

УДК 667.027.622

М.В. ЦЕБРЕНКО, В.Г. РЕЗАНОВА, І.А. МЕЛЬНИК, Н.М. РЕЗАНОВА

Київський національний університет технологій та дизайну

О.А. ВІЛЬЦАНЮК, М.О. ХУТОРЯНСЬКИЙ

Вінницький медичний університет ім. М.І. Пирогова

**НАНОНАПОВНЕНІ ПОЛІПРОПІЛЕНОВІ МОНОНИТКИ**

*Досліджено вплив добавок вуглецевих нанотрубок на властивості монониток, сформованих із різних марок поліпропілену. Встановлено, що зміна концентрації добавки є дієвим чинником регулювання механічних та антимікробних властивостей монониток. Показано, що зменшення в'язкості розплаву поліпропілену покращує здатність до переробки розплавів модифікованих композицій*

**Ключові слова:** поліпропілен, мононитки, вуглецеві нанотрубки, концентрація, переробка

Одним із найбільш перспективних напрямків створення якісно нових матеріалів з регульованими характеристиками є модифікація багатотонажних промислових волокнуотворюючих полімерів шляхом наповнення частинками різної хімічної природи, розміру і конфігурації. Простий, ефективний метод, який давно і широко використовується. Більше ста років тому було показано, що дрібнодисперсна вуглецева сажа зміцнює каучук: зростає жорсткість матеріалу, що призводить до зменшення здатності до деформації. Кремнеземи (білі сажі) забезпечують суттєвіше покращення механічних властивостей наповнених композицій. При цьому армуючий ефект корелює з величиною питомої поверхні ( $S_{\text{пт}}$ ) кремнезему: модуль підвищується, коли  $S_{\text{пт}} \geq 50$  м<sup>2</sup>/г, а ступінь підсилення збільшується з ростом питомої поверхні. На сьогодні показано, що наповнені полімерні композити набувають унікальних властивостей, коли частинки добавки зменшуються до нанорозмірів [1, 2].

**Постановка завдання**

Відомо, що для модифікації волокон використовуються різні форми вуглецю (фулерени, нанотрубки), природні мінерали, метали, їх оксиди тощо. Нанонаповнені волокна надають текстильним виробам комплексних незвичайних властивостей. Так, матеріалам для спеціального одягу притаманна висока механічна міцність, водо- і брудовідштовхування, антимікробні, лікувальні, хемозахисні характеристики, знижена горючість тощо [2]. Одним із найбільш перспективних нанонаповнювачів є вуглецеві нанотрубки (ВНТ), оскільки вони мають, поряд з рекордними величинами міцності і модуля Юнга (значно вищими ніж у сталі), дуже високу пружність при згині. Вони гнуться як соломину, але не ламаються і розпрямляються без ушкоджень [3]. Необхідною умовою одержання нанонаповнених волокон з унікальними властивостями є досягнення максимального ступеню диспергування добавки та однорідного її розподілу в об'ємі полімеру-матриці. Висока в'язкість розплавів полімерів, з одного боку, сприяє збільшенню зсувових напружень, які призводять до руйнування агрегатів вуглецевих нанотрубок при змішуванні, а з іншого – високов'язке середовище з низькою молекулярною рухливістю ускладнює однорідний розподіл наповнювача в об'ємі розплаву.

Мета роботи – дослідження впливу концентрації вуглецевих нанотрубок та марок поліпропілену на властивості монониток на їх основі.

**Об'єкти дослідження**

Об'єкти дослідження – поліпропілен (ПП) марок А-5 і А-7 виробництва Лисичанського хімічного заводу та тришарові вуглецеві нанотрубки. Характеристики ПП наведені в табл. 1, а ВНТ описані в роботі [4]. Концентрація добавки в розплаві складала від 0,05 до 3,0 мас. %.

Таблиця 1. Характеристики вихідних ПП

Марка ПП	В'язкість, Па·с	Режим течії	Розбухання екструдату
A-5	420	2,1	1,6
A-7	290	2,0	1,5

Для забезпечення необхідного ступеню диспергування та однорідного розподілу нанодобавки в об'ємі розплаву ПП змішування здійснювали за допомогою черв'ячно-дискового екструдера лінії грануляції полімерів, у якому між рухомих і нерухомих дисками виникають значні розтягувальні напруження. Здатність розплаву сумішей ПП/ВНТ до переробки оцінювали за величиною максимально можливої фільтрної витяжки ( $\Phi_{\max}$ ). Мононитки формували на лабораторному стенді із гранул сумішей ПП/ВНТ при температурі (Т) 190 °С, з фільтрною витяжкою 1000%. Термоорієнтаційне витягування здійснювали при Т = 150 °С з кратністю 8. Міцність (Р) і початковий модуль (Е) визначали за допомогою розривної машини РМ-3. Антимікробні властивості ниток оцінювали за стандартною методикою, що використовується в медичній промисловості [5]. Для цього відрізки ниток довжиною 3,0 см витримували в 0,5 мл фізіологічного розчину 24 години при температурі 37 °С. Модельну рідину заливали у лунки живильного середовища (м'ясопептонний кров'яний агар). Живильне середовище було попередньо засіяне зависю однієї з мікробних культур, що досліджувались. Кількість мікроорганізмів, здатних давати ріст в 1 мл зависі, складала  $10^9$  КУО/мл. Після цього чашки Петрі з посівами інкубували в термостаті при температурі 37 °С протягом 24-х годин. Антимікробні властивості модифікованих ПП монониток визначали за діаметром зони затримки росту мікроорганізмів, в міліметрах.

#### Результати та їх обговорення

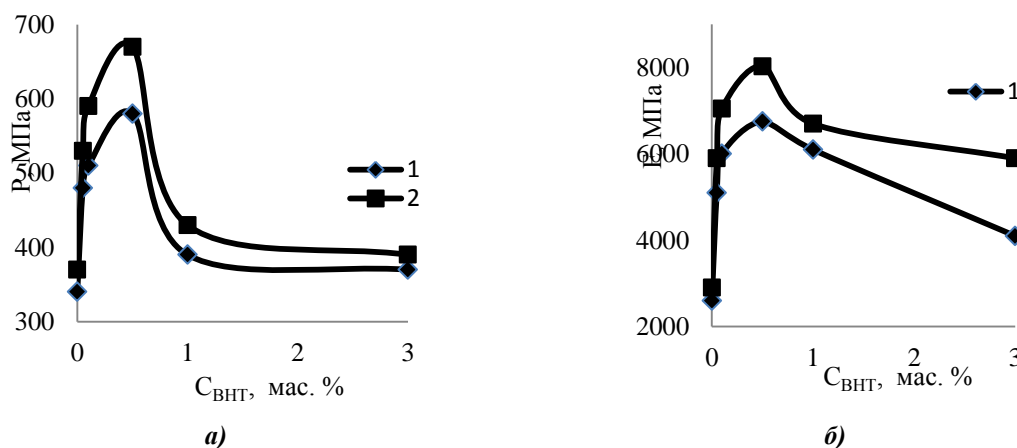
Результати досліджень впливу добавок вуглецевих нанотрубок на здатність розплаву ПП до переробки представлені в табл. 2.

Таблиця 2. Вплив вуглецевих нанотрубок на поздовжню деформацію розплаву ПП

Вміст ВНТ, мас. %	$\Phi_{\max}$ , %	
	ПП марки А-5	ПП марки А-7
0	15000	18000
0,05	19000	22000
0,1	15000	27000
0,5	14300	29000
1,0	10500	21000
3,0	10000	15000

Дані табл. 2 свідчать, що здатність до поздовжньої деформації у зразків ПП різних марок суттєво відрізняється. Введення 0,05 мас. % ВНТ призводить до росту  $\Phi_{\max}$  розплавів обох зразків ПП. Збільшення концентрації добавки до 0,5 мас. % супроводжується покращенням волокнуотворюючих властивостей тільки поліпропілену марки А-7. При подальшому зростанні вмісту ВНТ  $\Phi_{\max}$  стає нижчою, ніж у вихідного ПП. Здатність до переробки розплаву ПП марки А-5 погіршується вже при концентрації ВНТ 0,1 мас. %. Це може бути пов'язане з неоднорідністю розподілу ВНТ в об'ємі розплаву ПП через його більш високу в'язкість (табл. 1). Відомо, що властивості нанонаповнених волокон визначаються характеристиками полімеру матриці і добавки (розмірами, формою, здатністю до агломерації частинок), а також величиною адгезії на межі поділу фаз. Дослідження показали, що введення в розплав ПП міцних,

високомодульних нанотрубок забезпечує підвищення механічних показників монониток в усьому досліджуваному діапазоні концентрацій (рис.). Залежності  $P = f(C_{\text{ВНТ}})$  і  $E = f(C_{\text{ВНТ}})$  носять екстремальний характер: максимальні значення досягаються при вмісті ВНТ 0,5 мас. %. При подальшому збільшенні концентрації нанонаповнювача армуючий ефект знижується, але величини міцності і початкового модуля перевищують ці показники для вихідних ПП. Слід підкреслити, що кращі механічні характеристики мають мононитки, сформовані із ПП марки А-7. Це може бути пов'язане з тоншим та одноріднішим диспергуванням ВНТ в розплаві з меншою в'язкістю.



**Вплив концентрації ВНТ на міцність (а) та початковий модуль (б) монониток із різних марок поліпропілену: А-5 (1); А-7 (2)**

Дослідження антимікробних властивостей проводились для монониток із ПП марки А-7. Одержані результати свідчать, що вони проявляються тільки при вмісті ВНТ  $\geq 1,0$  мас. %, судячи з величин діаметрів затримки росту мікроорганізмів (табл. 3).

**Таблиця 3. Вплив добавок ВНТ на бактерицидні властивості ПП монониток**

Вміст ВНТ, мас. %	Діаметри затримки росту мікроорганізмів, мм					
	St.aureus ATCC 25923	St.aureus ATCC 6538	E.coli ATCC 225922	P.vulgaris ATCC 4636	Ps.aeurog. ATCC 27853	Ps.aeurog. ATCC 9027
0	ріст	ріст	ріст	ріст	ріст	ріст
0,5	2,2±0,3	2,1±0,3	2,3±0,5	ріст	ріст	ріст
1,0	8,7±0,4	8,5±0,7	7,2±0,4	ріст	ріст	ріст
1,5	12,3±0,6	13,5±0,5	10,2±0,5	9,1±0,6	8,4±0,4	7,6±0,3
3,0	14,2±0,7	14,9±0,4	13,0±0,7	12,1±0,7	11,4±0,7	11,8±0,5

Підвищення концентрації добавки підсилює бактерицидну дію до всіх досліджених мікроорганізмів. При цьому найкращий результат досягається по відношенню до культури St.aureus (стафілококи). Проведені доклінічні випробування показали, що мононитки ПП, наповнені вуглецевими нанотрубками, можуть використовуватися як хірургічні шовні матеріали для попередження ранової інфекції і післяопераційних ускладнень. Вони мають достатні міцність і еластичність, забезпечують надійну фіксацію вузла. Створені нитки проявляють мінімальну травматичну дію при проходженні через тканини. Введення нанотрубок підвищує стійкість хірургічних ниток до продуктів життєдіяльності організму і не викликає змін в його тканинах навіть при їх довгостроковому перебуванні у ранах.

Таким чином, показано, що введення в розплав ПП (0,05÷3,0) мас. % вуглецевих нанотрубок дозволяє одержати мононитки з антимікробними властивостями підвищеною міцністю і еластичністю. Марка поліпропілену суттєво впливає на здатність до переробки розплавів модифікованих композицій та властивості ниток.

### **Висновки**

Встановлено, що міцність при розриві і початковий модуль поліпропіленових монониток залежать від в'язкості розплаву ПП і концентрації вуглецевих нанотрубок. Максимальних значень механічні показники досягають при вмісті ВНТ 0,5 мас. %. При цьому армуючий ефект вищий для ниток, сформованих із ПП з меншою в'язкістю. Модифіковані ПП мононитки проявляють бактерицидні властивості до ряду мікроорганізмів та можуть бути використані як хірургічні шовні матеріали.

Список використаної літератури:

1. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. – М.: Химия, 1979. – 438 с.
2. Anthony L.A. Science and technology of polymer nanofibers. – Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 424 p.
3. Bianco S. Carbon Nanotubes – From Research to Applications. – Rijeka, Croatia: InTech., 2011. – 358 p.
4. Резанова Н.М., Мельник І.А., Цебренько М.В., Картель М.Т., Семенцов Ю.І., Приходько Г.П. Реологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід/вуглецеві нанотрубки // Вісник КНУТД, 2010, №1, с. 223–229.
5. Волянський Ю.Л., Гриценко І.С., Широбоков В. П. Вивчення специфічної активності протимікробних лікарських засобів: Методичні рекомендації. – К.: Державний фармакологічний центр, 2004. – 39 с.

Стаття надійшла до редакції 08.05.2012

### **Нанонаполненные полипропиленовые мононити**

Цебренько М.В., Резанова В.Г., Мельник І.А., Резанова Н.М.  
Киевский национальный университет технологий и дизайна  
Вильцанюк А.А., Хуторянский М.А.  
Винницкий медицинский университет им. М.И. Пирогова

Исследовано влияние добавок углеродных нанотрубок на свойства мононитей, сформованных из разных марок полипропилена. Установлено, что изменение концентрации добавки является решающим фактором регулирования механических и антимикробных свойств мононитей. Показано, что уменьшение вязкости расплава полипропилена улучшает способность к переработке расплавов модифицированных композиций.

**Ключевые слова:** полипропилен, мононити, углеродные нанотрубки, концентрация, переработка

### **Polypropylene nanofilled monothreads**

Tsebrenko M.V., Rezanova V.G., Melnik I.A., Rezanova N.M.  
Kyiv national university of technology and design  
Viltsanyk A.A., Khutoryanskiy M.O.  
Vinnitsa medical university M.I. Pirogov

Influence of nano carbon tubers on properties of monothreas. Formed from various of polypropylene marks has been investigated. It has been shown that mechanical and antimicrobe properties can be regulated by changing of additive concentration. It has been found that decreasing of polypropylene melt viscosity improves spinnability of modified polypropylene compositions.

**Keywords:** polypropylene monofilament, carbon nanotubes, concentration, processing.