6, модифікований 10% мас. монтморилоніт-полівінілпіроліденовою сумішшю. Змішуванням МПС в розтопі з ПА-6 впродовж 15 хв на плунжерно-капілярному пластикаторі (діаметр сопла  $d = 2,095 \pm 0,005$  мм) за температури 230 °С і навантаженні 5 кг отримували стренги, які подрібнювали за допомогою роторно-ножової дробарки.

На другому етапі одержаний агломерат сушили у вакуумі за 80 °С і механічним способом змішували з ПП у співвідношеннях 30:70, 50:50, 70:30 % мас. Далі на шнековому пластикаторі машини Kuasy 32/25 здійснювали пластикацію одержаних композицій за таких параметрів: температура по зонах інжекційного циліндра 170, 195, 230 °С, час змішування 4-5 хв з подальшою інтрузією прутків, які подрібнювали за допомогою роторно-ножової дробарки.

На третьому етапі з одержаних композитів відливали зразки для досліджень у вигляді стандартних лопаток на термопластавтоматі Kuasy 32/25 за таких оптимальних технологічних параметрів:

- температура по зонах матеріального циліндра литтєвої машини – 170, 195, 235 °С;
- температура литтєвої форми – 68-70 °С;
- тиск лиття – 100 МПа;
- час витримки під тиском – 6 с;
- час витримки на охолодження – 25 с.

На підставі розробленої методики запропоновано принципову технологічну схему одержання нанокompозиту на основі одержаних сумішей та виготовлення виробів методом лиття під тиском (рис. 5).

Отже, розроблено методику диспергування інтеркальованого за допомогою полівінілпіролідону монтморилоніту у сумішах поліаміду та поліпропілену і опрацьовано принципову технологічну схему виготовлення виробів на основі одержаних сумішей литтям під тиском. Встановлено технологічні параметри перероблення композитів на основі поліпропілену і поліаміду-6, який попередньо модифікований монтморилоніт-полівінілпіроліденовою сумішшю, методом лиття під тиском. За розробленою технологією одержано експериментальні зразки нанокompозитів і досліджено їх властивості.

Додавання до поліпропілену поліаміду-6, який модифікований за допомогою МПС, обумовлює зростання ПТР композитів, причому ПТР композитів є вищим за ПТР вихідних ПП та ПА-6. Додавання до поліпропілену навіть 5 % мас. модифікованого поліаміду спричиняє зростання ПТР композитів більше, ніж у 2 рази у порівнянні з ПП.

Термогравіметричними дослідженнями встановлено, що суміші поліпропілену з поліамідом, модифікованим монтморилоніт-полівінілпіроліденовою сумішшю, відзначаються достатньо високою термостійкістю. Найвищою термостійкістю характеризується композиція складу ПП:(ПА-6/МПС) = 70:30.

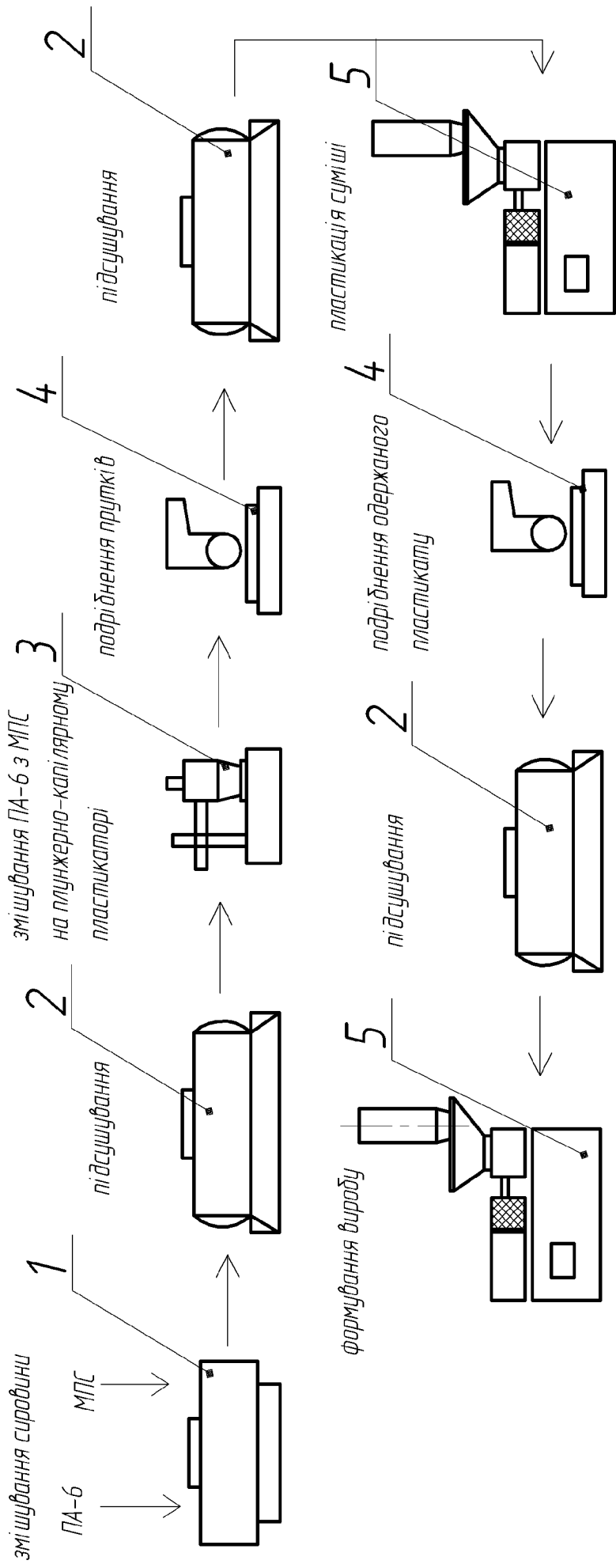


Рис. 5. Принципова технологічна схема одержання нанокompозиту на основі сумішей ПП/ПА-6 та виготовлення виробів методом лиття під тиском:

1 – змішувач; 2 – вакуумна сушилка; 3 – плунжерно-капілярний пластикатор;

4 – подрібнювач; 5 – термопластавтомат

Композити ПП:(ПА-6/МПС) відзначаються значно меншим відносним видовженням під час розтягування порівняно з вихідними ПП та ПА-6 (табл. 6). Разом з тим, руйнівне напруження практично не змінюється по відношенню до ПП. Ці композити також характеризуються значно нижчими значеннями вимушено-еластичної деформації, яка у 4 рази менша, ніж чистого ПП. Отже, такі матеріали характеризуються низькою сегментальною рухливістю, внаслідок чого не здатні до "холодної текучості". Це також свідчить про утворення матеріалу з високою жорсткістю, що добре корелює з результатами вимірювання теплостійкості за Віка, яка є значно вищою, ніж чистого ПП. Вимушено-еластична деформація композитів з вмістом лише 5 %мас. модифікованого ПА-6 з МПС є близькою до ПП (табл. 6). Одночасно, встановлено, що одержані композити характеризуються високою твердістю.

Таблиця 6

**Фізико-механічні властивості композитів на основі ПП з модифікованим за допомогою МПС ПА-6**

Композиція	Склад, % мас.	Руйнівне напруження під час розтягу $\sigma_r$ , МПа	Відносне видовження під час розтягу $\epsilon$ , %	Границя текучості $\sigma_t$ , МПа	Твердість за Брінелем, Н/мм <sup>2</sup>	Вимушено-еластична деформація, $\epsilon_v$ , %
ПП	100	39±2	50±2	42±2	110±6	22±2
ПА-6-210/310	100	67±2	60±2	65±2	100±6	-
ПП : (ПА-6/МПС)	30:70	32±2	27±2	32±2	34±3	4±1
	50:50	38±2	30±2	35±2	150±6	5±1
	70:30	39±2	28±2	37±2	209±7	4±1
	85:15	40±2	36±2	35±2	249±8	14±1
	95:5	41±2	38±2	35±2	221±7	20±2

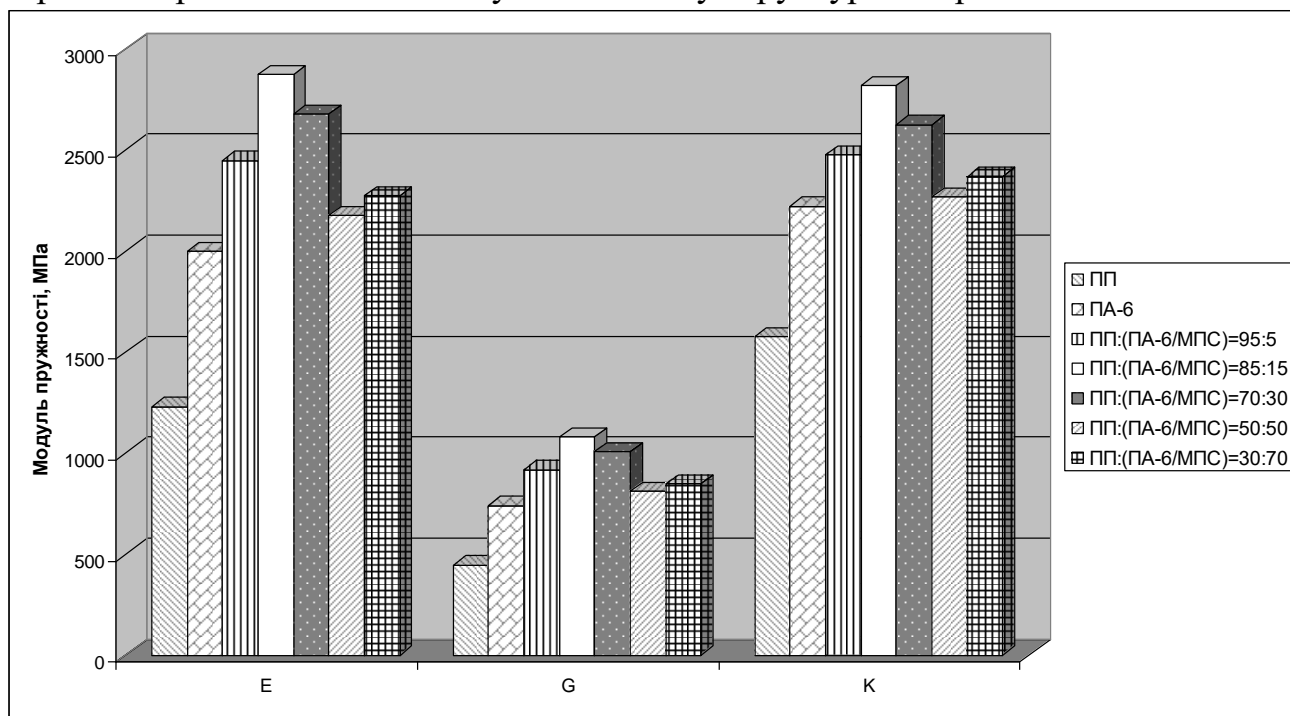
Найвищою твердістю за Брінелем (табл. 6) характеризуються композити на основі ПП з вмістом модифікованого ПА-6 15 %мас. Твердість цих композитів є в 2,5 рази вищою, ніж чистого ПП, що є додатковим підтвердженням утворення матеріалу з підвищеною жорсткістю. Розроблені композити характеризуються значно нижчою усадкою під час лиття під тиском порівняно з вихідними ПП та ПА-6.

Модуль пружності композитів (рис. 6) на основі ПП з модифікованим ПА-6 є в 2-2,5 рази вищим, ніж чистого ПП, за малої кількості модифікованого ПА-6. Модуль Юнга також є вищим на 200-900 МПа, ніж у випадку чистого ПА-6. Причому зі зростанням вмісту модифікованого ПА-6 в композитах більше 30 %мас. їх модуль пружності зменшується, але залишається вищим, ніж чистого ПП і ПА-6. Найвищими значеннями модуля пружності характеризуються композити з вмістом модифікованого ПА-6 15 %мас. Аналогічні залежності зберігаються і для модулів зсуву та об'ємної пружності.

На основі одержаних результатів встановлено, що найперспективнішою до використання і перероблення є суміш поліпропілену з модифікованим поліамідом у співвідношенні 85:15 % мас. Композити на основі такої суміші характеризуються



найвищими міцністю, модулем пружності, твердістю та термостійкістю (321 °С у порівнянні з 235 °С для вихідного ПП). Такі результати можна пояснити утворенням інтер-полімерних комплексів за участі ММТ у структурі створених композитів.



*Рис. 6. Пружно-деформаційні властивості композитів: E – модуль Юнга; G – модуль зсуву (модуль жорсткості); K – модуль об'ємної пружності*

За результатами досліджень на ТЗОВ «Браш» виготовлена партія полімерного композиційного матеріалу на основі суміші ПП з ПА-6, модифікованого за допомогою МПС, у співвідношенні 85:15 %мас. Промисловими випробуваннями на ТЗОВ «Завод Електронпобутприлад» встановлено, що технологія формування виробів не ускладнена в умовах виробництва і може бути здійснена без додаткових змін виробничого процесу, вироби відзначаються низькою усадкою, високими фізико-механічними показниками, якісною поверхнею без дефектів, з необхідною термостійкістю. Випробування на стенді прогону двигунів показали, що виріб «Втулка ізоляційна» під час зберігання і прогону не змінює своїх геометричних розмірів, не розм'якшується під дією відцентрової сили та температури, зберігає свої електроізоляційні властивості. Матеріал може бути впроваджений у виробництво.

## ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе науково-прикладне завдання – розроблено основи технології одержання термопластичних нанокompозитів поліпропілену та поліаміду з використанням нового наномодифікатора на основі інтеркальованого полівінілпіролідом монтморилоніту і встановлено вплив модифікатора на технологічні та експлуатаційні властивості одержаних матеріалів.

2. Вперше розроблено технологію наномодифікатора на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону, який використаний для одержання нанокompозиту на основі ПА-6 та ПП, для якого властива висока технологічність, низька технологічна усадка, підвищені міцність, пружність та термостійкість.

3. Методами ДТА, ДТГ, ТГ та рентгенографічного аналізів показано, що за

умов змішування водних розчинів ПВП та ММТ в ультразвуковому полі між ними відбувається фізична взаємодія з утворенням композиту з підвищеною на 60 °С термостійкістю порівняно з ПВП. Технологічною для використання як наномодифікатор є композиція складу ММТ:ПВП = 1:5, в якій інтеркаляція ММТ відбувається найповніше.

4. Показано, що модифікування в розтопі полікапроаміду-6 композитом на основі ММТ/ПВП сприяє підвищенню міцнісних, теплофізичних та електроізоляційних властивостей полікапроаміду (ПА-6), хоча суттєво знижується його деформативна здатність. Позитивний ефект модифікування монтморилоніт-полівінілпіроліденовою сумішшю проявляється в області концентрацій ММТ 5-7 %мас. до ПА-6. Зокрема міцність та модуль пружності під час згинання зростають більше, ніж у 2 рази, твердість – у 3 рази, теплостійкість за Віка збільшується на 20 °С, питомий об'ємний електричний опір зростає на порядок.

5. Встановлено, що полімерні композити на основі суміші поліпропілену з полікапроамідом-6, що містить монтморилоніт як нанонаповнювач, за вмісту останнього в композиції 1–2 %мас. відзначаються аналогічними з поліпропіленом властивостями (міцністю під час згинання та розтягування), проте мають значно вищі значення часів релаксації за кімнатної температури, що дозволяє рекомендувати їх для виготовлення виробів, які працюють в умовах тривалих статичних навантажень за підвищеної температури.

6. Встановлено закономірності одержання нанокомпозитів на основі суміші ПП/ПА-6 з модифікованим за допомогою ПВП монтморилонітом. В цих нанокомпозитах ПА-6 та ММТ сприяють підвищенню термостійкості матеріалу, а ПВП покращує сумісність полярного ПА-6 з гідрофобним ПП. За результатами термогравіметричних досліджень встановлено, що нанокомпозити, одержані на основі сумішей ПП з модифікованим ПА-6, є однорідними.

7. Встановлено, що змішування в розтопі поліпропілену з поліамідом, який модифікований інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом, сприяє утворенню нанокомпозиту з властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей вихідних полімерів. Показник текучості розтопу одержаних нанокомпозитів є значно вищим, ніж чистих ПП та ПА-6. Композити характеризуються значно вищими значеннями твердості, модуля пружності та теплостійкості порівняно з вихідним ПП, одночасно, відносно видовження та вимушено-еластична деформація зменшуються у 2 та 4 рази відповідно. Такі результати можна пояснити утворенням в структурі розроблених композитів інтер-полімерних комплексів з фізичними зв'язками за участі ММТ, що інтеркальований низькомолекулярним ПВП.

8. З технологічної та економічної точки зору, а також, виходячи з експлуатаційних характеристик композитів, раціональною кількістю модифікованого поліаміду є 15-30 % мас. у суміші з поліпропіленом.

9. Промисловими випробуваннями на ТзОВ «Завод Електронпобутприлад» встановлено, що технологія формування виробів не ускладнена в умовах виробництва і може бути здійснена без додаткових змін виробничого процесу, вироби відзначаються низькою усадкою, високими фізико-механічними показниками, якісною поверхнею без дефектів, з необхідною термостійкістю.

Випробування на стенді прогону двигунів показали, що виріб «Втулка ізоляційна» під час зберігання і прогону не змінює своїх геометричних розмірів, не розм'якшується під дією відцентрової сили та температури, зберігає свої електроізоляційні властивості. Матеріал може бути впроваджений у виробництво.

## **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

### **Список публікацій у наукових фахових виданнях України та міжнародних виданнях:**

1. Красінський В.В., Кочубей В.В., Клим Ю.В., Гайдос І. Термогравіметричні дослідження полівінілпіролідону, модифікованого монтморилонітом / Вісник НУ «Львівська політехніка». «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – Львів. – 2015. – №.812. – С. 378-382. *Особистий внесок дисертанта полягає в одержанні та підготовці зразків для аналізу, обробці та обговоренні результатів досліджень.*

2. V. Krasinskyi, O. Suberlyak, Y. Klym. Operational properties of nanocomposites based on polycapromide and modified montmorillonite / Acta Mechanica Slovaca. – 2016, Vol. 20, No 1. – P. 52-55. *Особистий внесок дисертанта полягає в одержанні зразків для досліджень, виконанні фізико-механічних випробувань.*

3. Красінський В.В., Земке В.М., Клим Ю.В., Чопик Н.В. Особливості одержання композитів на основі поліпропілену та нано-модифікованого поліаміду // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2017. – № 868. – С. 395-399. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, обговорення результатів.*

### **Список публікацій у наукових фахових виданнях, які включено до міжнародних наукометричних баз даних:**

1. Volodymyr Krasinskyi, Viktoria Kochubei, Yurii Klym, Oleh Suberlyak. Thermogravimetric research into composites based on the mixtures of polypropylene and modified polyamide / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 4, No 12 (88). – P. 44-50. (Scopus) *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, участь у виконанні експериментальних досліджень, обговорення результатів.*

2. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Viktoria Kochubei, Yurii Klym, Viktoria Zemke, Tomasz Jachowicz. Effect of small additives of polyamide modified by polyvinylpyrrolidone and montmorillonite on polypropylene technological properties and heat resistance / Advances in Science and Technology Research Journal. – 2018. – Vol. 12, №2. – P. 83-88. (Web of Science) *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, одержання зразків для досліджень методом лиття під тиском, дослідження технологічних властивостей, аналіз результатів.*

### **Розділи монографій:**

1. Krasinskyi V., Suberlyak O., Klym Y., Gajdos I., Jachowicz T. Nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone / Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography, Vol. III: Lublin, 2015. – P. 103-112. *Особистий внесок дисертанта: здійснення модифікування поліаміду інтеркальованим монтморилонітом, дослідження електричних властивостей композитів та твердості, обговорення результатів.*

**Тези доповідей:**

1. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Yurii Klym, Ivan Gajdos. Innovative production of nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone // XVII International Scientific Conference „Trends and Innovative Approaches in Business Processes“ (19 December 2014). – SĵF TU Košice, Slovak Republic. – 2014. – P. 1-6. *Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, обговорення результатів.*

2. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Aneta Tor-Swiatek, Yurii Klym. Effect of modified montmorillonite on operating characteristics of polyamide // Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing” (18-19 February 2015). – Lviv Polytechnic National University, Ukraine. – 2015.– P. 10. *Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, обговорення результатів.*

3. Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Tomasz Garbacz, Yurii Klym. Structure and characteristics of montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture // Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing” (18-19 February 2015). – Lviv Polytechnic National University, Ukraine. – 2015. – P. 23. *Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, участь у виконанні експериментального дослідження, обговорення результатів.*

**АНОТАЦІЯ**

**Клим Ю.В. Розроблення основ технології одержання термопластичних нанокompозитів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Національний університет "Львівська політехніка" МОН України. Львів, 2019.

Дисертаційна робота присвячена розробленню основ технології одержання термопластичних нанокompозитів на основі системного дослідження процесів модифікування поліпропілену (ПП) і поліаміду-6 (ПА-6) модифікатором на основі інтеркальованого полівінілпіролідом монтморилоніту, та встановленню впливу модифікатора на технологічні і експлуатаційні властивості одержаних матеріалів.

Розроблено технологію наномодифікатора на основі монтморилоніту (ММТ) та полівінілпіролідону (ПВП) для термопластів, методами ДТА, ДТГ, ТГ та рентгенографічного аналізів показано, що за умов змішування водних розчинів ПВП та ММТ в ультразвуковому полі між ними відбувається фізична взаємодія з утворенням композиту з підвищеною на 60° термостійкістю порівняно з вихідним ПВП. Одержаний композит на основі ПА-6 з модифікатором, який характеризується підвищеними фізико-механічними властивостями. Встановлено закономірності одержання нанокompозитів на основі суміші ПП/ПА-6 з модифікатором. В цих нанокompозитах ПА-6 та ММТ сприяють підвищенню термостійкості матеріалу, а ПВП покращує сумісність полярного ПА-6 з гідрофобним ПП. За результатами термогравіметричних досліджень встановлено, що нанокompозити на основі сумішей ПП з модифікованим ПА-6 є однорідними.

Розроблено принципову технологічну схему та технологічні режими одержання термопластичних нанокompозитів. Промисловими випробуваннями на ТзОВ «Браш» та на ДП "Електронпобутприлад" підтверджено технологічність розроблених нанокompозитів в умовах лиття під тиском і добрі експлуатаційні властивості одержаних виробів на їхній основі, що підтвердило можливість їх впровадження у виробництво.

**Ключові слова:** монтморилоніт, полівінілпіролідон, поліпропілен, полікапроамід, нанокompозит, модифікування.

## АННОТАЦІЯ

**Клым Ю.В. Разработка основ технологии получения термопластичных нанокompозитов на основе монтмориллонита и поливинилпирролидона.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – технология полимерных и композиционных материалов. – Национальный университет "Львовская политехника" МОН Украины. Львов, 2019.

Диссертация посвящена разработке основ технологии получения термопластичных нанокompозитов на основе системного исследования процессов модификации полипропилена (ПП) и полиамида-6 (ПА-6) модификатором на основе интеркалированного поливинилпирролидоном монтмориллонита, и установлению влияния модификатора на технологические и эксплуатационные свойства полученных материалов.

Разработана технология наномодификатора для термопластов на основе монтмориллонита (ММТ) и поливинилпирролидона (ПВП), методами ДТА, ДТГ, ТГ и рентгенографического анализ показано, что в условиях смешивания водных растворов ПВП и ММТ в ультразвуковом поле между ними происходит физическое взаимодействие с образованием композита с повышенной на 60 °С термостойкостью по сравнению с исходным ПВП. Получен композит на основе ПА-6 с модификатором, который характеризуется повышенными физико-механическими свойствами. Установлены закономерности получения нанокompозитов на основе смеси ПП/ПА-6 с модифицированным с помощью ПВП монтмориллонитом. В этих нанокompозитах ПА-6 и ММТ способствуют повышению термостойкости материала, а ПВП улучшает совместимость полярного ПА-6 с гидрофобным ПП. По результатам термогравиметрических исследований установлено, что нанокompозиты на основе смесей ПП с модифицированным ПА-6 являются однородными.

Установлено, что смешивание в расплаве полипропилена с полиамидом-6, который модифицированный интеркалированным с помощью ПВП монтмориллонитом, приводит к образованию нанокompозита со свойствами, которые существенно отличаются от свойств исходных полимеров – показатель текучести расплава полученных нанокompозитов значительно выше, чем исходных ПП и ПА-6. Также композиты характеризуются значительно более высокими значениями твердости, модуля упругости и теплостойкости по сравнению с исходным ПП. Одновременно, относительное удлинение и вынужденно-эластическая деформация таких композитов уменьшаются в 2 и 4 раза соответственно. Такие результаты можно объяснить образованием в структуре разработанных композитов интер-полимерных комплексов с физическими связями с

участием ММТ и низкомолекулярного ПВП.

Разработана принципиальная технологическая схема и технологические режимы получения термопластичных нанокompозитов. Промышленными испытаниями на ООО «Браш» и на ДП "Электронпобутпрылад" подтверждены технологичность разработанных нанокompозитов в условиях литья под давлением и хорошие эксплуатационные свойства полученных изделий на их основе, что подтвердило возможность их внедрения в производство.

**Ключевые слова:** монтмориллонит, поливинилпирролидон, полипропилен, поликапроамид, нанокompозит, модификация.

## SUMMARY

**Klym Yu.V. Development of the fundamentals of obtaining of thermoplastic nanocomposites based on montmorillonite and polyvinylpyrrolidone.** – According to the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Ph.D. by specialty 05.17.06 – Technology of polymer and composite materials. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine. Lviv, 2019.

The dissertation is devoted to the development of the fundamentals of technology for obtaining thermoplastic nanocomposites on the basis of a systematic study of the polypropylene (PP) and polyamide-6 (PA-6) modification by the modifier based on the intercalated with polyvinylpyrrolidone montmorillonite and the determination of the modifier's influence on the technological and working properties of the obtained materials.

The technology of nano-modifier on the basis of montmorillonite (MMT) and polyvinylpyrrolidone (PVP) for thermoplastics has been developed applying the methods of DTA, DTG, TG and X-ray analyzes. It has been shown that under the mixing conditions of aqueous solutions of PVP and MMT in the ultrasonic field there is physical interaction between them with the formation of composite of elevated 60 °C thermal resistance compared to the initial PVP. The composite based on PA-6 with a modifier, which is characterized by increased physical and mechanical properties was obtained. The regularities of obtaining nanocomposites based on the mixture of PP/PA-6 with the modifier were determined. In these nanocomposites PA-6 and MMT promote an increase in thermal stability of the material, and PVP improves the compatibility of polar PA-6 with hydrophobic PP. According to the results of thermogravimetric studies it was determined that nanocomposites based on PE with modified PA-6 blends are homogeneous.

The principle technological scheme and technological modes for obtaining thermoplastic nanocomposites have been developed. By the industrial tests which were provided by "Brash" Ltd and "Elektronpobutprylad" Company have confirmed the technological efficiency of nanocomposites developed under conditions of injection molding and also the good working properties of the products obtained on their basis. All above mentioned confirmed the possibility of manufacturing application of obtained nanocomposites.

**Key words:** montmorillonite, polyvinylpyrrolidone, polypropylene, polycapramide, nanocomposite, modification.