

## ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 536.6:537.9:579.69

**Білий С.А.<sup>1,2</sup>, Лисенков Е.А.<sup>1</sup>, Несін С.Д.<sup>2</sup>, Кленко В.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Чорноморський національний університет імені Петра Могили, Миколаїв,  
E-mail: ealysenkov@ukr.net

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

### **Вплив часу змішування на структуру та теплофізичні характеристики систем на основі поліетиленгліколю та органомодифікованого монтморилоніту**

*Використовуючи методи рентгеноструктурного аналізу та диференціальної сканувальної калориметрії було досліджено структуру та теплофізичні властивості полімерних нанокомпозитних систем на основі поліетиленгліколю та органомодифікованого монтморилоніту. З даних рентгеноструктурного аналізу було виявлено, що оптимальний ступінь розширення монтморилоніту, що відповідає максимальній міжплощинній відстані настає за часу 3-5 хв. Подальше збільшення часу змішування не має суттєвого впливу на структурні характеристики нанокомпозиту. На основі калориметричних досліджень показано, що температури плавлення та склування, а також ступінь кристалічності набувають критичних значень при 3 хв обробки, після чого залишаються незмінними. Встановлено, що час змішування за допомогою екструдера є оптимальним. При цьому має місце максимальна інтеркаляція, що призводить до впливу на кінцеві функціональні характеристики системи полімер-органоглина.*

**Ключові слова:** монтморилоніт, полімерні нанокомпозити, міжплощинна відстань, теплофізичні властивості, ступінь кристалічності.

Полімерні нанокомпозити є одними із найперспективніших матеріалів на сучасному етапі розвитку науки та техніки. Зростання сфер застосування полімерних нанокомпозитів зумовлюється їхніми унікальними фізико-хімічними властивостями [1]. Ці матеріали завдяки поєднанню органічної та неорганічної складових характеризують підвищеною міцністю, зносостійкістю, еластичністю тощо. Поєднання різноманітних наповнювачів із широким спектром полімерних матриць надає змогу отримувати матеріали з необхідними властивостями для високотехнологічних областей, таких як енергетика, нанoeлектроніка, медицина тощо [1-3]. Серед великого різноманіття наповнювачів, які використовуються для створення полімерних нанокомпозитів, наноглини (монтморилоніт, лапоніт, бентоніт) заслуговують особливої уваги через їхню низьку вартість, високу міцність та стійкість, ефективність при введенні навіть незначної кількості [4]. У сучасній науковій літературі велику увагу приділяють складу та концентрації компонентів полімерних нанокомпозитів, які містять наноглину. Також, встановлено, що умови приготування значно впливають на кінцеві властивості систем полімер-органоглина [5, 6].

**Постановка задачі.** Кінцеві властивості полімерних нанокомпозитів значно залежать від ступеня розшарованості шаруватого наповнювача. Однак, отримання матеріалу з високим ступенем інтеркаляції або ексфоліації є дуже складною задачею, адже енергія, яка утримує пластинки органоглини у тактоїді (пачці) дуже велика. Для розшарування тактоїдів монтморилоніту зазвичай використовують методи ультразвукової диспергації або змішування за допомогою екструдера (екструдювання). Змішування систем типу полімер-органоглина з використанням цих методів приводить до часткового розшарування пластинок монтморилоніту [7]. Для інтеркаляції макромолекули полімера у міжшаровий простір шаруватої органоглини потрібно прикласти певну енергію, тобто проводити змішування протягом певного часу. Ця енергія залежить від типу полімеру, його фізико-хімічних властивостей, а також типу та властивостей самої органоглини. Так, у роботі [5] автори досліджували вплив часу ультразвукового диспергування на структуру та властивості полімерних нанокомпозитів, які містили монтморилоніт. Було встановлено, що при 10 хв ультразвукової обробки спостерігалися найвищі показники структурних та теплофізичних характеристик. Автори роботи [8] вивчали вплив енергії змішування на властивості полімерних нанокомпозитів на основі поліпропілену та монтморилоніту шляхом багаторазового екструдювання. Показано, що найбільше значення міжплощинної відстані органоглини спостерігали при 12 циклах екструдювання, тоді як максимум модуля пружності було виявлено при 7 циклах.

Проте, такі дослідження носять поодинокий характер, а дана проблема встановлення оптимальних умов приготування полімерних нанокомпозитів типу полімер-органоглина є актуальною та потребує більш глибокого дослідження. Тому **метою даної роботи** було вивчення впливу часу екструдювання на структурні та теплофізичні характеристики полімерних нанокомпозитів на прикладі системи поліетиленгліколь-монтморилоніт.

**Експериментальна частина.** Поліетиленгліколь (ПЕГ 1000),  $HO[-CH_2-CH_2-O-]_nH$  ( $n \approx 22$ ) молекулярної маси  $M_w = 1000$ , виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. При  $T = 298$  К ПЕГ-1000 є твердою речовиною з густиною  $\rho = 1070$  кг/м<sup>3</sup>. Температура плавлення  $T_{пл} \approx 34-35$  °С.

Для приготування наповнювача, монтморилоніт з пижевського родовища попередньо переводили в натрієву форму шляхом п'ятикратної обробки водної дисперсії мінералу (0.1 моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від оброблювального розчину центрифугуванням з подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-іон з азотнокислим сріблом. Для отримання органомодифікованого монтморилоніту (ОММТ), одержаний монтморилоніт у Na формі, обробляли стехіометричною кількістю гексадецилтриметиламонійброміду виробництва компанії Aldrich, при температурі 75°С протягом 24 годин. Рихлий осад гексадецилтриметиламонієвого монтморилоніту концентрували на центрифuzі і піддавали сублімаційній сушці для збереження його високої дисперсності і здатності диспергувати в органічних середовищах.

Перед використанням ПЕГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 годин при 80-100 °С при залишковому тиску 300 Па. Вміст наповнювача у полімерному нанокompозиті складав 5 мас. %. (далі %).

Полімерні нанокompозитні матеріали були виготовлені методом екструдювання за допомогою поршневого екструдера з подальшим охолодженням за н. у. Технологія виготовлення досліджуваних матеріалів приведена у роботі [9]. Час змішування варіювали в межах від 2 до 10 хв. Зразки з нульовим часом змішування готували методом механічного змішування компонентів без екструдювання.

Для встановлення впливу часу приготування на структуру полімерної матриці та наповнювача в області малих (до 4 нм) просторових впорядкованостей застосовували метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКР). Використовували  $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda = 0,154$  нм. Теплофізичні дослідження проводили в сухій атмосфері азоту в інтервалі температур від  $-110$  °С до  $100$  °С при швидкості нагрівання  $5$  °С/хв методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра DSC-60 Plus (Shimadzu).

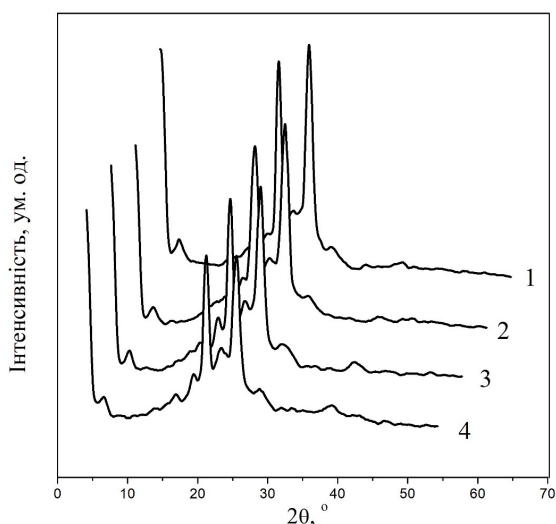
**Результати та обговорення.** Для вивчення впливу часу екструдювання на формування та кінцеві властивості полімерних нанокompозитів на основі поліетиленгліколю та ОММТ проводили дослідження структурних особливостей та теплофізичних характеристик.

**Структурні особливості системи ПЕГ-ОММТ.** Вплив наповнювача на структуру полімерної матриці у діапазоні розмірів до 4 нм вивчали за допомогою ШКР. На рис. 1 приведені данні ШКР для нанокompозитів ПЕГ-ОММТ (вміст наповнювача становив 5%) виготовлених з різним часом екструзії. Зрис. 2 видно, що час екструдювання значно впливає на структурні властивості нанокompозиту. На графіках (рис. 1) спостерігаються серія максимумів. Піки в області  $5^\circ$  відповідають наявності впорядкованої структури ОММТ. Міжплощинна відстань монтморилоніту залежить від способу змішування нанокompозиту та наявності органічних модифікаторів [10]. Міжплощинну відстань монтморилоніту ( $d$ ) визначали за допомогою рівняння Брегга [11]:

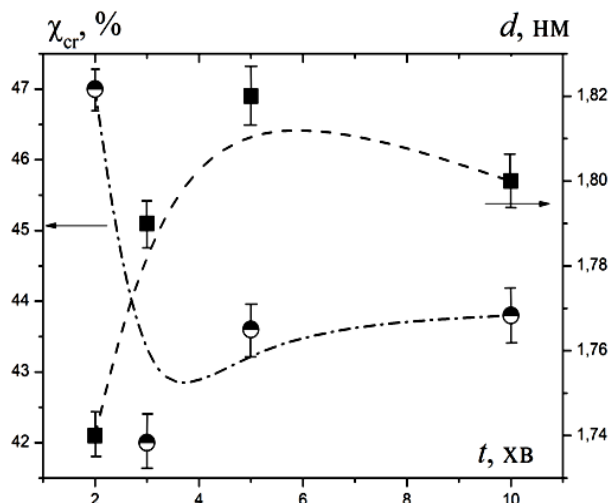
$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), яке використовувалось у дослідженні;  $\theta$  – половина дифракційного кута.

Залежність міжплощинної відстані ОММТ від часу екструзії приведена на рис. 2. Видно, що значення міжплощинної відстані монтморилоніту змінюється від 1.74 до 1.82. Значення міжплощинної відстані близьке до невведеного монтморилоніту 1.6-1.7 [10]. Цей факт вказує на недостатність наданої системі енергії щоб розшарувати тактоїди ОММТ, тому полімерні ланки не можуть у повній мірі інтеркалювати у міжплощинний простір наноглини. При збільшенні часу змішування від 3 до 5 хв спостерігається різкий стрибок параметра  $d$ , який зростає до значення 1.82. При такій тривалості обробки система отримує доста-



**Рис. 1.** Дифрактограми ширококутового розсіяння рентгенівських променів для полімерних наноккомпозитів на основі ПЕГ та ОММТ, виготовлених екструдюванням протягом: 1 – 2 хв; 2 – 3 хв; 3 – 5 хв; 4 – 10 хв.



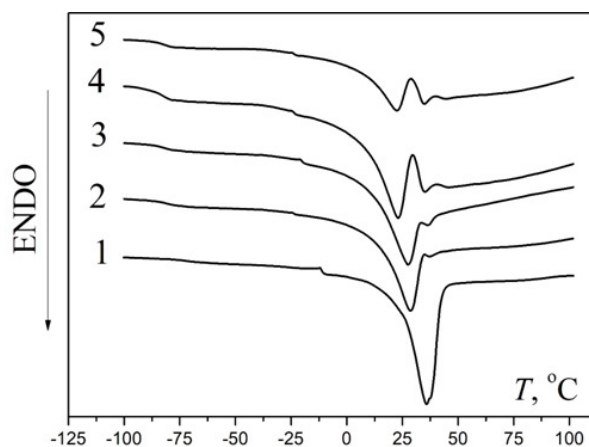
**Рис. 2.** Залежність структурних характеристик полімерної матриці (ступінь кристалічності) та наповнювача (міжплощинна відстань) від часу екструдювання для досліджуваних систем.

тньо енергії для руйнування тактоїдів монтморилоніту, що приводить до інтеркаляції полімеру в міжплощинний простір наноглини. Подальше збільшення часу екструдювання не приводить до зростання міжплощинної відстані. Це свідчить про певне енергетичне насичення системи, при цьому збільшення енергії, яку поглинає полімерний наноккомпозит не приводить до руйнування тактоїдів, а, ймовірно, приводить до деструкції полімерної матриці.

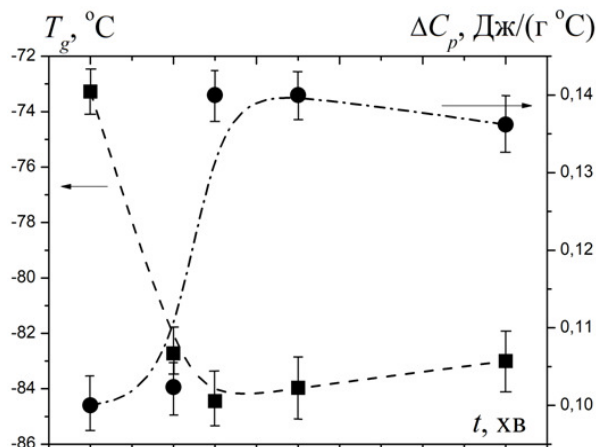
Найбільш інтенсивні максимуми, що спостерігаються на рис. 1 в області 20-30 градусів вказують на кристалічну структуру полімерної складової досліджуваних систем. У випадку наявності кристалічної фази у полімервмісній системі можна оцінити її відносний ступінь кристалічності. Визначення відносного ступеня кристалічності ( $\chi_{cr}$ ) здійснювали за методом Метьюза [11], в основі якого лежить зіставлення площ дифракційних максимумів, що характеризують кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімеру, ( $Q_{cr}$ ), із загальною площею дифракційної кривої в обраному інформаційному кутовому інтервалі ( $2\theta_1 \div 2\theta_2$ ):

$$\chi_{cr} = \frac{Q_{cr}}{(Q_{cr} + Q_{am})} \quad (2)$$

На рис. 2 приведена залежність відносного ступеня кристалічності полімерної матриці від часу екструдювання для систем ПЕГ-ОММТ. З рис. 3 видно, що ступінь кристалічності різко знижується в інтервалі часів обробки від 3 до 5 хв, після чого майже не змінюється. Така поведінка корелює з поведінкою структурних характеристик ОММТ та пояснюється процесами інтеркаляції макромолекул ПЕГ у міжплощинну відстань монтморилоніту. При зростанні часу диспергування до 5 хв процеси інтеркаляції збільшують площу ОММТ, яка здатна контактувати з ПЕГ. Завдяки цим стеричним перешкодам, полімерні ма-



**Рис. 3.** Криві диференціально сканувальної калориметрії для полімерних нанокompatитів на основі ПЕГ та ОММТ, виготовлених екструдюванням протягом: 1 – 0 хв; 2 – 2 хв; 3 – 3 хв; 4 – 5 хв; 5 – 10 хв.



**Рис. 4.** Залежність температури склування та стрибка теплоємності при склуванні від часу змішування для полімерних нанокompatитів на основі ПЕГ та ОММТ

**Таблиця 1.**

Теплофізичні характеристики нанокompatитів на основі ПЕГ та ОММТ.

$t$ , хв	$T_g$ , °C	$\Delta C_p$ , Дж/(Г·К)	$T_m$ , °C	$\Delta H_m$ , Дж/г	$\chi_c$ , %
0	-73.3	0.10	35.8	126.8	0.76
2	-82.7	0.10	22.5	86.0	0.52
3	-84.4	0.14	23.1	74.7	0.45
5	-83.9	0.14	24.1	72.5	0.43
10	-83.0	0.13	24.2	68.6	0.41

кромоллекули не можуть при охолодженні з розплаву при формуванні композиту утворити кристалічні структури. Завдяки цьому процесу, ступінь кристалічності системи знижується.

**Теплофізичні характеристики системи ПЕГ-ОММТ.** Процеси інтеркаляції макромолекул ПЕГ у міжшаровий прості ОММТ значно впливають на функціональні характеристики полімерних нанокompatитів, зокрема й на теплофізичні властивості. На рис. 3 представлено дані диференціальної сканувальної калориметрії для полімерних нанокompatитів на основі ПЕГ у температурному інтервалі від -100 до 100 °C.

Для всіх нанокompatитів на кривих ДСК спостерігається два температурних переходи: склування та плавлення. Процес розсклування відбувається в температурному інтервалі -81 ÷ -76 °C. Інтенсивні максимуми в області температур від 15 до 50 °C вказують на плавлення кристалічної фази ПЕГ. Значення основних теплофізичних характеристик, що були визначені за допомогою методу ДСК, наведені у табл. 1. Варто також зазначити, що на рис. 3 у температурному інтервалі -25 – -10 °C на кривих диференціальної сканувальної калориметрії для

досліджуваних систем спостерігається ще один слабо виражений тепловий ефект, який, ймовірно, пов'язаний із «холодною» кристалізацією ПЕГ.

Різні умови приготування систем типу полімер-органоглина значно впливають та характеристики температурних переходів нанокompозитних систем [10]. На рис. 4 приведено залежність температури склування від часу екструдювання для досліджуваних систем.

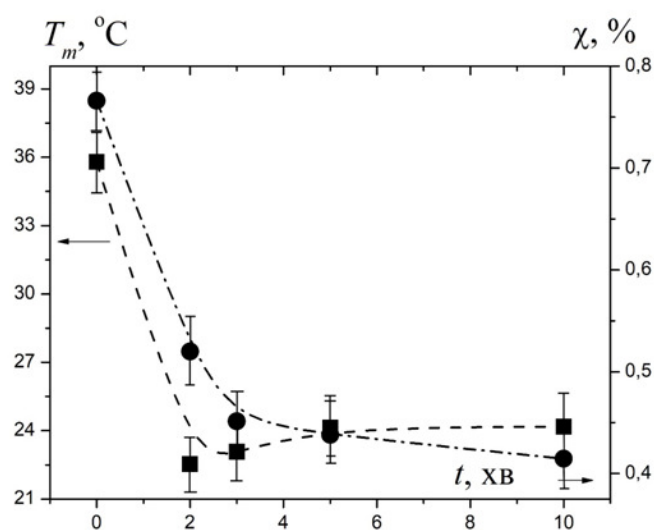
З рис. 4 видно, що температура склування знижується зі збільшенням часу обробки за допомогою екструдера. Вона досягає мінімуму при досягненні часу 3 хв, після чого майже не змінюється. Нелінійною також є поведінка стрибка теплоємності при склуванні. Це параметр різко зростає при часі екструдювання 3 хв, а потім майже не змінюється. Отже, процеси інтеркаляції та зростання загальної площі поверхні наповнювача у полімерному нанокompозиті значно впливають на кооперативний рух макромолекул ПЕГ. Цей рух утруднюється зі збільшенням часу обробки через стеричні перешкоди, які створюють частинки наповнювача для макромолекул полімерної матриці. Саме через ці ефекти температура склування знижується, а стрибок теплоємності при склуванні зростає.

Окрім склування, умови приготування полімерних нанокompозитів, наповнених органоглиною значно впливають і на процеси плавлення. З рис. 4 видно, що форма максимумів, які відповідають плавленню полімерної матриці значно змінюється зі збільшенням часу обробки системи за допомогою екструдера. Уже після 2 хв змішування на графіках після основного максимуму з'являється додатковий, інтенсивність якого збільшується зі збільшенням часу обробки. Природа додаткового максимуму, ймовірно, пов'язана з виокремленням окремої кристалічної фази. На нашу думку, ця фаза утворена з граничного шару полімер-наповнювач, через що формуються кристалічні утворення на плавлення яких треба затратити більше енергії.

На рис. 5 приведена залежність температури плавлення кристалічної фази ПЕГ від часу екструдювання.

З рис. 5 видно, що при механічному змішуванні без екструдювання температура плавлення системи майже рівна  $T_m$  чистого ПЕГ. Така поведінка  $T_m$  свідчить про відсутність впливу неінтеркальованого ОММТ на процеси плавлення полімерної матриці. З підвищенням часу змішування температура плавлення різко спадає, що корелює зі зниженням температури склування. При обробці протягом 2 хв температура плавлення знизилася на 13 °С.

З теплофізичних даних було розраховано ступінь кристалічності нанокompозитів на основі ПЕГ та



**Рис. 5.** Залежність температури плавлення та ступеня кристалічності від часу змішування для полімерних нанокompозитів на основі ПЕГ та ОММТ.

ОММТ, використовуючи формулу (3) [12]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}}, \quad (3)$$

де  $\Delta H_m$  – виміряна ентальпія плавлення,  $\Delta H_{m,c}$  – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімера (для ПЕГ,  $\Delta H_{m,c} = 165,5$  Дж/г [12]).

Залежність ступеня кристалічності від часу екструдювання приведена на рис 5. З рис. 5 видно, що ступінь кристалічності залежить від часу змішування полімерних нанокompatитів. Варто відмітити, що поведінка ступеню кристалічності, визначеного з даних ДСК, аналогічна до поведінки ступеня кристалічності отриманого із результатів рентгеноструктурного аналізу. Також така поведінка повністю корелюю із поведінкою температур плавлення та склування і пояснюється процесами інтеркаляції полімерних макромолекул у міжшаровий простір ОММТ.

**Висновки.** У роботі проведено дослідження впливу часу змішування за допомогою екструдера нанокompatиту на основі ПЕГ-1000 та органомодифікованого монтморилоніту на його структурні та теплофізичні характеристики. Виявлено, що час змішування значно впливає як на структурні так і на теплофізичні характеристики досліджуваних систем. За результатами рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що міжплощинна відстань ОММТ зростає зі збільшенням часу обробки та досягає максимального значення при 3-5 хв змішування. При цьому має місце максимальна інтеркаляція макромолекул ПЕГ у міжшаровий простір ОММТ. Саме тому при такому значенні часу екструдювання спостерігаються екстремальні значення як структурних (ступінь кристалічності) так і теплофізичних (температури плавлення та склування) характеристик досліджуваних нанокompatитів. При інтеркаляції та частковому розшаруванні ОММТ збільшується його площа поверхні, яка здатна взаємодіяти із макромолекулами ПЕГ. Розвинена поверхня наноповерхня блокує процеси вільного руху макромолекул та створює перешкоди для їх укладання у кристалічні структури. Завдяки цьому процесу ступінь кристалічності досліджуваних нанокompatитів значно знижується при зростанні часу обробки.

Отже, час змішування компонентів полімерного нанокompatиту за допомогою екструдера рівний 3 хв є оптимальним. При цьому механічної енергії, яку поглинає система вистачає на максимальне розшарування тактоїдів ОММТ. Подальше збільшення часу обробки не приводить до покращення структурних та функціональних характеристик досліджуваних систем.

#### Література:

1. *Muhammed Shameem M., Sasikanth S.M., Annamalai R., Ganapathi Raman R.* A brief review on polymer nanocomposites and its applications // *Materials Today: Proceedings.* – 2021. – Vol. 45, P. 2. – P. 2536-2539.
2. *Khodakarami M., Bagheri M.* Recent advances in synthesis and application of polymer nanocomposites for water and wastewater treatment // *Journal of Cleaner Production.* – 2021. – Vol. 296. – P. 126404.

3. *Feng Z., Adolfsson K.H., Xu Y., Fang H., Hakkarainen M., Wu M.* Carbon dot/polymer nanocomposites: From green synthesis to energy, environmental and biomedical applications // *Sustainable materials and technologies.* – 2021. – Vol. 29. – P. e00304.
4. *Daitx T.S., Carli L.N., Crespo J.S., Mauler R.S.* Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV // *Applied Clay Science.* – 2015. – Vol. 115. – P. 157-164.
5. *Білий С.А., Лисенков Е.А., Несін С.Д., Кленко В.В.* Вплив часу диспергування монтморилоніту на структуру та теплофізичні властивості систем на основі поліетиленгліколю // *Полімерний журнал.* – 2022. – Т. 44, № 4. – С. 283-289.
6. *Torrecillas H.V., Costa L.C., Souza A.M.C.* Influence of mixing protocol on the morphology and mechanical properties of PP/SEBS/MMT and PP/SEBS/PPgMA/MMT blends // *Polymer Testing.* – 2018. – Vol. 72. – P. 322-329.
7. *Kumar P., Sandeep K.P., Alavi S., Truong V.D., Gorga R.E.* Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion // *Journal of Food Engineering.* – 2010. – Vol. 100, № 3. – P. 480-489.
8. *Delva L., Ragaert K., Degrieck J., Cardon L.* The Effect of Multiple Extrusions on the Properties of Montmorillonite Filled Polypropylene // *Polymers.* – 2014. – Vol. 6. – P. 2912-2927.
9. *Lysenkov E., Klymenko L.* Determination of the effect of carbon nanotubes on the microstructure and functional properties of polycarbonate-based polymer nanocomposite materials // *Eastern European Journal of Enterprise Technologies.* – 2021. – Vol. 12, №4. – P. 53-60.
10. *Guo F., Aryana S., Han Y., Jiao Y.* A Review of the Synthesis and Applications of Polymer–Nanoclay Composites // *Appl. Sci.* – 2018. – Vol. 8. – P. 1696.
11. *Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка. – 1982. – 296 с.
12. *Chen H.W., Chang F.C.* The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay // *Polymer.* – 2001. – Vol. 42. – P. 9763-9769.



*S.A. Bilyi, E.A. Lysenkov, S.D. Nesin, V.V. Klepko*

**The influence of mixing time on the structure and thermophysical characteristics of systems based on polyethylene glycol and organomodified montmorillonite**

SUMMARY

*The structure and thermophysical properties of polymer nanocomposite systems based on polyethylene glycol and organomodified montmorillonite were studied using the methods of X-ray structural analysis and differential scanning calorimetry. From the data of X-ray structural analysis, it was found that the optimal degree of delamination of montmorillonite, which corresponds to the maximum interlayer distance, occurs in 3-5 minutes. A further increase in the mixing time has no significant effect on the structural characteristics of the nanocomposite. On the basis of calorimetric studies, it is shown that the melting and glass transition temperatures, as well as the degree of crystallinity, reach critical values at 3 min of treatment, after which they remain unchanged. It was established that the time of extruder mixing is optimal. At the same time, the maximum intercalation takes place, which leads to an impact on the final functional characteristics of the polymer-organoclay system. It was established that extruder mixing during 3 min is optimal.*

**Keywords:** *montmorillonite, polymer nanocomposites, interlayer distance, thermophysical properties, crystallinity.*