

# ВПЛИВ БАКТЕРИЦИДНОЇ НАНОДИСПЕРСНОЇ ДОБАВКИ $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ МІКРОВОЛОКНИСТИХ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИХ МАТЕРІАЛІВ

О.О. Сап'яненко<sup>1</sup>, Л.С. Дзюбенко<sup>1</sup>, П.П. Горбик<sup>1</sup>,  
М.В. Цебренко<sup>2</sup>, І.А. Мельник<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, ryash@i.ua

<sup>2</sup>Київський національний університет технологій та дизайну  
вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна, mtfibers@ukr.net

*Переробкою суміші поліпропілен/співполіамід/( $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ ) – (ПП/СПА/( $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ )) – одержано поліпропіленовий мікрОВОлокнистий матеріал (МВМ), що містить наночастинки (НЧ) срібла. Методами реологічних вимірювань, спектрофотометрії в УФ- та видимій областях, оптичної мікроскопії та ДТА вивчено вплив бактерицидної добавки  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  з питомою поверхнею  $215 \text{ м}^2/\text{г}$  на структуротворення та фазові переходи в сумішах ПП/СПА зі співвідношенням компонентів у %мас. 30/70. Вміст добавки у вихідному композиті ПП/( $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ ) складав 0,05 – 3,0 мас. %. Встановлено, що НЧ добавки  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  не перешкоджають реалізації волокнотворення ПП в матриці СПА. Присутність добавки за невисокого вмісту 0,05 – 0,5 % мас. стабілізує рідкі струмені ПП в розплаві суміші ПП/СПА за течії по каналу формуючого отвору. За вищої концентрації добавки, 1 – 3 мас. %, її стабілізуюча дія послаблюється внаслідок агрегації НЧ. МВМ, вилучений із екструдатів ПП/СПА/( $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ ), містить НЧ срібла. Це є важливою обставиною для створення бактерицидних тонковолокнистих фільтрів.*

## Вступ

Поліпропілен і мікрОВОлокнисті матеріали (МВМ) мають дозвіл в Україні на використання в медико-біологічній та харчовій промисловостях. Створення бактерицидних поліпропіленових мікрОВОлокон (МВ) є досить складним завданням, зважаючи на неполярність полімеру та відсутність реакційноздатних функціональних груп, за допомогою яких можна було б закріпити потрібні фрагменти. Відомі шляхи вирішення вказаної проблеми як, наприклад, модифікування методом щепленої полімеризації до макромолекулярного ланцюга поліпропілену (ПП) з утворенням полімерів, що мають реакційноздатні функціональні групи. Але це складний і дорогий процес, який передбачає використання шкідливих органічних розчинників та мономерів. Тому одним із перспективних і актуальних шляхів вирішення є введення бактерицидних добавок в ПП та його суміші з іншими полімерами. Поєднання унікальних властивостей поліпропіленових МВ з бактерицидною дією введених добавок дасть змогу створити нові полімерні матеріали для використання в медицині, промисловості, побуті.

Відомо, що переробка сумішей полімерів відкриває шлях до одержання матеріалів з новими цінними властивостями. Так, наприклад, технологія виробництва принципово нових матеріалів на основі ультратонких синтетичних волокон базується на так званому явищі специфічного волокнотворення в процесі переробки розплавів сумішей полімерів [1 – 3]. На сьогодні в Україні розроблена і впроваджена технологія виробництва фільтрів на основі поліпропіленових МВ з тонкістю очистки 1 мкм, які знайшли широке застосування у медико-біологічній та харчовій промисловостях, а також для очистки питної води в побутових умовах. Проведеними спільними

дослідженнями Київським національним університетом технологій та дизайну та Інститутом хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України встановлено закономірності одержання МВ з поліпшеними характеристиками шляхом введення кремнеземів з нанорозмірними частинками у розплав суміші полімерів. Тонкість очистки вдалось підвищити до 0,3 мкм. На порядку денному стоїть питання надання мікрОВОЛОКНИСТИМ матеріалам (МВМ) специфічних властивостей, зокрема актуальним є модифікування їх метою одержання бактерицидних МВМ. Бактерицидні властивості срібла добре відомі. Препаратам срібла, як антисептикам, притаманний широкий спектр бактерицидної, віруліцидної та фунгіцидної дії, тому вони знаходять широке застосування в медичній практиці [4]. Останнім часом інтенсивно розробляються і виходять на ринок медичної продукції різноманітні препарати, що містять наночастинки (НЧ) срібла. Поєднання унікальних властивостей ПП із бактерицидною дією НЧ срібла – шлях до створення нових матеріалів для застосування в різних галузях промисловості та в медицині.

Мета роботи – одержати поліпропіленові мікрОВОЛОКНИСТІ матеріали з комбінованою добавкою  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  та встановити її вплив на реологічні властивості розплавів полімерних сумішей, структуру екструдатів поліпропілен/співполіамід та вилучених із них мікрОВОЛОКНИСТИХ матеріалів, а також дослідити кінцевий продукт (мікрОВОЛОКНА) на наявність наночастинок срібла в залежності від вмісту нанодисперсної добавки в поліпропілені.

### **Об'єкти та методи дослідження**

Для одержання комбінованої добавки  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  брали пірогенний кремнезем марки Біосил з величиною питомої поверхні  $320 \text{ м}^2/\text{г}$  виробництва Калуського експериментального заводу (ТУ У 24.6–05540209–003–2003). Методика одержання комбінованої добавки базувалась на відновленні глюкозою іонів  $\text{Ag}^+$  з нанесеного на поверхню частинок кремнезему нітрату срібла. З метою запобігання агрегуванню модифікованого сріблом кремнезему нанесення нітрату срібла здійснювали із його водно-спиртового розчину. Висушування відділеного від розчину модифікованого кремнезему проводили спочатку на повітрі за кімнатної температури впродовж 40 год за перемішування, потім – у сушильній шафі за температури  $55^\circ \text{C}$  впродовж 3 год. Термообробку здійснювали в муфельній печі за температури  $550^\circ \text{C}$  протягом 30 хв. Такий температурний режим було вибрано після аналізу термограм кремнезему з нанесеним на його поверхню нітратом срібла.

Введення добавок та змішування полімерів проводили за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера ЛГП-25, в дисковій зоні якого здійснювалось тонке і рівномірне змішування. Добавку попередньо вводили в ПП екструзійним способом. Вміст добавок для сумішей подано у % мас. Концентрація добавки в екструдатах ПП/ $(\text{Ag}/\text{SiO}_2)$  складала 0,05, 0,1, 0,5, 1,0 та 3,0 %. На основі цих екструдатів суміщенням з СПА у розплаві за допомогою екструдера ЛГП-25 одержували композити ПП/СПА/ $(\text{Ag}/\text{SiO}_2)$ . Співвідношення полімерів у суміші ПП/СПА складало 30/70. Один із композиційних екструдатів містив одночасно 0,5 % мас.  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  та 3 % мас. олеату натрію.

В'язкісні властивості полімерних розплавів досліджували методом капілярної віскозиметрії з використанням мікрОВІСКОЗИМЕТРА постійного тиску МВ-2 в діапазоні напруг зсуву ( $\tau$ )  $(0,1 - 5,69) \cdot 10^4 \text{ Па}$  в інтервалі температур  $190 - 220^\circ \text{C}$ . Режим течії  $n$  визначали за тангенсом кута нахилу дотичної в даній точці кривої течії до осі абсцис. Еластичність розплавів оцінювали за величиною розбухання  $V$  екструдатів сумішей, підданих відпалюванню в силіконовій рідині за  $170^\circ \text{C}$  впродовж 5 хв для повної релаксації накопичених високоеластичних деформацій. Величина розбухання екструдатів – це опосередкована характеристика волокнотворення: чим більша кількість

утворених МВ і чим вони тонші, тим більша величина розбухання [1]. Вплив добавок на прядомість розплавів сумішей ПП/СПА характеризували величиною максимально можливої фільтрної витяжки  $\Phi_{\max}$ , яку визначали як відношення швидкості прийому затверділого струменя до швидкості витікання розплаву з формувального отвору. Ця величина характеризує здатність розплаву до повздовжнього деформування. Процеси структуротворення за течії розплавів сумішей вивчали методом оптичної мікроскопії (мікроскоп МБИ-15), проводячи кількісний аналіз усіх типів структур у залишку після екстракції СПА з композиційних екструдатів. Результати обробляли методом математичної статистики, визначаючи середній діаметр довгих та коротких волокон, частинок, розміри плівок, їх масову частку.

З метою вивчення закономірностей фазових переходів у полімерних матеріалах реєстрували термограми на дериватографі Q-1500 D фірми МОМ, Будапешт. Використовували платинові тиглі, як еталон брали  $Al_2O_3$ . Зразки подрібнювали, досліджувана проба складала 120 – 200 мг. Термограми процесу плавлення реєстрували за швидкості нагрівання 5 град/хв в інтервалі температур від кімнатної до 200 °С, після чого записували криві кристалізації розплаву за швидкості охолодження 1,5 град/хв. Точність визначення температур плавлення та кристалізації складала  $\pm 2$  °С. Ступінь кристалічності (СК, %) розраховували за методикою [5], виходячи з ентальпії плавлення повністю кристалічного полімеру за рівнянням:

$$\alpha = \Delta H / \Delta H_{\text{кр}} \cdot 100,$$

де  $\Delta H_{\text{кр}}$  – теплота плавлення повністю кристалічного полімеру, яка складає для ПП 62 кал/г;  $\Delta H$  – теплота плавлення досліджуваного зразка. Для розрахунку  $\Delta H$  проводили калібрування площі піків теплових ефектів за *n*-амінобензойною кислотою, ентальпія плавлення якої складає 36,3 кал/г.

Для визначення розмірів частинок срібла, що утворилися в результаті реакції відновлення іонів срібла, а також наявності НЧ срібла у композитних екструдатах та у поліпропіленових МВМ після вилучення останніх шляхом екстрагування матричного полімеру етиловим спиртом [6, 7] реєстрували спектри відбиття досліджуваних матеріалів на спектрометрі Perkin Elmer Lambda 35.

### Результати та їхнє обговорення

Одержана добавка  $Ag/SiO_2$  мала пухнастий вигляд подібно до вихідного пірогенного кремнезему та була забарвлена у насичений жовтий колір. Її питома поверхня, визначена за методом теплової десорбції аргону, складала 215 м<sup>2</sup>/г. Вміст срібла в комбінованій добавці складав 3,1 мас. %. Слід зазначити, що питома поверхня одержаного зразка нижча за питому поверхню вихідного кремнезему, що може вказувати на те, що під час нанесення нітрату срібла на кремнезем із розчину, висушування та прожарювання композиції могло відбутися певною мірою агрегування частинок як кремнезему, так і срібла.

З метою з'ясування механізмів процесів, що мають місце за течії розплавів трикомпонентних сумішей ПП/СПА/( $Ag/SiO_2$ ), спочатку досліджували вплив комбінованої добавки  $Ag/SiO_2$  на реологічні властивості розплавів ПП. З одержаних даних (табл. 1) випливає, що розплави як вихідного ПП, так і композиції ПП з різним вмістом добавки  $Ag/SiO_2$  – типові неньютонівські рідини, що підтверджується значенням показника *n* (1,4 – 2,0). При цьому введення комбінованої добавки не призводить до зміни режиму течії розплавів полімеру, про що свідчать близькі значення величини *n* для всіх досліджених розплавів.

**Таблиця 1.** Вплив добавки Ag/SiO<sub>2</sub> на реологічні властивості розплавів поліпропілену

Склад суміші, мас. %	$\eta$ , Па*с, за $\tau=10^{-4}$ Па				n		$\Phi_{\max}$ , %	B	
	5,69	4,17	3,47	1,61	I	II		до відпалу	після відпалу
ПП вихідний	330	490	590	1080	2,0	1,5	47800	1,6	1,8
ПП після ЛГП	270	390	470	960	2,0	1,6	32300	1,5	1,8
ПП + 0,05 % Ag/SiO <sub>2</sub>	300	440	540	1090	2,0	1,5	38400	1,6	1,7
ПП + 0,1 % Ag/SiO <sub>2</sub>	320	470	560	1100	2,0	1,4	33200	1,5	1,7
ПП + 0,5 % Ag/SiO <sub>2</sub>	310	450	550	1040	1,9	1,4	29000	1,5	1,6
ПП + 1,0 % Ag/SiO <sub>2</sub>	300	440	520	950	1,9	1,4	30000	1,4	1,6
ПП + 3,0 % Ag/SiO <sub>2</sub>	310	450	520	1010	2,0	1,5	15700	1,5	1,6

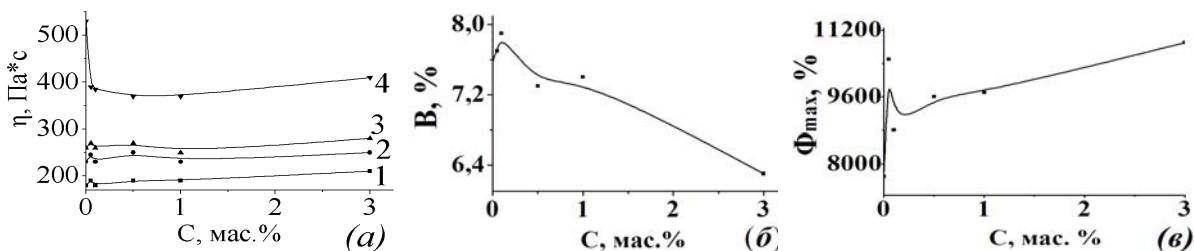
Також прослідковується загущуючий вплив добавки на розплав ПП, що проявляється у підвищенні його в'язкості. Має місце деяке зниження еластичності розплаву ПП (зменшення величини B від 1,8 до 1,6 для відпалених зразків), що є типовим для наповнених розплавів полімерів. В'язкість розплаву бінарної суміші ПП/СПА різко зменшується порівняно з в'язкістю вихідних полімерів ПП та СПА (табл. 2).

**Таблиця 2.** Вплив добавки Ag/SiO<sub>2</sub> на реологічні властивості розплавів поліпропілен/співполіамід

Склад суміші, мас.%	$\eta$ , Па*с, $\tau=10^{-4}$ Па				n		$\Phi_{\max}$ , %	B	
	5,69	4,17	3,47	1,61	I	II		до відпалу	після відпалу
ПП (після ЛГП)	270	390	470	960	2,0	1,6	32300	1,5	1,8
СПА (після ЛГП)	750	820	870	1030	1,3	1,1	77400	1,2	1,2
ПП/СПА	180	230	260	530	1,8	1,5	7700	2,9	7,6
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30 / 70 / (0,05)	190	245	270	390	1,7	1,5	10500	2,6	7,7
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30 / 70 / (0,1)	180	230	260	385	1,7	1,5	8800	2,6	7,9
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30 / 70 / (0,5)	190	250	270	370	1,6	1,5	9600	2,5	7,3
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30 / 70 / (1,0)	190	230	250	310	1,5	1,6	9700	2,5	7,4
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30 / 70 / (3,0)	210	250	280	410	1,6	1,5	10900	2,5	6,3

Вказане явище пояснюється волокнотворенням ПП в матриці СПА та двофазністю системи з перехідним шаром. Можна стверджувати, що має місце тенденція до збільшення в'язкості розплавів потрійних сумішей ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>) порівняно з бінарними ПП/СПА. Як і у випадку з розплавами сумішей ПП/(Ag/SiO<sub>2</sub>), таке зростання в'язкості розплаву суміші пояснюється ефектом наповнення. Розплави наповнених сумішей, як і вихідних компонентів, також є неньютонівськими рідинами, на що

вказують значення показника  $\eta$ . Ще одним проявом позитивного впливу нанодисперсної добавки  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  є зростання прядомості розплавів ПП/СПА, що проявляється у зростанні величини максимально можливої фільтрної витяжки  $\Phi_{\text{max}}$  (табл. 2, рис. 1).



**Рис. 1.** Залежність реологічних характеристик розплавів сумішей ПП/СПА/ $(\text{Ag}/\text{SiO}_2)$  від вмісту  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ : *a* - в'язкості за  $\tau \cdot 10^{-4}$ , Па: 1 – 5,69; 2 – 4,17; 3 – 3,47; 4 – 1,62; *б* – показника еластичності; *в* – максимальної фільтрної витяжки.

Еластичність розплавів трикомпонентних сумішей ПП/СПА/ $(\text{Ag}/\text{SiO}_2)$ , як і двокомпонентних ПП/ $(\text{Ag}/\text{SiO}_2)$ , дещо зменшується, що взагалі характерно для наповнених систем. В той же час для розплавів трикомпонентних сумішей значення показника  $B$  є досить високими (7,3 – 7,9), що свідчить про реалізацію повною мірою волокнотворення ПП в матриці СПА.

Зростання значення показника  $B$  характерно для низьких концентрацій  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  – до 0,5 мас. %. Така закономірність пояснюється зміцненням струменя трикомпонентного розплаву в полі повздовжньої деформації. Спадання ж  $B$  за більш високого вмісту добавки може бути пов'язано з просторовими складнощами повздовжньому деформуванню елементів надмолекулярної структури внаслідок часткового агрегування частинок добавки.

Відомо, що мікроструктура екструдатів визначається не лише мікрореологічними процесами на стадії переробки, а й, значною мірою, здатністю полімерів дисперсної фази та дисперсного середовища кристалізуватись, а також умовами кристалізації. Тому важливим є знання закономірностей структуротворення у розплавах полімерів за присутності нанодисперсної добавки. Характеристики фазових переходів, визначені з термограм плавлення та кристалізації, наведено в табл. 3.

Слід зазначити, що струмені розплавів сумішей ПП з добавкою  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  в процесі одержання екструдатів кристалізувались за умови різкого охолодження – прийом їх із екструдера проводився у ванну з холодною водою, тобто за умов, далеких від рівноважних. Тому ступінь кристалічності екструдатів невисокий. Присутність добавки не впливає на температуру плавлення  $T_{\text{пл}}$  ПП, але понижує температуру початку плавлення  $T_1$  для екструдатів з високим вмістом добавки (3,0 мас. %) та для композиції, що містить одночасно 0,5 % мас.  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  та 3,0 % мас. олеату натрію – поверхнево активної речовини, що в даному випадку виконує роль компатибілізатора. Компатибілізатор – речовина, що вводиться у розплав суміші полімерів для поліпшення сумісності компонентів, яка є важливою для волокнотворення. Для цих двох екструдатів спостерігається також розширення температурного інтервалу плавлення  $\Delta T_{\text{пл}}$  порівняно з екструдатами, що мають невисокий вміст  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ .

Пониження температури початку плавлення та розширення температурного інтервалу плавлення вказує на те, що за даних умов кристалізації формуються дрібніші кристаліти, які характеризуються також ширшим розкидом за розмірами. За умов запису термограм кристалізація розплаву після плавлення екструдатів відбувалась за низької швидкості охолодження розплавленого екструдату (1,5 град/хв), тому СК, визначений за термограмою кристалізації, виявився вищим порівняно з СК, розрахованим за термограмами плавлення екструдатів. Присутність добавок сприяє зростанню СК для

всіх композицій. Також для них характерно підвищення температури початку кристалізації  $T_3$ , температури кристалізації  $T_{кр}$  (за винятком композиції з олеатом натрію) (табл. 3).

**Таблиця 3.** Температурні характеристики плавлення та кристалізації екструдатів і мікрОВОЛОКОН на основі поліпропілену

Система	Плавлення, T °C					Кристалізація, T °C				
	$T_1$	$T_{пл}$	$T_2$	$\Delta T_{пл}$	СК, %	$T_3$	$T_{кр}$	$T_4$	$\Delta T_{кр}$	СК, %
<i>Екструдати:</i> ПП (після ЛГП)	146	170	196	50	15,8	123	118	110	13	19,1
ПП+0,05 % Ag/SiO <sub>2</sub>	146	170	191	45	13,1	126	120	113	13	29,0
ПП+0,1 % Ag/SiO <sub>2</sub>	146	172	191	45	15,0	128	123	114	14	32,8
ПП+0,5 % Ag/SiO <sub>2</sub>	146	170	192	46	14,4	125	122	112	13	30,7
ПП+3,0 OINa +0,5 % Ag/SiO <sub>2</sub>	141	171	190	49	14,2	124	116	103	21	30,3
ПП+1,0 % Ag/SiO <sub>2</sub>	149	171	193	44	14,7	127	120	110	17	34,2
ПП+3,0 % Ag/SiO <sub>2</sub>	140	172	194	54	14,8	128	124	114	14	30,9
<i>МікрОВОЛОКНА</i> ПП:	142	170	199	52	48,5	127	120	107	20	34,9
ПП+0,05 % Ag/SiO <sub>2</sub>	145	171	197	52	24,8	128	124	110	18	37,4
ПП+0,1 % Ag/SiO <sub>2</sub>	146	170	196	50	27,0	128	126	113	15	36,1
ПП+0,5 % Ag/SiO <sub>2</sub>	146	171	197	51	26,9	132	129	114	18	37,1
ПП+1,0 % Ag/SiO <sub>2</sub>	146	170	197	51	58,3	128	125	112	16	41,6
ПП+3,0 % Ag/SiO <sub>2</sub>	144	170	197	53	25,6	132	129	117	15	33,2

Умовні позначення: температура початку плавлення –  $T_1$ , температура плавлення –  $T_{пл}$ , температура завершення плавлення –  $T_2$ , температура початку кристалізації –  $T_3$ , температура кристалізації –  $T_{кр}$ , температура завершення кристалізації –  $T_4$  для ПП.

Для екструдатів на основі суміші полімерів (табл. 4) інтервали плавлення обох полімерів (ПП, СПА) співпадають. Піки слабоінтенсивні, бо екструдати одержані за умов кристалізації, далеких від рівноважних, мають невисокий СК. Кристалізація суміші перебігає так, що спочатку кристалізується матричний полімер (СПА), а потім на поверхні твердого СПА починає кристалізуватись ПП. При цьому ПП формується у високодисперсному стані – у вигляді МВ. Викладеним пояснюється деяке зростання температури кристалізації  $T_{кр}$  для ПП. Кристалізація ПП у високодисперсному стані на твердій поверхні СПА відбувається через гетерогенне зародкотворення. Швидкість кристалізації ПП у даному випадку вища, ніж за умови гомогенного зародкотворення. Посилена нуклеація веде до зростання  $T_{кр}$ . Цим пояснюється зростання температури початку кристалізації  $T_4$ . Слід зазначити, що процес кристалізації стабілізує струмені ПП, що виходять із формувального отвору. Це сприяє утворенню більш тонких МВ. Як було показано нами раніше [8], присутність кремнеземів справляє суттєвий вплив на реологічну поведінку розплавів сумішей ПП/СПА, на фазові переходи полімерів у цих сумішах. Має місце зменшення в'язкості, поліпшення прядомості розплавів, а також зміна температурних інтервалів фазових переходів. Було показано, що вплив визначається хімічною природою груп на поверхні частинок кремнезему. Від полярності

цих груп залежить розподіл частинок у екструдаті, тобто у полімері дисперсної фази (волокнотворному, ПП), у дисперсійному середовищі (матричному полімері, СПА) та у міжфазних шарах, що значною мірою регулює структуротворення. Такий розподіл встановлено також у роботі [9], де досліджено розподіл аеросилу А-175 між полімерними фазами та склад адсорбційних шарів на поверхні фаз у сумішах двох полімерів, а саме: співполімеру бутадієну та акрилонітрилу (СКН) з поліетиленом (ПЕ), у випадку попереднього введення аеросилу в ПЕ. Показано, що на границі поділу полімерних фаз розташовуються частинки наповнювача, на яких міцно адсорбовані макромолекули обох полімерів суміші. Ці частинки з'єднують полімерні фази і підвищують адгезію між ними. Встановлено також, що присутність аеросилу практично не впливає на дуже низьку розчинність полімерів один в одному, але змінює адгезію між полімерними фазами суміші. У потрійних екструдатах ПП/СПА/SiO<sub>2</sub> також цілком імовірним є розташування певної частки кремнезему на границі поділу ПП/СПА, тобто частинки добавки беруть участь у формуванні полімерного міжфазного шару. Протяжність та щільність цього шару прямо пов'язана з рівнем міжмолекулярної взаємодії у ньому. Так, виявлений суттєвіший вплив  $\gamma$ -пропілкремнезему ( $\gamma$ -АПА) порівняно з іншими кремнеземами може бути наслідком більш рівномірного розподілу частинок згаданого кремнезему у перехідному шарі розплаву суміші ПП/СПА через підвищення спорідненості поверхні  $\gamma$ -АПА до обох полімерів: до ПП за рахунок метиленових груп пропільного містка та до СПА за рахунок аміногрупи  $\gamma$ -амінопропільного радикала, а також залишкових силанольних груп. Посилення взаємодії у перехідному шарі може суттєво збільшити його протяжність і щільність, що в свою чергу, сприятиме передачі зсувових напруг від матриці СПА до крапель ПП та їх деформуванню у струмені, які тверднуть з утворенням МВ.

Для кристалізації екструдатів потрійних сумішей ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>) характерно зростання температури початку кристалізації для ПП ( $T_4$ ) порівняно з  $T_4$  для ПП (після ЛПП) та подвійними екструдатами ПП/(Ag/SiO<sub>2</sub>), а також поява додаткового низькотемпературного піку кристалізації ПП –  $T''_{кр}$ . Встановлена закономірність пов'язана, з одного боку, з дисперсним станом ПП у вигляді МВ та з наявністю певної частки ПП у міжфазному шарі, який кристалізується з утворенням супертонких фібрил на поверхні основного волокна. Присутність добавки Ag/SiO<sub>2</sub> у розплаві суміші ПП/СПА призводить до розширення температурного інтервалу кристалізації ПП порівняно з композицією ПП/СПА (з 15 до 22 – 24 град), що свідчить про формування кристалітів ПП з ширшим розкидом за розмірами, які можуть розташовуватись як у основних мікрофібрилах, так і у міжфібрилах, що відходять від основних мікрофібрил та з'єднують останні. Виходячи з розмірів мікрофібрил орієнтованих полімерів, що кристалізуються, міжкристалітних прошарків у мікрофібрилах [10] та розмірів самих НЧ (переважно 2 – 10 нм), останні можуть розташовуватись переважно у міжфібрилярному просторі.

Дослідження процесів плавлення та кристалізації поліпропіленових МВ (табл. 4) показали, що для останніх порівняно з екструдатами ПП характерний вищий ступінь кристалічності. Зростання СК є результатом вдосконалення кристалічної структури за експонування зразків в умовах підвищеної температури (78°C, 12 год) під час екстракції етанолом матричного полімеру з екструдатів сумішей полімерів. Внаслідок тривалого “відпалу” ступінь кристалічності практично вирівнюється для МВМ в інтервалі невисоких концентрацій нанодисперсної добавки Ag/SiO<sub>2</sub> та дещо спадає за високого її вмісту (табл. 4), що може бути пов'язано з нижчою регулярністю укладання елементів мікрофібрилярної структури, спричиненою стеричними перешкодами формуванню мікрофібрил у МВ за течії розплаву сумішей.

**Таблиця 4.** Температурні характеристики плавлення та кристалізації у сумішах поліпропілен/співполіамід/(срібло/кремнезем)

Екструдат	Плавлення, T °C				Кристалізація, T °C							
	ПП+СПА				СПА		ПП					
	T <sub>1</sub>	T <sub>пл</sub>	T <sub>2</sub>	ΔT <sub>1</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>кр</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>кр</sub> '	T <sub>кр</sub> ''	T <sub>5</sub>	ΔT <sub>2</sub>	СК, %
ПП/СПА 30/70	148	171	190	42	146	140	126	124	112	109	15	27,9
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30/70 (0,05)	149	170	191	42	146	142	128	124	114	106	22	36,2
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30/70 (0,1)	150	173	190	40	147	143	128	124	116	103	25	31,5
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30/70 / (0,5)	149	169	187	38	145	140	127	123	114	104	23	33,7
ПП/СПА/(OINa)/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30/70 (3,0) / (0,5)	153	172	189	36	146	142	125	121	116	103	22	37,5
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30/70 (1,0)	152	170	192	40	146	142	128	123	119	104	24	30,1
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30/70 (3,0)	150	170	188	38	145	141	128	121	112	105	23	26,0

Позначення: температура початку плавлення екструдату ПП/СПА – T<sub>1</sub>, температура плавлення екструдату – T<sub>пл</sub>, температура завершення плавлення екструдату – T<sub>2</sub>, температура початку кристалізації СПА – T<sub>3</sub>, температура кристалізації СПА – T<sub>кр</sub>, температура початку кристалізації ПП – T<sub>4</sub>, температура кристалізації ПП (перший максимум) – T<sub>кр</sub>', температура кристалізації ПП (другий максимум) – T<sub>кр</sub>'', температура завершення кристалізації ПП – T<sub>5</sub>; ΔT<sub>1</sub> – температурний інтервал плавлення обох полімерів: ПП та СПА; ΔT<sub>2</sub> – температурний інтервал кристалізації ПП

У випадку присутності комбінованої нанодисперсної добавки Ag/SiO<sub>2</sub> у розплаві суміші ПП/СПА її частинки можуть по-різному розташовуватись по перетину струменю розплаву за течії в формувальному каналі. Добавка Ag/SiO<sub>2</sub> являє собою суміш НЧ кремнезему, НЧ срібла, про що свідчить присутність у спектрі поглинання Ag/SiO<sub>2</sub> чіткої інтенсивної смуги за 402 нм (рис. 2, а), характерної для НЧ срібла, – смуги поверхневого плазмонного резонансу внаслідок збудження колективного коливання електронного газу на поверхні НЧ під впливом електромагнітного поля світлової хвилі [6, 7]. Ця смуга інтенсивна і відповідає вузькому розподілу НЧ за розмірами – до 10 нм. Частинки кремнезему мають на своїй поверхні гідроксильні групи і, найімовірніше, будуть розташовуватись частково у матричному СПА за рахунок взаємодії гідроксильних груп із амідними групами СПА, частково – у перехідному шарі між СПА та ПП і частково – у мікрволокнах ПП.

Відомо, що основною структурною одиницею орієнтованих аморфно-кристалічних полімерів є мікрофібрили. Мікрофібрили більшості полімерів характеризуються стійким поперечним розміром – біля 10 нм. Вони досить щільно укладені вздовж осі орієнтації. У більшості випадків мікрофібрилам притаманна гетерогенність: по їх довжині чергуються кристалічні та аморфні прошарки, утворюючи «великі періоди», причому кристаліти займають більшу частину періоду (60 – 80 %) [10]. В залежності від ступеня витягування λ для орієнтованих поліпропіленових плівок



( $\lambda=6...10$ ) великий період  $L$  складав 17 – 20 нм [11]. Враховуючи ці дані, аморфний прошарок у довжині великого періоду займає біля 5 – 6 нм. Орієнтовані МВ також мають мікрофібрилярну великоперіодну структуру. Особливостями великоперіодної структури МВ порівняно зі звичайними волокнами є зменшення великого періоду, поперечних та поздовжніх розмірів кристалітів, а також збільшення щільності аморфних прошарків мікрофібрил [12]. Виходячи з такої будови МВ, можна вважати, що найдрібніші НЧ як срібла, так і кремнезему або ж кремнезему з кластерами срібла на поверхні частинок можуть розташовуватись у міжкристалітних прошарках. Ще якась частка їх може ввійти до міжфібрилярних проміжків. І ще одна ймовірна локалізація НЧ добавки – у міжфазному шарі екструдату суміші полімерів, який після вимивання матричного полімеру являє собою безліч мікрофібрил, що відходять від основних МВ, покривають їхню поверхню і зв'язують окремі МВ. НЧ срібла неполярні і можуть розташовуватись по перетину екструдату там же, де й частинки кремнезему, але очевидно, будуть слабше взаємодіяти з полярними групами СПА, і тому справлятимуть менший вплив на формування міжфазного шару. Крім того, певна частка срібла, вірогідно, могла бути сформована у вигляді кластерів на поверхні кремнеземних частинок, про що свідчить присутність смуги поглинання за 285 нм [13] для екструдатів ПП з  $Ag/SiO_2$  (рис. 2, б), внаслідок чого частина гідроксильних груп поверхні кремнезему може бути екранованою і виключеною із специфічної взаємодії з СПА. Це може послабити взаємодії в процесі формування міжфазного шару між ПП та СПА і вплинути на його протяжність та щільність, а отже, і на мікроструктуру екструдатів.

Дослідження екструдатів за допомогою оптичної мікроскопії, проведені з метою з'ясування механізму впливу нанодисперсної добавки на структуротворення за течії розплавів бінарних та трикомпонентних сумішей (табл. 5), дають підставу стверджувати, що присутність у розплаві суміші полімерів добавки  $Ag/SiO_2$  з нанорозмірними частинками не перешкоджає реалізації волокнотворення ПП в матриці СПА. Це підтверджується тим, що для бінарних і трикомпонентних сумішей 96,0 – 98,7 % мас. ПП витрачається на волокнотворення. За невисоких концентрацій добавки (0,05 – 0,5 мас. %) має місце зменшення середнього діаметру МВ. При цьому вміст небажаних структур (частинок та плівок) у даному інтервалі концентрацій практично не зростає. Виходячи з наведених даних, можна вважати, що присутність добавки за невисокого її вмісту стабілізує рідкі струмені ПП за течії через канал формуючого отвору та після виходу з нього. Однак за підвищеної концентрації  $Ag/SiO_2$ , що складає 1,0 % мас. та 3,0 мас. %, зростає масова частка коротких МВ, тобто можливе агрегування твердих частинок спричинює просторові затруднення формуванню довгих МВ. Слід також зазначити, що частинки твердої добавки  $Ag/SiO_2$  сповільнюють міграційні процеси в дисперсній фазі. Це проявляється у зникненні або в значному потоншанні зовнішніх тонковолокнистих оболонок – ЗТВО (табл. 4).

Щоб визначити, як розподіляються частинки добавки в композиті ПП/( $Ag/SiO_2$ ) за різного її вмісту, реєстрували спектри екструдатів. На рис. 2, б наведено спектри поглинання екструдатів ПП з різним вмістом  $Ag/SiO_2$ . Як видно, в спектрах присутні смуги поглинання за 295 та 416 нм. Інтенсивність цих смуг поглинання зростає зі збільшенням вмісту добавки в екструдаті. Скоріше за все, зі зростанням вмісту добавки все ж відбувається агрегування частинок, на що опосередковано вказують дані реологічних вимірювань, проте певний вміст НЧ срібла, а також кластерного срібла (смуга поглинання за 295 нм) характерний для всіх одержаних композитних екструдатів в діапазоні концентрацій  $Ag/SiO_2$  від 0,05 до 3,0 мас. %. Зокрема, більш інтенсивні смуги поглинання відрізняють композит ПП+0,5 % мас.  $Ag/SiO_2$ +3 % мас. олеату натрію від композиту ПП+0,5 % мас.  $Ag/SiO_2$ , що може бути пов'язано з тим, що за присутності поверхнево-активної речовини дисперсна добавка в розплаві меншою мірою піддається

агрегуванню і розподіляється рівномірніше. Слід зазначити, що всі екструдати мають забарвлення від світло-жовтого до зеленуватого. Потрійні екструдати ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>) також забарвлені, проте слабкіше. Спектри поглинання цих екструдатів наведено на рис. 2, в. Для всіх їх характерна смуга поглинання 413 нм. Це вказує на те, що в композитних матеріалах ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>) присутні частинки срібла, принаймні певна частка яких нанодисперсна. Слід зазначити, що в розплаві суміші ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>)/(олеат Na) 30/70/(0,5)(3,0), тобто за присутності поверхнево-активної речовини в процесі суміщення в розплаві частинки добавки меншою мірою агрегуються, що видно за порівняння спектрів поглинання для екструдатів ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>) 30/70/(0,5), рис. 2, в, крива 3 та ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>)/(олеат Na) 30/70/(0,5)(3,0), рис. 2, крива 6.

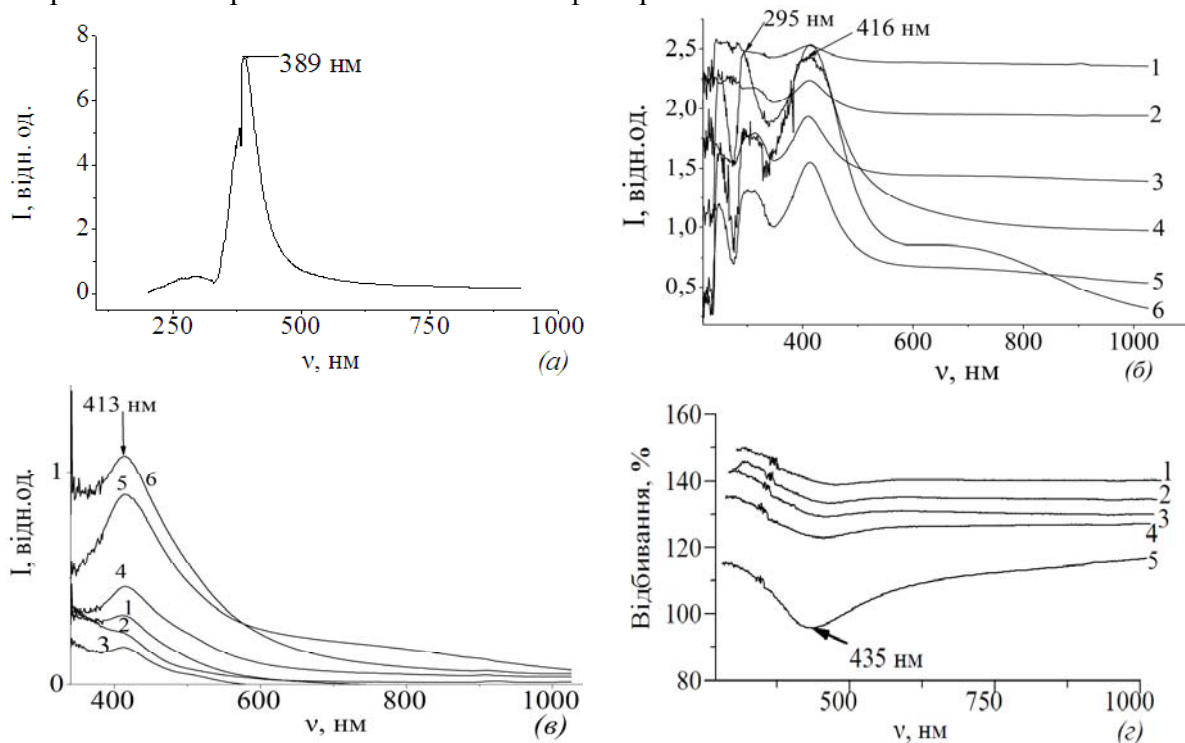
**Таблиця 5.** Характеристика мікроструктури екструдатів бінарної та потрійних сумішей

Склад суміші, %мас.	Довгі волокна			Короткі волокна		Частинки		Плівки	ЗТВО
	d, мкм	% мас.	$\sigma^2$ , мкм <sup>2</sup>	d, мкм	% мас.	d, мкм	% мас.	% мас.	% мас.
ПП/СПА	3,8	85,1	1,5	3,0	12,9	3,0	0,1	1,0	0,9
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30/70/ (0,05)	2,9	96,1	1,1	2,9	2,6	2,9	0,3	1,0	0
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30/70/ (1,0)	3,0	90,7	1,2	2,9	5,2	3,0	0,5	1,3	2,3
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30 /70/ (0,5)	3,0	91,5	1,2	2,3	6,6	2,4	0,3	1,0	0,6
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30/70/ (1,0)	3,2	80	1,3	2,8	18,5	2,9	0,6	0,9	0
ПП/СПА/(Ag/SiO <sub>2</sub> ) 30/70/ (3,0)	3,7	83,1	1,7	2,9	15,1	3,4	0,8	1,0	0

За технологією одержання МВМ для вилучення МВ з екструдатів суміші полімерів проводять відмивання від матричного полімеру СПА шляхом екстрагування в апараті Сокслета впродовж тривалого часу (до 12 год). Для прояву бактерицидності одержаного МВМ важливо, щоб у ньому збереглися, не вимилися, не окиснилися НЧ срібла. Тому важливу інформацію дають спектрофотометричні дослідження МВМ, одержаного з потрійних екструдатів ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>) із різним вмістом Ag/SiO<sub>2</sub>. Спектри відбиття зразків МВМ, одержаного з екструдатів суміші ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>) по відношенню до зразків МВМ, одержаного із суміші ПП/СПА, наведено на рис. 2, г. З рисунка видно, що для спектрів усіх зразків характерна смуга за 435 нм, яка вказує на те, що МВМ, вилучений із екструдатів екстрагуванням матричного полімеру, містить НЧ срібла. Причому смуга відбиття, що відповідає плазмонному резонансу, присутня у спектрах для МВМ у всьому діапазоні концентрацій Ag/SiO<sub>2</sub>: від 0,05 до 3,0 мас. %.

Слід зазначити, що прослідковується тенденція до зростання інтенсивності смуги відбивання, а значить і вмісту НЧ срібла, в залежності від збільшення концентрації добавки Ag/SiO<sub>2</sub> у подвійних екструдатах ПП/(Ag/SiO<sub>2</sub>), на основі яких одержано потрійні екструдати ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>). За підвищеного вмісту Ag/SiO<sub>2</sub> (1,0 % мас. та 3,0% мас.), очевидно, має місце агрегація НЧ добавки. Такі агрегати можуть перешкоджати волокнотворенню, що проявляється у зменшенні масової частки довгих МВ та зростанні масової частки коротких МВ. На агрегацію частинок високодисперсної

добавки за більш високого її вмісту вказують також дані з вимірювання в'язкості розплавів ПП/(Ag/SiO<sub>2</sub>) та ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>) сумішей в залежності від вмісту Ag/SiO<sub>2</sub>. Проте, суттєво, що одержані поліпропіленові МВМ містять НЧ срібла за концентрації 0,05 – 3,0 % мас. добавки Ag/SiO<sub>2</sub> у вихідних сумішах ПП/(Ag/SiO<sub>2</sub>), що є важливим для створення полімерних тонковолокнистих фільтрів.



**Рис. 2.** Спектри зразків в УФ- та видимому світлі: *а* – спектр поглинання добавки Ag/SiO<sub>2</sub>; *б* – спектри поглинання для екструдатів на основі ПП, що містять Ag/SiO<sub>2</sub>: 1 – 0,05 % Ag/SiO<sub>2</sub>; 2 – 0,1 % Ag/SiO<sub>2</sub>; 3 – 0,5 % Ag/SiO<sub>2</sub>; 4 – 0,5 % Ag/SiO<sub>2</sub>+3,0 % OI Na; 5 – 1,0 % Ag/SiO<sub>2</sub>; 6 – 3,0 % Ag/SiO<sub>2</sub>; *в* – спектри поглинання для екструдатів на основі ПП/СПА (30/70), що містять для композиції ПП+Ag/SiO<sub>2</sub>: 1 – 0,05 % Ag/SiO<sub>2</sub>; 2 – 0,1 % Ag/SiO<sub>2</sub>; 3 – 0,5 % Ag/SiO<sub>2</sub>; 4 – 1,0 % Ag/SiO<sub>2</sub>; 5 – 3 % Ag/SiO<sub>2</sub>; 6 – 0,5 % Ag/SiO<sub>2</sub>+3 % OI Na; *г* – спектри відбивання для МВМ, вилученого із екструдатів ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>) що містили Ag/SiO<sub>2</sub> в композиті ПП/(Ag/SiO<sub>2</sub>) в % мас.: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 3,0.

## Висновки

Переробкою суміші поліпропілен/співполіамід/(Ag/SiO<sub>2</sub>) одержано поліпропіленовий мікроволоконний матеріал, що містить наночастинки срібла. Встановлено, що нанорозмірні частинки добавки Ag/SiO<sub>2</sub> не перешкоджають реалізації волокнотворення поліпропілену в матриці співполіаміду. Присутність добавки за невисокого вмісту 0,05 – 0,5 % мас. стабілізує рідкі струмені поліпропілену в розплаві суміші поліпропілен/співполіамід за течії по каналу формуючого отвору та після виходу з нього. За вищої концентрації добавки, 1,0 та 3,0 мас. %, стабілізуюча дія останньої послаблюється внаслідок агрегації частинок добавки. Вплив добавки на формування мікроструктури нанокompозитів на основі суміші полімерів пов'язаний із впливом поверхні наночастинок добавки на формування міжфазних шарів та розподілу частинок у елементах надмолекулярної структури композитних екструдатів. Мікроволоконний матеріал, вилучений із екструдатів ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>), містить наночастинки срібла, що важливо для створення бактерицидних тонковолокнистих фільтрів на його основі.

## Література

1. Глубіш П.А., Ірклеї В.М., Клейнер Ю.Я., Резанова Н.М., Цебрєнко М.В., Кернер С.М., Омельченко В.Д., Турчаненко Ю.Т. Високотехнологічні, конкурентоспроможні і екологічноорієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них. – Київ: Арістей, 2007. – С 37 – 78.
2. Naresh D., Bhabani K. S. Morphological interpretations and micromechanical properties of polyamide-6/polypropylene-grafted-maleic anhydride/nanoclay ternary nanocomposites // *Mater. and Des.* – 2010. – V. 31, N. 10, – P. 4693 – 4703.
3. Influence of Silica Surface Modification on Fiber Formation in Filled Polypropylene – Copolyamide Mixtures / M.V. Tsebrenko, L.S. Dzyubenko, A.A. Sapyanenko, P.P. Gorbyk, N.M. Rezanova, I.A. Tsebrenko // *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications* / Eds. A.P. Shpak, P.P. Gorbyk. – Springer, 2009. – P. 197 – 206.
4. Благитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П., Михайлов Ю.И., Родионов П.П. Серебро в медицине. – Новосибирск: Наука, 2004. – 254 с.
5. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Б. Ки. – М. : Мир, 1966, – 572 с.
6. Bois L., Bessueille F., Chassagneux F., Battie Y., Destouches N., Hubert C. , Boukenter A., Parola S. Silver nanoparticles growth in a mesoporous silica film templated with the F 127 triblock copolymer // *Coll. Surfaces A.* – 2008. – V. 325. – P. 86 – 92.
7. Крилова Г., Єременко А., Смірнова Н. Фотохімічна генерація нанорозмірних частинок срібла в мезопористих SiO<sub>2</sub> плівках // *Фізика і хімія твердого тіла* – 2006. – Т. 6, № 1. – С. 50 – 55.
8. Сап'яненко О.О., Дзюбенко Л.С., Горбик П.П., Цебрєнко М.В. Вплив хімічної природи поверхні кремнезему на структуротворення в сумішах поліпропілен/співполіамід // *Зб. Поверхность* – 2009. – Вип. (1)16. – С. 46–57.
9. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Зверев А.В., Архиреев В.П. Влияние наполнителя на взаимную растворимость компонентов в полимерной смеси // *Высокомолекулярное соединение*. – 1998. – Сер. А. – Т. 40, № 5. – С. 847 – 652.
10. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров / Под ред. С.Я. Френкеля. – Л: Химия, 1977. – 240 с.
11. Дзюбенко Л.С., Соломко В.П., Гойхман А.Ш., Мацибора Н.П. Исследование влияния твердой и жидкой добавок на перестройки большепериодной структуры при ориентационной вытяжке полипропилена // *Докл. АН УССР.* – 1978. – Сер. Б. – № 10. – С. 898 – 903.
12. Цебрєнко М.В. Ультратонкие синтетические волокна. – М: Химия, 1991. – 216 с.
13. Абгалимов Е.В. Механизм формирования кластеров и наночастиц серебра при восстановлении его ионов в водных растворах в присутствии полиэлектролитов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2008. – 27 с.

## ВЛИЯНИЕ БАКТЕРИЦИДНОЙ НАНОДИСПЕРСНОЙ ДОБАВКИ Ag/SiO<sub>2</sub> НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МИКРОВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Сапьяненко<sup>1</sup>, Л.С. Дзюбенко<sup>1</sup>, П.П. Горбик<sup>1</sup>, М.В. Цебренко<sup>2</sup>,  
И.А. Мельник<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им.А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

<sup>2</sup>Киевский национальный университет технологий и дизайна  
ул. Немировича-Данченко, 2, Киев, 01011, Украина

Переработкой смеси полипропилен/сополиамид/(Ag/SiO<sub>2</sub>) – (ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>)) – получен полипропиленовый микроволоконистый материал (МВМ), содержащий наночастицы (НЧ) серебра. Методами реологических измерений, спектрофотометрии в УФ- и видимой областях, оптической микроскопии и ДТА изучено влияние бактерицидной добавки Ag/SiO<sub>2</sub> с удельной поверхностью 215 м<sup>2</sup>/г на структурообразование и фазовые переходы в смесях ПП/СПА с соотношением компонентов в % масс. 30/70. Содержание добавки в исходном композите ПП/(Ag/SiO<sub>2</sub>) составляло 0,05 – 3,0 % масс. Встановлено, что НЧ добавки Ag/SiO<sub>2</sub> не препятствуют реализации волокнообразования ПП в матрице СПА. Присутствие добавки при невысоком содержании 0,05 – 0,5% масс. стабилизирует жидкие струи ПП в расплаве смеси ПП/СПА при течении в канале формирующего отверстия. При более высокой концентрации добавки, 1 – 3 % масс., ее стабилизирующее влияние ослабевает вследствие агрегации НЧ. МВМ, извлеченный из экструдатов ПП/СПА/(Ag/SiO<sub>2</sub>), содержит НЧ серебра. Это является важным обстоятельством для создания бактерицидных тонковолокнистых фильтров.

## INFLUENCE OF BACTERICIDAL AND NANO-DISPERSE Ag/SiO<sub>2</sub> ADDITION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF MICROFIBROUS POLYPROPYLENE MATERIALS

O.O. Sapyanenko<sup>1</sup>, L.S. Dzubenko<sup>1</sup>, M.V. Tsebrenko<sup>2</sup>,  
P.P. Gorbyk<sup>1</sup>, I.A. Mel'nyk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

<sup>2</sup>Kyiv National University for Technologies and Design  
2 Nemyrovych-Danchenko Str., Kyiv, 01011, Ukraine

By processing of blend polypropylene/copolyamide/(Ag/SiO<sub>2</sub>) – (PP/CPA/Ag/ SiO<sub>2</sub>) – new polypropylene microfibrillar material (MFM), containing nanoparticles (NP) of silver, was produced. The influence of Ag/SiO<sub>2</sub> bactericidal addition with area per unit of 215 m<sup>2</sup>/g on structure forming and phase transitions in PP/CPA blends with component ratio 30/70 in % of mass., have been studied with rheological measurements, UV-vis spectroscopy, optical microscopy and DTA techniques. The content of addition in pure composite was 0.05 – 3% of mass. It is established, that NP Ag/ SiO<sub>2</sub> additions does not interfere for fiber forming of PP in CPA matrix. At low content of addition (0.05 – 0.5% mass.), one's presence is stabilizing the liquid jets of PP in blend melt of PP/CPA, when flowing along forming hole. At higher addition concentration (1 – 3% of mass.), one's stabilizing action is weak because of NP aggregation. The MFM, which removed from PP/CPA/Ag/ SiO<sub>2</sub> extrudates, contains silver NP. This is important circumstance for creation of bactericidal and thin-fibrillar filters.