

УДК 677.072.6

**ВПЛИВ ПОВТОРНИХ ЕКСТРУЗІЙ НА ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ  
СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН/СПІВПОЛІАМІД/ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ**

І.А. МЕЛЬНИК

Київський національний університет технологій та дизайну

*Досліджено вплив повторних екструзій на реологічні властивості та процеси структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілен/співполіамід/вуглецеві нанотрубки. Показано, що повторні екструзії не мають негативного впливу на реологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід/вуглецеві нанотрубки та значно покращують волокноутворення поліпропілену в матриці співполіаміду*

Розробка нових матеріалів з прогнозованими характеристиками – ключовий напрямок сучасної науки і техніки, який в значній мірі реалізується розробкою наноматеріалів та технологій їх одержання. Це принципово новий напрямок в науці, що відкриває революційні зміни в усіх галузях людської діяльності. Як нанонаповнювачі використовують різні форми вуглецю, кремнеземи, глиноземи, метали, їх оксиди тощо [1]. Застосування нанодобавок забезпечує полімерним матеріалам високу механічну міцність, стійкість до агресивних реагентів, ультрафіолетового опромінення, відкритого вогню, підвищення тепло- і електропровідності, надання фотоактивності, сенсорних властивостей [2].

Для одержання синтетичних волокон з регульованими наперед заданими властивостями широко використовують модифікацію багатотоннажних промислових волокноутворюючих полімерів. З цієї точки зору значний інтерес викликає поліпропілен (ПП). Одним із ефективних методів модифікації ПП волокон є одержання мікрОВОЛОКОН шляхом переробки розплавів сумішей полімерів. В Київському національному університеті технологій та дизайну виконані фундаментальні дослідження в галузі фізико-хімії розплавів сумішей полімерів, що дали можливість розробити наукові основи одержання ультратонких синтетичних волокон та запропонувати ряд нових технологій виробництва тонковолокнистих матеріалів (фільтрів, комплексних ниток, термоклейових прокладок, штапельних волокон). МікрОВОЛОКНА на основі сумішей полімерів є вовно- та бавовноподібними за рахунок унікальної структури поверхні. Таких волокон немає в природі, і вони не можуть бути одержані за традиційними технологіями [3]. Подальша модифікація властивостей ПП мікрОВОЛОКОН можлива за рахунок введення в їх структуру нанорозмірних добавок.

***Постановка завдання***

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) і нанОВОЛОКНА мають комплекс цінних фізико-хімічних властивостей і рахуються ідеальним армуючим матеріалом для полімерів. Армуючий ефект в полімерному композиті досягається у випадку орієнтації наповнювача в матриці та його однорідному розподіленню. Складність досягнення однорідного розподілення наповнювача в матриці полімера зростає із зменшенням розмірів його частинок. Це пов'язано із тим, що із зменшенням розміру наночастинок різко зростає об'ємна питома поверхня та їх кількість при однаковому об'ємному вмісті, зменшується відстань між частинками наповнювача в матриці і, в цілому, зростає їх здатність до утворення агрегатів [4].

Однорідність розподілення наноструктур в полімерній матриці можна збільшити, використовуючи інтенсивне перемішування, ультразвукову обробку, хімічну і фізичну модифікації поверхні вуглецевих наночастинок або комбінації із перерахованих методів [4]. З іншої сторони відомо, що повторні екструзії дають можливість досягнення тонкого диспергування полімеру дисперсної фази в матричному компоненті [3].

Мета роботи – дослідження впливу повторних екструзій на реологічні властивості та на процеси структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілен/співполіамід/вуглецеві нанотрубки (ПП/СПА/ВНТ)

#### **Об'єкти та методи дослідження**

Об'єктами дослідження були суміші ПП/СПА складу 30/70 мас.%. Для модифікації властивостей ПП мікрОВОЛОКОН використовували тришарові вуглецеві нанотрубки, оскільки вони краще диспергуються в розплаві полімеру, ніж одношарові. Концентрація ВНТ складала 0,5 мас. % від маси поліпропілену. Основні характеристики вихідних полімерів наведені в табл.1.

Таблиця 1. Характеристики вихідних ПП і СПА

Полімер	Хімічна будова	T <sub>пл</sub> , °C	В'язкість розплаву, Па·с	Розбухання екструдату	Режим течії
ПП	$\text{[-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-]}$	170	270	1,6	1,9
СПА	$\text{[-NHRCO-NHR'CO-]}_n$	180	900	1,2	1,1

Змішування полімерів та введення добавки проводилось за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера марки ЛПП-25. Основним робочим органом цього екструдера є рухомий та нерухомий диски, в зазорі між якими реалізуються зсувові та розтягуючі напруги. Останні і зумовлюють змішування компонентів та їх однорідний розподіл. Величина напруг визначається розміром зазору (h) між дисками: зі зменшенням h напруги зростають. Враховуючи зазначене, бі- та трикомпонентні суміші одержували при величині зазору 4,8 мм. За методикою [5], досліджували вплив добавок на реологічні властивості (в'язкість, еластичність та режим течії) розплавів сумішей ПП/СПА. Оскільки в зоні фільтрної витяжки реалізується поздовжнє деформування розплаву, визначали його прядомість за величиною максимально-можливої фільтрної витяжки (Фмах). Процеси структуроутворення при течії розплавів сумішей вивчали методом світлової мікроскопії, проводячи кількісний аналіз всіх типів структур в залишку після екстракції СПА із екструдатів. Розраховували середній діаметр (d) безперервних, коротких мікрОВОЛОКОН, частинок, дисперсію їх розподілу за діаметрами ( $\sigma^2$ ), масову та чисельну долю всіх перелічених типів структур.

#### **Результати та їх обговорення**

Вуглецеві нанотрубки вводилася в поліпропілен екструзійним способом. Після чого модифікований ПП змішували із СПА і це була перша екструзія. Одержані гранули суміші висушували та екстродували вдруге, потім – третій раз. ПП при цьому піддавався екструзії чотири рази (табл. 2).

Результати досліджень свідчать, що повторні екструзії практично не впливають на в'язкість, еластичність та режим течії розплаву суміші ПП/СПА/ВНТ. Має місце зростання прядомості. Найбільшого значення Фмах досягає при двохкратній екструзії і становить 8100%. При трьохкратній

екструзії суміші ПП/СПА/ВНТ величина  $\Phi_{\max}$  дещо зменшується, але залишається більшою ніж у вихідній суміші. Це пояснюється утворенням більш тонких поліпропіленових мікрОВОЛОКОН (табл. 3).

Таблиця 2. Реологічні властивості розплавів сумішей ПП/СПА/ВНТ при повторних екструзіях

Склад суміші, мас.%	Кількість екструзій	$\eta$ , Па·с при $\tau=5,69 \cdot 10^4$ Па	n	B	$\Phi_{\max}$ , %
ПП/СПА 30/70	I	240	1,7	5,5	5300
ПП/СПА/ВНТ 30/70/0,5	I	180	1,8	5,9	7000
ПП/СПА/ВНТ 30/70/0,5	II	190	1,8	5,9	8100
ПП/СПА/ВНТ 30/70/0,5	III	190	1,6	5,9	7500

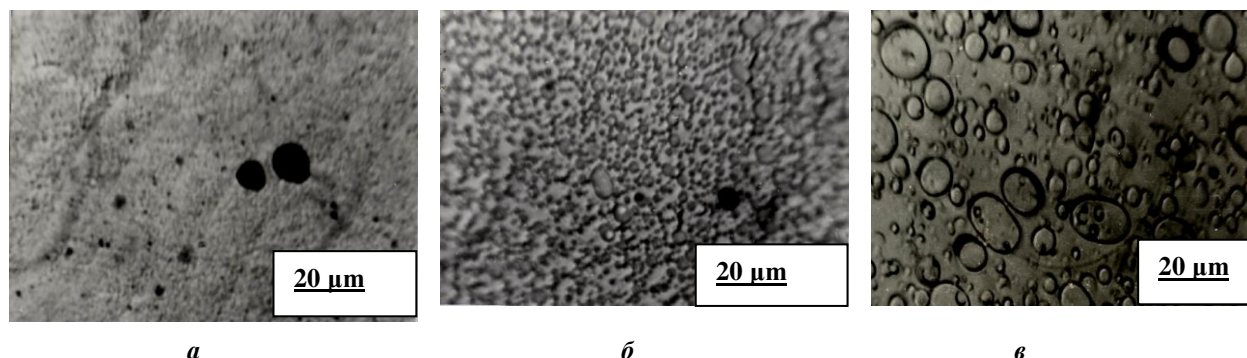
Раніше було показано [3], що повторні екструзії позитивно впливають на волокноутворення ПП в масі СПА, не дивлячись на можливу деструкцію ПП. Встановлені закономірності підтверджуються і для сумішей ПП/СПА/ВНТ. Так, при третій екструзії одержуються найтонші ПП мікрОВОЛОКНА безперервної довжини з діаметром 1,9 мкм та збільшується їх масовий відсоток. Особливо слід підкреслити різке зменшення кількості плівок від 46,5% до 15,7% (табл. 3).

Таблиця 3. Характеристики мікроструктури екструдатів сумішей ПП/СПА/ВНТ при повторних екструзіях

Склад суміші, мас.%	К-сть екструзій	Безперервні волокна			Короткі волокна		Частинки		Плівки мас. %
		$\bar{d}$ , мкм	мас. %	$\sigma^2$ , мкм <sup>2</sup>	$\bar{d}$ , мкм	мас. %	$\bar{d}$ , мкм	мас. %	
ПП/СПА 30/70	I	4,0	50,7	1,9	3,2	2,6	4,1	0,2	46,5
ПП/СПА/ВНТ 30/70/0,5%	I	2,9	68,9	1,1	3,8	1,2	3,8	0,1	29,8
ПП/СПА/ВНТ 30/70/0,5%	II	2,6	69,5	1,2	3,0	1,9	2,7	1,2	27,4
ПП/СПА/ВНТ 30/70/0,5	III	1,9	72,8	1,3	1,8	11,0	1,6	0,5	15,7

Позитивний вплив повторних екструзій підтверджують і мікрофотографії поперечних зрізів екструдатів поліпропілену з добавками ВНТ та сумішей екструдатів полімерів ПП/СПА і ПП/СПА/ВНТ. Аналіз мікрофотографій свідчить, що введення нанодобавки в поліпропілен не забезпечує диспергування наповнювача до нанорівня – на мікрофотографіях видно агрегати ВНТ розміром (1÷10) мкм (рис. а). В процесі першої екструзії (змішування СПА із гранулами ПП/ВНТ) покращується розподіл вуглецевих нанотрубок в суміші полімерів: розмір агрегатів та їх число значно зменшується

рис. б. Із мікрофотографій також, чітко видно, що введення ВНТ позитивно впливає на ступінь диспергування поліпропілену та на однорідність розподілу структурних елементів за розмірами.



Мікрофотографії поперечних зрізів композицій ПП/СПА/ВНТ складу:  
а – 100/0/0,5; б – 30/70/0,5; в – 30/70/0

Отже, важливим науковим результатом роботи є покращення волокноутворення ПП в матриці СПА при течії розплаву суміші ПП/СПА. В практичному плані запропоновано метод зменшення ступеня агрегації ВНТ шляхом трьохкратної екструзії розплаву суміші.

#### **Висновки**

Показано, що введення ВНТ в кількості 0,5% від маси ПП в розплав суміші ПП/СПА не перешкоджає реалізації явища специфічного волокноутворення, а навпаки значно покращує його.

Встановлено, що ВНТ при їх вмісті 0,5мас.% не впливають на основні реологічні характеристики розплаву суміші ПП/СПА, що дає можливість переробляти нанопоповненні суміші на традиційному екструзійному обладнанні в установлених технологічних режимах.

Вперше одержані ПП мікрОВОлокна наповнені ВНТ і рекомендовано використовувати трьохкратні екструзії для запобігання агрегації наночастинок.

#### **ЛІТЕРАТУРА**

1. Chen X., Burger C., Fang D., Sics I., Wang X., He W., Somani R. H., Yoon K., Hsiao B. S., Chu B. In-situ x-ray deformation study of fluorinated multi walled carbon nanotube and fluorinated ethylene-propylene nanocomposite fibers // *Macromolecules*, 2006, V. 39, №16, p. 5427– 5437.
2. Chen Z. H., Foster M. D., Zhou W. S., Fong H., Reneker D. H., Resendes R., Manners I. Structure of poly(ferrocenyldimethylsilane) in electrospun nanofibers // *Macromolecules*, 2001, V. 34, №18, p. 6156 – 6158.
3. Цебрєнко М.В. Ультратонкие синтетические волокна. – М.: Химия, 1991. – 214 с.
4. Товмасян В.Г., Бабанова А.С., Мирзоян С.М., Балаян Г.Г., Айрепетян С.М. Синтез полимерных нанокомпозитов // *Химический журнал Армении*, 2008, т.61., №1, с.112–117.
5. Конюх И.В., Виноградов Г.В., Константинов А.А. Реология полимеров. Микровискозиметр для расплавов полимеров // *Пластмассы*, 1963, №10, – с. 45–47.