https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.2.6

УДК 677.027-19.001

РЕЗАНОВА Н. М., БУДАШ Ю. О., ПЛАВАН В. П., КОРШУН А. В., ПРИСТИНСЬКИЙ С. В.
Київський національний університет технологій та дизайну

РЕГУЛЮВАННЯ СТІЙКОСТІ РІДКИХ МІКРОСТРУМЕНІВ ПОЛІПРОПІЛЕНУ В МАТРИЦІ СПІВПОЛІАМІДУ ЗА РАХУНОК НАНОДОБАВОК

Мета. *Дослідження впливу концентрації наночастинок оксиду алюмінію (Al_2O_3) та оксиду алюмінію, модифікованого сріблом (Ag/Al_2O_3) на кінетику розпаду рідких мікроструменів поліпропілену (ПП) в матриці співполіаміду (СПА) та можливість керування мікрофібрилярною морфологією суміші ПП/СПА.*

Методика. *Компоненти суміші змішували на черв'ячно-дисковому екструдері. Кінетику розпаду рідких мікроструменів вивчали за методикою, основаною на теорії дестабілізації рідкого циліндру під дією капілярних хвиль. Ступінь диспергування поліпропілену в матриці оцінювали за мікрофотографіями поперечних зрізів екструдатів сумішей.*

Результати. *Нанодобавки вихідного і модифікованого сріблом оксиду алюмінію за вмісту (0,1÷3,0) мас. % в суміші підвищують сумісність компонентів: поверхневий натяг ($\gamma_{\alpha\beta}$) в композиціях усіх складів зменшується. Наночастинки Ag/Al_2O_3 є більш ефективними, в порівнянні з наночастинками оксиду алюмінію – величина $\gamma_{\alpha\beta}$ падає у 9,6 і 5,3 рази відповідно, що забезпечує вищий ступінь диспергування компоненту дисперсної фази в матриці. Стійкість мікроструменів поліпропілену до розпаду зростає, про що свідчить зменшення величини коефіцієнта нестабільності (q) та зростання часу життя мікроструменів ($t_{ж}$). Криві залежності q та $t_{ж}$ від вмісту добавки мають екстремальний характер – мінімальні значення коефіцієнта нестабільності мікроструменів і максимальні величини часу їх життя досягнуті за концентрації наночастинок, що відповідає найменшій величині міжфазного натягу.*

Наукова новизна. *Встановлено позитивний вплив досліджених нанодобавок на кінетику розпаду рідких мікроструменів поліпропілену в матриці співполіаміду. Вищий модифікуючий ефект в присутності наночастинок Ag/Al_2O_3 обумовлений їх амфифільною природою, яка забезпечує переважну локалізацію наночастинок на межі поділу фаз та синергічне підвищення ступеню сумісності в системі ПП/СПА.*

Практична значимість. *Встановлені закономірності щодо підвищення стійкості рідких мікроструменів до розпаду в полімерних сумішах, наповнених наночастинками, дозволять визначити параметри процесів змішування і формування волокон і плівок, за яких мікрофібрилярна структура, що виникає за течії розплаву, залишиться незмінною у виробах.*

Ключові слова: *суміш полімерів; наночастинка; міжфазний натяг; коефіцієнт нестабільності; мікрострумінь.*

Вступ. Одним із ефективних та економічно доцільних методів одержання виробів різноманітного призначення з наперед заданими показниками є використання полімерних сумішей. При цьому комплекс необхідних характеристик досягається за рахунок поєднання властивостей окремих інгредієнтів, а також особливостей гетерогенної структури системи. Промислові методи одержання полімерних композицій пов'язані зі змішуванням та диспергуванням компонентів в розплаві. На відміну від сумішей, які містять твердий наповнювач, дисперсна фаза полімерної композиції може деформуватись та руйнуватись. В результаті, при переробці отримують досить широкий діапазон геометричних форм і розмірів частинок дисперсної фази, що забезпечує можливість керування структурою композиції та властивостями виробів на її основі [1, 2]. Традиційні підходи регулювання морфології полімерних дисперсій основані на зміні співвідношення компонентів та їх реологічних властивостей [3], використанні міжфазних модифікаторів [4, 5], а також контролі кінетики процесів диспергування, розпаду, коалесценції і деформування [6, 7]. У

більшості випадків технологічну сумісність компонентів полімерної суміші підсилюють за рахунок використання компатибілізаторів (блок- або привитих співполімерів із сегментами, здатних до фізичної та/або хімічної взаємодії з функціональними групами інгредієнтів) [4, 5]. Дослідження останніх років показали, що як ефективна альтернатива традиційним компатибілізаторам можуть бути використані речовини в наностані. Найчастіше додавання невеликої кількості нанонаповнювачів призводить до підвищення ступеню диспергування крапель та звуження їх розподілу за розмірами [8]. За одночасного введення в полімерну суміш наночастинок (НЧ) різної хімічної природи їх модифікуюча дія зростає за рахунок вибіркової локалізації в одній із фаз або на межі їх поділу [9]. Завдяки амфифільній природі біфункціональні нанонаповнювачі, так звані янус-подібні частинки (*Janus particles*), виступають як ефективні компатибілізатори, що переважно концентруються у перехідному шарі та проявляють синергічну дію на міжфазні процеси, які мають місце в ньому [10].

З точки зору термодинаміки, найбільш стійкою формою крапель є сферична, а їх розміри в суміші залежать від співвідношення в'язкостей компонентів та величини міжфазного натягу. Наночастинки впливають на обидва ці параметри, що розширює спектр можливостей регулювання морфології полімерної дисперсії. Додавання НЧ дозволяє також отримати стійкі несферичні форми: мікрострумені, коалесцентні кластери, ланцюги, мережеву структуру. Так, введення нанокремнезему в суміш поліамід/полістирол (ПА/ПС) забезпечило аномально високу стабільність в часі частинок неправильної форми: окремі домени і фібрили залишалися незмінними впродовж однієї години після зупинки течії розплаву [11]. Наночастинки органомодифікованої глини в біокомпозитах на основі полілактиду обумовили якісну зміну структури суміші від крапельно-матричної до взаємно переплетеної [12].

Постановка завдання. Особливим типом структури в полімерних композитах є мікрофібрилярна, за якої компонент дисперсної фази утворює мікро- або нанофібрили в матричному полімеру [2, 3, 13, 14]. Нанодобавки в несумісних сумішах дозволяють змінювати діаметр і довжину фібрил, а також експлуатаційні характеристики нанокомпозитів та тонковолокнистих матеріалів на їх основі. Це досягається за рахунок вибору хімічної природи, вмісту, розміру НЧ та послідовності змішування з інгредієнтами. Так, зменшення діаметрів фібрил та збільшення їх долі в структурі композиційних монониток, сформованих із суміші ПП/СПА/Al_2O_3, забезпечило підвищення міцності і початкового модуля моно- і комплексних ниток [15]. Фільтрувальні матеріали із ПП мікрофібрил, наповнених наночастинками вихідного та модифікованого кремнеземів, характеризувалися підвищеними ефективністю очищення і продуктивністю [16].

Таким чином, для розробки мікрофібрилярних композитів з наперед заданою морфологією і властивостями необхідно забезпечити умови, за яких максимальна кількість крапель дисперсної фази деформуватиметься з утворенням рідких циліндрів малих діаметрів, що зберігатимуть свою форму у виробах.

Мета роботи – дослідження впливу концентрації наночастинок Al_2O_3 та Ag/Al_2O_3 на кінетику розпаду рідких мікроструменів поліпропілену в матриці співполіаміду та можливість керування мікрофібрилярною морфологією суміші ПП/СПА.

Матеріали та методи дослідження. Для вирішення поставленої задачі було використано суміш поліпропілен/співполіамід складу 30/70 мас. %. Реологічні характеристики вихідних ПП і СПА наведені в роботі [15]. Як нанонаповнювачі вибрали пірогенний оксид алюмінію та Al_2O_3, на наночастинки якого нанесені НЧ срібла (Ag/Al_2O_3), з питомою поверхнею 109 та 134 м^2/г відповідно та вмістом срібла – 9,5 мкг/м^2. Концентрація нанодобавок в суміші складала (0,1÷3,0) мас. %. Інгредієнти композиції змішували на черв'ячно-дисковому екструдері, при цьому нанодобавку попередньо вводили в розплав ПП. Експериментальні дослідження закономірностей кінетики розпаду рідких мікроструменів

(циліндрів) ПП в матриці СПА проводили за методикою [17], основаною на класичній теорії Томотіки. Одержані результати обробляли за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення [3] та розраховували величину поверхневого натягу на межі поділу фаз ($\gamma_{\alpha\beta}$), коефіцієнт нестабільності струменів (q) та приведений час їх життя ($t_ж/R$). Тривалість часу до розпаду струменів ($t_ж$) визначали експериментально, як час, впродовж якого при нагріванні руйнувалися всі струмені ПП у поздовжньому зрізі екструдату.

Результати та їх обговорення. Розпад рідких струменів з утворенням крапель відбувається через невигідне відношення їх поверхні до об'єму. Для ньютонівських рідин процес описується класичним капілярним (хвильовим) механізмом Релея-Тейлора-Томотіки. Причиною руйнування є виникнення на поверхні струменя збурень хвильового характеру, амплітуда яких зростає експоненціально в часі. Під їх дією на поверхні циліндру утворюються потовщення і стоншення, що зумовлює збільшення його вільної поверхневої енергії, а руйнування є результатом прагнення систем її зменшити. При цьому поверхневий натяг, який утримує сферичну форму краплі, не може далі протидіяти силам, що деформують і руйнують її. Дослідження процесів дестабілізації і розпаду рідкого циліндру в стані спокою для в'язкопружних полімерних рідин показали, що початкові стадії процесу відбуваються за тими ж закономірностями, що і для ньютонівських систем, тобто їх розпад також протікає за хвильовим механізмом.

Міжфазний натяг між компонентами суміші є одним із найбільш важливих макроскопічних показників полімерних дисперсій. За його величиною можна судити про поверхневу енергію, структуру та протяжність міжфазного шару, яка є непрямою характеристикою ступеню сумісності полімерів в суміші. Збільшення або зменшення $\gamma_{\alpha\beta}$ дозволяє керувати морфологією одного полімеру в матриці іншого [3, 13, 17]. Так, авторами [18] показана можливість одержання нетканих матеріалів із поліамідних мікро- і поліетиленових нановолокон переробкою трикомпонентних сумішей, що складалися із двох несумісних між собою дисперсних фаз, які мають спорідненість до матричного полімеру (поліетиленоксиду). За цих умов величина міжфазного натягу між матрицею і кожним із волокноутворюючих компонентів була меншою, в порівнянні з $\gamma_{\alpha\beta}$ між макромолекулами полімерів дисперсної фази.

Для розрахунку міжфазного натягу в досліджуваних системах використали залежність, виходячи з теорії дестабілізації рідкого циліндру під дією хвиль руйнівного збудження в розплаві двох полімерів, один із яких знаходиться у вигляді струменів в матриці іншого:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{q \cdot \mu \cdot d_0}{\Omega(\chi, K)}$$

де q – коефіцієнт нестабільності;
μ – в'язкість розплаву матричного полімеру;
d_0 – початковий діаметр струменя;
χ – хвильове число руйнівного збурення;
K – співвідношення в'язкостей дисперсної фази і матриці;
Ω – табульована функція, що визначається з кривої залежності χ від K.

Виконані дослідження показали, що величина $\gamma_{\alpha\beta}$ досягає найбільшого значення для вихідної суміші ПП/СПА, що обумовлено низькою спорідненістю між сегментами макромолекул неполярного поліпропілену і полярного співполіаміду на межі поділу фаз (рис. 1). Введення наночастинок Al_2O_3 та Ag/Al_2O_3 підвищує сумісність між компонентами в нанонаповнених системах, про що свідчить зменшення показників $\gamma_{\alpha\beta}$, для композицій усіх складів.

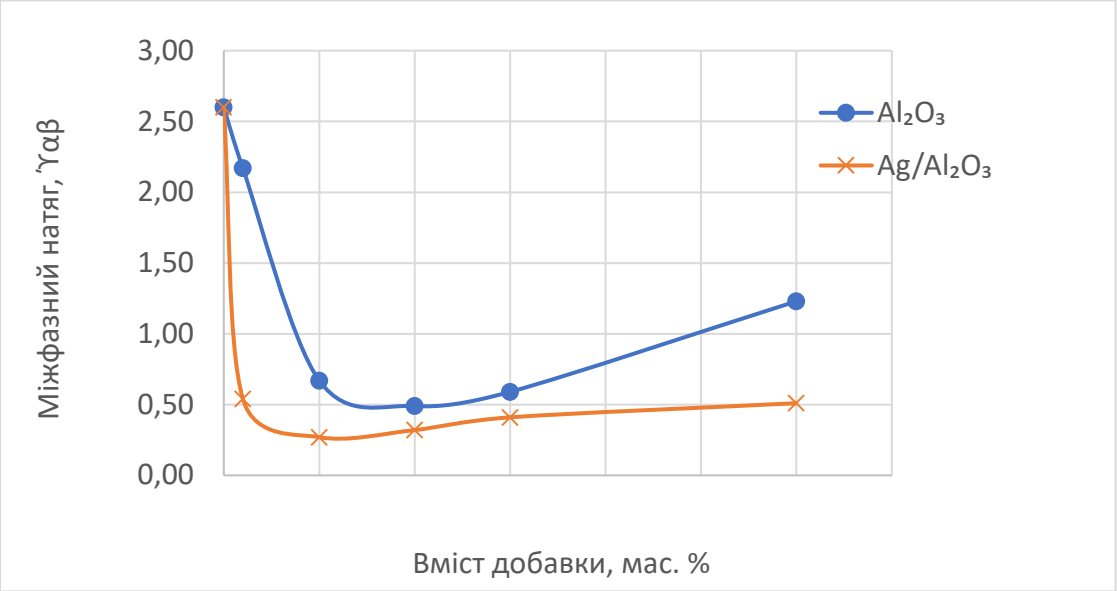

Рис. 1. **Залежність величини міжфазного натягу $\gamma_{\alpha\beta}$ (мН/м) нанонаповнених сумішей ПП/СПА від вмісту добавки**

Як видно із рисунку 1, емульгуюча дія нанорозмірного оксиду алюмінію з нанесеними на його поверхню НЧ срібла є вищою, порівняно з вихідним оксидом. Величина міжфазного натягу падає майже на порядок, при цьому максимальний ефект досягається за меншої концентрації добавки в суміші. Криві залежності $\gamma_{\alpha\beta} = f$ (вміст) мають екстремальний характер – мінімальні значення відповідають концентрації 0,5 і 1,0 мас. % для наночастинок Ag/Al_2O_3 та Al_2O_3 відповідно. Подальше зростання кількості обох нанодобавок в системі призводить до збільшення величини міжфазного натягу, як і при використанні класичних компатибілізаторів [19]. Це може бути пов'язано з тим, що за умови досягнення критичної концентрації НЧ виділяються в окрему фазу, а їх поверхнева активність падає. Вищий модифікуючий ефект, досягнутий в присутності наночастинок Ag/Al_2O_3, очевидно обумовлений їх амфифільною природою: срібло проявляє спорідненість до неполярного ПП, а оксид алюмінію – до полярних функціональних груп СПА. Завдяки цьому вони переважно локалізуються на межі поділу фаз та синергічно впливають на сумісність компонентів в системі. Зниження міжфазного натягу в сумішах, наповнених наночастинками Ag/Al_2O_3 та Al_2O_3, зумовлює підвищення ступеню диспергування та однорідності розподілу крапель поліпропілену в матриці СПА через зниження затрат енергії на утворення нових поверхонь дисперсної фази (рис. 2).

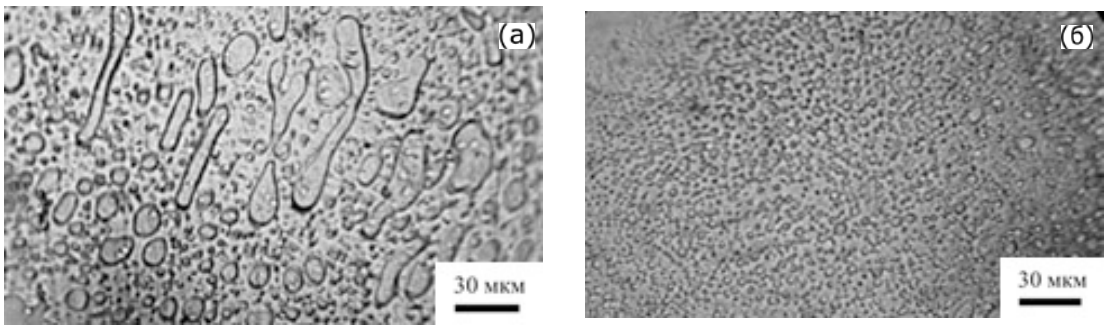

Рис. 2. **Мікрофотографії поперечних зрізів екструдатів ПП/СПА сумішей: вихідної (а); та модифікованої 0,5 мас. % Ag/Al_2O_3 (б)**

Максимальний ефект досягнуто в сумішах, наповнених біфункціональними НЧ модифікованого оксиду алюмінію. Цей результат є очікуваним, оскільки відомо, що емульгуюча дія нанодобавок суттєво залежить від їх спорідненості до того чи іншого компонентів системи.

Відомо, що чинники, які впливають на деформацію краплі, визначають також і умови руйнування рідкого циліндра [13, 17]. Гідродинамічна стійкість рідкого струменя, згідно з теорією Томотіки, визначається коефіцієнтом нестабільності (q) та часом життя ($t_{ж}$), впродовж якого його циліндрична форма залишається незмінною. Показник q прямо пропорційний величині міжфазного натягу та є складною функцією хвильового числа, співвідношення в'язкостей дисперсної фази і дисперсійного середовища [17]. Фізична суть поверхневого натягу полягає в тому, що він діє як дестабілізуюча сила, зумовлюючи розпад рідких струменів за капілярним механізмом, тобто вони зберігатимуть стабільність за менших величин $\gamma_{\alpha\beta}$.

Аналіз експериментальних результатів щодо впливу модифікуючих добавок на стійкість ПП мікроструменів показав, що введення наночастинок Al_2O_3 і Ag/Al_2O_3 в суміш ПП/СПА суттєво впливає на параметри кінетики їх розпаду. Залежності показників q і $t_{ж}$ від вмісту НЧ мають протилежний характер (рис. 3,4).

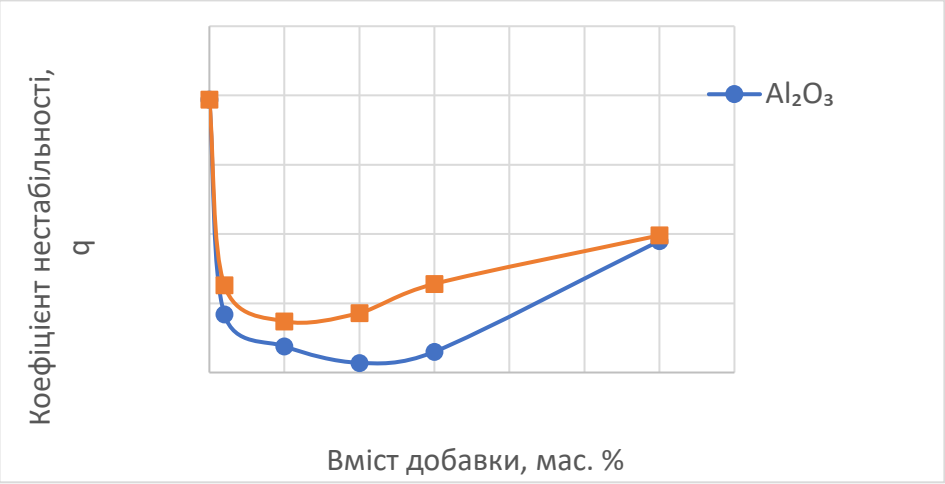

Рис. 3. **Залежність коефіцієнта нестабільності (q) від вмісту добавки в нанонаповнених сумішах ПП/СПА**

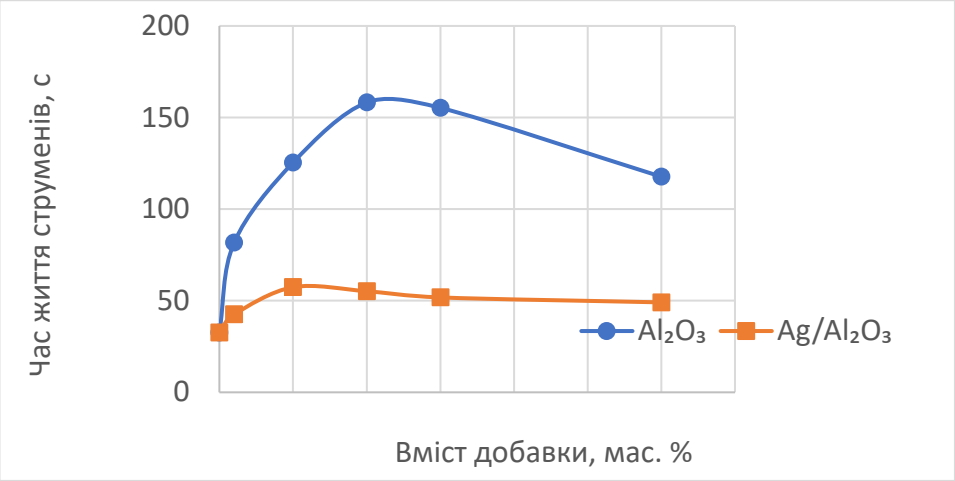

Рис. 4. **Залежність часу життя мікроструменів ($t_{ж}$, с) від вмісту добавки в нанонаповнених сумішах ПП/СПА**

В нанонаповнених композиціях коефіцієнт нестабільності зменшується, а час життя мікроструменів зростає для всіх досліджених концентрацій добавок. Це свідчить про підвищення стійкості рідких циліндрів ПП до руйнування. При цьому мінімальне значення q і максимальна величина $t_{ж}$ досягнуті за вмісту наповнювача, якому відповідає найменша величина поверхневого натягу.

Як видно із рисунку 4, сповільнення процесів дестабілізації і руйнування мікроструменів ПП у матриці СПА залежить від типу вибраного нанонаповнювача – час до їх розпаду в присутності НЧ оксиду алюмінію значно вищий, порівняно з біфункціональною добавкою. Це можна пояснити, тим, що вибрані модифікатори по-різному впливають на ступінь взаємодії між макромолекулами полімерів у міжфазній зоні та в'язко-пружні властивості змішуваних компонентів, які визначають процес дестабілізації мікроструменів. Значний вплив на стійкість циліндрів до руйнування мають також їх розмірні характеристики, оскільки час життя прямо пропорційний радіусу струменя перед розпадом [17]. Відомо, що дисперсії двох полімерів максимально нестійкі за умови, що фібрили є переважаючим типом структури, а їх діаметри мінімальні [13]. Розрахований приведений час життя ($t_{ж}/R$) мікроструменів ПП для вихідної суміші складає 24,5 с/мкм. В присутності наночастинок Al_2O_3 та Ag/Al_2O_3 він зростає для обох добавок майже у 2 рази (до 48,1 та 46,3 с/мкм відповідно), що свідчить про підвищення стійкості до розпаду фібрил мінімальних діаметрів. Утворення тонших мікрофібрил в нанонаповнених полімерних композиціях може бути обумовлено тим, що одночасно з емульгуючою дією, тверді НЧ в струменях пригнічують ріст амплітуди руйнівного збурення та знижують її величину і таким чином запобігають розпаду найтонших мікроструменів на краплі, як термодинамічно найбільш нестійких. Стабілізуюча дія наночастинок може бути також пов'язана з обмеженням релаксаційних процесів в ланцюгах макромолекул компонентів суміші.

Висновки. Встановлено, що введення в розплав суміші поліпропілен/співполіамід наночастинок оксиду алюмінію (Al_2O_3) та оксиду алюмінію, модифікованого сріблом (Ag/Al_2O_3) в кількості (0,1–3,0) мас. % дозволяє підвищити стійкість до розпаду рідких мікроструменів ПП в матриці СПА. Показано, що нанодобавки проявляють емульгуючу дію в композиціях за всіх досліджених концентрацій. Це обумовлює зниження величини міжфазного натягу та підвищення ступеню диспергування і деформації крапель ПП у рідкі струмені. Стійкість мікроструменів до розпаду зростає, про що свідчить збільшення часу їх життя та зниження коефіцієнта нестабільності. Сповільнення процесів дестабілізації і руйнування мікроструменів ПП у матриці СПА залежить від типу вибраного нанонаповнювача. Біфункціональна добавка Ag/Al_2O_3 є більш ефективною – мінімальні значення міжфазного натягу та максимальний час до розпаду мікроструменів досягаються за меншого вмісту нанодобавки в композиції. Модифікуюча дія є функцією вмісту наночастинок і стає максимальною за концентрації Al_2O_3 – 1,0 мас. % та Ag/Al_2O_3 – 0,5 мас. %. При цьому величина міжфазного натягу зменшується з 2,60 у вихідній суміші до 0,49 та 0,27 мН/м відповідно, а час життя мікроструменів зростає у 4,9 та 1,7 рази.

Зміна процесів деформації і підвищення стійкості до розпаду мікрофібрилярних структур дисперсної фази шляхом введення нанодобавок в суміші полімерів сприятиме розробці нанокомпозитів з наперед заданими морфологією та властивостями, а також нових тонковолокнистих матеріалів з покращеними характеристиками.

References

1. Muralisrinivasan, N. S. (2017). Polymer Blends and Composites. *Chemistry and technology*. New York: John Wiley & Sons. 352 p.
2. Thomas, S., Mishra, R., Kalarikka, N. (2017). Micro and nano fibrillar composites (mfcs and nfcs) from polymer

Література

1. Muralisrinivasan N. S. Polymer Blends and Composites. *Chemistry and technology*. New York: John Wiley & Sons. 2017. 352 p.
2. Thomas S., Mishra R., Kalarikka N. Micro and nano fibrillar composites (mfcs and nfcs)

blends. *Woodhead Publishing*. 2017. 372 p.

3. Rezanova, V. G., Rezanova, N. M. (2020). Software for the study of polymer systems. K.: Publishing House "ArtEk". 358 p. [in Ukrainian].

4. Papadopulou, C. P., Kalfoglou, N. K. (2000). Comparison of compatibilizer effektiveness for PET/PP blends; their mechanical, thermal and morphology characterization, *Polym*. № 41. P. 2543–2555.

5. Gersappe, D., Irvine, D., Balazs, A. C., Liu, Y., Sokolov, J., Rafailovich, M., Schwarz, S., Peiffer, D. G. (1994). The Use of Graft Copolymers to Bind Immiscible Blends. *Science*. Vol. 265. P. 1072–1074.

6. Doan, V. A., Yamaguchi, M. (2013). Interphase transfer of nanofillers and functional liquid between immiscible polymer pairs. *Recent Res. Devel. Mat. Sci*. № 10. P. 59–88.

7. Xiu, H., Bai, H. W., Huang, C. M., Jiang, F., Chem, F., Deng, H., Wang, K., Zang, Q., Fu, Q. (2014). Improving impact toughness of polylactide/poly(ether)urethane blends via designing the phase morphology assistend by hydrophilic silica nanoparticles. *Polym*. 2014. Vol. 6, № 55. P. 1593–1600.

8. Luna, M. S., Filippone, G. (2016). Effects of Nanoparticles on the Morphology of Immiscible Polymer Blends – Challenges and Opportunities. *Eur. Polym. J*. № 79. P. 198–218.

9. Chen, G., Li, P., Huang, Y., Kong, M., Yang, Q., Li, G. (2014). Hybrid Nanoparticles with Different Surface Chemistries Show Higher Efficiency in Compatibilizing Immiscible Polymer Blends. *Compos. Sci. Technol*. 2014. Vol. 105. P. 37–43.

10. Bahrami, R., Löbling, T. I., Schmalz, H., Müller, A. H. E., Altstädt, V. (2017). Synergistic Effects of Janus Particles and Triblock Terpolymers on Toughness of Immiscible Polymer Blends. *Polym.* № 109. P. 229–2370.

11. Kong, M., Huang, Y., Lv, Y., Wang, S., Yang, Q., Li, G. (2014). Flow-Induced Morphological Instability in Nanosilica-Filled Polyamide 6/polystyrene Blends. *Polym*. Vol. 16, № 55. P. 4348–4357.

12. Nuzzo, A., Coiai, S., Carroccio, S. C., Dintcheva, N. T., Gambarotti, C., Filippone, G. (2014), Heat-Resistant Fully Bio-Based Nanocomposite Blends Based on Poly (lactic Acid). *Macromol. Mater. Eng*. Vol. 1, № 299. P. 31–40.

from polymer blends. *Woodhead Publishing*. 2017. 372 p.

3. Резанова В. Г., Резанова Н. М. Програмне забезпечення для дослідження полімерних систем. К.: Видавничий дім "АртЕк", 2020. 358 с.

4. Papadopulou C. P., Kalfoglou N. K. Comparison of compatibilizer effektiveness for PET/PP blends; their mechanical, thermal and morphology characterization. *Polym*. 2000. № 41. P. 2543–2555.

5. Gersappe D., Irvine D., Balazs A. C., Liu Y., Sokolov J., Rafailovich M., Schwarz S., Peiffer D. G. The Use of Graft Copolymers to Bind Immiscible Blends. *Science*. 1994. Vol. 265. P. 1072–1074.

6. Doan V. A., Yamaguchi M. Interphase transfer of nanofillers and functional liquid between immiscible polymer pairs. *Recent Res. Devel. Mat. Sci*. 2013. № 10. P. 59–88.

7. Xiu H., Bai H. W., Huang C. M., Jiang F., Chem F., Deng H., Wang K., Zang Q., Fu Q. Improving impact toughness of polylactide/poly(ether)urethane blends via designing the phase morphology assistend by hydrophilic silica nanoparticles. *Polym*. 2014. Vol. 6, № 55. P. 1593–1600.

8. Luna M. S., Filippone G. Effects of Nanoparticles on the Morphology of Immiscible Polymer Blends – Challenges and Opportunities. *Eur. Polym. J*. 2016. № 79. P. 198–218.

9. Chen G., Li P., Huang Y., Kong M., Yang Q., Li G. Hybrid Nanoparticles with Different Surface Chemistries Show Higher Efficiency in Compatibilizing Immiscible Polymer Blends. *Compos. Sci. Technol*. 2014. Vol. 105. P. 37–43.

10. Bahrami R., Löbling T. I., Schmalz H., Müller A. H. E., Altstädt V. Synergistic Effects of Janus Particles and Triblock Terpolymers on Toughness of Immiscible Polymer Blends. *Polym*. 2017. № 109. P. 229–237.

11. Kong M., Huang Y., Lv Y., Wang S., Yang Q., Li G. Flow-Induced Morphological Instability in Nanosilica-Filled Polyamide 6/polystyrene Blends. *Polym*. 2014. Vol. 16, № 55. P. 4348–4357.

12. Nuzzo A., Coiai S., Carroccio S. C., Dintcheva N. T., Gambarotti C., Filippone G. Heat-Resistant Fully Bio-Based Nanocomposite Blends Based on Poly(lactic Acid). *Macromol. Mater. Eng*. 2014. Vol. 1, № 299. P. 31–40.

13. Rezanova N. M., Budash Yu. O., Plavan V. P. (2017). Innovative technologies of chemical fibers. Kyiv: KNUTD. 240 p [in Ukrainian].
14. Li, W., Schlarb, A. K., Evstatiev, M. (2009). Study of PET/PP/TiO_2 microfibrillar-structured composites: Part 1. Preparation, morphology and dynamic mechanical analysis of fibrillized blends. *J. Appl. Polym. Sci.* № 113. P. 1471–1479.
15. Plavan, V. P., Rezanova, V. G., Budash, Yu. O., Ishchenko, O. V., Rezanova, N. M. (2020). Influence of aluminum oxide nanperticles on formation of the structure and mechanical properties of microfibrillar composites. *Mechanics of Composite Materials*. Vol. 56, № 3. P. 1–14.
16. Rezanova, N. M, Rezanova, V. G., Plavan, V. P., Viltsaniuk, O. O. (2019). Polypropylene fine-fiber filter materials modified with nano-additives. *Funct. Mater*. Vol. 26, № 2. P. 389–396.
17. Tsebrenko, M. V., Danilova, G. P., Malkin, A. Ya. (1989). Ultrafine Fibers in Flow of Mixtures of non-Newtonian Polymer melts. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* Vol. 31. P. 1–26.
18. Jin, K., Eyer, S., Dean, W., Kitto, D., Bates, F. S., Ellison, C. J. (2019). Bimodal nano- and micro-fiber nonwovens by melt blowing immiscible ternary polymer blends. *Industrial and Engineering Chemistry Research*.
19. Ju, M.-Y., Chang, F. C. (2000). Compatibilization of PET/PS blends through SMA and PMPI dual compatibilizers. *Polym.* Vol. 41, № 5. P. 1719–1730.

13. Резанова Н. М., Будаш Ю. О., Плаван В. П. Інноваційні технології хімічних волокон. Київ: КНУТД, 2017. 240 с.
14. Li W., Schlarb A. K., Evstatiev M. Study of PET/PP/TiO_2 microfibrillar-structured composites: Part 1. Preparation, morphology and dynamic mechanical analysis of fibrillized blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. № 113. P. 1471–1479.
15. Plavan V. P., Rezanova V. G., Budash Yu. O., Ishchenko O. V., Rezanova N. M. Influence of aluminum oxide nanperticles on formation of the structure and mechanical properties of microfibrillar composites. *Mechanics of Composite Materials*. 2020. Vol. 56, № 3. P. 1–14.
16. Rezanova N. M, Rezanova V. G., Plavan V. P., Viltsaniuk O. O. Polypropylene fine-fiber filter materials modified with nano-additives. *Funct. Mater*. 2019**.** Vol. 26, № 2. P. 389–396.
17.Tsebrenko M. V., Danilova G. P., Malkin A. Ya. Ultrafine Fibers in Flow of Mixtures of non-Newtonian Polymer melts. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*. 1989. Vol. 31. P. 1–26.
18. Jin K., Eyer S., Dean W., Kitto D., Bates F. S., Ellison C. J. Bimodal nano- and micro-fiber nonwovens by melt blowing immiscible ternary polymer blends. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2019.
19. Ju M.-Y., Chang F. C. Compatibilization of PET/PS blends through SMA and PMPI dual compatibilizers. *Polym.* 2000. Vol. 41, № 5. P. 1719–1730.

REZANOVA NATALIA
Candidate of Technical Science, Senior Researcher
Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fibers
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
https://orcid.org/0000-0002-7956-3767
Scopus Author ID: 6603468432
E-mail: mfibers@ukr.net

BUDASH YURII
Doctor of Technical Sciences, Associate Professor
Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fibers
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
https://orcid.org/0000-0001-8718-1577
Scopus Author ID: 9134072100
Researcher ID: H-6012-2018
E-mail: budash.yo@knutd.edu.ua

PLAVAN VIKTORIIA
Doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fibers
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
https://orcid.org/0000-0001-9559-8962
Scopus Author ID: 6603130130
Researcher ID: I-5852-2015
E-mail: plavan.vp@knutd.edu.ua

KORSHUN ALLA
Researcher
Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fibers
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
E-mail: alla.korshun31@gmail.com

PRYSTYNSKYI SERHII
Master, Postgraduate
Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fibers
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
https://orcid.org/0000-0002-1387-8352
Researcher ID: ABE-3954-2021
E-mail: s.prystynskyi@outlook.com

РЕЗАНОВА Н. М., БУДАШ Ю. А., ПЛАВАН В. П.,
КОРШУН А. В., ПРИСТИНСКИЙ С. В.
Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина

РЕГУЛИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЖИДКИХ МИКРОСТРУМЕНИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА В МАТРИКЕ СОТПОЛИАМИДА ЗА СЧЕТ НАНОДОБАВОК

Цель. *Исследование влияния концентрации наночастиц оксида алюминия (Al2O3) и оксида алюминия, модифицированного серебром (Ag/Al2O3) на кинетику распада жидких микроструй полипропилена (ПП) в матрице сополиамида (СПА) и возможность управления микрофибриллярной морфологией смеси.*

Методика. *Компоненты смеси смешивали на червячно-дисковом экструдере. Кинетику распада жидких микроструй изучали по методике, основанной на теории дестабилизации жидкого цилиндра под действием капиллярных волн. Степень диспергирования полипропилена в матрице оценивали по микрофотографиям поперечных срезов экструдатов смесей.*

Результаты. *Нанодобавки исходного и модифицированного серебром оксида алюминия по содержанию (0,1÷3,0) мас. % в смеси повышают совместимость компонентов: поверхностное натяжение (γαβ) в композициях всех составов уменьшается. Наночастицы Ag/Al2O3 более эффективны, по сравнению с наночастицами оксида алюминия – величина γαβ падает в 9,6 и 5,3 раза соответственно, что обеспечивает высшую степень диспергирования компонента дисперсной фазы в матрице. Устойчивость микроструй полипропилена к распаду возрастает, о чем свидетельствует уменьшение величины коэффициента нестабильности (q) и рост времени жизни микроструй (tж). Кривые зависимости q и tж от содержания добавки носят экстремальный характер – минимальные значения коэффициента нестабильности микроструй и максимальные величины времени их жизни достигнуты при концентрации наночастиц, что соответствует наименьшей величине межфазного натяжения.*

Научная новизна. *Установлено положительное влияние исследованных нанодобавок на кинетику распада жидких микроструй полипропилена в матрице сополиамида. Высший модифицирующий эффект в присутствии наночастиц Ag/Al2O3 обусловлен их амфифильной природой, обеспечивающей преобладающую локализацию наночастиц на границе разделения фаз и синергическое повышение степени совместимости в системе ПП/СПА.*

Практическая значимость. *Установленные закономерности по повышению стойкости жидких микроструй к распаду в полимерных смесях, наполненных наночастицами, позволят определить параметры процессов смешивания и формирования волокон и пленок, при которых возникающая по течению расплава микрофибриллярная структура останется неизменной в изделиях.*

Ключевые слова: *смесь полимеров; наночастица; межфазное натяжение; коэффициент нестабильности; микроструи.*

REZANOVA N. M., BUDASH YU. O., PLAVAN V.P.,
KORSHUN A. V., PRYSTYNSKYI S. V.
Kyiv National University Technologies and Design, Ukraine

REGULATION OF THE STABILITY OF LIQUID MICROJETS OF POLYPROPYLENE IN A COPOLYAMIDE MATRIX AT THE EXPENSE OF NANOADDITIVES

Goal. *Investigation of the effect of the concentration of nanoparticles of aluminum oxide (Al_2O_3) and alumina modified with silver (Ag/Al_2O_3) on the decomposition kinetics of liquid microjets of polypropylene (PP) in a copolyamide (CPA) matrix and the possibility of controlling the microfibrillar morphology of the PP/CPA blend.*

Methodology. *The components of the blend were mixed on a screw-disk extruder. The kinetics of the disintegration of liquid microjets was studied using a technique based on the theory of destabilization of a liquid cylinder under the action of capillary waves. The degree of dispersion of polypropylene in the matrix was evaluated by photomicrographs of cross sections of the extrudates of the blends.*

Results. *Nanoadditives of the original and silver-modified aluminum oxide with a content of (0.1 ÷ 3.0) wt.% In the blend increase the compatibility of the components: the surface tension ($\gamma_{\alpha\beta}$) in the compositions of all compositions decreases. Ag/Al_2O_3 nanoparticles are more effective than aluminum oxide nanoparticles - the $\gamma_{\alpha\beta}$ value decreases by 9.6 and 5.3 times, respectively, which ensures a high degree of dispersion of the dispersed phase component in the matrix. The disintegration resistance of polypropylene microjets is increasing, as evidenced by a decrease in the instability coefficient (q) and an increase in the microjet lifetime (t_l). The curves of q and t_l dependence on the additive content have an extreme character. The minimum values of the instability coefficient of microjets and the maximum values of their lifetime are achieved at a nanoparticle concentration corresponding to the lowest interfacial tension.*

Scientific novelty. *The positive effect of the investigated nanoadditives on the kinetics of the decomposition of liquid microjets of polypropylene in the copolyamide matrix has been established. The highest modifying effect in the presence of Ag/Al_2O_3 nanoparticles is due to their amphiphilic nature, which ensures the predominant localization of nanoparticles at the interface and a synergistic increase in the degree of compatibility in the PP/CPA system.*

Practical significance. *The regularities of increasing the stability of liquid microjets to disintegration in polymer blends filled with nanoparticles have been established, which will make it possible to determine the parameters of the processes of mixing and forming fibers and films, in which the microfibrillar structure arising during the flow of the melt will remain unchanged in the products.*

Keywords: *polymers blend; nanoparticle; interfacial tension; coefficient of instability; microjet.*