

УДК 677-19.001.5

РЕЗАНОВА Н.М., САВЧЕНКО Б.М., КОРШУН А.В.  
Київський національний університет технологій та дизайну  
ДЗЮБЕНКО Л.С., САП'ЯНЕНКО О.О., ГОРБИК П.П.  
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук  
України

## МОРФОЛОГІЯ НАНОНАПОВНЕНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН/СПВПОЛІАМІД

**Мета.** Дослідження впливу біфункціональних нанодобавок на процеси структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА).

**Методика.** Вивчення кінетики розпаду рідких струменів та розрахунок параметрів процесу здійснювали з використанням фундаментальних залежностей, які описують термодинамічну рівновагу в дисперсних системах. Процеси структуроутворення в екструдатах сумішей досліджували за допомогою мікроскопу шляхом визначення середнього діаметра мікріволокон і масової долі кожного типу структури.

**Результати.** Показана можливість регулювання морфології сумішей ПП/СПА за рахунок зниження величини міжфазного натягу в присутності нанодобавок срібло/кремнезем і срібло/глинозем. Встановлено зменшення середнього діаметра ПП мікріволокон та збільшення їх масової долі в нанонаповнених сумішах. Максимальний ефект досягається при введенні добавки на основі глинозему в кількості 0,5 мас. %.

**Наукова новизна.** Встановлено особливості процесів структуроутворення в сумішах ПП/СПА/нанодобавка, які обумовлені різною здатністю наночастинок впливати на спорідненість компонентів на межі поділу фаз.

**Практична значимість.** Використання біфункціональних нанодобавок надасть поліпропіленовим мікріволокнам нові властивості як за рахунок наповнення, так і впливу на процеси структуроутворення при переробці модифікованих розплавів сумішей.

**Ключові слова:** суміші, нанодобавки, поверхневий натяг, структуроутворення.

**Вступ.** Фізико-механічні властивості сумішей полімерів та виробів із них визначаються, в першу чергу, термодинамічною сумісністю (взаєморозчинністю) або несумісністю їх компонентів. Як правило, полімери несумісні, а при їх змішуванні утворюються гетерофазні системи – дисперсії одного полімеру в матриці іншого. В залежності від в'язкості, еластичності та вмісту компонентів суміші полімер дисперсної фази може утворювати різні типи структур: краплі, циліндри, шари, мультиплетні дисперсії, взаємопроникні структури (сітки) або їх поєднання. Одним із дієвих шляхів, що дозволяє регулювати процеси структуроутворення, є забезпечення відповідного ступеню спорідненості компонентів на межі поділу фаз. Цього можна досягти вибором полімерів, між макромолекулами яких реалізуються специфічні взаємодії, або введенням спеціальних речовин – компатибілізаторів. Останні забезпечують зменшення міжфазної поверхневої енергії, сприяють тонкому диспергуванню компонента дисперсної фази, стабілізують полімерні дисперсії, запобігають процесу розділення компонентів та підвищують ступінь адгезивної взаємодії між фазами [1].

**Постановка завдання.** В останні роки встановлена компатибілізуюча дія нанонаповнювачів в полімерних дисперсіях. Значний вплив нанодобавок на властивості розплавів полімерів та сумішей обумовлений тим, що навколо наночастинок утворюється

міжфазний шар на межі поділу НЧ/полімер, властивості якого різко відрізняються від аналогічних характеристик розплаву в об'ємі [1]. Введення нанодобавок в розплав суміші полімерів дозволяє регулювати протяжність та властивості міжфазного перехідного шару [1-3]. Авторами [2] показано, що введення аеросилу в суміш поліуретан/полістирол приводить до росту долі міжфазної області та підвищення сумісності компонентів суміші. Регулювання розмірів мікрофібрил поліпропілену в матриці полієфіру досягнуто за рахунок введення у суміш добавок нанорозмірного оксиду титану [1]. Виконані нами дослідження щодо впливу вуглецевих нанотрубок і кремнеземів на процеси структуроутворення в сумішах поліпропілен/співполіамід показали, що використання твердих нанодобавок дозволяє регулювати волокноутворення ПП в матриці СПА [4,5].

**Результати досліджень.** Дослідження виконані на сумішах поліпропілен/співполіамід складу 30/70 мас. %, при цьому використовували ПП марки А-7 виробництва Лисичанського хімічного заводу та спирторозчинний СПА, властивості яких охарактеризовані в роботі [5]. Як нанодобавки вибрали біфункціональні речовини в наностані – срібло/кремнезем ( $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ ) та срібло/глинозем ( $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), характеристики яких наведені в табл. 1. Концентрація (С)  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  і  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в сумішах складала (0,1÷3,0) мас. % від маси ПП.

Таблиця 1.

**Характеристики нанодобавок**

Назва	$S_{\text{пит}}$ основного оксиду, $\text{м}^2/\text{г}$	Розмір частинок, нм	Вміст Ag, $\text{мкг}/\text{м}^2$	$S_{\text{пит}}$ нанодобавки, $\text{м}^2/\text{г}$
$\text{Ag}/\text{SiO}_2$	320	17	16,3	296
$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$	145	1-20	9,5	134

Для синтезу добавок брали пірогенні кремнезем з питомою поверхнею ( $S_{\text{пит}}$ )  $320 \text{ м}^2/\text{г}$  та глинозем з  $S_{\text{пит}}$   $145 \text{ м}^2/\text{г}$  виробництва Калуського експериментального заводу. Методика одержання комбінованої добавки базується на відновленні глюкозою іонів  $\text{Ag}^+$ , нанесених на поверхню частинок з водно-спиртового розчину нітрату срібла. Змішування полімерів та введення добавки здійснювали за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера марки ЛГП-25. Кінетику розпаду струменів ПП (мікрОВОЛОКОН) в матриці СПА вивчали за допомогою мікроскопа, обладнаного нагрівальним столиком, на якому розміщували поздовжні зрізи екструдатів сумішей та фотографували різні стадії процесу руйнування струменів при нагріванні. З мікрофотографій визначали радіуси струменів (R) та відстань між центрами крапель (r), що утворилися. Одержані результати обробляли за класичною теорією Томотіки (Tomotika) та розраховували коефіцієнт нестабільності (q), час життя (розпаду) ( $t_{\text{ж}}$ ), приведений час розпаду ( $t_{\text{ж}}/R$ ) струменів та величину міжфазного натягу ( $\gamma_{\alpha\beta}$ ). Процеси структуроутворення в екструдатах сумішей досліджували за допомогою мікроскопу МБД-15 – визначали розміри та кількість всіх типів структур у залишку ПП після екстракції матричного полімеру та розраховували середній діаметр мікрОВОЛОКОН (d) і масову долю кожного типу структури.

Відомо, що дисперсійне середовище при течії діє на дисперговану в ньому краплю з силою, яка зможе передатися краплі і деформувати її, якщо є достатня взаємодія між двома полімерами суміші в перехідному шарі. Із фундаментальних співвідношень, які описують

термодинамічну рівновагу в дисперсних системах, витікає, що найбільш дієвим фактором, який дозволяє регулювати параметри фазової структури, є спорідненість компонентів. Величина поверхневого натягу на межі поділу фаз є непрямою характеристикою ступеня сумісності полімерів. Компатибілізуюча дія нанодобавок в сумішах полімерів описана в ряді робіт і пояснюється підвищенням спорідненості між макромолекулами компонентів на межі поділу фаз [3-5]. Експериментальні результати щодо впливу нанодобавок срібло/кремнезем та срібло/глинозем на розпад рідких циліндрів поліпропілену в матриці СПА свідчать про їх суттєвий вплив на величини міжфазного натягу в усьому діапазоні досліджених концентрацій:  $\gamma_{\alpha\beta}$  падає від 2,6 мН/м для вихідної суміші до 0,47 і 0,27 мН/м для сумішей, наповнених Ag/SiO<sub>2</sub> та Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відповідно (рис.1 а). При цьому ефект компатибілізації є функцією концентрації нанодобавок і стає максимальним за умови вмісту нанонаповнювача 0,5 мас. %. Подальше підвищення вмісту Ag/SiO<sub>2</sub> та Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> призводить до збільшення величини міжфазного натягу. Екстремальний вид залежності  $\gamma_{\alpha\beta} = f(C)$  має місце для сумішей модифікованих добавками компатибілізаторів. При досягненні критичної кількості компатибілізатор виділяється в окрему фазу, і його поверхнева активність зменшується [6]. Із рис. 1а видно, що ефективність нанодобавок залежить від їх хімічної природи: максимальне зниження  $\gamma_{\alpha\beta}$  проявляється, коли в розплав суміші вводиться добавка на основі глинозему. Отриманий результат пов'язаний з тим, що в сумішах полімерів ефект компатибілізації визначається можливістю локалізації наночастинок на межі поділу фаз. При цьому вміст НЧ в міжфазній зоні тим вищий, чим більша різниця в полімерофільності (здатності змочувати) між компонентами суміші.

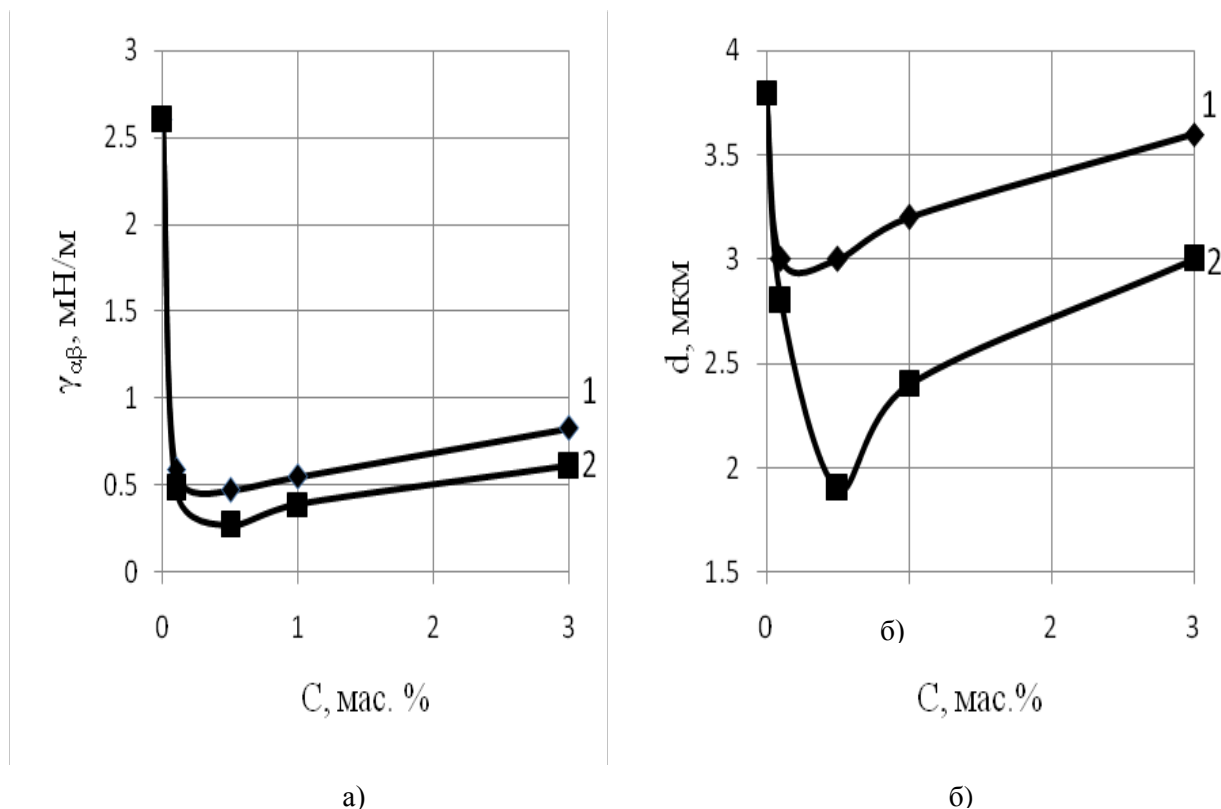


Рис. 1. Залежність величини міжфазного натягу (а) та середнього діаметра (б) ПП мікрОВОЛОКОН від вмісту нанодобавки: 1 – Ag/SiO<sub>2</sub>; 2 – Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Висока гідрофільність і полярність поверхні силікатів ускладнює їх взаємодію з неполярним поліпропіленом та сприяє виштовхуванню їх на межу поділу компонентів.

Аналіз даних кінетики розпаду струменів (мікрОВОЛОКОН) ПП показує, що при використанні нанонаповнювачів різної хімічної природи величини співвідношення радіусів крапель, які утворилися, та вихідного циліндра ( $r/R$ ) є практично сталими і складають  $1,6 \div 1,7$  (табл.2).

Таблиця 2.

**Характеристики кінетики розпаду ПП мікрОВОЛОКОН в матриці СПА**

Нанодобавка		$r/R$	$q$	$t_{ж}, c$	$t_{ж}/ R$ с/МКМ
назва	кількість, мас. %				
без добавок		1,7	0,0348	32,6	24,5
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	1,6	0,0213	42,5	36,9
	0,5	1,7	0,0187	52,4	46,3
	1,0	1,7	0,0193	49,8	38,4
	3,0	1,7	0,0241	50,1	33,5
Ag/SiO <sub>2</sub>	0,1	1,6	0,0222	50,9	34,6
	0,5	1,6	0,0188	57,5	39,9
	1,0	1,7	0,0196	55,1	38,5
	3,0	1,7	0,0241	41,8	30,8

Це дозволяє зробити висновок про спільність механізму руйнування ПП мікрОВОЛОКОН у матриці СПА для вихідної і нанонаповнених сумішей.

Рідкий циліндр (струмінь) є термодинамічно нестійким та розпадається на краплі при виникненні на його поверхні збуджень хвильового характеру за умови, що амплітуда хвилі за величиною співпадає з радіусом струменя. Час розпаду (час життя) рідкого струменя прямо пропорційний діаметру вихідного циліндра і обернено пропорційний величині поверхневого натягу. Отже, за інших однакових умов, зниження величини міжфазного натягу забезпечить стабільність струменів менших діаметрів, тобто сприятиме утворенню більш тонких мікрОВОЛОКОН. Дані, наведені в табл. 2, підтверджують істотне зростання часу життя ( $t_{ж}$ ) і приведенного часу життя ( $t_{ж}/R$ ) поліпропіленових мікрОВОЛОКОН у нанонаповнених сумішах ПП/СПА та зменшення коефіцієнта нестабільності ( $q$ ). Стабільність мікрОВОЛОКОН залежить від концентрації нанодобавок: приведений час розпаду максимальний, коли їх вміст складає 0,5 мас. %.

Відомо, що морфологія полімерних дисперсій може регулюватися за рахунок збільшення або зменшення міжфазного натягу між компонентами. Виконані кількісні дослідження залишків поліпропілену після екстракції співполіаміду із екструдатів вихідної та нанонаповнених сумішей показали, що введення біфункціональних нанодобавок в суміш ПП/СПА суттєво впливає на процеси структуроутворення полімеру дисперсної фази в матриці (рис.1 б, табл.3). Одержані результати свідчать про утворення різних типів структур ПП: мікрОВОЛОКНА, частинки, плівки, зовнішня тонковолокниста оболонка. При цьому співвідношення між типами структур та діаметри мікрОВОЛОКОН залежать від концентрації біфункціональних нанодобавок та їх хімічної природи. Важливим чинником впливу наночастинок є зниження середнього діаметра мікрОВОЛОКОН, підвищення однорідності розподілу та збільшення їх загальної кількості.

Таблиця 3.

Вплив нанодобавок на мікроструктуру екструдатів сумішей ПП/СПА

Нанодобавка		Типи структур, мас. %				
назва	вміст, мас. %	безперервні волокна	короткі волокна	частинки	плівки	зовнішня оболонка
без добавок		85,1	12,9	0,1	1,0	0,9
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	75,7	17,1	0,8	4,2	2,2
	0,5	90,5	3,3	0,9	3,0	2,3
	1,0	85,3	4,7	1,4	5,4	3,2
	3,0	91,2	4,5	1,1	1,9	1,3
Ag/SiO <sub>2</sub>	0,1	90,7	5,2	0,5	1,3	2,3
	0,5	91,5	6,6	0,3	1,0	0,6
	1,0	80,0	18,5	0,6	0,9	-
	3,0	83,1	15,1	0,8	1,0	-

Встановлено, що максимальний вплив добавок Ag/SiO<sub>2</sub> та Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на процеси структуроутворення має місце при концентраціях, за яких величини міжфазного натягу – мінімальні. Підвищення ступеню диспергування ПП в нанонаповнених сумішах пов'язано з тим, що зниження  $\gamma_{\alpha\beta}$  на межі поділу фаз поліпропілен/співполіамід дозволяє зменшити затрати енергії на утворення нових поверхонь дисперсної фази, тобто полегшити диспергування ПП в матриці СПА.

Таким чином, виконані дослідження показали можливість регулювання процесів структуроутворення при течії розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід за рахунок зміни концентрації та хімічної природи біфункціональних нанодобавок.

**Висновок.** Встановлено, що нанодобавки срібло/кремнезем і срібло/глинозем підвищують кінетичну стабільність дисперсії та знижують міжфазний натяг, що сприяє деформації крапель поліпропілену у рідкі струмені. Показано, що ефект компатибілізації є функцією концентрації нанодобавок і стає максимальним за умови їх вмісту 0,5 мас. %. Зниження коефіцієнта нестабільності та збільшення часу життя рідких струменів зумовлює покращення процесу волокноутворення ПП в матриці СПА: зменшується середній діаметр мікрОВОЛОКОН та зростає їх масова доля. Максимальний вплив на морфологію сумішей ПП/СПА проявляє нанодобавка на основі глинозему завдяки високій полярності наночастинок Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та локалізації на межі поділу фаз. Проведені дослідження підтвердили правильність і ефективність обраного методу модифікації розплавів сумішей полімерів.

Список використаних джерел

1. L.A.Utraki, C.A.Wilkie. Polymer blends handbook. London: Springer New York Heidelberg Dordrecht. – 2014. – 2373 p.
2. Косянчук Л.Ф., Яровая Н.В., Бабкина Н.В. Особенности теплофизического и вязкоупругого поведения сформированных in situ наполненных смесей линейных полиуретана и полистирола // Полімерний журнал. – 2013. – №4. – С. 362-368.
3. А.Е. Заикин, Т.Б. Бобров. Компатибилизация смесей несовместимых полимеров наполнением // Высокомолекул. соедин. – 2012. – Т. 54, №8. – С. 1275 – 1282.
4. Tsebrenko M. V., Rezanova V. G., Tsebrenko I. O. Polypropylene microfibers with filler in nano state // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – V.4, N3. – P.253-260.
5. Резанова Н.М., Мельник І.А., Цебренко І.О., Готфрід А.О., Цебренко М.В., Картель М.Т., Приходько Г.П. Вплив добавок компатибілізаторів на мікро- і макрореологічні властивості розплавів

сумішей поліпропілен /співполіамід/вуглецеві нанотрубки // Вісник КНУТД. – 2011. – №6. – С 134-139.

6. Ju M.-Y., Chang F.C. Compatibilization of PET/PS blends through SMA and PMPI dual compatibilizers // Polymer. – 2000. – Vol.41, N5. – P.1719-1730.

### МОРФОЛОГИЯ НАНОПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕН/СОПОЛИАМИД

РЕЗАНОВА Н.М.<sup>1</sup>, САВЧЕНКО Б.М.<sup>1</sup>, КОРШУН А.В.,<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет технологий и дизайна

ДЗЮБЕНКО Л.С.<sup>2</sup>, САПЬЯНЕНКО А.А.<sup>2</sup>, ГОРБИК П.П.<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины

**Цель.** Исследование влияния бифункциональных нанодобавок на процессы структурообразования в расплавах смесей полипропилен/сополиамид (ПП/СПА).

**Методика.** Изучение кинетики распада жидких струй и расчет параметров процесса осуществляли с использованием фундаментальных зависимостей, описывающих термодинамическое равновесие в дисперсных системах. Процессы структурообразования в экструдатах смесей исследовали с помощью микроскопа путем определения среднего диаметра микроволокон и массовой доли каждого типа структуры.

**Результаты.** Показана возможность регулирования морфологии смесей ПП/СПА за счет снижения величины межфазного натяжения в присутствии бифункциональных нанодобавок серебро/кремнезем и серебро/глинозем. Установлено уменьшение среднего диаметра ПП микроволокон и увеличение их массовой доли в нанонаполненных смесях. Максимальный эффект достигается при введении добавки на основе глинозема в количестве 0,5 мас. %.

**Научная новизна.** Установлены особенности процессов структурообразования в смесях ПП/СПА/нанодобавка, которые обусловлены разной способностью наночастиц влиять на средство компонентов на границе раздела фаз.

**Практическая значимость.** Использование бифункциональных нанодобавок обеспечит полипропиленовым микроволоконкам новые свойства как за счет наполнения, так и влияния на процессы структурообразования при переработке модифицированных расплавов смесей.

**Ключевые слова:** смеси, нанодобавки, поверхностное натяжение, структурообразование.

### MORPHOLOGY OF NANOFILLED BLENDS POLYPROPYLENE/COPOLYAMIDE

REZANOVA N.M.<sup>1</sup>, SAVCHENKO B.M.<sup>1</sup>, KORSHUN A.V.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Kyiv National University of Technologies and Design

Dzubenko L.S.<sup>2</sup>, Sapyanenko O.O.<sup>2</sup>, Gorbyk P.P.<sup>2</sup>,

<sup>2</sup>Institute for Surface Chemistry of Chuiko O.O. National Academy of Sciences of Ukraine

**Purpose.** The influence of bifunctional nanoadditives on the processes of structure formation in melted blends of polypropylene/copolyamide (PP/CPA).

**Methodology.** Studying of liquid jets fracture kinetics and calculation of process parameters were performed by using fundamental dependences, which describes thermodynamic equilibrium in disperse systems. Structure formation processes in extrudate blends were studied by microscope by determining the average diameter of microfibrils and mass fraction of each type of structure.

**Findings.** The possibility of regulating the morphology of PP/CPA blends by lowering the interfacial tension value in presence of nanoadditives of silver/silica and silver/alumina has shown. Reducing of the average PP microfibrils diameter and increasing of their part in the nanofilled mixtures mass was established. The maximum effect have been achieved by the application of additive based on alumina in an amount of 0.5wt %.

**Originality.** Was defined peculiarities of the structure formation processes in PP/CPA/nano-additives mixtures, which were caused by different ability of nanoparticles affection on the compatibility of components on the interface.

**Practical value.** Using of bifunctional nanoadditives gives polypropylene microfibrils new properties. This is achieved through nanofilling and influencing on the structure formation processes during modified melts blends processing.

**Keywords:** blends, nanoadditives, surface tension, structure formation.