

PACS numbers: 62.23.-c, 81.05.Lg, 81.07.Pr, 81.16.Fg, 82.35.Np, 83.60.-a, 83.80.-k

Закономірності одержання нанонаповнених полімерних матеріалів з матрично-фібрилярною структурою

Н. М. Резанова, Б. М. Савченко, В. П. Плавач, В. Ю. Булах,
Н. В. Сова

*Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2,
01011 Київ, Україна*

Досліджено вплив спільної дії нанонаповнювача і компатибілізатора на реологічні властивості, міжфазні явища та морфологію сумішей поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА), а також механічні характеристики сформованих із них монониток. Встановлено, що попереднє введення добавок вуглецевих нанотрубок (ВНТ) і поліпропілену зі щепленим малеїновим ангідридом (ППgMA) у розтоп ПП змінює співвідношення в'язкостей та еластичностей волокноутворювального та матричного полімерів у суміші, наближаючи його до одиниці. Це сприяє підвищенню ступеня диспергування ПП в матриці співполіаміду. Встановлено, що ВНТ і ППgMA у суміші ПП/СПА впливають на закономірності розпаду рідких струменів (мікрОВОЛОКОН) ПП у матриці СПА. Максимальний ефект досягається за одночасної дії нанодобавки та компатибілізатора — поверхневий натяг $\gamma_{\alpha\beta}$ падає від 2,36 мН/м для вихідної суміші до 0,99 мН/м для модифікованої. Показано можливість регулювання матрично-фібрилярної структури екструдатів три- і чотирикомпонентних композицій за рахунок зниження величини $\gamma_{\alpha\beta}$ та підвищення стабільності ПП-мікрОВОЛОКОН. В нанонаповнених компатибілізованих сумішах процес волокноутворення ПП у матриці СПА поліпшується — середній діаметер мікрОВОЛОКОН зменшується від 2,6 мкм (для вихідної суміші) до 1,5 мкм, збільшується їхня масова доля, різко знижується число плівок. Модифіковані суміші характеризуються підвищеною здатністю до поздовжньої деформації, порівняно з вихідною, що забезпечує стабільну переробку їх у волокна та плівки на чинному обладнанні. Максимальну міцність і стійкість до деформації мають мононитки, сформовані із чотирикомпонентних систем, що зумовлено утворенням найбільш досконалої морфології, наповненням вуглецевими нанотрубками, ростом адгезії між компонентами на межі їх поділу.

The influence of a joint action of both nanofiller and compatibilizer on rheological properties, interfacial phenomena, and morphology of the pol-

polypropylene/copolyamide (PP/CPA) mixtures is studied as well as mechanical characteristics of monothreads formed from these mixtures. As shown, the addition of carbon nanotubes (CNT) and polypropylene with grafted maleic anhydride (PPgMA) slightly reduces the elasticity of melt of the initial PP and increases its viscosity, η ; with a joint addition of nanoadditives and the compatibilizer, η is increased by 2 times. Due to this, in modified compositions, magnitudes of ratio of viscosities of fibre-forming and matrix polymers and their elasticities are close to 1 that contributes to better PP dispersion and forming of PP microfibers in the matrix of co-polyamide. As established, the introduction of CNT and PPgMA to the PP/CPA mixture effects on the regularities of decomposition of liquid PP jets (microfibers) in the CPA matrix. The maximum effect is achieved due to a joint action of nanoadditive and compatibilizer—surface tension, $\gamma_{\alpha\beta}$, falls from 2.36 mN/m for the initial mixture to 0.99 mN/m for the modified one. As shown, there is the possibility of regulation of the matrix-fibrillar structure of extrudates for three- and four-component compositions by both reducing the value of $\gamma_{\alpha\beta}$ and increasing the stability of PP microfibers. In nanofilled-compatibilized mixtures, the process of fibre-formation of PP in the CPA matrix is improving—the average diameter of microfibers is reduced from 2.6 mm (for the original mixture) to 1.5 mm, their mass fraction is increased, and the number of films is sharply decreased. As found, at simultaneous introduction of modifiers, their synergistic action manifests itself in minimization of both interfacial tension and average diameter of microfibers. The modified mixtures are characterized by the increased ability to longitudinal strain, compared with the original mixture, providing a stable processing into the fibres and films with the active equipment. Maximum strength and resistance to deformation are observed for monothreads formed from four-component systems due to formation of the most perfect morphology, filling with carbon nanotubes, and growth of adhesion between components in the interphase area.

Исследовано влияние совместного действия нанонаполнителя и compatibilizatora на реологические свойства, межфазные явления и морфологию смесей полипропилен/сополиамид (ПП/СПА), а также механические характеристики сформированных из них мононитей. Установлено, что предварительное введение добавок углеродных нанотрубок (УНТ) и полипропилена с привитым малеиновым ангидридом (ППгМА) в расплав ПП изменяет соотношение вязкостей и эластичностей волокнообразующего и матричного полимеров в смеси, приближая его к единице. Это способствует увеличению степени диспергирования ПП в матрице сополиамида. Установлено, что УНТ и ППгМА в смеси ПП/СПА влияют на закономерности распада жидких струй (микроволокон) ПП в матрице СПА. Максимальный эффект достигается при одновременном действии нанодобавки и compatibilizatora — поверхностное натяжение $\gamma_{\alpha\beta}$ падает от 2,36 мН/м для исходной смеси до 0,99 мН/м для модифицированной. Показана возможность регулирования матрично-фибрилярной структуры экструдатов трёх- и четырёхкомпонентных композиций за счёт снижения величины $\gamma_{\alpha\beta}$ и увеличения стабильности ПП-микроволокон. В нанонаполненных compatibilizированных

ванних сумісях процес волокнообразовання ПП в матриці СПА удешевляється — середній діаметр мікрОВОЛОКОН зменшується від 2,6 мкм (для вихідної суміші) до 1,5 мкм, збільшується їх масова частка, різко падає кількість плівок. Модифіковані суміші характеризуються високою здатністю до подовжньої деформації порівняно з вихідною, що позитивно впливає на їх стабільну переробку в волокна і плівки на діючому обладданні. Максимальну міцність і стійкість до деформації мають мононити, сформовані з чотирьохкомпонентних систем, що обумовлено утворенням найкращої морфології, заповненням вуглецевими нанотрубками, зростанням адгезії між компонентами на межі їх розділу.

Ключові слова: суміші полімерів, нанодобавка, компатібілізатор, морфологія, мононити.

Key words: polymer mixtures, nanoadditive, compatibilizer, morphology, monothreads.

Ключевые слова: смеси полимеров, нанодобавка, компатибилизатор, морфология, мононити.

(Отримано 22 березня 2017 р.)

1. ВСТУП

Одним із найбільш доступних і економічно вигідних методів створення нових матеріалів з комплексом бажаних характеристик є змішування полімерів. Властивості таких систем визначаються їх структурою, формування якої пов'язане з термодинамічною сумісністю або несумісністю компонентів, та процесами деформації, розпаду і коалесценції крапель полімеру дисперсної фази в умовах приготування композиції та її перероблення у виробі. До недавнього часу низька спорідненість компонентів вважалась значним недоліком таких сумішей, проте в багатьох випадках саме внаслідок багатофазності полімерних дисперсій матеріали на їх основі мають унікальні експлуатаційні характеристики. Вирішальним чинником при створенні фібрилярно-гетерогенної морфології в сумішах полімерів є їх несумісність. При цьому виробі із них складаються з ізотропної полімерної матриці, наповненої мікро- або нанофібрилами з високим відношенням їхньої довжини до діаметра. Найбільш дослідженими із термопластів є суміші поліетилентерефталату та поліаміду з поліолефінами. Значний інтерес до таких структур пов'язаний з тим, що при формуванні композиційних матеріалів досягається ефект самоармування та модифікації поверхні виробів за рахунок направленої міграції фібрил до їх поверхні [1–6]. Крім того, переробкою розтопів сумішей полімерів одержують мікрОВОЛОКНА з

унікальними структурою і властивостями та нові тонковолокнисті матеріали на їх основі (бавовноподібні синтетичні волокна і нитки, прецизійні фільтрувальні матеріали, сорбенти тощо) [7, 8]. Морфологія несумісних сумішей залежить від багатьох факторів: складу, відносної в'язкості компонентів, величини поверхневого натягу на межі поділу фаз, термодинамічної нестабільності, часу і швидкості змішування, геометрії і розмірів шнеку екструдера. Підвищенню взаємодії між фазами та утворенню більш тонкої стабільної дисперсії сприяє введення в суміш третього компонента — компатибілізатора. Найбільш ефективними сполуками для компатибілізації полімерів є амфіпатичні (в складі з грецької — «такий, що має почуття до обох») блоксополімери та прищеплені полімери [9–11]. Вказані речовини мають фрагменти макромолекул з різним ступенем спорідненості до компонентів суміші. Один із ланцюгів цих співполімерів є частково або повністю сумісним з одним із полімерів суміші, а другий — з іншим. В ряді робіт показано, що компатибілізуючу дію можуть проявляти також і нанодобавки, що сприяє поліпшенню диспергування компоненту дисперсної фази, підвищенню стабільності дисперсії та волокнуутворенню одного полімеру в матриці іншого [2–8, 12–15]. Наноккомпозитам притаманний комплекс нових унікальних характеристик: висока механічна міцність, стійкість до ультрафіолетового опромінення, відкритого вогню та агресивних середовищ, підвищені тепло- й електропровідність, фотокаталітична та біологічна активність, здатність самоочищатися тощо. Проте, на сьогодні є мало відомостей щодо одночасного використання нанонаповнювачів і компатибілізаторів з метою регулювання морфології та властивостей багатокомпонентних полімерних систем.

Мета роботи — дослідження сумісної дії нанодобавки і компатибілізатора на формування матрично-фібрилярної структури в суміші поліпропілен/співполіамід.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для дослідження використано промислові зразки полімерів, а саме: ізотактичний поліпропілен (ПП) як волокнуутворювальний компонент, співполіамід (СПА — сополімер капролактаму і гексаметиленадіпінату у співвідношенні 50:50) як матричний полімер та суміш ПП/СПА складу 20/80 мас.%. Характеристики вихідних ПП і СПА наведено в табл. 1.

Як нанодобавку вибрали багатопорові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) марки Graphistrength виробництва корпорації Arkema Co (Франція), одержані методом плазмово-дугової низькотемпературної піролізу. Це агрегати у вигляді пористих глобул розмірами

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики вихідних полімерів.¹

Назва полімеру	Температура топлення, °C	В'язкість розтопу*, Па·с	Режим течії*	Розбухання екструдату*
ПП	169	310	2,1	1,8
СПА	170	930	1,2	1,4

Примітка. * за напруги зсуву у $5,7 \cdot 10^4$ Па.

у 400–900 мкм та поодинокі ВНТ довжиною у 1–15 мкм із зовнішнім діаметром у 10–15 нм і середньою насипною густиною у 100–400 кг/м³. Як компатибілізатор використали поліпропілен зі щепленим малеїновим ангідридом (ППgMA), який синтезували методом твердофазного щеплення. Вільно-радикальний ініціатор (дикумилпероксид) попередньо розчиняли у вазеліновому маслі у співвідношенні 1:2 за температури 80°C та змішували з подрібненими гранулами ПП у міксері протягом 20 хвилин за тієї ж температури. До одержаної суміші додавали малеїновий ангідрид, нагрівали до 120°C та постійно перемішували протягом 12 годин. З метою запобігання деструкції ПП та окислення МА в міксер подавали азот. Після закінчення реакції в системі створювався вакуум для видалення залишків непрореагованого ангідриду. Вміст прищепленого малеїнового ангідриду, визначений методом титрування, складав 2,6 мас. %.

Для дослідження обрано такі суміші: бінарна (ПП/СПА), трикомпонентні, які містили ВНТ або ППgMA в кількості 2,0 і 3,0 мас. % відповідно, та чотирикомпонентна з обома модифікаторами одночасно. Для поліпшення однорідності змішування вихідний ПП подрібнювали — еквівалентний діаметер 93% частинок складав від 0,9 до 2,3 мм. Модифікатори додавали до гранул ПП у лопатовидному турбозмішувачі періодичної дії марки Henschel, а потім диспергували у розтопі на одношнековому екструдері (діаметер шнека — 47 мм, $L/D = 30$) за тиску у $7,0 \cdot 10^5$ Па. Одержані гранули ПП з добавками змішували на тому ж екструдері з попередньо висушеним СПА. Стренги суміші витягували з фільтрною витяжкою 200%. Реологічні властивості розтопів — в'язкість (η) та режим течії (n) досліджували за допомогою капілярного мікровіскозиметра МВ-2 за температури у 190°C в діапазоні напруг зсуву τ ($0,10$ – $5,69$) $\cdot 10^4$ Па. Режим течії (n) визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до вісі абсцис у даній точці кривої течії. Еластичність розтопів оцінювали за величиною рівноважного розбухання екструдатів «В» за методикою [16]. Здатність розтопів до поздовжньої деформації характеризували величиною максимального ступеня витяжки, який визначали, як відношення швидкості прийому струменя до лінійної швидкості

розтопу у фільтрі (F_{\max}). Мікроструктуру екструдатів сумішей досліджували за допомогою оптичного мікроскопу марки МБД-15 шляхом підрахунку кількості всіх типів структур поліпропілену та визначення їх розмірів у залишку після екстракції матричного полімеру. Експериментальні дані обробляли методами математичної статистики, в результаті чого розраховували середній діаметер мікрОВОЛОКОН і частинок (d) та масову долю кожного типу структури. Закономірності розпаду рідких струменів (мікрОВОЛОКОН) досліджували за методикою, основою на вимірі швидкості росту капілярних хвиль в рідкому струмені, відповідно до класичної теорії Томотіки. Для цього поздовжні зрізи екструдатів сумішей розміщали на нагрівальному столику мікроскопа, підвищували температуру зі швидкістю 0,6 град/сек і фотографували різні стадії процесу розпаду. За відповідної температури струмінь починає руйнуватися в місцях зменшення поперечного перетину під дією сил міжфазного натягу та розпадається на ланцюжок крапель. З одержаних фотографій визначали діаметри вихідних мікрОВОЛОКОН (d_0) і варикозних потовщень (d_b), радіуси крапель (r) і максимальну довжину хвилі збурення (λ_m), як відстань між центрами сусідніх крапель, та розраховували початковий радіус струменя (R), хвильове число ($X = 2\pi R/\lambda_m$), приведений час життя ($t_{ж}/R$), коефіцієнт нестабільності (q) і величину поверхневого натягу ($\gamma_{\alpha\beta}$) на межі поділу фаз. Композиційні нитки формували із досліджених сумішей на лабораторному стенді з фільтрною витяжкою 1000% та витягували за температури у 150°C з кратністю у 4,5–5,0. Міцність при розриві (P), початковий модуль (E) та відносне розривне видовження (ϵ) монониток визначали за допомогою розривної машини марки РМ-3. Початковий модуль характеризували величиною зусилля, необхідного для деформації нитки на 1% від її вихідної довжини.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Основними чинниками, що визначають морфологію несумісних сумішей полімерів, є в'язко-пружні властивості компонентів та ступінь їх взаємодії на межі поділу фаз. При цьому розміри частинок дисперсної фази лежать у діапазоні від субмікронних до сотень мікрОМЕТРІВ, а їх форма може бути сферичною, еліпсоїдальною, циліндричною, стрічкоподібною або переплетеною морфологією. Остаточна структура є результатом рівноваги між процесами деформації і розпаду крапель та їх коалесценції. Одним із важливих чинників є співвідношення в'язкостей дисперсної фази і матриці. Високі значення цього показника сприяють утворенню грубої морфології, а низькі — тонкої структури [17]. З точки зору гідродинаміки, процес деформації полімерних крапель та пе-

ТАБЛИЦЯ 2. Вплив добавок ВНТ і ППгМА на реологічні властивості розтопу ПП.²

Назва добавки	η_1	η_1/η_2	B_1	B_1/B_2
без добавок	310	0,3	1,8	1,3
ППгМА	400	0,4	1,3	0,9
ВНТ	460	0,5	1,2	0,9
ВНТ/ППгМА	620	0,7	1,2	0,9

рехід у струмінь (мікрОВОЛОКНО) в полімер-полімерних системах відбувається найбільш ефективно, коли величини в'язкостей і еластичностей дисперсної фази (η_1 і B_1) та дисперсійного середовища (η_2 і B_2) є близькими [17–19]. Дослідження впливу добавок ВНТ і ППгМА на реологічні властивості розтопу вихідного поліпропілену показали, що в'язкість модифікованого ПП суттєво зростає, при цьому за одночасного введення нанодобавки і компатибілізатора η збільшується у 2 рази. Еластичність розтопів зменшується, судячи з рівноважних величин розбухання, порівняно з вихідною сумішшю (табл. 2).

Це призводить до того, що у модифікованих композицій величини співвідношення в'язкостей волокнуутворювального і матричного полімерів ($K = \eta_1/\eta_2$) та еластичностей (B_1/B_2) наближаються до одиниці, що сприяє ліпшому диспергуванню його та утворенню ПП мікрОВОЛОКОН в матриці співполіаміду.

Фундаментальні співвідношення, які описують термодинамічну рівновагу в дисперсних системах, свідчать про те, що найдієвішим чинником регулювання параметрів фазової структури є термодинамічна спорідненість компонентів. Утворення розвиненого перехідного шару та зменшення величини міжфазного натягу значною мірою впливають на такі мікрореологічні процеси в розтопах сумішей полімерів як деформація частинок, злиття їх у струмені в напрямку течії та розпад останніх на краплі. Виходячи із теорії руйнування рідкого циліндру під дією хвиль руйнівного збудження, запропоновано розраховувати величину поверхневого натягу за формулою [18]:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{q\eta_2 d_0}{\Omega f(X, K)}, \quad (1)$$

де q — тангенс кута нахилу кривої залежності $\ln\{2(d_s - d_0)/d_0\}$ від часу t ; Ω — табульована функція, яка визначається з кривої залежності $X = f(\lg K)$.

Експериментальні результати щодо впливу ВНТ і ППгМА на розпад рідких циліндрів поліпропілену в матриці співполіаміду свідчать про їх суттєвий вплив на величини міжфазного натягу

ТАБЛИЦЯ 3. Характеристики кінетики розпаду ПП мікрОВОЛОКОН в матриці СПА.³

Назва добавки	$\gamma_{\alpha\beta}$, мН/м	r/R	q	$t_{ж}$, с	$t_{ж}/R$, с/мкм
без добавок	2,36	1,6	0,0398	62,6	38,9
ППgMA	1,57	1,5	0,0233	121,2	71,8
ВНТ	1,24	1,5	0,0185	99,7	65,3
ВНТ/ППgMA	0,99	1,5	0,0169	138,2	78,7

(табл. 3). При цьому максимальний ефект досягається за одночасного введення в суміш нанодобавки і компатибілізатора — $\gamma_{\alpha\beta}$ падає від 2,36 мН/м для вихідної суміші до 0,99 мН/м для модифікованої.

Рідкий циліндр ПП (мікрОВОЛОКНО) в матриці є термодинамічно нестійким. Згідно з класичною теорією Томотіки, причиною його руйнування є виникнення хвильових збурень, амплітуда яких зростає експоненційно в часі. Під їх дією на поверхні струменя перед розпадом з'являються періодичні стоншення та потовщення. Руйнування струменя відбувається впродовж деякого часу, який розглядається як час розпаду, або життя ($t_{ж}$), і настає тоді, коли амплітуда хвилі збурення дорівнює його радіусу (R). Аналіза даних кінетики розпаду струменів ПП показує, що для всіх досліджених сумішей величини співвідношення радіусів крапель, які утворилися, та вихідного циліндра (r/R) є практично сталими і складають 1,5–1,6 (табл. 3). Це уможливило зробити висновок про спільність механізму руйнування ПП мікрОВОЛОКОН у матриці СПА для вихідної і модифікованих композицій.

Стійкість рідкого полімерного струменя в матриці іншого визначається коефіцієнтом нестабільності (q), який є функцією хвильового числа (X), співвідношення в'язкостей дисперсної фази і дисперсійного середовища ($K = \eta_1/\eta_2$) та величини міжфазного натягу між циліндром і матрицею ($\gamma_{\alpha\beta}$) [18]:

$$q = \left(\frac{\gamma_{\alpha\beta}}{2\eta_1 R} \right) f(X, K). \quad (2)$$

Виконані дослідження показали, що введення модифікаторів обумовлює зменшення величини коефіцієнта нестабільності, тобто підвищує термодинамічну стійкість рідких струменів (табл. 3). При цьому істотно зростає час життя ($t_{ж}$) і приведений час життя ($t_{ж}/R$) поліпропіленових мікрОВОЛОКОН. МікрОВОЛОКНА стають максимально стабільними в чотирикомпонентних системах. Зменшення поверхневого натягу та підвищення сумісності між компонентами на межі поділу фаз поліпшує передачу напружень від

ТАБЛИЦЯ 4. Характеристики мікроструктур екструдатів вихідної та модифікованих сумішей.⁴

Назва добавки	МікрОВОЛОКНА		Частинки		Плівки, мас. %
	<i>d</i> , мкм	мас. %	<i>d</i> , мкм	мас. %	
без добавки	2,6	64,1	0,8	2,1	33,8
ППgMA	2,1	80,3	1,0	7,7	11,8
ВНТ	2,6	75,4	1,1	6,1	18,5
ВНТ/ППgMA	1,5	83,4	1,0	9,5	7,2

полімеру матриці до крапель ПП та сприяє їх деформації у рідкі струмені.

Виконані дослідження мікроструктури екструдатів показали, що наближення співвідношення в'язкостей і еластичностей дисперсної фази і матриці до одиниці (табл. 2) та зменшення величини міжфазного натягу в присутності добавок ВНТ і ППgMA (табл. 3) зумовили вдосконалення матрично-фібрилярної структури та підвищення ступеня диспергування крапель ПП завдяки зниженню затрат енергії на утворення нових поверхонь дисперсної фази (табл. 4).

В модифікованих сумішах має місце поліпшення процесу волокнуутворення ПП в матриці СПА: середній діаметер мікрОВОЛОКОН зменшується від 2,6 мкм (для вихідної суміші) до 1,5 мкм (для чотирокомпонентної композиції), збільшується їх масова доля та різко падає число плівок. При цьому зростає кількість частинок, що є результатом розпаду тонких мікрОВОЛОКОН, як найбільш термодинамічно нестійких (табл. 4). Можливість регулювання морфології та ступеня споріднености термодинамічно несумісних сумішей полімерів за рахунок введення нанодобавки і компатибілізатора описані в роботах [4, 5, 20]. Так, при додаванні в суміш ПП/поліамід 6 (ПА-6) як компатибілізатора поліпропілену зі щепленим малеїновим ангідридом розмір крапель ПА-6 зменшився у 12 разів, а за умови додаткового введення наночастинок гідрофобного кремнезему — у 25 разів. Результати електронної мікроскопії показали, що наночастинки кремнезему переважно розміщуються на межі поділу ПП/ПА-6 та знижують величину міжфазного натягу [5]. В сумішах ПП/поліетилентерефталат (ПЕТФ) максимальну довжину і мінімальний діаметер фібрил ПЕТФ у матриці ПП досягнуто за одночасного використання нанодобавки TiO₂ та компатибілізатора ППgMA [4].

При переробці розтопів сумішей полімерів у волокна та плівки визначальну роль відіграють їхні в'язкість та здатність до поздовжньої деформації, які залежать від хемічної природи вихідних компонентів та їх співвідношення, явищ на межі поділу фаз,

ТАБЛИЦЯ 5. Вплив добавок модифікаторів на реологічні властивості розтопу суміші ПП/СПА.⁵

Назва добавки	η , Па·с	n	F_{\max} , %
без добавки	260	1,2	7230
ППgMA	900	1,4	7930
ВНТ	290	1,5	9060
ВНТ/ППgMA	660	1,7	9550

процесів структуроутворення, вмісту добавок тощо. Результати досліджень свідчать, що в'язкість розтопу вихідної суміші ПП/СПА зменшується, порівняно з η вихідних компонентів (табл. 1, 5).

Введення добавок ВНТ не змінює загальну закономірність різкого падіння η модифікованої суміші, що можна пояснити конкуруючим впливом двох протилежних чинників. Зменшення в'язкості розтопів є характерним для термодинамічно несумісних сумішей полімерів, краплі дисперсної фази яких утворюють в матричному полімері струмені, орієнтовані у напрямку течії. Це обумовлено тим, що для забезпечення течії розтопу суміші з краплями, які деформуються, необхідний менший перепад тиску (що відповідає нижчій в'язкості), ніж при течії індивідуальних полімерів [19]. З іншого боку, нанодобавки підвищують η за рахунок наповнення твердою речовиною. Таким чином, можна зробити висновок про домінуючий вплив процесу волокноутворення мікрОВОЛОКОН ПП в матриці СПА над структуруванням розтопу нанодобавкою. За умови введення компатибілізатора в'язкість розтопів три- і чотирикомпонентних композицій різко зростає, порівняно з η бінарної суміші, незважаючи на чітку реалізацію волокноутворення. В цьому випадку визначальним є процес структурування розтопу за рахунок утворення хемічних зв'язків між функціональними групами малеїнового ангідриду і співполіаміду. Судячи із величини показника n , розтопи всіх досліджених композицій є неньютонівськими рідинами. При цьому вплив швидкості деформації на в'язкість для розтопів модифікованих сумішей значно вищий, ніж для вихідної.

В таблиці 5 наведено також результати досліджень впливу добавок на величину максимальної фільєрної витяжки (F_{\max}). Одержані дані свідчать, що мінімальну прядомість (здатність до переробки) має розтоп вихідної суміші, що зумовлено несумісністю компонентів і слабкою взаємодією між ПП та СПА на межі поділу фаз. Відомо, що анізотропні структури підвищують здатність розтопу до поздовжньої деформації [17]. Зростання F_{\max} при введенні ВНТ і ППgMA є результатом поліпшення волокноутворення.

ТАБЛИЦЯ 6. Вплив добавок модифікаторів на механічні властивості монониток.⁶

Назва зразка	Лінійна густина, текс	Міцність, МПа	Модуль пружності, МПа	Видовження, %
ПП	5,6	370	2600	9,4
СПА	7,3	210	3240	20,9
ПП/СПА	8,1	260	3870	15,6
ПП/СПА/ППgMA	9,1	320	3750	17,3
ПП/СПА/ВНТ	11,0	340	4680	20,1
ПП/СПА/ВНТ/ППgMA	10,3	390	5110	19,8

ня ПП в матриці СПА та сумісності між компонентами на межі їх поділу. Використання бінарних добавок ВНТ/компатибілізатор сприяє подальшому росту деформації струменів розтопів у розтягувальному полі завдяки їх синергічній дії.

Механічні властивості монониток, сформованих із вихідних полімерів та модифікованих сумішей, представлено в табл. 6.

Як видно із табл. 6, введення у співполіамід 20 мас.% ПП зумовлює поліпшення механічних показників монониток із їх суміші. Наявність в структурі ниток нанонаповнювача і компатибілізатора сприяє подальшому зростанню їхніх міцности та початкового модуля. Максимальний ефект самоармування проявляється в присутності ВНТ і ППgMA та є результатом вдосконалення матрично-фібрилярної структури, наповнення нанодобавкою та зростання адгезії на межі поділу фаз. Аналогічні результати одержано також рядом інших дослідників. Так, синергічна дія двох модифікаторів на міжфазні явища та механічні показники виробів із суміші полімерів, описана в роботі [20], а авторами [4] показано, що одночасне використання нанодобавки (TiO₂) і компатибілізатора (ППgMA) в сумішах ПП/ПЕТФ є найбільш ефективним і забезпечує максимальне поліпшення механічних властивостей композиційних ниток за рахунок регулювання діаметрів і довжини фібрил поліефіру в матриці поліпропілену.

4. ВИСНОВКИ

Показано, що за одночасного використання вуглецевих нанотрубок і компатибілізатора (поліпропілену зі щепленим малеїновим ангідридом) зменшується міжфазний натяг, підвищується ступінь диспергування та деформації у рідкі струмені крапель компоненту дисперсної фази в суміші поліпропілен/співполіамід. Зниження коефіцієнта нестабільности, різке збільшення часу

життя рідких струменів та наближення співвідношення в'язкостей і еластичностей компонентів суміші до одиниці зумовлюють вдосконалення матрично-фібрилярної структури в чотирикомпонентній композиції: зменшується середній діаметер ПП мікрОВОЛОКОН та зростає їх масова доля. Встановлено ефект самоармування монониток за рахунок утворення мікрОВОЛОКОН ПП в матриці СПА, росту адгезії на межі поділу фаз та наповнення вуглецевими нанотрубками. Максимальне підвищення міцності та модуля пружності монониток досягнуто завдяки синергічній дії нанонаповнювача і компатибілізатора. Показано, що досліджені модифікатори, незважаючи на підвищення в'язкості три- і чотирикомпонентних систем, поліпшують їхню здатність до переробки у волокна і плівки завдяки утворенню анізотропних структур ПП в матриці СПА. Результати виконаних досліджень свідчать про ефективність вибраного підходу для створення полімерних матеріалів з комплексом бажаних характеристик.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. C. P. Papadopoulou and N. K. Kalfoglou, *Polymer*, **41**: 2543 (2000).
2. W. Li, A. K. Schlarb, and M. Evstatiev, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**: 1471 (2009).
3. W. Li, A. K. Schlarb, and M. Evstatiev, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**: 3300 (2009).
4. W. Li, J. Karger-Kocsis, and A. K. Schlarb, *Macromol. Mater. Eng.*, **294**: 582 (2009).
5. L. Sangroniz, J. K. Palacios, M. Fernandez, J. I. Eguiazabal, A. Santamaria, and A. J. Muller, *European Polym. J.*, **83**: 10 (2016).
6. Vu Anh Doan and M. Yamaguchi, *Recent Res. Devel. Mat. Sci.*, **10**: 59 (2013).
7. N. M. Rezanova, V. P. Plavan, V. G. Rezanova, and V. M. Bohatyrov, *Vlakna a Textil*, **4**: 3 (2016).
8. M. V. Tsebrenko, V. G. Rezanova, and I. A. Tsebrenko, *Chem. & Chem. Technol.*, **4**, No. 3: 253 (2010).
9. T. P. Russell, *Curr. Opin. in Colloid and Interface Sci.*, **1**, No. 1: 107 (1996).
10. D. Gersappe, D. Irvine, A. C. Balazs, Y. Liu, J. Sokolov, M. Rafailovich, S. Schwarz, and D. G. Peiffer, *Science*, **265**: 1072 (1994).
11. D. Shi, Z. Ke, Y. Gao, and J. Wu, *Macromolecules*, **35**: 8005 (2002).
12. H. Xiu, H. W. Bai, C. M. Huang, C. L. Xu, X. Y. Li, and Q. Fu, *eXPRESS Polymer Letters*, **7**, No. 3: 261 (2013).
13. N. M. Rezanova, V. P. Plavan, V. G. Rezanova, Yu. O. Budash, and V. M. Bogatyryov, *Polimernyi Zhurnal*, **38**, No. 3: 218 (2016) (in Ukrainian); Н. М. Резанова, В. П. Плаван, В. Г. Резанова, Ю. О. Будащ, В. М. Богатирьов, *Полімерний журнал*, **38**, № 3: 218 (2016).
14. M. S. Luna and G. Filippone *European Polym. J.*, **79**: 198 (2016).
15. W. S. Chow and Z. A. Mohd Ishak, *eXPRESS Polymer Letters*, **9**, No. 3: 21 (2015).
16. L. Utracki, Z. Bakerdjiane, and M. Kamal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, No. 2:

- 481 (1975).
17. *Polimernyye Smesi. Tom 1: Sistematika* [Polymeric Mixtures. Vol. 1: Systematics] (Eds. D. R. Pol and K. B. Baklell) (Sankt-Petersburg: Nauchnyye Osnovy i Tekhnologii: 2009) (Russian translation); *Полимерные смеси. Т. 1: Систематика* (Ред. Д. Р. Пол, К. Б. Баклелл) (Санкт-Петербург: Научные основы и технологии: 2009) (пер. с англ.).
 18. C. D. Han and K. Funatsu, *J. Rheol.*, **22**, No. 2: 113 (1978).
 19. C. D. Han, *Multiphase Flow in Polymer Processing* (New York: Academic Press: 1981).
 20. R. Bahrami, T. I. Löbbling, H. Schmalz, A. H. E. Müller, and V. Altstädt, *Polymer*, **109**: 229 (2017).

*Kyiv National University of Technology and Design,
2, Nemirovich-Danchenko Str.,
01011 Kyiv, Ukraine*

¹ **TABLE 1.** Characteristics of the initial polymers.

² **TABLE 2.** Effect of the CNT and PPgMA additives on the rheological properties of the PP melts.

³ **TABLE 3.** Characteristics of decay kinetics of PP microfibers inside the CPA matrix.

⁴ **TABLE 4.** Characteristics of extrudate microstructures of the initial and modified mixtures.

⁵ **TABLE 5.** Influence of modifying additives on the rheological properties of the PP/CPA mixture melt.

⁶ **TABLE 6.** Influence of modifying additives on the mechanical properties of monothreads.