

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОТВОРЕННЯ У СУМІШАХ ПОЛІПРОПІЛЕН – ПЛАСТИФІКОВАНИЙ ПОЛІВІНІЛОВИЙ СПИРТ

Л.С. Дзюбенко<sup>1</sup>, В.П. Плаван<sup>2</sup>, Н.М. Резанова<sup>2</sup>, О.І. Оранська<sup>1</sup>,  
О.О. Сап'яненко<sup>1</sup>, П.П. Горбик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ–164; e-mail: ryash@i.ua

<sup>2</sup>Київський національний університет технологій та дизайну,  
вул. Немировича-Данченка, 2, 01011, Київ–11, e-mail: mfibers@ukr.net

Встановлено закономірності структуротворення у розплавах сумішей поліпропілен/полівініловий спирт/(гліцерин) (ПП/ПВС/(Гліц)) зі співвідношенням ПП/ПВС 30/70 % мас. та вмістом гліцерину 7,0 – 15,0 % мас. Показано, що збільшення концентрації Гліц не змінює характеру структуротворення ПП в матриці ПВС. При цьому з ростом концентрації пластифікатора зростають середній діаметр мікрОВОЛОКОН (МВ) та частка плівок в екструдаті. Методами ДТА та рентгенофазового аналізу виявлено вплив Гліц на процес кристалізації розплаву: за вмісту 7,0 % мас. температура кристалізації  $T_{кр}$  ПВС підвищується, а пік кристалізації ПП відсутній через аморфізацію полімеру. Ступінь кристалічності ПП знижується внаслідок перебування ПП у високодисперсному стані у вигляді тонких МВ. Незважаючи на деяке погіршення прядомості розплавів внаслідок падіння зсувОВОЇ в'язкості, вони можуть стабільно перероблятися на традиційному обладнанні.

Матеріали на основі ультратонких синтетичних волокон (мікрОВОЛОКОН) знаходять широке застосування у промисловості як фільтри прецизійного очищення газів та рідин, для одержання тканин, синтетичної шкіри тощо. Технологія виробництва мікрОВОЛОКОН (МВ) базується на явищі специфічного волокнотворення у процесі переробки розплавів сумішей полімерів [1]. Суть його полягає в тому, що за умови течії розплаву суміші полімерів під дією реологічних сил один із компонентів (волоконотвірний) утворює в масі іншого (матричного) полімеру безліч МВ, чітко орієнтованих у напрямку екструзії. Однією із стадій технологічного процесу є видалення матричного компонента із композиційної нитки (плівки) розчинником, інертним до волокнотвірного полімеру. Важливо при цьому застосовувати дешеві, доступні та нетоксичні речовини, що не потребують особливих заходів безпеки. У раніше виконаних дослідженнях [1–3] як волокнотвірний полімер використовували поліпропілен, а як матричний – співполіамід, що являє собою співполімер 50 %  $\epsilon$ -капролактаму та 50 % гексаметиленадипінату  $-\text{[NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO-NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH-CO-CH}_2)_4-\text{CO}]_n-$ . Процес екстракції здійснювали спиртово-водним розчином, внаслідок чого виробництво відноситься до категорії вибухо- і пожежонебезпечних. Виходячи з того, що промисловістю випускаються багатотонажні водорозчинні полімери, як матричний компонент доцільно було вибрати полівініловий спирт. Він є полярним полімером, оскільки в кожній мономерній ланці макромолекули має функціональну гідроксильну та залишкові ацетатні групи. Розчинність полівінілового спирту у воді залежить від співвідношення гідроксильних та неомилених ацетатних груп. Хімічна будова полівінілового спирту безперечно впливатиме на мікро- і макрореологічні процеси в розплавах сумішей полімерів. Заміна співполіаміду на полівініловий спирт є також економічно обґрунтованою та важливою з точки зору розробки екологічно чистих технологій, оскільки видалення матричного полімеру здійснюватиметься з використанням безпечного і дешевого розчинника – води. Для реалізації специфічного

волокнуутворення компоненти суміші повинні відповідати ряду вимог [1]. Для змішування вибирають термодинамічно несумісні полімери, що плавляться і переходять у в'язко-текучий стан без деструкції та хімічної взаємодії, мають в умовах переробки співвідношення в'язкостей і еластичностей близьке до одиниці та здатні утворювати специфічні зв'язки у міжфазному шарі. Згідно з проведеними реологічними дослідженнями найбільш придатним матричним полімером виявився полівініловий спирт марки «Moviol 4-88» фірми «Kuraray Co. Ltd.», пластифікований гліцерином [4].

Структура екструдатів сумішей полімерів визначається не лише макро- і мікрореологічними процесами за їх течії, але й значною мірою здатністю компонентів дисперсної фази і дисперсійного середовища кристалізуватись, а також умовами, за яких відбувається процес кристалізації.

Мета роботи – вивчення впливу концентрації пластифікувальної добавки – гліцерину на структуру та фазові переходи в полімерних композитах поліпропілен/полівініловий спирт.

### Експериментальна частина

Об'єктами дослідження слугували суміші полімерів поліпропілен/полівініловий спирт (ПП/ПВС) за їх співвідношення 30/70 % мас. Використовували ізотактичний ПП марки PP 575 P фірми SABIC з температурою плавлення  $T_{пл}$  172° С і в'язкістю розплаву 300 Па·с за напруги зсуву  $\tau = 5,69 \cdot 10^4$  Па та ПВС марки «Moviol 4-88» фірми «Kuraray Co.Ltd.» (ступінь гідролізу 86,7 ÷ 88,7 %, вміст летких сполук до 5 % мас., вміст золи в перерахунку на Na<sub>2</sub>O – 0,5 % мас.) та хімічно чистий гліцерин (Гліц). Введення добавок та змішування полімерів проводили за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера ЛГП-25, в дисковій зоні якого здійснювалось тонке та рівномірне диспергування компонентів. Величина зазору між рухомим та нерухомим дисками екструдера – 4,8 мм. Вміст гліцерину складав 7,0; 10,0; 15,0 % мас. Розраховану масу гліцерину додавали до ПВС, ретельно перемішували, ставили в сушильну шафу для набрякання за температури (65 – 70) °С, періодично перемішували до повного вбирання рідини полімером (близько 3 год). Після цього зразок поміщали у вакуум-сушильну шафу і сушили за температури (80 – 85) °С до вмісту вологи 0,05 % мас. Потім ПВС з гліцерином змішували у розплаві на лінії грануляції полімерів ЛГП-25. Стренги охолоджували водою, подрібнювали на гранули і сушили у вакуум-сушильній шафі за температури (80 – 85) °С до вмісту вологи не більше, ніж 0,05 % мас.

Реологічні властивості розплавів досліджували методом капілярної віскозиметрії з використанням мікровіскозиметра постійного тиску МВ-2 в діапазоні напруг зсуву  $(0,1 - 5,69) \cdot 10^4$  Па за температури 190 °С. Режим течії «п» визначали за тангенсом кута нахилу дотичної в даній точці кривої течії до осі абсцис. Еластичність розплавів оцінювали за величиною розбухання (В) екструдатів сумішей, підданих відпалюванню в силіконовій рідині за 170° С впродовж 5 хв. Прядомість розплавів ПП/ПВС характеризували величиною максимально можливої фільєрної витяжки ( $\Phi_{max}$ ), яку визначали як відношення швидкості прийому затверділого струменю до швидкості витікання розплаву з формувального отвору. Ця величина характеризує здатність розплаву до поздовжнього деформування.

Процеси структуротворення вивчали методом оптичної мікроскопії, проводячи кількісний аналіз усіх типів структур у залишку після екстракції ПВС із досліджуваних екструдатів. Результати обробляли методом математичної статистики, визначаючи середній діаметр (d) довгих і коротких МВ та частинок, дисперсію розподілу довгих МВ за діаметрами ( $\sigma^2$ ), числову та масову частки кожного типу структури.

Для вивчення структури плівок реєстрували ІЧ спектри за кімнатної температури на спектрофотометрі Thermo Nicolet NEXUS FT-IR із роздільною здатністю 8 см<sup>-1</sup> в діапазоні 4000 – 400 см<sup>-1</sup> у режимі пропускання. З метою вивчення

закономірностей фазових переходів полімерів у композитах застосовували метод диференціального термічного аналізу. Запис термограм здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D фірми MOM, Будапешт. Використовували платинові тиглі, як еталон брали порошок  $Al_2O_3$ . Зразки подрібнювали, досліджувана проба складала біля 400 мг. Термограми процесу плавлення реєстрували за швидкості нагрівання  $5^\circ C/хв$  у інтервалі температур від кімнатної до  $230^\circ C$ , а потім записували криві кристалізації розплаву за швидкості охолодження  $1,5^\circ C/хв$ . З термограм визначали температури початку плавлення екструдату ПП/ПВС – ( $T_1$ ), плавлення екструдату – ( $T_{пл}$ ), завершення плавлення екструдату – ( $T_2$ ), а також температури початку кристалізації ПВС – ( $T_3$ ), кристалізації ПВС – ( $T_{кр}$ ), температури початку кристалізації ПП – ( $T_4$ ), кристалізації ПП ( $T'_{кр}$ ), завершення кристалізації ПП – ( $T_5$ ). Точність визначення температур плавлення та кристалізації складала  $\pm 2^\circ C$ . Рентгенофазовий аналіз досліджуваних зразків проводили методом порошкової дифрактометрії. Дифрактограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у  $Cu K_\alpha$  випромінюванні, геометрії зйомки за Бреггом–Брентано в інтервалі кутів дифракції  $2\theta = 5 - 70$  град. Ступінь кристалічності вихідних полімерів та їх екструдатів визначали за методом Метьюза.

### Результати та їх обговорення

Виконані дослідження показали, що за течії розплавів досліджених сумішей полімер дисперсної фази виділяється у вигляді тонких струменів, які розтягуються потоком другого полімеру (матриці). Структура екструдату (мононитки), що виходить із отвору фільтри, являє собою суцільну фазу дисперсійного середовища, наповнену, в основному, тонкими струменями дисперсної фази, які залишаються у вигляді пучка МВ після розчинення полімеру матриці. Дослідження методом оптичної мікроскопії показали, що збільшення концентрації гліцерину не змінює характер структуротворення ПП в матриці ПВС. Поряд з довгими МВ, ПП утворює інші типи структур: частинки, плівки, короткі МВ, зовнішню тонковолокнисту оболонку (ЗТВО) (табл.1).

**Таблиця 1.** Вплив вмісту гліцерину на структуротворення у екструдатах сумішей поліпропілен/полівініловий спирт/гліцерин

Вміст гліцерину в системі ПВС(Гліц) % мас.	Характеристика мікроволокон						Вміст інших видів структур, % мас.		
	загальний вміст, % мас.	довгі			короткі		частинки	плівки	ЗТВО
		d, мкм	% мас.	$\sigma^2$ , мкм	d, мкм	% мас.			
7,0	86,5	3,0	66,0	2,6	2,4	20,5	3,8	7,0	2,7
10,0	91,1	3,5	73,7	2,1	2,2	17,4	3,6	5,2	8,7
15,0	76,6	4,4	66,8	2,7	2,6	9,8	1,1	14,7	7,6

За концентрації 7,0 та 10,0 % мас. гліцерину спостерігається високий вміст МВ (86,5 та 91,1 % мас. відповідно), а за підвищення концентрації гліцерину до 15,0 % мас. загальна частка МВ зменшується до 76,6 % мас. При цьому за такої концентрації гліцерину має місце зростання середнього діаметра довгих МВ та масової частки плівок, які утворюються в результаті міграції струменів полімеру дисперсної фази вздовж радіуса формувального отвору під дією нормальних напруг. Аналіз даних зі структури залишку екструдатів після екстрагування матричного полімеру показує, що оптимальною концентрацією гліцерину в системі ПВС(Гліц) для приготування сумішей ПП/ПВС(Гліц) є 7 – 10 % мас. Слід зазначити, що в усьому діапазоні вмісту гліцерину формується зовнішня тонковолокниста оболонка, що є важливим у виробництві

фільтрів на основі поліпропіленових МВ, оскільки захищає фільтрувальний шар від розмивання фільтратом та виносу коротких волокон і частинок, тобто усувається основний недолік тонковолокнистих фільтрів.

Виконані дослідження показали, що зміна концентрації гліцерину впливає на реологічні властивості розплаву суміші ПП/ПВС (табл. 2)

**Таблиця 2.** Вплив вмісту гліцерину на реологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/полівініловий спирт\*

Вміст гліцерину, % мас.	В'язкість, Па·с		n	B	Φ <sub>max</sub> , %
	η	η <sub>ад</sub>			
7,0	130	332	2,1	2,3	7200
10,0	100	269	1,8	2,3	6200
15,0	90	162	1,4	2,1	5700

\* за  $\tau = 5,69 \cdot 10^4$  Па.

В'язкість ( $\eta$ ) розплавів сумішей закономірно знижується і стає навіть нижчою від адитивних значень. Це може бути пов'язано з тим, що поряд з пластифікувальною дією гліцерину, має місце також деформація і орієнтація крапель полімеру дисперсної фази (ПП) у напрямку течії. Розплави сумішей є типовими неньютонівськими рідинами. При цьому вплив швидкості деформації на ефективну в'язкість зменшується з ростом концентрації пластифікатора, про що свідчить зниження величини показника «n», який характеризує ступінь відхилення від ньютонівського механізму течії.

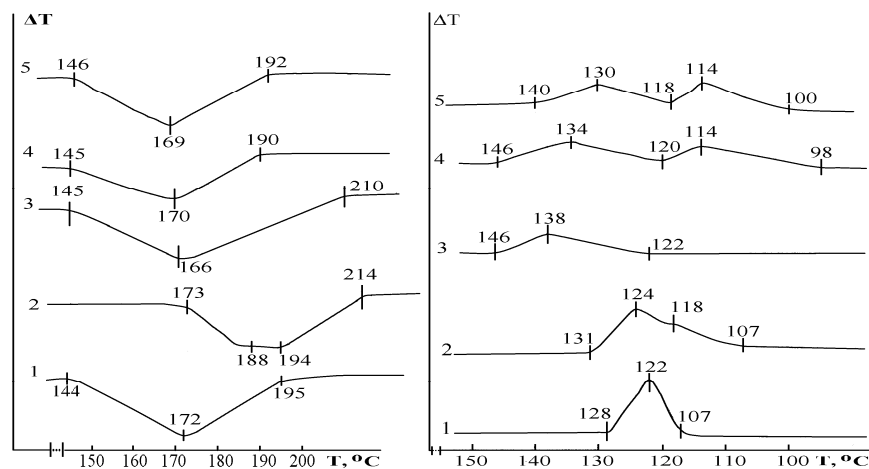
Важливою особливістю розплавів сумішей полімерів є висока еластичність, яка зумовлена накопиченням пружних деформацій, що є наслідком зміни взаємного розташування сегментів макромолекул за їх течії. Еластичність суттєво впливає на здатність розплаву до переробки та збереження форми виробами. На виході розплаву із формувального отвору високоеластичні деформації релаксують, що призводить до збільшення поперечного перетину екструдату, порівняно з розмірами насадки. У сумішах полімерів, для яких реалізується явище специфічного волокнотворення, основним релаксуючим елементом є рідкі струмені (МВ) компоненту дисперсної фази [1]. Величини рівноважного розбухання опосередковано характеризують процес волокнотворення дисперсної фази в матриці: максимальні значення «B» досягаються, коли МВ є єдиним типом структури в екструдаті, а їх діаметри – мінімальні. Відмінною особливістю розплавів сумішей ПП/ПВС є низькі величини розбухання, порівняно із сумішами ПП/СПА [1], хоча для них чітко реалізується волокнотворення. Це може бути пов'язано з утворенням густої сітки водневих зв'язків між макромолекулами ПВС та молекулами гліцерину, які ускладнюють релаксацію накопичених деформацій.

Здатність розплавів до поздовжнього деформування, визначена за величиною максимальної фільтрної витяжки, знижується зі зростанням вмісту гліцерину (табл. 2). Погіршення прядомості зумовлене зменшенням міцності струменю розплаву внаслідок падіння зсувової в'язкості.

Одержані результати свідчать про те, що за течії розплаву суміші ПП/пластифікований ПВС через формувальний отвір відбувається процес волокнотворення, і такі розплави можна переробляти на традиційному екструзійному обладнанні.

Відомо, що на формування мікроструктури екструдатів суттєво впливає здатність полімерів дисперсної фази та дисперсійного середовища кристалізуватись. Визначення

температур фазових переходів дає змогу оцінити температурні інтервали експлуатації поліпропіленових МВ та виробів на їх основі. Слід зазначити, що процес кристалізації стабілізує струмені ПП, що виходять із формувального отвору. Це сприяє утворенню більш тонких МВ. Полімери ПП та ПВС мають близькі температури плавлення, тому на термограмах екструдатів їх сумішей піки плавлення співпадають. Вони слабо інтенсивні, бо екструдати одержували за різкого охолодження у воді. Процес кристалізації, що перебігає за низької температури, тобто за умов, далеких від рівноважних, зумовлює невисокий ступінь кристалічності. Термограми плавлення та кристалізації полімерів у екструдатах пластифікованих сумішей та вихідних полімерів наведено на рис. 1, а температурні показники фазових переходів – у табл. 3. Аналіз одержаних результатів показав, що збільшення вмісту гліцерину до 15,0 % мас. кардинально змінює процеси плавлення та кристалізації полімерів у суміші ПП/ПВС.



**Рис. 1.** Термограми плавлення та кристалізації для екструдатів: 1 – ПП; 2 – ПВС; 3 – ПП/ПВС(Гліц) 30/70/(7,0); 4 – ПП/ПВС(Гліц) 30/70/(10,0); 5 – ПП/ПВС(Гліц) 30/70/(15,0).

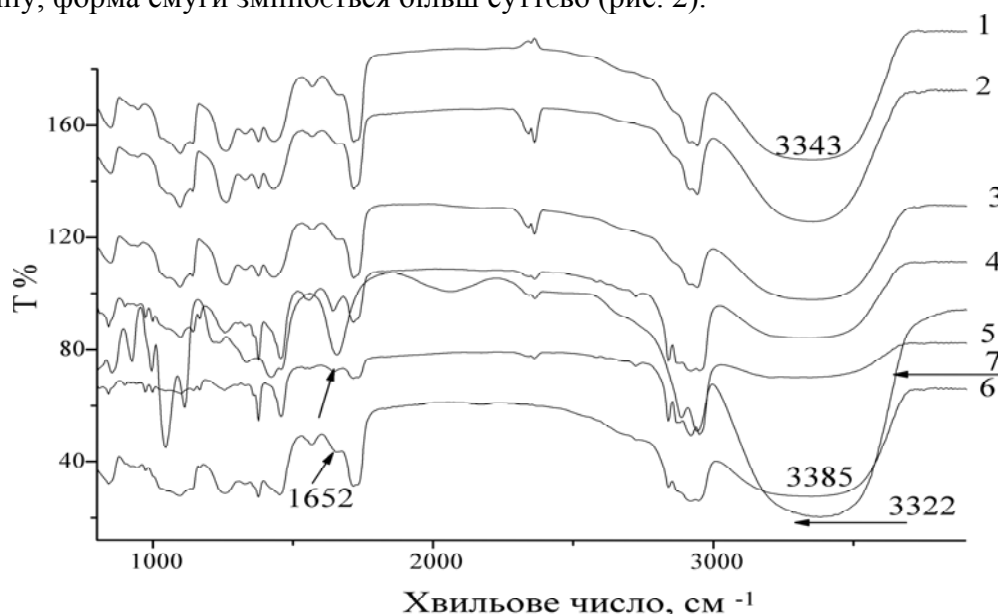
**Таблиця 3.** Температурні характеристики плавлення та кристалізації вихідних полімерів та композитних екструдатів

Назва зразка, вміст компо- нентів, % мас.	Плавлення, °C			Кристалізація, °C					
	T <sub>1</sub>	T <sub>пл</sub>	T <sub>2</sub>	ПВС			ПП		
				T <sub>3</sub>	T <sub>кр</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>кр</sub> <sup>''</sup>	T <sub>6</sub>
ПП	144	172	195				128	122	107
ПВС	173	(188) 194	214	131	124 (118)	107			
ПП/ПВС(Гліц) 30 / 70 (7)	147	169	202	151	138	119		–	
ПП/ПВС(Гліц) 30 / 70 (10)	145	170	190	146	134	125	120	114	98
ПП/ПВС(Гліц) 30 / 70 / (15)	146	169	192	140	130	120	118	114	100

Найважливішою встановленою закономірністю фазових переходів досліджуваних сумішей є наявність одного піку кристалізації для екструдатів ПП/ПВС(Гліц) із співвідношенням 30/70(7). При цьому T<sub>кр</sub> першого піку не співпадає з T<sub>кр</sub> вихідних ПВС і ПП та є суттєво вищою за їх температури кристалізації. Концентрація гліцерину 7,0 % мас., очевидно, є критичною, бо за вмісту гліцерину

10,0 % мас. на термограмі кристалізації екструдату присутні піки обох полімерів: за температур 134° С (ПВС) та 114° С (ПП). Піки мало інтенсивні та широкі, що вказує на низький ступінь кристалічності та значний розкид кристалітів за розмірами. Наявність піків кристалізації для обох полімерів має місце і за вмісту гліцерину 15,0 % мас. Такий вплив гліцерину на процес кристалізації суміші ПП/ПВС, імовірно, полягає в тому, що за 7-процентного вмісту гліцерину в розплаві суміші утворюються асоціати макромолекул ПВС з молекулами гліцерину, які відіграють роль гомогенних зародків кристалізації і сприяють кристалізації ПВС за більш високих температур. ПП при цьому майже аморфізований, оскільки знаходиться у високодисперсному стані у вигляді МВ із середнім діаметром 3 мкм. Через це пік кристалізації ПП практично не прописується. За збільшення вмісту гліцерину до 15,0 % мас. частина його виділяється у окрему фазу на межі поділу компонентів, підсилює пластифікувальну дію, що призводить до зниження температур фазових переходів. Це сприяє утворенню МВ з більшими діаметрами та зростанню масової частки плівок.

Особливості структуротворення на молекулярному рівні вивчали методом ІЧ спектроскопії. На спектрах пропускання плівок ПВС, ПВС(Гліц), ПП/ПВС(Гліц), Гліц (рис. 2) присутні смуги поглинання в області 3000 – 3700  $\text{см}^{-1}$ , зумовлені валентними коливаннями зв'язків  $\nu(\text{O-H})$  [5]. Смугою поглинання за 3343  $\text{см}^{-1}$  в спектрах для плівок, одержаних із вихідного ПВС, слід віднести до водневих зв'язків між гідроксильними групами полімеру. Для плівок, одержаних із екструдатів ПВС(Гліц) (рис. 2) розташування даної смуги практично не змінилось. Рідкий гліцерин має смугу поглинання за 3385  $\text{см}^{-1}$ . Присутність гліцерину в плівках ПВС не змінює частоту основного піку поглинання, проте смуга поглинання дещо розширюється, що вказує на більш широкий енергетичний спектр водневих зв'язків. Якби введений гліцерин був у вільному, рідкому стані, то смуга мала б зміститись у бік високих частот, тому можна вважати, що гідроксильні групи гліцерину у плівці перебувають у зв'язаному стані. Для плівок ПП/ПВС(Гліц), одержаних із відповідних екструдатів, залежно від вмісту гліцерину, форма смуги змінюється більш суттєво (рис. 2).



**Рис. 2.** ІЧ спектри полівінілового спирту, гліцерину та плівок на основі полівінілового спирту: 1 – ПВС; 2 – ПВС+10 мас. % Гліц; 3 – ПВС+15 мас. % Гліц; 4 – ПП/ПВС(Гліц): 30/70(10,0); 5 – ПП/ПВС(Гліц): 30/70(15,0); 6 – ПП/ПВС(Гліц): 30/70(7,0); 7 – Гліц.

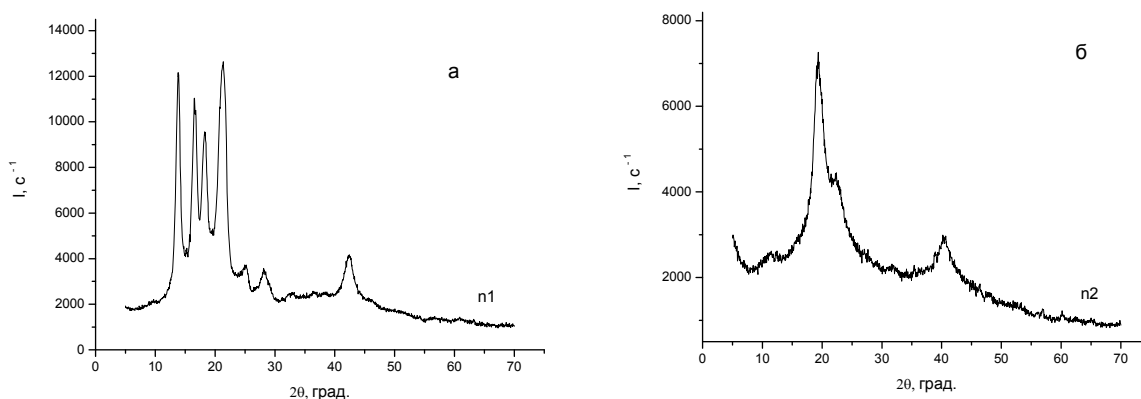
Цей факт, очевидно, можна віднести до зміни ступеню взаємодій у перехідному шарі, який утворився за течії розплаву суміші через формувальний отвір. Міжфазний

шар відіграє визначальну роль у процесі структуротворення [1]. Протяжність та щільність його пов'язана з рівнем міжмолекулярної взаємодії між компонентами. Посилення взаємодії у перехідному шарі може суттєво збільшити його протяжність і щільність, що в свою чергу, сприятиме передачі зсувових напруг від матриці ПВС до крапель ПП та їх деформації у струмені, які утворюють МВ. Гліцерин має високу спорідненість до ПВС і виступає внутрішньоструктурним пластифікатором [4]. По відношенню до гідрофобного ПП він може бути міжструктурним пластифікатором, тобто його молекули мають розташовуватись по границях надмолекулярних утворень, тобто орієнтованої матриці, МВ та мікрофібрил на їх поверхні. Обидва полімери є частково кристалічними. Основна кількість водневих зв'язків по гідроксильних групах припадає на матрицю та на міжмолекулярні асоціати ПВС–Гліц–ПВС. При одержанні МВ шляхом переробки розплаву суміші полімерів суттєвим є видалення надлишкової вологи, яка негативно впливає на структуротворення. Тому зразки висушувались у термовакуумній шафі впродовж тривалого часу до допустимо низького вмісту вологи. Проте деякий вміст води все ж у екструдатах залишався, що видно з наведених ІЧ спектрів в області деформаційних коливань  $\delta(\text{O-H})$  [5] сорбованої води (рис. 2). Як показано в [6], інтенсивність смуг поглинання за  $1630$  та  $1663 \text{ см}^{-1}$  в процесі висушування у вакуумі за температури  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  суттєво зменшується, а практично повністю вода зникає за температури  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . При цьому смугу за  $1630 \text{ см}^{-1}$  в слабо гідратованих плівках ПВС відносять до об'ємної води, а смугу  $1663 \text{ см}^{-1}$  – до молекул води, зв'язаних сильніше, ніж у рідкій об'ємній воді. Про те, що в одержаних нами плівках все ж присутня певна частка води, свідчить смуга поглинання  $1652 \text{ см}^{-1}$  в області деформаційних коливань гідроксильних груп (рис. 2). В [7] показано, що комплекси ПВС–вода і ПВС–вода–ПВС значно міцніші, ніж міжмолекулярні ПВС–ПВС, і що внутрішньомолекулярні зв'язки для макромолекул ПВС не характерні. Найміцніше зв'язані в асоціат ланцюги з «cis»-розташуванням груп –ОН. Енергія комплексів ПВСcis–вода та ПВСcis–вода–cisПВС значно перевищує енергію відповідних комплексів з trans-розташуванням груп –ОН. Тому за нагрівання та зростання рухливості полімерного ланцюга можливе як руйнування асоціатів, так і перехід полімерного ланцюга із cis-конформації в trans-, оскільки trans-розташування більш енергетично вигідне, ніж cis. Для гліцерину здатність до утворення водневих зв'язків є найбільш високою (після води), і в бінарному розчиннику вода–гліцерин останній бере участь в утворенні інтерполімерних комплексів поліакрилова кислота–полівініловий спирт, тобто конкурує за утворення водневих зв'язків [8].

В плівках екструдатів ПП/ПВС(Гліц) може існувати широкий набір комплексів, включаючи в них і молекули води: ПВСcis–Гліц, ПВСcis–Гліц–cisПВС, ПВСcis–вода, ПВСcis–вода–ПВСcis, ПВСcis–вода–Гліц–cisПВС, ПВСtrans–вода і інші комбінації. В процесі формування перехідного шару між компонентами можливі як гідрофільні, так і гідрофобні взаємодії. Гідрофобна взаємодія між ПВС та ПП можлива за рахунок  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$  відрізків макромолекул обох полімерів. Для ПВС це має місце, коли групи –ОН мономерної ланки макроланцюга перебувають у cis-конформації. Розширення смуги поглинання в області водневих зв'язків у бік високих і низьких частот, імовірно, свідчить про появу як високо-, так і низькоенергетичних водневих зв'язків і пов'язано з особливостями взаємодій у міжфазному шарі. Розширення смуги в бік високих частот за високого вмісту гліцерину вказує на послаблення водневих зв'язків, що може бути пов'язано з утворенням асоціатів молекул гліцерину, які могли бути витіснені внаслідок гідрофобних взаємодій у перехідному шарі. Такі асоціати молекул гліцерину за вмісту  $10,0$  та  $15,0 \%$  мас. можуть підсилювати його пластифікувальну дію. За вмісту гліцерину  $7,0 \%$  мас. в матриці утворюються асоціати ПВС–Гліц–ПВС, які відіграють роль гомогенних зародків кристалізації і сприяють кристалізації ПВС за високих

температур. Надлишку молекул гліцерину для утворення з них асоціатів Гліц–Гліц, в тому числі у вигляді окремої фази у перехідному шарі, за цієї концентрації може не бути.

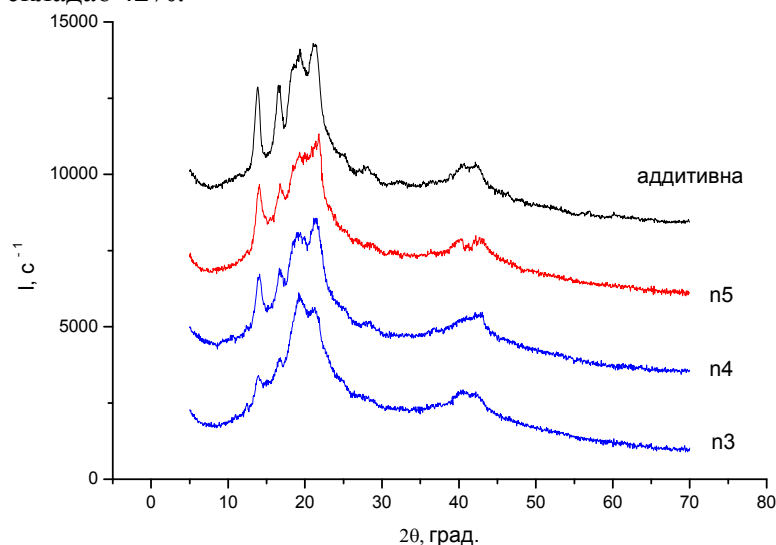
Для з'ясування впливу вмісту гліцерину на структуротворення у розплаві ПП/ПВС було проведено рентгеноструктурний аналіз екструдатів. Дифрактограми вихідних полімерів та композитних екструдатів представлені на рис. 3 та 4.



**Рис. 3.** Дифрактограми зразків: а – ПП (n1), б – ПВС(n2).

На дифрактограмі ПП на фоні двох дифузних (розмитих) максимумів за кутів дифракції близько 20 і 40 град спостерігається ряд дифракційних піків, що є характерним для стереорегулярного ПП. Положення та інтенсивність дифракційних піків на фоні двох дифузних максимумів за 20 і 40 град є характерними для моноклінної структури ПВС. Через наявність на дифрактограмах ПП і ПВС одночасно дифракційних і дифузних максимумів вихідні полімери можна віднести до частково кристалічних. В табл. 4 наведено кути дифракції, відповідні міжплощинній відстані та ступінь кристалічності ( $\chi_{кр}$ , %) для вихідних ПП та ПВС.

На рис. 4 представлені дифрактограми екструдатів сумішей ПП/ПВС з добавкою гліцерину за вмісту 7,0, 10,0 і 15,0 % мас. Для порівняння наведено розраховану за дифракційними даними вихідних полімерів адитивну криву для суміші ПП/ПВС. Для суміші полімерів ступінь кристалічності вважається адитивною величиною, і для даної композиції вона складає 42%.



**Рис. 4.** Дифрактограми зразків екструдатів сумішей ПП і ПВС із добавкою гліцерину: 7,0 (n3), 10,0 (n4), 15,0 % мас. (n5) та адитивна дифракційна крива для суміші ПП/ПВС.

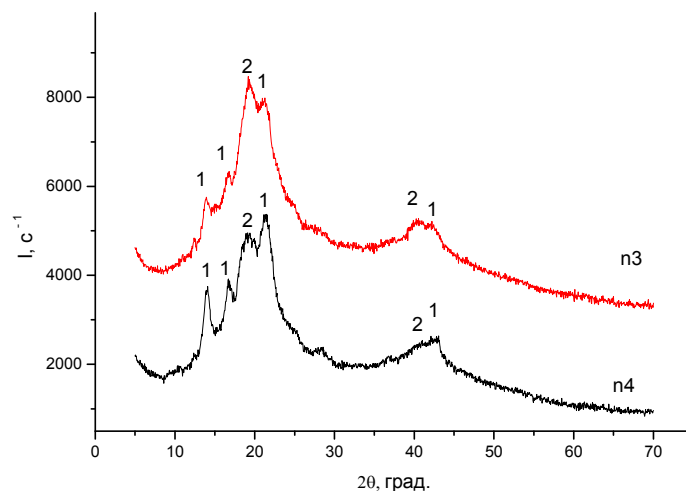


**Таблиця 4.** Структурні характеристики вихідних поліпропілену та полівінілового спирту

Зразок	2 $\theta$ , град	D, А	$\chi_{кр}$ , %
ПП (n1)	13.8	6.41685	58
	16.55	5.35629	
	18.25	4.861	
	21.35	4.16168	
	25.2	3.53392	
	28.1	3.17546	
	42.4	2.13177	
ПВС (n2)	11.45	7.72802	34
	19.2	4.62257	
	22.3	3.98649	
	31.6	2.83128	
	40.35	2.23522	

На дифрактограмах екструдатів на фоні двох дифузних максимумів за кутів 20 і 40 град спостерігаються піки в положеннях піків вихідних полімерів (табл. 4) з інтенсивністю, нижчою за інтенсивність таких же піків на адитивній кривій, що свідчить про часткове збереження кристалічної структури ПП і ПВС в екструдатах сумішей з добавкою гліцерину. Екструдат, що містить 7,0 % мас. гліцерину, має найменший ступінь кристалічності серед досліджуваних зразків. Це підтверджується розрахованими значеннями ступеню кристалічності екструдатів, наведеними в табл. 5.

Слід зазначити, що крім мінімальної величини ступеню кристалічності, екструдат з добавкою гліцерину 7,0 % мас. має інше співвідношення інтенсивностей піків ПП і ПВС (рис. 5) порівняно з екструдатами, що містять 10,0 і 15,0 % мас. гліцерину, а саме має місце збільшення частки кристалічного ПВС по відношенню до кристалічного ПП. Це свідчить, що в кристалічності екструдату із вмістом 7,0 % мас. гліцерину переважає вклад кристалічності ПВС та пояснює відсутність теплового ефекту кристалізації ПП на термограмі даного екструдату.



**Рис. 5.** Ілюстрація до перерозподілу вкладу кристалічності ПП і ПВС в екструдатах сумішей з вмістом 7,0 і 10,0 % мас. Гліц: 1 – піки ПП; 2– піки ПВС.

**Таблиця 5.** Структурні характеристики екструдатів сумішей поліпропілен/полівініловий спирт(гліцерин)

№ зразка	Опис зразка	Вміст гліцерину в ПВС, % мас.	2θ, град	D, А	χ <sub>кр</sub> , %
N3	ПП / ПВС	7,0	13.95	6.34819	22
			16.8	5.27714	
			19.2	4.62257	
			21.5	4.13298	
			40.55	2.22465	
			42.2	2.14141	
N4	ПП / ПВС	10,0	14.1	6.28099	30
			16.7	5.30851	
			19.1	4.64655	
			19.95	4.45045	
			1521.45	4.1425	
			28.55	3.12642	
			40.9	2.20642	
			43.05	2.10108	
N5	ПП / ПВС	15,0	14.05	6.30323	30
			16.8	5.27714	
			19.3	4.59885	
			20.0	4.43944	
			21.8	4.07678	
			28.55	3.12642	
			40.3	2.23787	
			42.2	2.14141	

### Висновки

Проведені дослідження показали, що в сумішах поліпропілен/полівініловий спирт, які містять як пластифікатор 7,0 – 15,0 % мас. гліцерину, чітко реалізується явище специфічного волокнотворення. Підвищення концентрації гліцерину супроводжується незначним ростом середнього діаметра поліпропіленових мікрОВОЛОКОН та масової частки плівок.

Встановлено, що в еструдатах сумішей поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт зростає температура кристалізації полівінілового спирту, що пов'язано з утворенням у розплаві асоціатів макромолекул полівінілового спирту з молекулами гліцерину, які є гомогенними зародками кристалізації. За вмісту гліцерину 7,0 % мас. має місце аморфізація поліпропілену, що викликано його високодисперсним станом. За більш високої концентрації гліцерину (до 15,0 % мас.) утворюються асоціати його молекул, що виділяються в окрему фазу та змінюють умови кристалізації.

Для досліджених сумішей поліпропілен/полівініловий спирт в'язкість розплавів падає, що пов'язано зі збільшенням вмісту пластифікатора та утворенням анізотропних структур (мікрОВОЛОКОН). Рівноважні величини розбухання екструдатів сумішей поліпропілен/полівініловий нижчі за аналогічні показники для сумішей, за течії яких реалізується волокнотворення, вони майже не залежать від вмісту гліцерину, що пояснюється утворенням сітки водневих зв'язків між функціональними групами макромолекул полівінілового спирту та молекул гліцерину.

Практичним результатом досліджень є те, що незважаючи на деяке погіршення прядомості, розплави поліпропілен/полівініловий спирт можуть стабільно перероблятися на традиційному обладнанні. Використання як матричного полімеру водорозчинного полівінілового спирту дає змогу розробити екологічно безпечну технологію виробництва поліпропіленових мікрОВОЛОКОН та нових матеріалів на їх основі.

### Література

1. Глубіш П.А., Ірклей В.М., Клейнер Ю.Я., Резанова Н.М., Цебренко М.В., Кернер С.М., Омельченко В.Д., Турчаненко Ю.Т. Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них – Київ.: Арістей, 2007. – 263 с.
2. Сапьяненко А.А., Дзюбенко Л.С., Горбик П.П., Цебренко М.В. Влияние добавок кремнезема с различной природой поверхности на структурообразование в системе полипропилен – сополиамид // Сб. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.– 2009. – Т.7, №2. – С.225 – 236.
3. Дзюбенко Л.С., Сап'яненко О.О., Горбик П.П., Цебренко І.О., Резанова Н.М., Мельник І.А. Вплив нанодисперсної добавки срібло/глинозем на реологічні властивості розплавів та фазові переходи в сумішах поліпропілен/співполіамід // Фізика та хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15, № 4. – С. 798 –804.
4. Резанова Н.М., Цебренко М.В., Мельник І.А., Коршун А.В. Реологічні властивості розплаву пластифікованого полівінілового спирту // Вісник КНУТД. –2012. – №6 – С. 103 – 107.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. –590 с.
6. Буслов Д.К., Сушко Н.И., Третинников О.Н. Исследование водородных связей в слабо гидратированных пленках поливинилового спирта методом инфракрасной спектроскопии // Высокомолек. соед. – Сер. А, 2011. – Т. 53, № 12. – С. 2035 – 2042.
7. Хасбиуллин Р.Р., Кулагина Г.С., Бондаренко Г.Н., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Костина Ю.В., Никонова С.В. Состояние воды в ПВХ и ее неизотермическая десорбция // Структура и динамика молекулярных систем. – 2007. – вып. 1. – С. 823 – 828.
8. Коваленко Г.М., Бокова Е.С., Блинкова А.Н. Влияние среды комплексообразования на структуру и свойства комплексов полиакриловой кислоты // Пластические массы. – 2011. – № 3. – С. 8 – 11.

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СМЕСЯХ ПОЛИПРОПИЛЕН – ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Л.С. Дзюбенко<sup>1</sup>, В.П. Плаван<sup>2</sup>, Н.М. Резанова<sup>2</sup>, Е.И. Оранская<sup>1</sup>,  
А.А. Сапьяненко<sup>1</sup>, П.П. Горбык<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев-164; e-mail: ryash@i.ua

<sup>2</sup>Киевский национальный университет технологий и дизайна, ул. Немировича-Данченко, 2, 01011, Киев-11, e-mail: mfibers@ukr.net

*Установлены закономерности структурообразования в расплавах смесей полипропилен/поливиниловый спирт(глицерин) – (ПП/ПВС(Глиц)) при соотношении ПП/ПВС 30/70 % масс. и содержании Глиц в ПВС 7,0 – 15,0 % масс. Показано, что увеличение концентрации Глиц не изменяет характера структурообразования ПП в матрице ПВС. При этом с ростом концентрации пластификатора повышаются средний диаметр микроволокон (МВ) и доля пленок в экструдате. Обнаружено влияние Глиц на процесс кристаллизации расплава: при содержании 7,0 % масс. температура кристаллизации  $T_{кр}$  ПВС повышается, а пик кристаллизации ПП отсутствует по причине аморфизации полимера. Степень кристалличности ПП снижается вследствие пребывания ПП в высокодисперсном состоянии в виде тонких МВ. Несмотря на некоторое ухудшение прядомости расплавов вследствие падения сдвиговой вязкости, они могут стабильно перерабатываться на традиционном оборудовании.*

## THE FEATURES OF STRUCTURE FORMING IN THE BLENDS OF POLYPROPYLENE – PLASTIFIED POLY(VINYL ALCOHOL)

L.S. Dzubenko<sup>1</sup>, V.P. Plavan<sup>2</sup>, N.M. Rezanova<sup>2</sup>, O.I. Orans'ka<sup>1</sup>,  
O.O. Sapyanenko<sup>1</sup>, P.P. Gorbyk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The O.O.Chuiko Institute for Surface Chemistry, NAS of Ukraine, 17, General Naumov Str., 03164, Kyiv-164; e-mail: ryash@i.ua

<sup>2</sup>The Kyiv National University for Technologies and Design, 2, Nemyrovycha-Danchenko Str., 01011, Kyiv-11, e-mail: mfibers@ukr.net

*There were rules of structure forming in the blend melts of polypropylene/poly(vinyl alcohol)/glycerol (PP/PVA/(Glyc) with PP/PVA ratio of 30/70 % mass., and glycerol content of 7,0 – 15,0 % mass established. It is shown, that glycerol concentration increase is not changing off the PP structure forming type in the PVA matrix. When at processing and at increase of plasticizer concentration, the average diameter of microfibers (MFs) and part of films in the extrudate are increasing simultaneously also. There were no Glyc influence on crystallization process in melt founded in: the crystallization temperature ( $T_{Cr}$ ) at Glyc content of 7.0 % mass. are decreasing on, and, there are no PP crystallization peak through one's amorphization. There are the crystallization degree of PP observed as decreasing one, through its highly-dispersed state as thin MFs. When despite to fact, then some decrease of spinning ability because of shear viscosity have place through, and, then, those can be processing on usual equipment.*