

ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ НА СТРУКТУРОТВОРЕННЯ В СУМІШАХ ПОЛІПРОПЛЕН/СПІВПОЛІАМІД

О.О. Сап'яненко¹, Л.С. Дзюбенко¹, П.П. Горбик¹,
М.В. Цебрєнко²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, e-mail: ryash@i.ua

²Київський національний університет технологій та дизайну вул. Немировича-Данченка, 2, 01011, Київ, Україна, e-mail: mfibers@i.com.ua

Досліджено вплив нанорозмірних кремнеземів з різними поверхневими групами (гідроксильними, метильними, октильними, γ -амінопропільними і карбоксильними) на в'язкопружні властивості сумішей поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) з масовим співвідношенням 30/70, на структуротворення за умови течії розплавів полімерів. Показано, що всі кремнеземи не змінюють режим течії розплаву суміші полімерів. Встановлено, що за присутності кремнеземів в'язкість розплавів сумішей полімерів суттєво зменшується, а величина розбухання екструдатів, пов'язаного з волокнотворенням, зростає. Вказані ефекти пояснюються поліпшенням процесу волокнотворення ПП в матричному полімері (СПА) за присутності нанорозмірних кремнеземів. Це підтверджується зменшенням діаметрів мікрволокон від 3,4 мкм для подвійної суміші до 2,3 – 1,9 мкм для потрійних сумішей, що містять кремнеземи, і збільшенням вмісту поліпропіленових мікрволокон до 98,4 % мас. Доведено більший суттєвий вплив кремнезему з полярними поверхневими групами ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) на утворення волокон ПП порівняно з кремнеземами з неполярними групами ($-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$). Це пояснюється сильнішою взаємодією полярних поверхневих груп кремнезему з амідними групами СПА в перехідному шарі. Досліджено фазові переходи в сумішах ПП/СПА і ПП/СПА/кремнезем. Виявлено розширення температурного інтервалу кристалізації для волокнотвірного полімеру (ПП) в потрійних сумішах, які містять кремнеземи з поверхневими полярними групами. Це пов'язано з дисперсним станом ПП (у формі мікрволокон) в сумішах ПП/СПА.

Вступ

Матеріали на основі ультратонких синтетичних волокон (мікрволокон – МВ) знаходять широке застосування у промисловості як фільтри для прецизійного очищення газів та рідин, для одержання тканин та синтетичної шкіри тощо. Технологія виробництва МВ базується на так званому явищі специфічного волокнотворення в 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 (волокнотвірний) утворює в масі іншого (матричного) полімеру безліч МВ, строго орієнтованих у напрямку екструзії. МВ вилучають з композиційного екструдату екстракцією матричного полімеру відповідним розчинником. Процеси структуротворення в розплавах сумішей полімерів регулюють введенням різних добавок: поверхнево-активних речовин, пластифікаторів, компатибілізаторів, а також твердих дисперсних добавок [2 – 4].

Раніше нами було показано [5 – 6], що введення нанорозмірного кремнезему у волокнотвірний полімер за концентрації 1 – 3 % мас. сприяє волокнотворенню: зростає

масова частка довгих МВ, зменшуються масова частка полімерних частинок та плівок, середній діаметр МВ та дисперсія розподілу МВ за діаметрами. Присутність високодисперсних кремнеземів у формувальній композиції сприяє зростанню питомої поверхні одержаного мікрОВОЛОКНИСТОГО матеріалу в 1,2 – 4,2 рази залежно від вмісту кремнезему у волокнотвірному полімері (ПП) [7].

Відомо, що хімічна природа поверхні частинок твердих добавок суттєво впливає на структуру різного роду полімерних композитів [8 – 10].

Метою роботи є дослідження впливу нанорозмірних кремнеземів з різною хімічною природою поверхні на структуротворення у розплавах сумішей поліпропілен/співполіамід.

Експериментальна частина

Об'єктами дослідження слугували суміші полімерів поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) за співвідношення полімерів (у мас. %) 30/70. Використовували ізотактичний ПП марки 21060 (ТУ 6–05–1756–78) виробництва Лисичанського хімічного заводу) з $T_{\text{пл}} 168^{\circ}\text{C}$ і в'язкістю розплаву 300 Па·с за напруги зсуву $\tau = 5,69 \cdot 10^4$ Па та співполіамід (ОСТ 6-05-438-88 марки ПА-6/663 виробництва Уральського ВО „Пластик”), що являє собою співполімер 50 % ϵ -капролактаму та 50 % гексаметиленадипінату $-\text{[NH}-(\text{CH}_2)_5\text{-CO-NH}-(\text{CH}_2)_6\text{-NH-CO-CH}_2)_4\text{-CO]}_n-$ з $T_{\text{пл}} 166^{\circ}\text{C}$ і в'язкістю розплаву 870 Па·с за $\tau = 5,69 \cdot 10^4$ Па. Введення добавок та змішування полімерів проводили за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера ЛГП25, в дисковій зоні якого здійснювалось тонке та рівномірне змішування компонентів. Величина зазору між рухомим та нерухомим дисками екструдера складала 9 мм. Як вихідну тверду нанорозмірну добавку брали пірогенний кремнезем з питомою поверхнею 100 м²/г (марка А-100, ТУ У 24.6055402090032003) виробництва Калуського експериментального заводу ІХП НАН України. В полімерні суміші вводили наступні кремнеземи: метилкремнезем (МА), одержаний реакцією з метилтриетоксисиланом, октилкремнезем (ОА) – реакцією з октилтриетоксисиланом, кремнезем із γ -амінопропілними групами (γ -АПА), одержаний реакцією з γ -амінопропілтриетоксисиланом та кремнезем з карбоксильними групами (КА), одержаний реакцією з молочною кислотою. Питома поверхня всіх модифікованих кремнеземів складала близько 100 м²/г. Кремнеземи попередньо вводили в ПП екструзійним способом, при цьому вміст добавки складала 1 % мас. В'язкісні 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 в інтервалі температур 190 – 220° С. Режим течії «п» визначали за тангенсом кута нахилу дотичної в даній точці кривої течії до осі абсцис. Еластичність розплавів оцінювали за величиною розбухання (B) екструдатів сумішей, підданих відпалюванню в силіконовій рідині за 170° С впродовж 5 хв. Вплив добавок на прядомість розплавів ПП/СПА характеризували величиною максимально можливої фільтрної витяжки (Φ_{max}), яку визначали як відношення швидкості прийому затверділого струменя до швидкості витікання розплаву з формувального отвору. Ця величина характеризує здатність розплаву до поздовжнього деформування. Процеси структуротворення за течії розплавів сумішей вивчали методом оптичної мікроскопії, проводячи кількісний аналіз всіх типів структур у залишку після екстракції СПА з досліджуваних екструдатів. Результати обробляли методом математичної статистики, визначаючи середній діаметр (\bar{d}) довгих і коротких волокон, частинок, дисперсію розподілу довгих МВ за діаметрами (σ^2), розміри плівок, їхню числову та масову частки, масову частку зовнішньої тонковолокнистої оболонки. Остання утворюється як результат міграції струменів полімеру дисперсної фази вздовж радіуса формувального

отвору під дією нормальних напруг. Така структура є важливою в одержанні фільтрів на основі поліпропіленових МВ, бо захищає фільтрувальний шар від розмивання фільтратом, яке є основним недоліком всіх тонковолокнистих фільтрів. Слід зазначити, що міграційні процеси посилюються за умови зменшення співвідношення в'язкостей полімерів дисперсної фази (ПП) та полімеру матриці (СПА).

Для розкриття механізму дії твердих високодисперсних добавок на явище специфічного волокнотворення досліджували закономірності розпаду поліпропіленових МВ в матриці СПА. Міжфазний поверхневий натяг ($\gamma_{\alpha\beta}$) визначали методом вимірювання швидкості росту капілярних хвиль в рідкому струмені, тобто швидкості розпаду рідкого струменя. Для оцінки процесів розпаду МВ та визначення величини міжфазного поверхневого натягу в полімерних сумішах попередньо формували із них екструдати, робили тонкі поздовжні зрізи і розміщували їх в імерсійному середовищі на предметному склі на нагрівальному столику. Температуру підвищували зі швидкістю 0,6 град/с. Через відповідні проміжки часу фотографували різні стадії розпаду МВ аж до повного їх руйнування на ланцюг крапель. На мікрофотографіях вимірювали радіус утворених крапель (r_k), відстань між їх центрами, що дорівнює довжині хвилі руйнівного збудження (λ_m). Початковий радіус (R) циліндра (волокна) до розпаду розраховували за формулою $r_k = (3R\lambda_m/4)^{1/3}$, а також знаходили r_k і $t_{жс}$, приведені до радіусу вихідного циліндра (r_k/R , $t_{жс}/R$). Загальне число вимірювань величин r_k і λ_m перевищувало 1000. Дані обробляли методами математичної статистики. Використовуючи теорію Томотіки [11], визначали r_k і λ_m з похибкою $\pm 3,5\%$ за довірчої ймовірності 0,95. За час життя (час розпаду) $t_{жс}$ приймали час, протягом якого руйнувалася основна маса волокон у зрізі. Фіксували найнижчу температуру, за якої мало місце руйнування основної маси МВ у зрізі. Ця температура і визначає температурну область експлуатації МВ, одержаних із даної суміші полімерів. Для оцінки величини поверхневого натягу із фотознімків визначали вихідний діаметр мікрОВОлокна (d_0) та діаметри варикозних потовщень (d_B). Будували залежності: хвильового числа ($x = 2\pi R/\lambda_m$) від логарифму співвідношення в'язкостей волокнотвірного і матричного компонентів $\lg(k)$ та $\ln 2(d_B - d_0)/d_0$ від часу (t). Величину міжфазного натягу розраховували за формулою [11]:

$$\gamma_{\alpha\beta} = q\eta_1 d_0 / \Omega(x, k) \quad ,$$

де q – тангенс кута нахилу кривої залежності $\ln 2(d_B - d_0)/d_0$ від t ;

Ω – табульована функція, яка визначається із кривої залежності $x = f(\lg k)$.

Для ідентифікації груп на поверхні кремнезему реєстрували ІЧ спектри за кімнатної температури за допомогою спектрофотометра Thermo Nicolet NEXUS FT-IR із роздільною здатністю 8 см^{-1} в діапазоні $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ в режимі відбиття. 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 250 мг. Термограми процесу плавлення реєстрували за швидкості нагрівання $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ в інтервалі температур від кімнатної до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, а потім записували криві кристалізації розплаву за швидкості охолодження $1,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$. З термограм визначали температури початку плавлення екструдату ПП/СПА (T_1), плавлення

екструдату ($T_{пл}$), завершення плавлення екструдату (T_2), а також температури початку кристалізації СПА (T_3), кристалізації СПА ($T_{кр}$), температури початку кристалізації ПП (T_4), кристалізації ПП (перший максимум – $T'_{кр}$), кристалізації ПП (другий максимум – $T''_{кр}$), завершення кристалізації ПП (T_5). Точність визначення температур плавлення та кристалізації складала $\pm 2^\circ \text{C}$. За відомою методикою розраховували ентальпію плавлення (ΔH). Для її оцінки проводили калібрування площі піків за *n*-амінобензойною кислотою, ентальпія плавлення якої складає 36,3 кал/г. Ступінь кристалічності α (СК, %) ПП розраховували, виходячи з ентальпії плавлення повністю кристалічного полімеру за рівнянням:

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

де $\Delta H_{кр}$ – теплота плавлення повністю кристалічного полімеру, яка для ПП складає 62 кал/г.

Результати та їх обговорення

З ІЧ спектрів кремнеземів (рис. 1), обраних для введення в полімерні суміші, видно, що модифіковані кремнеземи мають відповідні характеристичні смуги поглинання. Так, в спектрі вихідного кремнезему А-100 (рис. 1, а, крива 1) присутня інтенсивна смуга поглинання 3743 cm^{-1} , що відноситься до валентних коливань зв'язку О–Н вільних силанольних груп. В спектрі кремнезему, модифікованого щепленням до поверхні метильних (рис. 1, а, крива 2), октильних (рис. 1, а, крива 3) груп, присутні смуги поглинання в області $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням С–Н зв'язків і свідчать про наявність вуглеводневих радикалів.

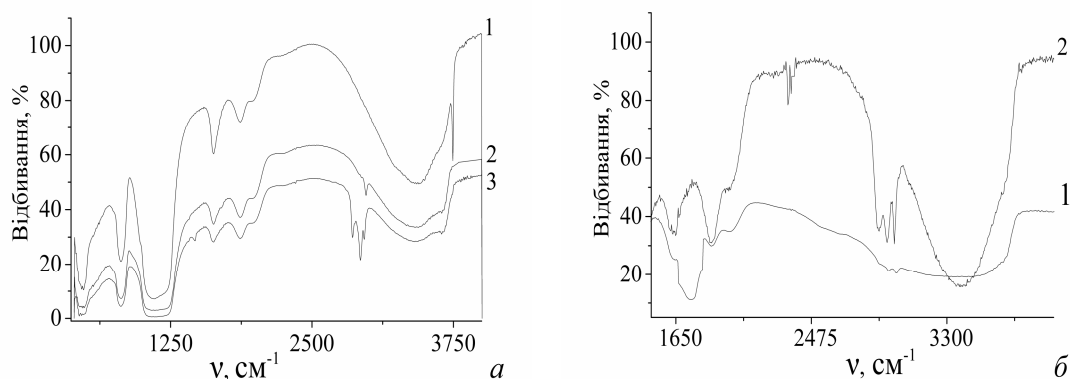


Рис. 1. ІЧ спектри модифікованих кремнеземів *а*: 1 – кремнезему А-100; 2 – А-100 з метильними групами; 3 – А-100 з октильними групами; *б*: 1 – кремнезему з γ -амінопропільними групами; 2 – кремнезему з карбоксильними групами

В спектрі кремнезему КА, що містить карбоксильні групи на поверхні, присутня смуга 1748 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням карбонільної групи (рис. 1, б, крива 1). В спектрі кремнезему зі щепленими γ -амінопропільними групами (рис. 1, б, крива 2) спостерігаються смуги поглинання в області $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, що відповідають валентним коливанням С–Н і свідчать про присутність пропільного містка модифікатора.

З даних реологічних досліджень (табл. 1) випливає, що розплави суміші ПП/СПА є типовими неньютонівськими рідинами, на що вказують значення величини *n*. При

цьому введення кожного з кремнеземів не призводить до зміни режиму течії розплавів полімерів, про що свідчать близькі значення величини n для всіх досліджених розплавів.

Другою важливою реологічною характеристикою є в'язкість η . В'язкість розплаву суміші визначається двома факторами [1]: можливим структуротворенням у розплаві за рахунок міжмолекулярних взаємодій, яке призводить до зростання η , а також волокнотворенням полімеру дисперсної фази, що сприяє зменшенню η . З результатів досліджень (табл. 1) видно, що присутність кожного з кремнеземів за вмісту в ПП 1 % мас. не призводить до зростання в'язкості розплавів ПП/СПА, а навпаки – до суттєвого її зниження.

Таблиця 1. Вплив кремнеземів на реологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід

Склад суміші	$\eta, \text{Па} \cdot \text{с}$ за $\tau \cdot 10^4, \text{Па}$			n	B	$\Phi_{\text{max}}, \%$
	5,69	3,47	1,62			
ПП/СПА	300	460	610	1,7	5,6	10800
ПП/СПА/А	260	340	580	1,6	6,3	12200
ПП/СПА/КА	200	270	510	1,7	6,4	10900
ПП/СПА/ γ -АПА	190	270	460	1,9	6,8	8500
ПП/СПА/МА	230	330	540	1,7	6,6	11600
ПП/СПА/ОА	250	350	540	1,6	6,5	11700

Це свідчить про переважання процесу волокнотворення, що підтверджується і даними з мікроструктури екструдатів (табл. 2). Для розплавів суміші ПП/СПА з кремнеземами А, МА, ОА, КА спостерігається зростання значень Φ_{max} , тобто має місце поліпшення прядомості розплавів. Величина розбухання екструдатів – це опосередкована характеристика волокнотворення: чим більша кількість утворених МВ, і чим вони тонші, тим більша величина розбухання. Це викликано накопиченням високоеластичних деформацій в процесі волокнотворення [1]. Аналіз значень величин розбухання екструдатів засвідчує, що присутність кожного з кремнеземів у розплаві суміші призводить до зростання B , тобто до збільшення еластичності розплавів. Причому введення кремнезему γ -АПА найбільшою мірою підвищує величину B . В той же час, розплав суміші ПП/СПА/ γ -АПА характеризується найнижчим значенням в'язкості та прядомості Φ_{max} , що свідчить про послаблення струменю розплаву даної суміші. Останнє зумовлено найнижчою з усіх досліджених розплавів в'язкістю. Така реологічна поведінка розплаву згаданої потрійної суміші вказує на суттєве покращення волокнотворення порівняно з розплавом бінарної суміші ПП/СПА та розплавами потрійних сумішей, що містять інші нанорозмірні кремнеземи. Ефект поліпшення волокнотворення за течії розплавів сумішей ПП/СПА, що містять нанорозмірні кремнеземи, підтверджують і дані кількісного аналізу всіх типів структур, що утворилися в екструдатах (табл. 2). З представлених даних видно, що введення кожного з кремнеземів суттєво впливає на структуротворення за течії розплаву ПП/СПА.

Найважливішою характеристикою мікроструктури екструдатів бінарних та потрійних сумішей є загальна масова частка ПП, що витрачається на утворення МВ (довгих, коротких та зовнішньої тонковолокнистої оболонки). Так, незважаючи на суттєве зменшення середнього діаметра МВ (від 3,4 мкм до 2,5 – 1,9 мкм), загальна масова частка ПП у вигляді МВ зростає до 89 – 95 % за присутності кремнеземів із гідроксильними, γ -амінопропілними та метильними групами. Для суміші ПП/СПА/ γ -АПА досягається утворення найтонших ($\bar{d}=1,9$ мкм) поліпропіленових МВ із

високим їх вмістом (88,8 % мас.). За присутності в суміші кремнезему МА спостерігається найбільш рівномірний розподіл МВ за діаметрами ($\sigma^2=0,5 \text{ мкм}^2$) проти 2,2 – 1,1 для МВ, одержаних із інших сумішей. Наведені дані вказують на те, що присутність високодисперсних кремнеземів не перешкоджає, а навпаки, сприяє волокнотворенню.

Відомо, що структура полімерних екструдатів визначається не лише мікро-реологічними процесами на стадії переробки, але й значною мірою – здатністю полімерів дисперсної фази та дисперсійного середовища кристалізуватися, а також умовами, за яких відбувається кристалізація. Визначення температур фазових переходів для бінарних та потрійних сумішей дає змогу оцінити температурні інтервали експлуатації поліпропіленових МВ та виробів на їх основі. Слід підкреслити, що процес кристалізації стабілізує струмені ПП, що виходять із формувального отвору. Це сприяє утворенню більш тонких МВ. Як зазначалося раніше, ПП та СПА мають близькі температури плавлення, тому на термограмах екструдатів сумішей цих полімерів піки плавлення співпадають. Вони слабоінтенсивні, бо екструдати одержані за різкого охолодження у воді, а кристалізація, що перебігає за умов, далеких від рівноважних, веде до невисокого ступеня кристалічності. Температурні показники плавлення і кристалізації та ступеня кристалічності наведено в табл. 3, а на рис. 2 – термограми плавлення та кристалізації полімерів у екструдатах бінарної та потрійних сумішей полімерів.

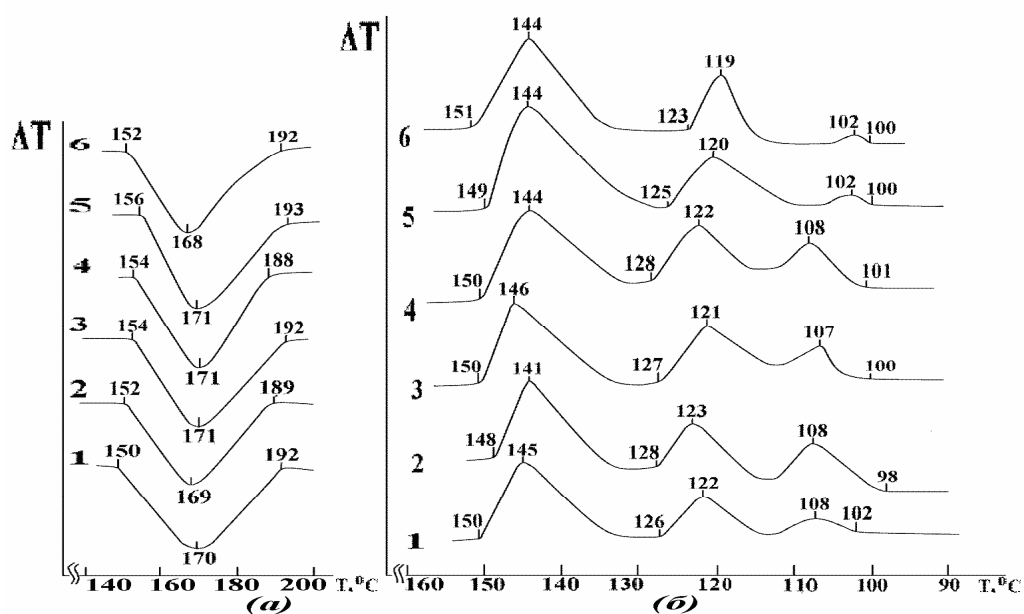


Рис. 2. Термограми плавлення (а) та кристалізації (б) екструдатів поліпропілен/співполіамід, що містять 1 мас. % кремнезему: 1 – без кремнезему; 2 – вихідного А-100; 3 – з карбоксильними групами; 4 – з γ -амінопропільними; 5 – з метильними; 6 – з октильними групами

Таблиця 2. Вплив кремнеземів з різними функціональними групами на їх поверхні на структуротворення в екструдатах сумішей поліпропілен/співполіамід

Склад суміші, % мас.	Довгі волокна				Короткі волокна			Частинки			Плівки		Зовнішня тонко-волокниста оболонка		Загальна частка МВ
	đ, мкм	чис. %	мас. %	σ^2 , мкм	đ, мкм	чис. %	мас. %	đ, мкм	чис. %	мас. %	чис. %	мас. %	чис. %	мас. %	мас. %
ПП/СПА	3,4	59,7	62,2	2,2	2,4	28,0	8,9	2,3	9,2	0,1	2,6	13,2	0,5	15,6	86,7
ПП/СПА/А	2,3	70,3	77,4	1,1	1,6	23,9	2,2	2,1	4,1	0,1	1,6	10,3	0,1	10,0	89,0
ПП/СПА/КА	2,1	72,0	76,1	1,1	1,4	19,8	4,6	2,3	5,5	0,1	2,5	13,9	0,2	5,3	81,9
ПП/СПА/ γ -АПА	1,9	69,0	71,6	1,1	1,9	23,5	7,0	2,2	6,0	0,1	1,4	11,1	0,1	10,2	88,8
ПП/СПА/МА	2,3	71,0	69,4	0,5	1,3	17,7	2,4	2,2	8,8	0,1	1,5	5,1	1,0	23,0	94,8
ПП/СПА/ОА	2,5	65,2	68,6	1,5	1,7	13,9	3,4	2,3	18,2	0,5	2,5	16,9	0,2	10,6	83,6

Таблиця 3. Характеристики фазових переходів у сумішах поліпропілен/співполіамід/кремнезем

Екструдат	Плавлення, T° С				Кристалізація, T° С							
	T ₁	T _{пл}	T ₂	ΔT	T ₃	T _{кр}	T ₄	T _{кр}	T _{кр} '	T ₅	$\Delta T_{ПП}$	СК, %
ПП/СПА	150	170	192	42	150	145	126	122	108	102	24	35,6
ПП/СПА/А	152	169	189	37	148	144	128	123	108	98	30	32,2
ПП/СПА/КА	154	171	192	38	150	146	127	121	107	100	27	31,9
ПП/СПА/ γ -АПА	154	171	188	34	150	144	128	122	108	101	27	37,2
ПП/СПА/МА	156	170	193	36	149	144	125	120	102	100	25	32,4
ПП/СПА/ОА	152	168	192	40	151	144	123	119	102	100	26	30,1

Суттєвим результатом, що впливає із термограм кристалізації, є поява додаткових низькотемпературних піків. 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.

Видно, що для потрібних сумішей спостерігається деяке зростання температури початку плавлення T_1 та звуження температурного інтервалу плавлення ΔT , що свідчить про формування за присутності твердих нанорозмірних добавок кристалітів із вужчим розподілом за розмірами. Найбільше зростає T_1 та зменшується ΔT для суміші ПП/СПА/ γ -АПА, що вказує на утворення досконаліших кристалітів порівняно з іншими сумішами. Характерною особливістю кристалізації ПП у екструдатах потрібних сумішей, що містять кремнезему МА та ОА, є суттєве зменшення інтенсивності низькотемпературного піку кристалізації порівняно з екструдатами, що містять кремнезему з полярними функціональними групами ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ або $-\text{NH}_2$) на поверхні. Разом з тим екструдати, в яких присутній МА, порівняно з екструдатами з ОА, характеризуються вищою температурою початку плавлення та вужчим температурним інтервалом плавлення полімерів. Отже добавки нанорозмірних кремнеземів впливають на фазові переходи в сумішах ПП/СПА. Ступінь впливу залежить від хімічної природи функціональних груп на поверхні частинок кремнеземів. Зміна параметрів плавлення та кристалізації позначається на стабільності рідинних струменів ПП в матриці СПА, тобто на волокнотворенні ПП.

Згідно з теорією Томотіки [11] рідинний струмінь (циліндр) термодинамічно нестійкий через невідповідне відношення поверхні до об'єму і розпадається на краплі під дією збуджень, що виникають на його поверхні. Томотіка встановив, що амплітуда (a) руйнівного хвильового збудження, яке виникає на поверхні рідинного струменя, росте експоненційно з часом (t):

$$a = a^* \exp(qt),$$

де: a^* – початкова амплітуда збудження, q – коефіцієнт нестабільності.

Струмінь руйнується, коли амплітуда хвильового збудження стає рівною радіусу струменя. Час розпаду (час життя – $t_{жс}$) рідинного струменя прямо пропорційний в'язкості розплаву η , його радіусу R , і обернено пропорційний міжфазному поверхневому натягу $\gamma_{\alpha\beta}$:

$$t_{жс} = \eta R / \gamma_{\alpha\beta}$$

Зменшення $\gamma_{\alpha\beta}$ веде до зростання $t_{жс}$, що стабілізує більш тонкі струмені ПП. В [12] була запропонована гіпотеза, згідно з якою введення наночастинок у полімер дисперсної фази буде перешкоджати росту амплітуди руйнівного збудження, що має стабілізувати струмені значно меншого, ніж зазвичай, радіуса. Дані дослідження розпаду поліпропіленових МВ у матриці СПА наведено в табл. 4. З наведених даних випливає, що добавки кремнеземів проявляють стабілізуючу дію на рідинні струмені ПП. Останнє пояснюється зменшенням міжфазного натягу $\gamma_{\alpha\beta}$ і в результаті – збільшенням часу розпаду струменя на краплі. Міжфазний натяг $\gamma_{\alpha\beta}$ зменшується приблизно однаково для обох кремнеземів: від 2,4 до 0,7 – 0,6 мН/м. Зменшення середнього діаметра поліпропіленових МВ в екструдатах потрібних сумішей (табл. 2) підтверджує стабілізуючу дію частинок кремнеземів на рідинні струмені ПП в матриці СПА.

Таблиця 4. Характеристики процесу розпаду поліпропіленових мікрОВОЛОКОН у матричному полімері

Склад суміші, % мас.	R , мкм	λ_m , мкм	Ω	q	$2\pi R / \lambda_m$	$\gamma_{\alpha\beta}$, мН/м
ПП/СПА 30/70	4,4	16,1	0,04	0,08	0,9	2,4
ПП/СПА/МА 30/70/(1)	4,5	13,2	0,03	0,14	0,7	0,7
ПП/СПА/А 30/70/(1)	3,1	11,5	0,03	0,14	0,8	0,6

Отже, присутність кремнеземів суттєво впливає 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. Встановлені закономірності викликані докорінною зміною процесів структуротворення за течії розплавів сумішей ПП/СПА під впливом добавок нанорозмірних кремнеземів. Цей вплив визначається хімічною природою груп на поверхні частинок кремнезему. Так, від полярності цих груп залежить розподіл частинок у екструдаті, тобто у полімері дисперсної фази (волокнотвірному, ПП), дисперсійному середовищі (матричному СПА) та міжфазних шарах, що значною мірою регулюватиме структуротворення. Зроблене припущення добре узгоджується з літературними даними. Так, у роботі [13] досліджено розподіл аеросилу А-175 між полімерними фазами та склад адсорбційних шарів на поверхні фаз у сумішах двох полімерів, 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/кремнезем 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, як ми вважаємо, прямо пов'язана з рівнем міжмолекулярної взаємодії у ньому. Так, суттєвіший вплив γ -АПА, порівняно з іншими кремнеземами, може бути наслідком більш рівномірного розподілу частинок цього кремнезему у перехідному шарі розплаву суміші ПП/СПА через підвищення спорідненості поверхні γ -АПА до обох полімерів: до ПП за рахунок метиленових груп пропільного містка та до СПА за рахунок аміногрупи γ -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 деформації у струмені, які тверднуть з утворенням МВ.

Кремнезем, модифікований алкільними групами, має більшу спорідненість до ПП та меншу – до СПА. Цей фактор сприяє більш рівномірному розподілу частинок кремнезему у волокнотвірному ПП. Рівень взаємодії у перехідних шарах сумішей ПП/СПА буде нижчим, ніж у випадку, коли в них розташовуються частинки з полярними групами на поверхні. Останні можуть вступати у специфічні взаємодії з амідними групами СПА. Відомо [1], що формування міжфазного шару залежить від ступеня взаємодії макромолекул компонентів на межі поділу фаз, яка значно зростає у випадку утворення водневих, диполь-дипольних, іон-дипольних зв'язків та комплексів.

Такі види зв'язків в [14] віднесені до специфічних взаємодій. Отже, за присутності у сумішах ПП/СПА кремнеземів з полярними групами на поверхні імовірний суттєвіший вплив останніх на формування міжфазних шарів за рахунок реалізації специфічних взаємодій з полярними групами СПА, ніж у випадку з кремнеземами зі щепленими алкільними групами. Тому частинки кремнезему з полярними групами на поверхні будуть відігравати суттєвішу роль у формуванні міжфазних шарів, а саме їх протяжності та щільності. Частинки ж зі щепленими алкільними групами краще розподілятимуться у волокнотвірному ПП і більше впливатимуть на процес кристалізації ПП з утворенням самих МВ, а міжфазний шар буде менш протяжний та щільний. Рівномірний розподіл частинок твердої добавки сприяє збільшенню центрів кристалізації та швидшому перебігу цього процесу, а значить, і зуженню температурного інтервалу кристалізації, що веде до утворення більш рівномірних за розмірами кристалітів у МВ. Якщо порівнювати екструдати, що містять кремнезем зі щепленими до поверхні неполярними групами, метильними чи октильними, то більш сприятливим для волокнотворення за одного і того ж масового вмісту модифікатора є присутність МА, ніж ОА. Це, очевидно, пов'язано з тим, що щеплені октильні ланцюжки можуть розуцільнювати міжфазні шари внаслідок пластифікувального впливу. Крім того, встановлений ефект сприяння волокнотворенню частинок кожного із введених у полімерні суміші кремнеземів може бути пояснений зниженням міжфазного натягу, що веде до зростання періоду розпаду рідинних струменів ПП, а значить, і до стабілізації струменів меншого діаметру, тобто до утворення тонших МВ.

Висновки

Вивчено вплив природи поверхні нанорозмірних кремнеземів на структуротворення за течії розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід. Встановлено, що всі досліджені кремнеземи не перешкоджають, а навпаки, сприяють волокнотворенню ПП в співполіаміді, не дивлячись на твердий стан добавки. Показано, що кремнеземи, які містять на поверхні гідроксильні, карбоксильні, γ -амінопропільні групи суттєво поліпшують волокнотворення поліпропілену в масі співполіаміду. Ефект пов'язано із специфічною взаємодією в перехідних шарах поліпропілен/співполіамід між полярними групами поверхні частинок та амідними групами співполіаміду. Присутність кремнезему зі щепленими октильними групами порівняно з кремнеземом із метильними групами менш ефективно впливає на волокнотворення внаслідок пластифікувального ефекту щепленого октильного ланцюга в граничних шарах.

Література

1. Цебренько М.В. Ультратонкие синтетические волокна. – М.: Химия, 1991. – 216 с.
2. Xu S.A., Tjong S.C. Effect of compatibilizer content on the tensile properties of high-density polyethylene/polystyrene blends // *Polym.J.* – 2000. – V.32, № 3. – P. 208–214.
3. Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays / M. Si, T. Araki, H. Ade, A.L.D. Kilcoyne, R. Fisher, J.C. Sokolov and M.H. Rafailovich. // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39. – P. 4793 – 4801.
4. Цебренько И.А., Дзюбенко Л.С., Николаева А.П. Исследование закономерностей фазовых переходов в многокомпонентных смесях полимеров // *Инж.-физ. журн.* – 2004. – Т. 77, № 6. – С. 97–104.
5. Ультратонкі нанокompозитні волокна на основі поліпропілену / О.О. Сап'яненко, М.В. Цебренько, П.П. Горбик, Є.П. Куваєва., О.О. Чуйко // *Зб. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – Вип. 1. – Т. 4. – 2006. – С. 189 – 198.
6. Закономерности получения полипропиленовых микроволокон, содержащих наполнитель в наносостоянии / М.В. Цебренько, Н.М. Резанова, Е.П. Куваева,

- А.А. Сапьяненко, Л.С. Дзюбенко, П.П. Горбик // Хим. волокна. – 2007. – №5. – С. 16 – 21.
7. Пат. 12822, 28 UA, МПК 2006, D1F 8/00 B01J 20/28. Спосіб отримання адсорбційного фільтрувального матеріалу: М.В. Цебренко, І.О. Цебренко, Н.М. Резанова, Р.О. Луцик, Є.П. Куваєва, В.Г. Резанова, О.О. Сап'яненко, П.П. Горбик, Л.С.Дзюбенко – Опубл.15.03.2006. – Бюл. №3.
 8. Структура и деформационное поведение нанокмполитов на основе полипропилена и модифицированных глин / Е.М. Антипов, Е.А. Баранников, В.А. Герасин, Б.Ф. Шклярук, Л.А. Цамалашвили, Г.Р. Фишер, И.В. Разумовская // Высокомол. соед. – 2003. - Т. 45, № 11. – С. 1885 – 1899.
 9. Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide6/polypropylene/organoclay nanocomposites / W.S. Chow, Z.A. Mohd-Ishak, J. Karger-Kocsis, A.A. Apostolov, U.S. Ishiaku // J. Polymer. – 2003. – V. 44. – P.7427–7440.
 10. Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites / T. Liu, Z.-K.Chen, K.P. Pramoda, T.W. Chauhari // Polymer. – 2003. – V. 44, № 12. – P. 3529 - 3535.
 11. Tomotika S. On the stability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid // Proc. Roy. Soc. – 1935. – V. A 150. – P. 322 – 337.
 12. Куваєва Є.П. Розробка технологій тонковолокнистих матеріалів на основі компатибілізованих сумішей полімерів: Автореф. дис. ... канд. тех. наук – Київ, 2006. – 20 с.
 13. Влияние наполнителя на взаимную растворимость компонентов в полимерной смеси / А.Е. Заикин, М.Ф. Галиханов, А.В. Зверев, В.П. Архиреев // Высокомол. соед. – Сер. А. – 1998. –Т. 40, № 5. – С. 847 – 652.
 14. Тагер А.А., Блинов В.С. Термодинамическая совместимость полимеров // Успехи химии. – 1987. – Т. 56, № 6. – С. 1004 – 1023.

THE INFLUENCE OF SILICA'S SURFACE CHEMICAL NATURE ON STRUCTURE FORMING OF POLYPROPYLENE/COPOLYAMIDE MIXTURES

O.O. Sapyanenko¹, L.S. Dzubenko¹, P.P. Gorbyk¹ and M.V. Tsebrenko²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 17
General Naumov Street, 03164 Kyiv, Ukraine*

²*Kyiv National University of Technologies and Design, 2 Nemyrovych-Danchenko Street,
01011, Kyiv, Ukraine*

The influence of nano-dimensional silicas of different surface groups (hydroxyl, methyl, octyl, γ -aminopropyl and carboxyl ones) on viscoelastic properties of propylene/copolyamide mixtures (PP/CPA), in mass proportions of 30/70, on structure-forming at flowing of polymer melts has been studied. It has been shown, that all types of silicas do not change the mode of polymer mixture melt flowing. It has been established, that in presence of silicas the viscosity of polymer mixture melts essentially decreases and value of extrudate swelling, associated with fiber-forming increases. The effects pointed were explained by improving of fiber-forming process of PP in matrix polymer (CPA) at presence of nano-sized silicas. This has been confirmed by decreasing of microfiber diameters from 3.4 μm for binary mixture to 2.3 – 1.9 μm for the ternary mixtures, containing silicas, and increasing to 98.4 wt. % of PP microfibers content. It has been established more considerable influence of silica's surface

polar groups ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) on PP fiber forming, in comparison with that of non-polar ones ($-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$). This explained with higher interactions of silica's surface polar groups with amid CPA groups in transition layer. The phase transitions in PP/CPA and PP/CPA/silica mixtures were investigated. There was founded widening of crystallization temperature range for fiber-forming polymer (PP) in ternary mixtures, containing silicas with surface polar groups. This associated with disperse state of PP (in form of microfibrils) in PP/CPA mixtures.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СМЕСЯХ ПОЛИПРОПИЛЕН/СОПОЛИАМИД

А.А. Сапьяненко¹, Л.С. Дзюбенко¹, П.П. Горбик¹, М.В. Цебренок²

¹*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев – 164*

²*Киевский национальный университет технологий и дизайна
ул. Немировича-Данченко, 2, 01011, Киев – 11*

Исследовано влияние наноразмерных кремнезёмов с различными поверхностными группами (гидроксильными, метильными, октильными, γ -аминопропильными, карбоксильными) на вязкоупругие свойства расплавов смесей полипропилен/сополиамид (ПП/СПА) с массовым соотношением 30/70, на структурообразование при течении расплавов полимеров. Показано, что все кремнезёмы не изменяют режима течения расплава смеси полимеров. Установлено, что в присутствии кремнезёмов вязкость расплавов полимеров существенно уменьшается, а величина разбухания экструдатов, связанного с волокнообразованием, возрастает. Указанные эффекты объясняются улучшением процесса волокнообразования ПП в матричном полимере (СПА) в присутствии наноразмерных кремнезёмов. Это подтверждается уменьшением диаметров микроволокон от 3,4 мкм для двойной смеси до 2,3 – 1,9 мкм для тройных смесей, содержащих кремнезём, увеличением содержания полипропиленовых микроволокон до 98,4 % масс. Доказано более существенное влияние кремнезёмов с поверхностными полярными группами ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) на образование волокон ПП по сравнению с кремнезёмами с неполярными группами ($-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$). Это объясняется более сильным взаимодействием полярных поверхностных групп кремнезёма с амидными группами СПА в переходном слое. Исследовано фазовые переходы в смесях ПП/СПА и ПП/СПА/кремнезём. Выявлено расширение температурного интервала кристаллизации для волокнообразующего полимера (ПП) в тройных смесях, содержащих кремнезём с поверхностными полярными группами. Это связано с дисперсным состоянием ПП (в форме микроволокон) в смесях ПП/СПА.