

PACS numbers: 62.25.Mn, 64.75.Va, 78.40.Me, 81.05.Lg, 82.35.-x, 82.70.Dd, 83.80.Tc

Структурування у компатибілізованих нанонаповнених розтопах поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт

Н. М. Резанова¹, В. П. Плаван¹, Л. С. Дзюбенко², О. О. Сап'яненко²,
П. П. Горбик², А. В. Коршун¹

¹Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2,
01011 Київ, Україна

²Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна

Вивчено вплив нанодисперсної добавки срібло/кремнезем, компатибілізатора олеату натрію та їх бінарної композиції на морфологію та закономірності течії розтопу термодинамічно несумісної суміші поліпропілен/полівініловий спирт (ПП/ПВС). Встановлено, що введення вказаних добавок дає змогу керувати процесом волокнування ПП в матриці ПВС у напрямку збільшення масової частки мікрволокон і зменшення їх середнього діаметра. Максимальне вдосконалення матрично-фібрилярної структури досягається за одночасного використання обох модифікаторів, що зумовлено підсиленням компатибілізуючого ефекту на міжфазний шар за рахунок нанодисперсної добавки. Величина поверхневого натягу зменшується з 0,73 мН/м для вихідної суміші до мінімального значення у 0,24 мН/м для чотирикомпонентної композиції. Зародкоутворювальна дія наночастинок, пластифікуювальний вплив молекул олеату натрію, посилення специфічної взаємодії між інгредієнтами у перехідному шарі впливають на фазові переходи в модифікованих системах і сприяють формуванню більш тонких мікрволокон. Показано, що механічні характеристики композиційних монониток пов'язані з морфологією сумішей і з мікроструктурою екструдатів. Вищі значення міцності та стійкості до деформації мають нитки, в яких мікрволокна є переважним типом структури, а їхній діаметр — мінімальним. Встановлено, що реологічні властивості та здатність до одновісного розтягу досліджуваних композицій визначаються їхньою фазовою гетерогенністю. Формування анізотропних структур ПП в матричному компоненті зумовлює різке падіння ефективної в'язкості розтопів модифікованих сумішей.

The influence of nanodisperse addition of silver/silica, sodium oleate as compatibilizer, and their binary blends on morphology and melt flow of thermodynamically incompatible blends of polypropylene/polyvinyl alcohol (PP/PVA) is studied. Application of above-mentioned additives gives ability to manage fibre-forming process of PP in PVA matrix in the direction of both increasing the microfibrils mass part, and decreasing the average diameter. The maximal improvement of matrix–fibrillar structure is achieved during simultaneous application of both modifiers that is caused by amplification of compatibility effect on interphase boundary layer due to nanodisperse additive. The value of surface tension decreases from 0.73 mN/m of pure blend to 0.24 mN/m in four-phase composition. The nucleating action of nanoparticles, plasticizing effect of sodium oleate, and reinforcing in specific interactions between components in phase-boundary layer have influence on phase transitions in modified systems and are promoting in formation of more thin microfibrils. Mechanical characteristics of composite monofilaments are correlated with blend morphology as well as with microstructure of extrudates. The higher values of tensile strength and deformation stability are manifested by threads, where microfibrils are prevailing structure type, and whose diameters are minimal. Rheological properties and uniaxial-tension ability of studied compositions are determined by phase heterogeneity. The anisotropic structure formation for PP in a matrix component causes an abrupt decrease of effective viscosity for melts of modified blends.

Изучено влияние нанодисперсной добавки серебро/кремнезём, компатибилизатора олеата натрия и их бинарной композиции на закономерности течения расплава термодинамически несовместимой смеси полипропилен/поливиниловый спирт (ПП/ПВС). Установлено, что введение указанных добавок даёт возможность управлять процессом волокнообразования ПП в матрице ПВС в направлении увеличения массовой доли микроволокон и уменьшения их среднего диаметра. Максимальное усовершенствование матрично-фибриллярной структуры достигается при одновременном использовании обоих модификаторов, что обусловлено усилением компатибилизирующего эффекта на межфазный слой за счёт нанодисперсной добавки. Величина поверхностного натяжения уменьшается от 0,73 мН/м для исходной смеси до минимального значения 0,24 мН/м для четырёхкомпонентной композиции. Зародышеобразующее воздействие наночастиц, пластифицирующее влияние молекул олеата натрия, усиление специфического взаимодействия между ингредиентами в переходном слое влияют на фазовые переходы в модифицированных системах и содействуют формированию более тонких микроволокон. Показано, что механические свойства композиционных мононитей связаны с морфологией смесей и с микроструктурой экструдатов. Более высокие значения прочности и устойчивости к деформации имеют нити, у которых микроволокна являются преимущественным типом структуры, а их диаметр — минимальным. Установлено, что реологические свойства и способность к одноосному растяжению исследованных композиций определяются их фазовой гетерогенностью. Формирование анизотропных структур ПП в матричном компоненте обуславливает резкое падение эффективной вязкости расплавов моди-

фицированных смесей.

Ключові слова: суміші, нанодобавка, компатибілізатор, морфологія, в'язкість.

Key words: blends, nanoaddition, compatibilizer, morphology, viscosity.

Ключевые слова: смеси, нанодобавка, компатибилизатор, морфология, вязкость.

(Отримано 24 січня 2018 р.)

1. ВСТУП

Модифікація сумішей полімерів за рахунок введення нанодисперсних наповнювачів — це сучасний ефективний напрям розробки методів надання нових специфічних властивостей виробам на їх основі. Додавання наночастинок (НЧ) дає змогу керувати морфологією полімерних систем: нанодисперсні добавки можуть сприяти підвищенню ступеня диспергування дисперсії або її огрубінню, зумовлювати об'єднання крапель у кластери або рідкі струмені та утворення безперервних структур чи домен неправильної форми [1]. Формування матрично-фібрилярної морфології в термодинамічно несумісних полімерних системах за їх течії є однією з метод одержання волокон із діаметрами філаментів мікро- і нанорозмірів [2–7]. При цьому утворюється структура, що складається з ізотропної матриці, наповненої безліччю рідких струменів (мікрОВОЛОКОН), які можуть бути виділені у вигляді комплексних ниток або волокнистих нетканих шарів шляхом екстракції матричного полімера із композиційної нитки або плівки. Введення невеликої кількості нанодисперсних добавок дає змогу змінювати характеристики виробів із нанонаповнених полімерних дисперсій як за рахунок регулювання морфології сумішей полімерів, так і завдяки унікальним властивостям речовин у наностані. Так, раніше нами було встановлено, що вуглецеві нанотрубки, наночастинки кремнезему та комплексна добавка оксид титану/кремнезем проявляють компатибілізуючу дію на розтоп суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) та сприяють зменшенню середнього діаметра поліпропіленових мікрОВОЛОКОН і частки інших небажаних структур (частинок, плівок) [4–6]. Комплексні нитки із нанонаповнених поліпропіленових мікрОВОЛОКОН характеризуються високими гігієнічними властивостями (за рахунок розвиненої поверхні) та механічними показниками, близькими до текстильних поліпропіленових ниток. Фільтрувальні матеріали (ФМ), одержані переробленням сумішей ПП/СПА/SiO₂, мають більш досконалу й однорідну структуру шару, завдяки

чому зростають ефективність очищення та продуктивність таких ФМ. Наявність у мікрволокнах наночастинок кремнезему надає фільтрам антимікробну активність до багатьох мікроорганізмів [6]. Таким чином, матеріяли із надтонких волокон зберігають позитивні властивості, притаманні виробам із класичних синтетичних волокон: міцність, високі формо- та зносостійкість. В той же час, завдяки малому діаметру окремих філаментів виробу із них набувають ряд специфічних характеристик, в першу чергу, високу питому поверхню, яка зумовлює ліпші сорбційні, теплоізолювальні та гігієнічні властивості.

На сьогодні, незважаючи на простоту та ефективність, потенціал такого підходу залишається недостатньо використаним. Однією з причин є відсутність фундаментальної теорії та єдиного механізму впливу нанодисперсних добавок на формування фазової гетерогенності несумісних полімерних систем. Подальше проведення експериментальних досліджень нанонаповнених сумішей є актуальним у плані встановлення загальних закономірностей структуроутворення і для одержання композиційних полімерних матеріялів із необхідним набором характеристик.

Мета роботи — встановити вплив бінарних композицій компатибілізатор/нанодисперсна добавка на закономірності течії та процеси структуроутворення у розтопах сумішей поліпропілен/пластифікований гліцерином полівініловий спирт.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єкти дослідження — суміші поліпропілен/полівініловий спирт (ПП/ПВС) за їх співвідношення 30/70 мас.%. Вибір ПП як волокнотвірного компонента зумовлений його доступністю та комплексом цінних властивостей. Як матричний полімер використали полярний водорозчинний ПВС. Необхідною стадією технологічного процесу формування мікрволокон із розтопу суміші полімерів є екстракція матричного компонента з композиційної нитки (плівки) розчинником, інертним по відношенню до волокнотвірного полімера. Вибір ПВС та води для його вилучення з матриці сприятиме розробці екологічно безпечної технології виробництва нанонаповнених поліпропіленових тонковолокнистих матеріялів. Для досліджень використовували ізотактичний ПП марки 21060 (ТУ 6-05-1756-78) Лисичанського хімічного заводу з $T_{пл} = 168^{\circ}\text{C}$ та в'язкістю розтопу у 300 Па·с за напруги зсуву $\tau = 5,69 \cdot 10^4$ Па. Полівініловий спирт марки Moviol 4-88 фірми 'Kuraray Co. Ltd' мав такі характеристики: в'язкість 4%-ного водного розчину за температури 20°C — 3,5–4,4 мПа·с; ступінь гідролізу — 86,7–88,7%; вміст летких сполук — 5,0 мас.%; вміст золи (в перерахунку на Na_2O) — 0,5 мас.%. Для змішування ПП з ПВС у роз-

топі останній пластифікували гліцерином, вміст якого складав 7,0 мас.%. Як нанодисперсну біфункціональну добавку в суміш ПП/ПВС вводили речовину срібло/кремнезем (Ag/SiO_2), вибір якої зумовлений рядом її переваг, порівняно з вихідними компонентами. Ця комбінована добавка проявляє пролонговану антимікробну дію срібловмісних препаратів у поєднанні з високими сорбційними та антитоксичними властивостями, що дає змогу знизити частку використаного срібла і тим самим зменшити токсичність і собівартість нанонаповнених виробів [8]. Нанодобавку Ag/SiO_2 синтезували на основі пірогенного SiO_2 марки Біосил з величиною питомої поверхні у $320 \text{ м}^2/\text{г}$ виробництва Калуського експериментального заводу (ТУ У 24.6-05540209-003-2003), яку одержували відновленням глюкозою йонів Ag^+ , нанесених на поверхню частинок кремнезему з розчину нітрату срібла. З метою запобігання агрегуванню модифікованих сріблом наночастинок SiO_2 готували водно-спиртові розчини AgNO_3 . Нанодобавку висушували 24 години на повітрі за кімнатної температури при перемішуванні, потім — у сушильній шафі за температури 55°C впродовж 3 годин. Термообробку здійснювали в муфельній печі за температури 550°C протягом 30 хвилин. Такий температурний режим було вибрано після аналізу термограм кремнезему з нанесеним на його поверхню нітратом срібла. Комбінована добавка Ag/SiO_2 мала пухнастий вигляд, подібно до вихідного пірогенного кремнезему, та була забарвлена у насичений жовтий колір, її питома поверхня, визначена за методом теплової десорбції аргону, складала $220 \text{ м}^2/\text{г}$, а вміст срібла — 3,1 мас.%.

Для визначення розміру НЧ срібла реєстрували спектри відбивання порошоків на спектрометрі Perkin Elmer Lambda 35, з яких видно, що розмір частинок Ag складав переважно 389 нм (рис. 1). Компатибілізатором був олеат натрію ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$), який є нетоксичною, водо- та спирторозчинною речовиною. Для досліджень використовували натрій олеїново-кислий на основі олеїну «Б» (ТУ 6-09-1224-83) з такими характеристиками: аморфні частинки білого або жовтуватого кольору, вміст основної речовини

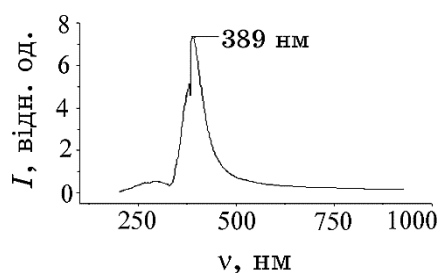


Рис. 1. Спектр поглинання комбінованої нанодисперсної добавки Ag/SiO_2 .¹

— 98,0 мас.%; молекулярна маса — 304; кислотність — відсутня; маса лугів (у перерахунку на NaOH) — 0,50 мас.%. Концентрація олеату натрію і комбінованої добавки Ag/SiO₂ складала 3,0 і 1,0 мас.% (від маси ПП) відповідно.

Досліджувані композиції готували на комбінованому черв'ячно-дисковому екструдері марки ЛГП-25. При цьому модифікувальні добавки попередньо вводили в розтоп ПП, а потім одержані гранули змішували з пластифікованим ПВС. Реологічні властивості розтопів, — в'язкість (η) та режим течії (n), — досліджували за допомогою капілярного мікровіскозиметра МВ-2 за температури 190°C в діапазоні напруг зсуву τ (0,10–5,69)·10⁴ Па. Режим течії (n) визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до осі абсцис у даній точці кривої течії. Еластичність розтопів оцінювали за величиною рівноважного розбухання екструдатів «В» за методикою [9]. 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}). Процеси структуроутворення вивчали методом оптичної мікроскопії, визначаючи кількість усіх типів структур у залишку після екстракції ПВС із екструдатів. Результати обробляли методом математичної статистики та розраховували середній діаметр (\bar{d}) мікріволокон і масову частку кожного типу структури. Закономірності фазових переходів полімерів у композитах досліджували методом диференційної термічної аналізи. Запис термограм здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D фірми МОМ (Будапешт). Використовували платинові тиглі; як еталон брали порошок Al₂O₃. Зразки подрібнювали; досліджувана проба складала біля 400 мг. З термограм визначали температури початку топлення (T_1), топлення ($T_{\text{пл}}$) і завершення топлення (T_2) екструдату ПП/ПВС; температури початку кристалізації ПВС (T_3), кристалізації ПВС ($T'_{\text{кр}}$) та завершення кристалізації ПВС (T_4); температури початку кристалізації ПП (T_5), кристалізації ПП ($T''_{\text{кр}}$), завершення кристалізації ПП (T_6). Точність визначення температур топлення та кристалізації — $\pm 2^\circ\text{C}$.

Закономірності розпаду мікріволокон досліджували за методикою, що базується на вимірюванні швидкості росту капілярних хвиль у рідкому струмені, згідно з класичною теорією Томотіки. Для цього поздовжні зрізи екструдатів сумішей розміщували на нагрівальному столику мікроскопу, підвищували температуру зі швидкістю 0,6 град/с і фотографували різні стадії процесу розпаду. За відповідної температури струмінь починав руйнуватися у місцях зменшення поперечного перетину під дією сил міжфазного натягу та розпадався на ланцюжок крапель. З одержаних фотографій визначали діаметри вихідних мікріволокон, варикоз-

них потовщень, радіуси крапель (r) і максимальну довжину хвилі збурення (λ_m) як відстань між центрами сусідніх крапель та розраховували початковий радіус струменю (R), хвильове число ($X = 2\pi R/\lambda_m$), час життя ($t_{ж}$), зведений час життя ($t_{ж}/R$), коефіцієнт нестабільності (q) і величину поверхневого натягу ($\gamma_{\alpha\beta}$) на межі поділу фаз. Композиційні мононитки формували на лабораторному стенді з фільтрною витяжкою 1000% та витягували за температури у 150°C з кратністю 4,5–5,0. Міцність на розрив (P), початковий модуль (E) та відносне розривне видовження (ϵ) композиційних ниток 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

Суміші полімерів є особливими дисперсними системами, для яких характерне утворення перехідного шару на межі поділу полімер–полімер. Властивості його різко відрізняються від аналогічних показників розтопів компонентів у об'ємі. За їх течії в дисперсійному середовищі виникають напруги, що сприяють деформації і орієнтації крапель дисперсної фази. При цьому вони можуть набувати форми еліпсоїду обертання (за малих градієнтів швидкості) або перетворюватися у рідкий циліндр за вищих значень напруг зсуву. Класичні дослідження деформації краплі, яка знаходиться в середовищі, що тече, свідчать про її залежність від співвідношення в'язкостей дисперсної фази і матриці та величини міжфазного натягу. Таким чином, ступінь взаємодії компонентів у перехідному шарі та його протяжність значною мірою впливатимуть на формування кінцевої морфології екструдатів сумішей, яка є результатом балансу між процесами деформації, руйнування, коалесценції та перерозподілу полімера дисперсної фази.

Експериментальні дослідження кінетики розпаду рідких циліндрів ПП у матриці ПВС показали, що стадії дестабілізації (утворення потовщень і стоншень) струменів та їх руйнування на краплі для вихідної і модифікованих сумішей якісно не відрізняються від таких для низькомолекулярних систем. Аналіза параметрів процесу розпаду, наведених у табл. 1, свідчить про те, що величини співвідношення радіусів крапель, які утворилися, та вихідного циліндру (r/R) складають 1,2–1,4 для сумішей, що містять нанодисперсну добавку, компатибілізатор та їх бінарну композицію, тобто механізм руйнування поліпропіленових мікрОВОЛОКОН у матриці ПВС для бінарної, три- і чотирикомпонентної систем є однаковим. При цьому величина міжфазного натягу

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики кінетики розпаду поліпропіленових мікрОВОЛОКОН у матриці полівінілового спирту.²

Назва суміші, вміст компонентів, мас. %	r/R	q	$t_{ж}, c$	$t_{ж}/R, c/мкм$	$\gamma_{\alpha\beta}, мН/м$
ПП/ПВС, 30/70	1,4	0,0375	317	259	0,73
ПП/ПВС/Ag/SiO ₂ , 30/70/1	1,2	0,0211	390	330	0,38
ПП/ПВС/C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na, 30/70/3	1,2	0,0265	390	312	0,51
ПП/ПВС/Ag/SiO ₂ /C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na, 30/70/1/3	1,3	0,0175	440	353	0,24

визначається хімічною природою модифікувальних добавок: для вихідної суміші $\gamma_{\alpha\beta}$ складає 0,73 мН/м, а для композицій, що містять 1 мас. % Ag/SiO₂ та 3 мас. % C₁₈H₃₃O₂Na — 0,38 та 0,51 мН/м відповідно. Бінарна система нанодисперсний наповнювач/компатибілізатор проявляє синергійну дію — для неї значення поверхневого натягу є мінімальним. Встановлена закономірність пов'язана з підвищенням спорідненості на межі поділу фаз, зумовленою утворенням специфічних зв'язків між функціональними групами макромолекул ПВС, молекул олеату натрію та поверхні НЧ кремнезему.

Для формування мікрОВОЛОКОН із розтопів сумішей полімерів необхідно забезпечити умови деформації крапель дисперсної фази у струмені та збереження їх стабільності в каналі формувального отвору і по виході з нього. Причиною руйнування рідкого циліндру є виникнення на його поверхні збурень хвильового характеру, амплітуда яких зростає експоненційно з часом. Тривалість життя струменю прямо пропорційна його радіусу і в'язкості розтопу та обернено пропорційна величині міжфазного натягу, тобто стійкість циліндрів з плином часу зростає за умови зменшення $\gamma_{\alpha\beta}$ [10]. Це підтверджується даними табл. 1, з якої видно, що введення всіх досліджених добавок у суміш ПП/ПВС сприяє росту часу життя та приведенного часу життя поліпропіленових мікрОВОЛОКОН у матриці. Коефіцієнт нестабільності рідкого циліндра, розташованого в іншій рідині, прямо пропорційний поверхневому натягу на межі поділу фаз. Зменшення величини q в модифікованих сумішах свідчить про підвищення стійкості циліндрів до руйнування (табл. 1).

З точки зору термодинаміки, питома робота диспергування визначається міжфазним натягом. Зниження $\gamma_{\alpha\beta}$ на межі поділу фаз полімер–полімер дає змогу зменшити витрати енергії на утворення нових поверхонь дисперсної фази, полегшити диспергування та деформацію крапель. Детальні кількісні мікроскопічні дослідження впливу нанодисперсної добавки срібло/кремнезем та компатибілізатора олеату натрію на мікроструктуру екструдатів

показали, що вихідні добавки та їх бінарна композиція проявляють компатибілізувальну дію на розтоп суміші ПП/ПВС та дають змогу регулювати його морфологію. Ефект компатибілізації проявляється у поліпшенні волокнутворення у модифікованих композиціях: знижується середній діаметер мікрОВОЛОКОН та зростає їх масова частка, а кількість небажаних типів структур (частинок і плівок) зменшується (табл. 2).

Одночасне використання Ag/SiO₂ і олеату натрію є найефективнішим та зумовлює подальше зменшення d мікрОВОЛОКОН від 3,5 мкм (для вихідної суміші) до 1,1 мкм (для чотирикомпонентної). При цьому уповільнюються міграційні процеси, що призводить до різкого падіння вмісту плівок (табл. 2). Раніше нами було показано [11], що вдосконалення матрично-фібрилярної структури суміші ПП/СПА за умови введення НЧ змішаного оксиду TiO₂/SiO₂ також зумовлено їх впливом на міжфазні явища та реологічні властивості розтопів компонентів. Синергійна дія нанодисперсної добавки і компатибілізатора на морфологію несумісних сумішей також описана іншими авторами [3, 12]. Так, за додавання у суміш поліпропілен/поліамід-6 (ПП/ПА-6) як компатибілізатора ПП зі щепленим малеїновим ангідридом (ППгМА) розмір крапель ПА-6 зменшувався у 12 разів, а за умови додаткового введення НЧ гідрофобного кремнезему — у 25 разів. Результати електронної мікроскопії показали, що наночастинки кремнезему переважно локалізуються на межі поділу ПП/ПА-6 та знижують величину міжфазного натягу [3]. У сумішах поліпропілен/поліетилентерефталат (ПП/ПЕТФ) максимальну довжину та мінімальний діаметер фібрил ПЕТФ у матриці ПП досягнуто за одночасного використання нанодисперсної добавки TiO₂ і компатибілізатора ППгМА [12].

Відомо, що на стійкість рідких струменів з плином часу та формування мікроструктури екструдатів також суттєво впливає

ТАБЛИЦЯ 2. Вплив добавок Ag/SiO₂, олеату натрію та їх композиції на характеристики процесів структуроутворення у розтопах сумішей ПП/ПВС.³

Назва суміші, вміст компонентів, мас. %	Характеристики мікрОВОЛОКОН		Вміст структур інших типів, мас. %	
	d , мкм	вміст, мас. %	частинок	плівок
ПП/ПВС, 30/70	3,5	86,5	3,9	9,6
ПП/ПВС/Ag/SiO ₂ , 30/70/1	1,6	90,6	3,3	6,4
ПП/ПВС/C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na, 30/70/3	1,4	92,7	3,6	3,7
ПП/ПВС/Ag/SiO ₂ /C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na, 30/70/1/3	1,1	97,9	1,2	0,9

ТАБЛИЦЯ 3. Температурні характеристики топлення і кристалізації вихідних полімерів та композитних екструдатів.⁵

Назва суміші, вміст компонентів, мас. %	Топлення, °С			Кристалізація, °С					
	T_1	$T_{пл}$	T_2	ПВС			ПП		
				T_3	$T'_{кр}$	T_4	T_5	$T''_{кр}$	T_6
ПП	144	172	195	—			128	122	107
ПВС	164	192	216	130	125	106	—		
ПП/ПВС, 30/70	147	169	202	151	138	119	117	109	100
ПП/ПВС/Ag/SiO ₂ , 30/70/1	144	164	208	142	135	126	116	114	104
ПП/ПВС/C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na, 30/70/3	148	167	210	136	126	119	113	105	98
ПП/ПВС/Ag/SiO ₂ /C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na, 30/70/1/3	140	168	209	133	124	118	115	110	100

ПЕТФ у матриці ПП, а також наночастинок TiO₂.

При охолодженні екструдату на термограмі прописується дуже слабкий екзотермічний пік за температури $T''_{кр}$, що дорівнює 109°C, яка відповідає кристалізації ПП у високодисперсному стані. Методом оптичної мікроскопії залишку, одержаного після екстракції ПВС, було показано, що ПП утворює переважно мікроволоконна (табл. 2). Введення в суміш ПП/ПВС нанодисперсної добавки Ag/SiO₂ підвищує температуру кристалізації ПП $T''_{кр}$ та звужує інтервал кристалізації T_5 – T_6 , що також може бути пов'язано із зародкоутворювальним впливом твердої добавки. Дані літератури свідчать, що нанодисперсні добавки, як правило, сприяють росту температури кристалізації полімерів, проте це не обов'язково приводить до підвищення ступеня кристалічності [2, 14–16]. У термодинамічно несумісних нанонаповнених сумішах полімерів $T_{кр}$ компонентів істотно залежить від переважної локалізації НЧ в одній із фаз або на межі їх поділу. Так, авторами [2] показано, що температура кристалізації компонента дисперсної фази (ПЕТФ) зростає в більшій мірі для сумішей ПЕТФ/ПП/TiO₂, в яких НЧ попередньо введені в ПЕТФ, завдяки гетерогенному ефекту зародкоутворення наночастинок TiO₂. Підвищення ступеню диспергування нанодисперсної добавки зумовлює подальше збільшення $T_{кр}$ ПЕТФ. При цьому присутність НЧ діоксиду титану запобігає утворенню великих доменів через зниження рухливості полімерних ланцюгів і сприяє формуванню менших за розмірами кристалітів.

Введення в суміш ПП/ПВС олеату натрію понижує температуру кристалізації як ПВС, так і ПП, що свідчить про пластифікуювальну дію його вуглеводневого ланцюга. Це приводить до появи дрібніших кристалітів, оскільки кристалізація перебігає за більш

низької температури. Разом з тим, завдяки розташуванню молекул олеату натрію на межі поділу фаз, посилюються специфічні взаємодії у перехідному шарі, що сприяє зростанню його протяжності. В результаті утворюються більш тонкі мікрОВОлокна, що підтверджується даними оптичної мікроскопії (табл. 2). За одночасного введення обох модифікаторів кристалізація ПП протікає за температури, яка лежить в інтервалі між $T_{кр}$ композицій ПП/ПВС/ $C_{18}H_{33}O_2Na$ та ПП/ПВС/Ag/ SiO_2 . Поєднання зародкоутворювальної дії НЧ, пластифікувального впливу молекул компатибілізатора та посилення специфічної взаємодії у міжфазному шарі зумовлює подальше зменшення розмірів кристалітів ПП та формування більш тонких мікрОВОлокон.

Дослідження механічних властивостей композиційних монониток, сформованих із вихідної і модифікованих сумішей, показали, що вони пов'язані з процесами структуроутворення полімера дисперсної фази в матриці. Максимальні значення міцності і стійкості до деформації мають композиційні нитки, в яких мікрОВОлокна є переважаючим типом структури, а їх діаметер — мінімальним (табл. 2, 4). Поліпшення властивостей ниток також зумовлено різким падінням частки плівок, негативний вплив яких на механічні показники встановлено в роботі [16]. Ще одним чинником збільшення міцності на розрив та модуля пружності композиційних ниток є одночасне використання нанодисперсної добавки і компатибілізатора завдяки стабілізації тонших мікрОВОлокон та утворенню дрібнокристалічної структури ПП.

Залежність макрореологічних характеристик розтопів ПП/ПВС від складу сумішей представлено в табл. 5. Як видно, ефективна в'язкість розтопів модифікованих композицій (як і вихідної) зменшується у 2,9–3,5 рази, порівняно з η розтопів ПП і ПВС. Значне падіння в'язкості характерне для розтопів сумішей, в яких полімер дисперсної фази утворює анізотропні структури в матричному компоненті, оскільки для забезпечення течії розтопу

ТАБЛИЦЯ 4. Вплив добавок Ag/ SiO_2 , $C_{18}H_{33}O_2Na$ та їх суміші на механічні характеристики композиційних монониток.⁶

Назва і склад суміші, мас. %	Текс	Міцність при розриві, МПа	Початковий модуль, МПа	Видовження, %
ПП/ПВС, 30/70	8,1	300	4200	9,3
ПП/ПВС/Ag/ SiO_2 , 30/70/1	7,4	390	4800	13,0
ПП/ПВС/ $C_{18}H_{33}O_2Na$, 30/70/3	7,2	470	5300	8,5
ПП/ПВС/Ag/ SiO_2 / $C_{18}H_{33}O_2Na$, 30/70/1/3	7,0	550	6400	8,0

ТАБЛИЦЯ 5. Реологічні властивості розтопів поліпропілену, полівінілового спирту та їх сумішей.⁷

Назва полімера, назва і склад суміші, мас. %	η , Па·с	n	B	F_{\max} , %
ПП	290	2,0	1,8	38800
ПВС	350	1,4	1,6	25300
ПП/ПВС, 30/70	130	2,1	2,3	7200
ПП/ПВС/Ag/SiO ₂ , 30/70/1	150	2,0	2,5	8500
ПП/ПВС/C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na, 30/70/3	100	1,7	2,7	7000
ПП/ПВС/Ag/SiO ₂ /C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na, 30/70/1/3	130	1,8	3,3	8200

з деформівними краплями потрібен менший перепад тиску (що відповідає нижчій в'язкості), ніж для індивідуальних полімерів [10]. Тверді наночастинки Ag/SiO₂ структурують розтоп та дещо підвищують його η , а олеат натрію проявляє пластифікувальну дію і мінімізує в'язкість. Характер течії три- і чотирикомпонентних розтопів підпорядковується ступеневому закону. Найменший ступінь відхилення від ньютонівського режиму течії характерний для суміші з добавкою компатибілізатора.

Особливістю розтопів полімерів та їх сумішей є накопичення високоеластичних деформацій під час течії по каналу за рахунок макромолекул полімерів та деформованих частинок дисперсної фази. При цьому їх релаксація зумовлює збільшення поперечного перетину екструдату (розбухання), порівняно з розмірами фільтри. Максимальний ступінь анізотропії досягається тоді, коли дисперсна фаза утворює рідкі струмені безперервної довжини, і вони вносять основний вклад у загальну еластичність розтопів. У ряді робіт показано, що величини рівноважного розбухання « B » опосередковано характеризують процес волокноутворення одного полімера в матриці іншого: еластичність максимальна тоді, коли єдиним типом структури в екструдаті є мікрволокна з мінімальними діаметрами [4–6, 16]. Цей висновок підтверджується і для досліджуваних систем: вищим значенням розбухання відповідає більш досконала матрично-фібрилярна структура (табл. 2, 4). Проте, величини « B » екструдатів із полівінілспиртовою матрицею є значно нижчими, ніж для сумішей ПП зі СПА, що пов'язано з утворенням сітки водневих зв'язків між функціональними групами макромолекул ПВС, олеату натрію і поверхні частинок кремнезему.

Формування волокон можна розглядати як процес одноосного розтягу. Важливою технологічною характеристикою розтопів сумішей, яка визначає волокноутворювальні властивості, є показник максимального ступеня витяжки. Здатність матеріалу до переробки тим ліпша, чим вищою є величина F_{\max} . Одержані ре-

зультати свідчать, що прядомість розтопів досліджених сумішей знижується, порівняно з вихідними компонентами (табл. 5), що зумовлено різким зменшенням в'язкості їх розтопів і ростом неоднорідності.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що вплив бінарної композиції нанодисперсна добавка/компатибілізатор (срібло/кремнезем)/олеат натрію) на закономірності течії та процеси структуроутворення у розтопах несумісних сумішей поліпропілен/пластифікований гліцерином полівініловий спирт є більш вагомим, порівняно з дією окремо взятих модифікаторів. Введення цієї композиції зумовлює зниження величини міжфазного натягу ($\gamma_{\alpha\beta}$) з 0,73 мН/м для вихідної суміші до 0,24 мН/м для чотирикомпонентної, порівняно з тим, що для окремо взятих добавок $\gamma_{\alpha\beta}$ зменшується приблизно в 1,3 рази. Синергійна дія бінарної системи пов'язана з підвищенням спорідненості на межі поділу фаз за рахунок утворення специфічних зв'язків між функціональними групами макромолекул полівінілового спирту, молекул олеату натрію та поверхні наночастинок кремнезему. Показано, що температура кристалізації компонента дисперсної фази (поліпропілену) у вихідній та модифікованих сумішах вища, що зумовлено гетерогенним ефектом зародкоутворення фібрил поліпропілену в матриці полівінілового спирту та наночастинок срібло/кремнезем. Збільшення температури кристалізації ПП і часу життя рідких струменів свідчить про зростання їхньої стабільності та поліпшення процесу волокнуутворення поліпропілену в матриці полівінілового спирту: середній діаметер мікрволокон зменшується у 3,5 рази, зростає однорідність їх розподілу за діаметрами та масова частка тонших мікрволокон. Встановлено, що вдосконалення матрично-фібрилярної структури, посилення взаємодії інгредієнтів модифікованих сумішей у міжфазному шарі та утворення більш дрібних кристалітів поліпропілену надає композиційним монониткам підвищені ~ у 1,5 рази міцність на розрив та стійкість до деформації. Нанонаповнені компатибілізовані суміші ПП/ПВС стабільно переробляються у волокна і плівки на наявному екструзійному обладнанні.

Таким чином, виконані дослідження показали, що вибраний нами підхід до регулювання фазової морфології термодинамічно несумісних сумішей полімерів є ефективним і сприяє створенню композиційних полімерних матеріалів з покращеними характеристиками. Представляє інтерес подальше вивчення нових систем нанодисперсна добавка/компатибілізатор для модифікації несумісних полімерних сумішей.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Luna and G. Filippone, *European Polym. J.*, **79**: 198 (2016).
2. W. Li, A. Schlarb, and M. Evstatiev, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**: 3300 (2009).
3. L. Sangroniz, J. Palacios, M. Fernandez, J. Eguiazabal, A. Santamaria, and A. Muller, *European Polym. J.*, **83**: 10 (2016).
4. N. M. Rezanova, I. A. Melnik, M. V. Tsebrenko, and A. V. Korshun, *Fibre Chemistry*, **46**: 21 (2014).
5. N. M. Rezanova, V. P. Plavan, V. G. Rezanova, and V. M. Bohatyrov, *Vlakna a Textil*, **4**: 3 (2016).
6. M. V. Tsebrenko, V. G. Rezanova, and I. O. Tsebrenko, *J. of Mater. Sci. and Eng.*, **4**, No. 6: 36 (2010).
7. Vu Anh Doan and M. Yamaguchi, *Recent Res. Devel. Mat. Sci.*, **10**: 59 (2013).
8. S. Egger, R. Lehman, M. Height, M. Loessner, and M. Schupple, *Applied and Environmental Microbiology*, **75**, No. 9: 2973 (2009).
9. L. Utracki, Z. Bakerdjiane, and M. Kamal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, No. 2: 481 (1975).
10. В. Н. Кулезнев, *Смеси и сплавы полимеров* (Санкт-Петербург: HOT: 2013), с. 216.
11. Н. М. Резанова, В. П. Плаван, В. Г. Резанова, Ю. О. Будащ, В. М. Богатирьев, *Полімерний журнал*, **38**, № 3: 218 (2016).
12. W. Li, J. Karger-Koksis, and A. Schlarb, *Macromol. Mater. Eng.*, **294**: 582 (2009).
13. Л. С. Дзюбенко, В. П. Плаван, Н. М. Резанова, О. І. Оранська, О. О. Сап'яненко, П. П. Горбик, *Поверхність*, **8**, № 3: 92 (2016).
14. L. V. Todorov and J. C. Viana, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**: 1659 (2007).
15. N. Othman, A. Hassan, A. Rahmat, and M. Wahit, *Polym. and Polym. Composites*, **15**: 217 (2007).
16. П. А. Глубіш, В. М. Ірклей, Ю. Я. Клейнер, Н. М. Резанова, М. В. Цебренько, С. М. Кернер, В. Д. Омельченко, Ю. Т. Турчаненко, *Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них* (Київ: Арістей: 2007), с. 264.

REFERENCES

1. M. Luna and G. Filippone, *European Polym. J.*, **79**: 198 (2016).
2. W. Li, A. Schlarb, and M. Evstatiev, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**: 3300 (2009).
3. L. Sangroniz, J. Palacios, M. Fernandez, J. Eguiazabal, A. Santamaria, and A. Muller, *European Polym. J.*, **83**: 10 (2016).
4. N. M. Rezanova, I. A. Melnik, M. V. Tsebrenko, and A. V. Korshun, *Fibre Chemistry*, **46**: 21 (2014).
5. N. M. Rezanova, V. P. Plavan, V. G. Rezanova, and V. M. Bohatyrov, *Vlakna a Textil*, **4**: 3 (2016).
6. M. V. Tsebrenko, V. G. Rezanova, and I. O. Tsebrenko, *J. of Mater. Sci. and Eng.*, **4**, No. 6: 36 (2010).
7. Vu Anh Doan and M. Yamaguchi, *Recent Res. Devel. Mat. Sci.*, **10**: 59 (2013).
8. S. Egger, R. Lehman, M. Height, M. Loessner, and M. Schupple, *Applied*

- and Environmental Microbiology*, **75**, No. 9: 2973 (2009).
9. L. Utracki, Z. Bakerdjiane, and M. Kamal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, No. 2: 481 (1975).
 10. V. V. Kuleznev, *Polymer Mixtures and Alloys* (Saint Petersburg: NOT: 2013) (in Russian), p. 216.
 11. N. M. Rezanova, V. P. Plavan, V. G. Rezanova, Yu. O. Budash, V. M. Bogatyryov, *Polimernyi Zhurnal*, **38**, No. 3: 218 (2016) (in Ukrainian).
 12. W. Li, J. Karger-Koksis, and A. Schlarb, *Macromol. Mater. Eng.*, **294**: 582 (2009).
 13. L. S. Dzubenko, V. P. Plavan, N. M. Rezanova, O. I. Orans'ka, O. O. Sapyanenko, and P. P. Gorbyk, *Surface*, **3**: 92 (2016) (in Ukrainian).
 14. L. V. Todorov and J. C. Viana, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**: 1659 (2007).
 15. N. Othman, A. Hassan, A. Rahmat, and M. Wahit, *Polym. and Polym. Composites*, **15**: 217 (2007).
 16. P. A. Glubish, V. M. Irkley, Yu. Ya. Kleiner, N. M. Rezanova, M. V. Tsebrenko, S. M. Kerner, V. D. Omel'chenko, and Yu. T. Turchanenko, *The High-Technological, Competitive, Ecologically Oriented Fibrous Materials and Goods Thereof* (Kyiv: Aristey: 2007) (in Ukrainian), p. 264.

¹Kyiv National University of Technologies and Designs,

2, Nemyrovych-Danchenko Str.,

UA-01011 Kyiv, Ukraine

²O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,

17, General Naumov Str.,

UA-03164 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. The absorbance spectre for combined and nanodisperse addition of Ag/SiO₂.

² TABLE 1. The characteristics for disintegration kinetics of polypropylene microfibers in the polyvinyl alcohol matrix.

³ TABLE 2. The influence of Ag/SiO₂, sodium oleate, and their compositions on the characteristics of structure-forming processes in the PP/PVA blends' melts.

⁴ Fig. 2. The thermograms of extrudates melting and crystallization: 1—PP; 2—PVA; 3—PP/PVA, 30/70; 4—PP/PVA/Ag/SiO₂, 30/70/1; 5—PP/PVA/C₁₈H₃₃O₂Na, 30/70/3; 6—PP/PVA/Ag/SiO₂/C₁₈H₃₃O₂Na, 30/70/1/3.

⁵ TABLE 3. Temperature characteristics of the melting and crystallization processes in initial polymers and composite extrudates.

⁶ TABLE 4. The influence of Ag/SiO₂, C₁₈H₃₃O₂Na additives, and their blends on mechanical characteristics of composite monofibres.

⁷ TABLE 5. The rheological properties of the polypropylene and polyvinyl alcohol melts, and their blends.