

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).

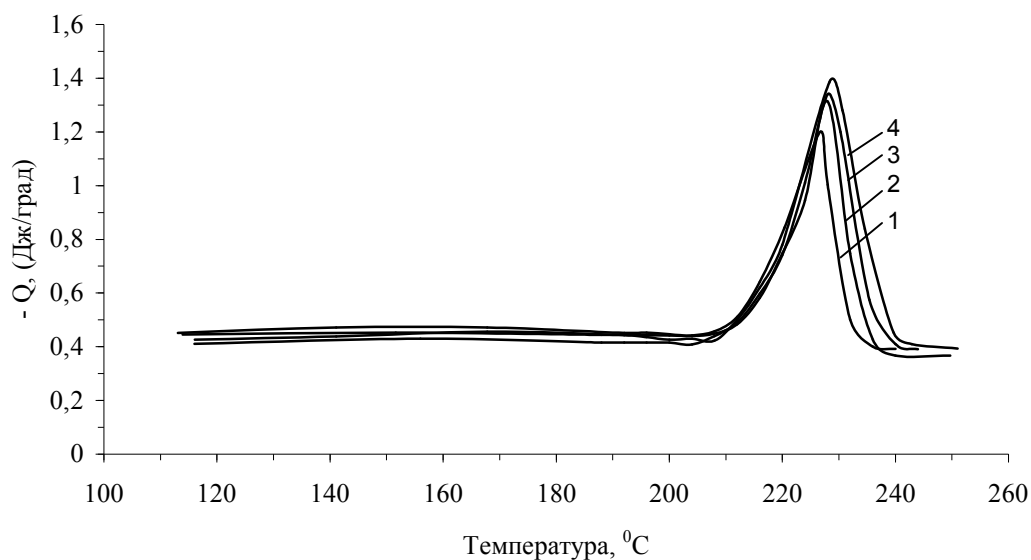


Рис. 1. Криві ДСК плівок на основі ПА-6, модифікованого ПВП.
Вміст ПВП, % мас.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10.

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 ΔH_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	ΔH_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 ΔH_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 обертальної 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].

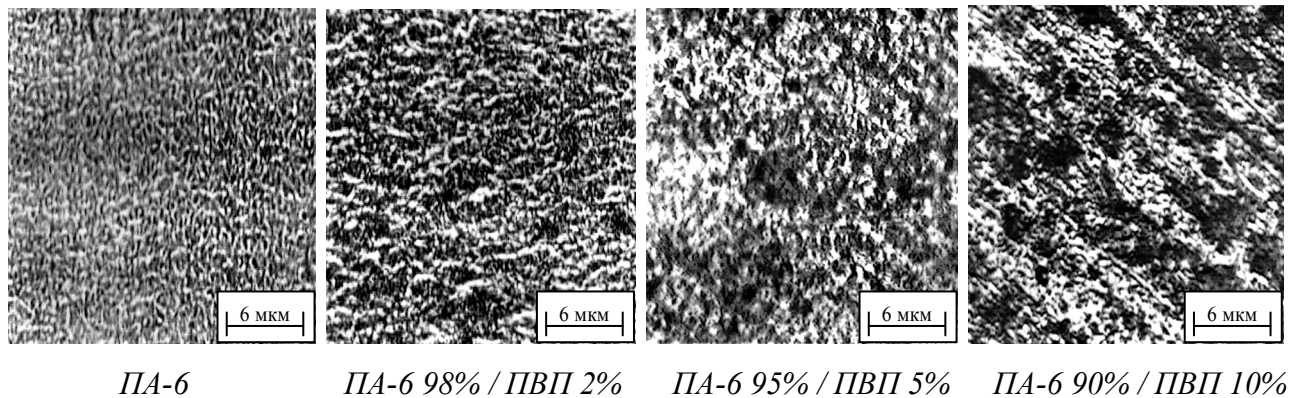


Рис. 2. Надмолекулярна структура ПА-6, модифікованого ПВП.

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

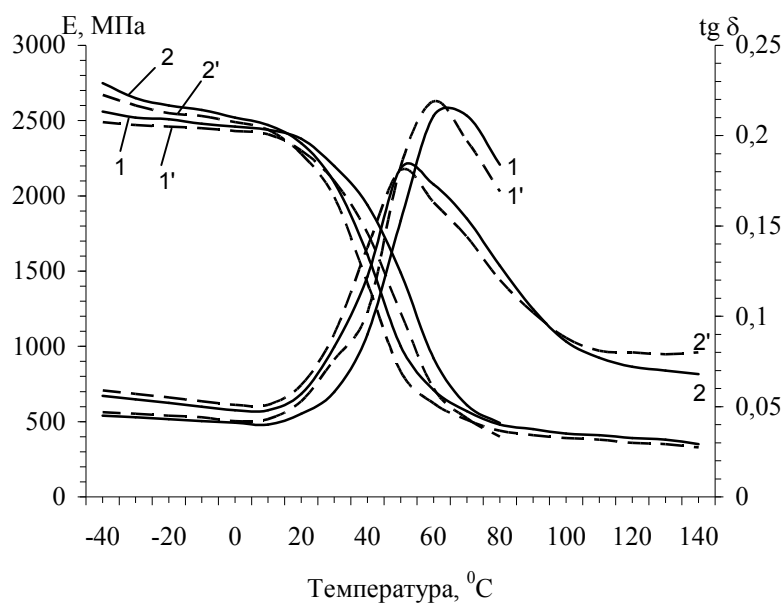


Рис. 3. Залежності зміни динамічних властивостей плівок модифікованого ПА-6 від температури. 1,1' – ПА-6 90% / ПВП 10%; 2,2' – ПА-6. 1,2 – 10 Гц; 1',2' – 1 Гц.

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, теплою 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