

# ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ МАТРИЧНОГО ПОЛІМЕРУ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕЧІЇ ТА ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В РОЗПЛАВАХ СУМІШЕЙ ПОЛІМЕРІВ

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

<sup>1</sup> Київський національний університет технологій та дизайну  
вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна, e-mail: [mfibers@ukr.net](mailto:mfibers@ukr.net)  
<sup>2</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: [ryash@i.ua](mailto:ryash@i.ua)

*Досліджено особливості закономірностей встановлено закономірності течії та структуротворення в розплавах сумішей поліпропілену з матричними полімерами різної хімічної будови. Встановлено, що в сумішах поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт (ПП/ПВС) переважаючим типом структури є мікрволокна, навіть за співвідношення компонентів 50:50, яке для інших полімерних сумішей є областю зміни фаз. Величини міжфазного натягу для розплавів ПП/ПВС значно нижчі порівняно з іншими сумішами. Раніше знайдена закономірність, що рівноважні величини розбухання опосередковано характеризують явище специфічного волокнотворення, не підтверджується для сумішей ПП/ПВС. Показано, що добавки метилкремнезему знижують в'язкість та підвищують здатність до подовжньої деформації розплавів сумішей та (дозволяють) дають змогу регулювати процеси структуротворення незалежно від хімічної природи матричного компоненту.*

## ВСТУП

Ступінь використання полімерних матеріалів є одним із чинників, що характеризує рівень науково-технічного прогресу в країні. Зменшення діаметрів волокон до мікро- і нанорозмірів призводить до різкої зміни їх характеристик, появи властивостей, не притаманних вихідним полімерам, та дозволяє одержати нові унікальні матеріали. Ультратонкі синтетичні волокна з діаметрами від декількох до десятих долей мікрометра одержують шляхом переробки розплаву суміші полімерів. Формування мікрволокон (МВ) одного полімеру в середовищі іншого (матричного) – це принципово новий процес, в якому кількість філаментів та їх діаметр не залежать від числа отворів у філь'єрі, як у класичних методах, а визначаються хімічною природою та реологічними властивостями компонентів суміші. Після екстракції із композиційного екструдату матричного полімеру відповідним розчинником компонент дисперсної фази залишається у вигляді пучка (комплексної нитки) з МВ мікрволокон. Формування волокон у в'язкій полімерній матриці забезпечує їм незвичайну структуру поверхні. Вони не гладенькі, як традиційні синтетичні волокна, а об'ємні: поверхня кожного МВ мікрволокна вкрита нанофібрилами. Останні є результатом утворення міжфазного перехідного шару, в якому знаходиться певна частка полімеру дисперсної фази, що кристалізується у вигляді нанофібрил на основному волокні в процесі охолодження струменя розплаву суміші. Описана структура забезпечує мікрволокнам м'якість, приймний гриф, високі гігієнічні властивості. Основні закономірності щодо реалізації волокнотворення в розплавах сумішей полімерів встановлено при дослідженні композицій, в яких як матричний компонент був застосований спирторозчинний співполіамід (СПА) [1].

Мета роботи – (дослідження) встановити вплив хімічної природи матричного полімеру на мікро- та макрореологічні процеси у вихідних і наноаповнених сумішах.

## ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єкти дослідження: суміші поліпропілен/полівініловий спирт (ПП/ПВС), які містили 20; 30; 40 і 50 мас. % ПП, та нанонаповнені суміші ПП/ПВС і ПП/СПА складу 30/70 мас. %. Волокнотвірний полімер – поліпропілен марки А-7 виробництва Лисичанського хімічного заводу. Матричні компоненти – полівініловий спирт марки «Moviol 4-88» фірми «Kuraray Co. Ltd» зі ступенем гідролізу 88,7 % та співполіамід – співполімер  $\epsilon$ -капролактаму та солі АГ у співвідношенні 50:50 марки ПА-6/66 виробництва Свердловського хімічного заводу. Для переведення ПВС у в'язкотекучий стан його пластифікували гліцерином за вмісту, який вводили в кількості 7,0 мас. %. Як нанодисперсну добавку вибрали пірогенний кремнезем марки МАС—200 М – модифікований кремнезем зі щепленими до поверхні наночастинок диметильними групами виробництва Калуського експериментального заводу ІХП НАНУ з такими характеристиками: середній діаметр частинок – 12,0 нм; питома поверхня 225 м<sup>2</sup>/г; масова частка вологи – 1,0 мас.%. Концентрація введеної в ПП добавки ( $C_{\text{МК}}$ ) складала 0,1; 0,5; 1,0 мас. %.

Змішування полімерів та введення добавки здійснювали за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера марки ЛГП-25. Вихідні компоненти – пластифікований ПВС і СПА попередньо сушили у вакуумній сушарці за температури (Т) 90±5 °С до постійної маси, а метилкремнезем (МК) – за (при) Т=130 °С впродовж 2 год. Добавку спочатку диспергували у волокнотвірному полімері, а потім одержані гранули змішували з матричним компонентом. Реологічні властивості розплавів, в'язкість ( $\eta$ ) та режим течії (n), досліджували за допомогою капілярного мікровіскозиметра МВ-2 за температури 190 °С в діапазоні напруг зсуву  $\tau$  (0,10÷5,69)·10<sup>4</sup> Па. Еластичність розплавів визначали за величиною рівноважного розбухання (В) екструдатів [2]. Здатність розплавів до поздовжньої деформації характеризували величиною максимальної фільтрної витяжки ( $\Phi_{\text{max}}$ ), яку визначали як співвідношення швидкостей прийому та витікання розплаву з отвору фільтри, виражене у відсотках. Реологічні властивості вихідних полімерів наведено в табл.1.

**Таблиця 1.** Характеристики вихідних полімерів

Полімер	$\eta$ , Па·с	n	В	$\Phi_{\text{max}}$ , %
ПП	290	2,0	1,8	38800
ПВС	350	1,4	1,6	23500
СПА	740	1,2	1,8	63200

Процеси структуротворення в екструдатах сумішей досліджували шляхом підрахунку під мікроскопом МБД-15 кількості всіх типів структур та визначення їх розмірів у залишку після екстракції матричного полімеру. Одержані дані обробляли методами математичної статистики, в результаті чого визначали середній діаметр мікрОВОЛОКОН (d), дисперсію їх розподілу за діаметрами ( $\sigma^2$ ) та масову долю кожного типу структури.

Для дослідження впливу добавок МК (метил кремнезему) на процеси розпаду струменів ПП в матриці (ПВС або СПА) робили поздовжні зрізи екструдатів сумішей, розміщували їх на нагрівальному столику мікроскопа, підвищували температуру і фотографували різні стадії процесу розпаду. За відповідної температури струмені стають «варикозними», а потім, по закінченні «часу життя» (часу розпаду), розпадаються на ланцюжок крапель. За допомогою мікрофотографій розраховували радіуси струменів (R) і крапель (r), що утворилися, та відстань між їх центрами. Одержані результати обробляли за теорією Томотіки: визначали довжину хвилі руйнівного збурення, хвильове число, табульовану функцію – залежність між хвильовим числом і співвідношенням в'язкостей компонентів [3]. На основі даних кінетики розпаду МВ мікрОВОЛОКОН розраховували коефіцієнт нестабільності (q), «час життя» (розпаду) струменів ( $t_{\text{ж}}$ ), приведений час розпаду ( $t_{\text{ж}}/R$ ) та величину міжфазного натягу ( $\gamma_{\text{ф}}$ ).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Мікроструктура екструдатів сумішей полімерів формується (при) за їх течії і

визначається такими мікрореологічними процесами, як деформація крапель та струменів, розпад струменів на краплі, коалесценція крапель і струменів та міграція крапель полімеру дисперсної фази по радіусу формуючого отвору. Ступінь прояву кожного із них залежить від хімічної природи, реологічних властивостей, співвідношення компонентів суміші тощо. Результати дослідження впливу концентрації волокнотвірного (утворюючого) полімеру на мікроструктуру екструдатів сумішей ПП/ПВС наведено в табл. 2.

**Таблиця 2.** Характеристика мікроструктури екструдатів сумішей поліпропілен/полівініловий спирт

Склад суміші, мас. %	Безперервні мікрОВОлокна		Безперервні мікрОВОлокна		Частинки		Плівки
	d, мкм	мас. %	d, мкм	мас. %	d, мкм	мас. %	мас. %
20/80	3,0	72,4	2,1	17,1	3,5	3,2	7,3
30/70	3,5	66,0	2,3	20,5	3,6	3,8	9,7
40/70	4,0	66,7	2,2	17,3	2,5	3,7	12,3
50/50	3,5	71,9	2,1	10,0	2,4	4,0	13,1

Аналіз даних табл.2, вказує на відмінну особливість волокнотворення ПП в матриці ПВС, яка полягає в тому, що воно реалізується в усьому дослідженому діапазоні (складів) співвідношення компонентів сумішей, включаючи область зміни фаз. Відомо, що у будь-якій емульсії за (при) збільшення концентрації компонента дисперсної фази або під впливом зовнішніх факторів відбувається інверсія фаз, тобто дисперсна фаза і дисперсійне середовище міняються місцями. В низькомолекулярних системах зміна фаз відбувається стрибкоподібно, за (при) співвідношення компонентів, близькому до одиниці. Суміші термодинамічно несумісних полімерів – це особливі колоїдні системи, в яких область зміни фаз охоплює широкий діапазон співвідношення компонентів (складів), коли обидві фази є безперервними. Так, для сумішей ПП/СПА інверсія фаз припадає на діапазон співвідношень 40/60, 50/50, 60/40 мас. %. Для вказаних концентрацій має місце шарова морфологія, мікрОВОлокна ПП не утворюються [1]. Відомо, що існує конкуруючий вплив реологічних властивостей компонентів та концентрації полімеру дисперсної фази на ступінь диспергування останнього. Для сумішей ПП/ПВС зі вмістом ПП 20, 30, 40 та 50 мас. % утворюються МВ мікрОВОлокна із середнім діаметром від 3÷4 мкм. Це вказує на те, що для даних сумішей процеси коалесценції не превалюють над волокнотворенням. Одержані експериментальні дані щодо волокнотворення в суміші, що містить 50 % мас. ПП, узгоджуються з результатами математичного моделювання процесів змішування та гомогенізації розплавів сумішей, описаними автором [4], де встановлено, що ступінь диспергування, оцінений за товщиною «смуг» ( $\sigma$ ) дисперсної фази, зростає зі збільшенням її об'ємної концентрації (V):

$$\sigma = h/\gamma_c V$$

де, h – вихідний розмір елементарного куба,  $\gamma_c$  – деформація зсуву.

Проте на практиці така кореляція для багатьох розплавів сумішей полімерів є скоріше винятком (виключенням), ніж правилом. В сумішах ПП/СПА з ростом концентрації ПП (поліпропілену) середній діаметр МВ мікрОВОлокон зростає, а коли вміст ПП складає  $\geq 40$  мас. %, (він) ПП перестав бути дисперсною фазою [1]. Реалізація явища волокнотворення в сумішах ПП/ПВС зі співвідношенням полімерів, близьким до області зміни фаз, може бути пов'язана з тим, що гліцерин виконує роль не тільки пластифікатора ПВС, а й компатибілізатора даної суміші. Це сприяє (покращенню) підвищенню спорідненості компонентів (між компонентами) на межі їх поділу. Очевидно, за умови зниження міжфазного натягу уповільнюються процеси коалесценції, зростає (збільшується) стабільність дисперсії, а із підвищенням зростанням вмісту компоненту дисперсної фази ?. Підвищення спорідненості та адгезії на межі поділу фаз сприяє утворенню (ПП) поліпропіленових МВ мікрОВОлокон в матриці ПВС. Можливість волокнотворення в сумішах ПП/ПВС з високою концентрацією полімеру дисперсної фази

має важливе наукове і практичне значення, оскільки збільшення вмісту волокнотвірного (утворюючого) компоненту до 50,0 мас. % забезпечує ріст продуктивності виробництва МВ мікрОВОЛОКОН та спрощення процесів екстракції та (і) регенерації матричного полімеру.

При переробці розплавів полімерів та їх сумішей основними реологічними характеристиками є їх в'язкість та еластичність. Результати досліджень свідчать, що величини  $\eta$  (в'язкості) розплавів сумішей ПП/ПВС значно нижчі за  $\eta$  вихідних компонентів (табл.1, 3).

**Таблиця 3.** Реологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/полівініловий спирт

Склад суміші ПП/ПВС, мас. %	$\eta$ , Па·с	n	B	$\Phi_{\max}$ , %
20/80	140	2,0	2,5	7100
30/70	130	2,1	2,3	7200
40/60	130	2,0	2,2	8000
50/50	130	2,1	3,1	8200

За (При) введення в ПВС (полівініловий спирт) 20 мас. % ПП в'язкість розплаву суміші зменшується приблизно  $\approx$  у 2,4 рази. Подальше збільшення концентрації ПП не впливає на величину ефективної в'язкості. Встановлена закономірність різкого падіння  $\eta$  розплавів ПП/ПВС є характерною для бінарних сумішей полімерів, між макромолекулами яких не утворюються специфічні зв'язки, і пояснюється вона деформацією крапель в струмені та їх орієнтацією в напрямку течії. В'язкість розплавів сумішей ПП/СПА також зменшується з ростом концентрації ПП, проте це зменшення більш різко виражене при введенні в СПА 20 мас. % ПП (поліпропілену):  $\eta$  падає у 3,3 рази порівняно з адитивними значеннями [1]. Теоретично і експериментально показано, що для реалізації течії розплаву суміші з деформівними краплями потрібен менший перепад тиску (що відповідає меншій в'язкості) [5]. Другою причиною від'ємного відхилення залежності  $\eta = f$  (склад) від адитивної для термодинамічно несумісних полімерів є те, що величина міжфазної в'язкості у 100 разів менша за  $\eta$  розплаву суміші в цілому [6]. Механізм течії розплавів досліджених сумішей – неньютонівський, про що свідчать величини показника «n».

В раніше виконаних нами дослідженнях [ ] було показано, що рівноважні величини розбухання екструдатів сумішей полімерів, для яких реалізується явище специфічного волокнотворення, в декілька разів перевищують цей показник для індивідуальних полімерів та опосередковано характеризують процес волокнотворення. Рідкі струмені полімеру дисперсної фази накопичують значні високоеластичні деформації та вносять основний вклад у (в) загальну величину розбухання: збільшення показника B свідчить про зростання частки (підвищення долі) ПП, що утворює МВ мікрОВОЛОНА, та про зменшення їх діаметра [1]. Відмінною особливістю екструдатів сумішей ПП/ПВС є те, що значення B  $\sim$  у 2,5 рази нижчі порівняно зі значеннями B для сумішей ПП/СПА, мало залежать від концентрації полімеру дисперсної фази та не корелюють з даними щодо волокнотворення ПП в матриці ПВС (табл.2, 3). Це, очевидно, пояснюється утворенням сітки водневих зв'язків між компонентами суміші, що ускладнює релаксацію накопичених деформацій.

Здатність розплавів сумішей ПП/ПВС до поздовжньої деформації, визначена за величиною максимальної фільтрної витяжки, значно нижча порівняно з вихідними полімерами (табл.1, 3). Суттєве погіршення прядомості має місце і для сумішей ПП/СПА [1]. При цьому слід зазначити (підкреслити), що величина  $\Phi_{\max}$  у вихідного СПА у 2,7 рази більша порівняно з пластифікованим ПВС, але здатність до переробки розплавів сумішей ПП/ПВС у 1,4 рази вища, ніж розплавів ПП/СПА. Знайдена закономірність пов'язана з більш чіткою реалізацією волокнотворення, оскільки анізотропні структури підсилюють поздовжню деформацію, та близькістю в'язкостей розплавів усіх компонентів [7].

Відомо, що введення нанодисперсних добавок в розплави сумішей полімерів є

одним із ефективних методів одержання матеріалів із заданими регульованими характеристиками. Так, суміші термодинамічно несумісних полімерів, наповнені технічним вуглецем, пірогенним і гідрогенним кремнеземами, монтморилонітом тощо, характеризуються підвищеними міцністю та ударною в'язкістю [8, 9]. Наші дослідження останніх років свідчать, що добавки вуглецевих нанотрубок і нанокремнеземів в розплаві суміші ПП/СПА проявляють подвійний ефект – надають МВ мікрОВОлокнам комплекс бажаних показників за рахунок входження в їх структуру; з іншого боку, вони є дієвим чинником регулювання процесу волокнотворення ПП в матриці [10,11]. Наночастинки діоксиду кремнію забезпечують фільтрувальним матеріалам (ФМ) із нанонаповнених поліпропіленових МВ (ПП мікрОВОлокон) високе поєднання продуктивності та ефективності очищення. Покращення селективності (об) зумовлене вдосконаленням структури фільтрувального шару за рахунок зменшення середнього діаметра МВ мікрОВОлокон та підвищення їх однорідності. Наявність в МВ (мікрОВОлокнах) наночастинок кремнезему надає ФМ високої антимікробної активності до багатьох мікроорганізмів [11].

Виконані мікроскопічні дослідження залишків дисперсної фази після екстракції матричного полімеру із екструдатів наповнених метилкремнеземом МК сумішеш ПП/ПВС і ПП/СПА складу 30/70 мас. % свідчать, що введення 1,0 мас. % наночастинок МК суттєво впливає на процеси структуротворення в розплавах сумішеш ПП/ПВС та ПП/СПА незалежно від хімічної природи матричного полімеру (табл.4).

**Таблиця 4.** Вплив добавок метилкремнезему на характеристики мікроструктури екструдатів сумішеш

Склад суміші, мас. %	Типи структур					
	безперервні волокна			короткі во-локна, мас. %	частинки, мас. %	плівки, мас. %
	d, мкм	$\sigma^2$ , мкм <sup>2</sup>	мас. %			
ПП/ПВС	3,5	1,5	66,0	20,5	3,8	9,7
ПП/ПВС/МК	1,7	1,3	46,5	45,5	0,7	2,7
ПП/СПА	4,0	2,4	47,6	2,8	0,1	49,5
ПП/ПВС/МК	2,6	1,9	69,3	2,0	2.1	13,5

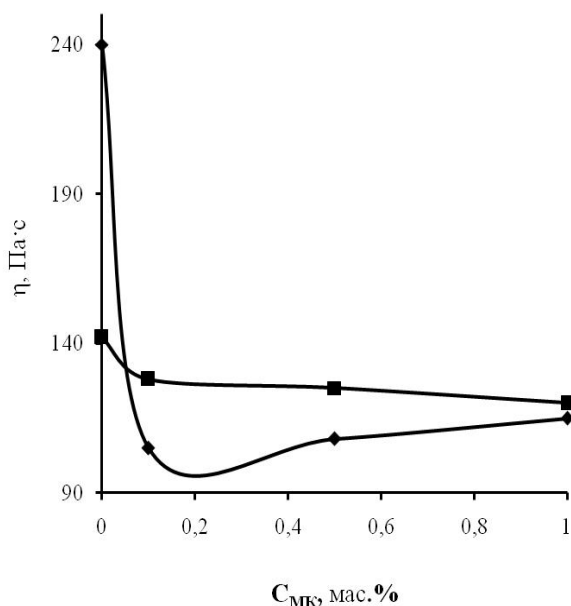
Як видно з табл. 4, процес волокнотворення в у модифікованих сумішах (покращується) поліпшується: середній діаметр ПП мікрОВОлокон поліпропіленових МВ знижується у (1,5÷2,0) рази, зростає однорідність їх розподілу, судячи з величини дисперсії  $\sigma^2$ , та зменшується масова частка доля частинок і плівок. Одержані результати узгоджуються з раніше запропонованою нами робочою гіпотезою щодо стабілізуючої дії наночастинок на рідкі струмені ПП в матричному полімері. Її суть полягає в тому, що нанодисперсні добавки зменшують величину поверхневого натягу на межі поділу фаз, гасять ріст амплітуди хвилі руйнівного збурення і, таким чином, сприяють підвищенню ступеню диспергування та утворенню циліндрів (мікрОВОлокон) меншого діаметру [11]. Компатибілізуюча дія нанодобавок описана для ряду сумішеш полімерів, одержаних змішуванням у розплаві та сформованих in situ [8, 9, 12]. Збільшення протяжності міжфазного шару пояснюється адсорбцією макромолекул обох полімерів на наночастинках, які знаходяться вздовж лінії поділу компонентів та утворенням нової фази. Автори [8] показали, що покращення термодинамічної сумісності має місце лише для тих пар полімерів, в яких переважна частина нанодисперсної добавки локалізується на межі поділу фаз. Дані кінетики розпаду (ПП мікрОВОлокон) поліпропіленових МВ в матриці ПВС і СПА експериментально підтверджують зменшення поверхневого натягу в нанонаповнених сумішах (табл.5).

**Таблиця 5.** Вплив метилкремнезему на параметри розпаду поліпропіленових мікрОВОлокон

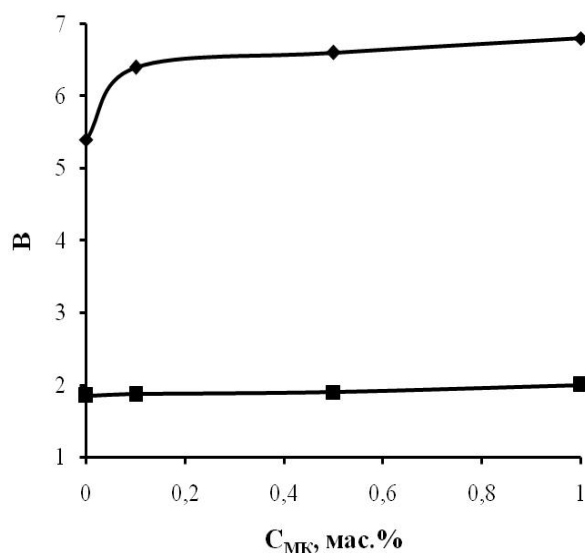
Назва і склад суміші, мас. %	$\gamma_{\alpha\beta}$ , мН/м	q	$t_{ж}$ , с	$t_{ж}/R$
ПП/ПВС 30/70	0,73	0,0375	317	259
ПП/ПВС/МК 30/70/1	0,47	0,0198	390	378
ПП/СПА 30/70	2,60	0,0398	84	38,9
ПП/ПВС/МК 30/70/1	0,75	0,0250	75	62,4

Величини  $\gamma_{\alpha\beta}$ , визначені з використанням теорії руйнування рідкого циліндра, є малі, що характерно для розплавів полімерних сумішей, і пов'язано з наявністю перехідного шару на межі поділу фаз. Зниження міжфазного натягу в трикомпонентних системах зумовлено тим, що наночастинки МК беруть участь у формуванні перехідного шару, завдяки утворенню великої кількості різних типів фізичних зв'язків між частинками наповнювача і ланцюгами макромолекул на межі наночастинка/полімер. Посилення взаємодії між компонентами за рахунок спорідненості метильних груп на поверхні наночастинок кремнезему до макромолекул ПП суттєво збільшує щільність і протяжність міжфазного шару та зменшує величину  $\gamma_{\alpha\beta}$ . Про підвищення стабільності рідкого циліндра ПП в матриці ПВС і СПА свідчать зростання приведенного часу життя ( $t_{ж}/R$ ) та зменшення коефіцієнта нестабільності (q). Явище специфічного волокнотворення реалізується за відповідного ступеня взаємодії компонентів на межі поділу фаз завдяки передачі зусиль від матриці до крапель дисперсної фази. В роботі [9] показано, що в сумішах співполімер бутадієну з акрилонітрилом/поліпропілен наночастинки кремнезему марки А-175 розташовані в міжфазному шарі, а на них міцно адсорбовані макромолекули обох полімерів суміші. Це підвищує адгезію між компонентами та з'єднує фази. Зростання ступеню взаємодії на межі поділу фаз ПП/ПВС і ПП/СПА сприяє передачі напруг від полімеру матриці до крапель ПП, підвищує величину їх поздовжньої деформації та забезпечує формування тонших МВ (мікрОВОЛОКОН). При цьому збільшення кількості коротких МВ мікрОВОЛОКОН в екструдатах сумішей ПП/ПВС/МК може бути результатом розпаду найтонших струменів ПП як термодинамічно найбільш нестійких.

На реологічні властивості нанопоповнених сумішей суттєво впливає хімічна природа матричного полімеру. Має місце принципова відмінність залежності в'язкості від концентрації МК метилкремнезему для сумішей ПП/ПВС і ПП/СПА (рис. 1).



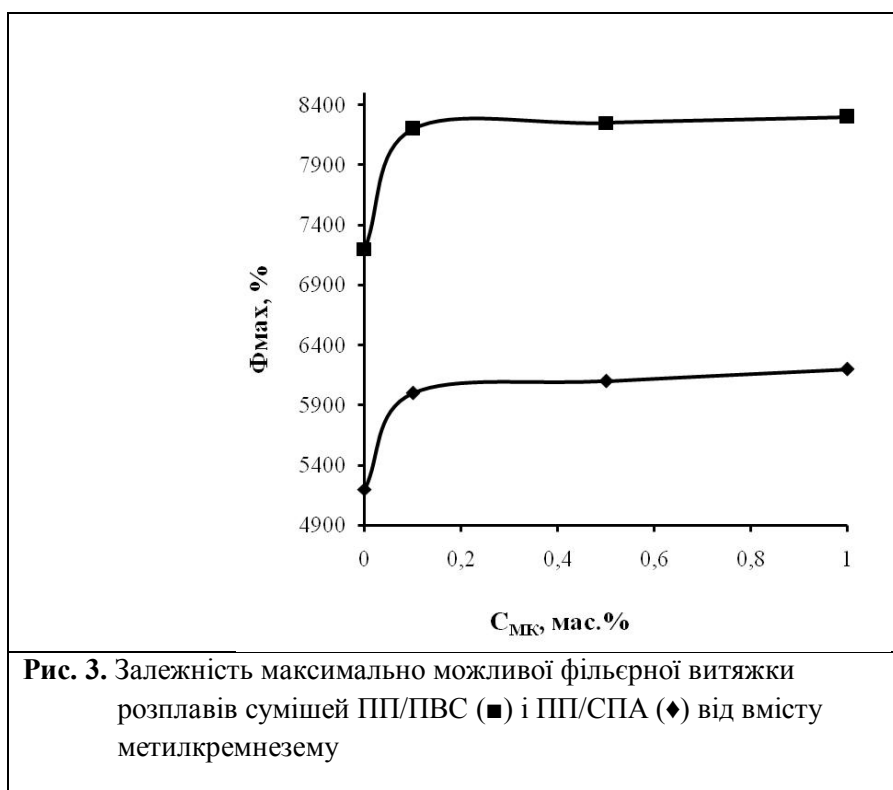
**Рис. 1.** Залежність в'язкості розплавів сумішей ПП/ПВС (■) і ПП/СПА (◆) від вмісту метилкремнезему при  $\tau = 5,69 \cdot 10^4$  Па



**Рис. 2.** Залежність величини розбухання екструдатів сумішей ПП/ПВС (■) і ПП/СПА (◆) від вмісту метилкремнезему

Ефективна в'язкість розплавів сумішей ПП/ПВС, що містять (0,1÷1,0) мас. % МК, зменшується з ростом концентрації добавки. При введенні 0,1 мас. % VR в розплав суміші ПП/СПА  $\eta$  падає у 2,4 рази, а потім зростає при підвищенні вмісту МК, залишаючись нижчою  $\eta$  розплаву вихідної суміші. Екстремальну зміну в'язкості розплаву суміші (при) за введення десятих (долей) відсотка добавки можна пояснити ефектом так званих малих добавок, описаним авторами [12]. Він пов'язується зі зміною термодинамічних параметрів системи, в першу чергу, сумісністю або несумісністю компонентів. Подальше підвищення зростання  $\eta$  зумовлене загущуючою дією на розплав твердої добавки. При цьому слід (підкреслити) зазначити, що для всіх сумішей зберігається загальна закономірність різкого падіння в'язкості їх розплавів порівняно з  $\eta$  розплавів вихідних компонентів.

Хімічна будова матричного полімеру визначає характер залежності  $B = f(C_{МК})$  для екструдатів нанонаповнених сумішей. Величини рівноважного розбухання екструдатів ПП/ПВС/МК залишаються на рівні вихідної композиції і не залежать від концентрації метилкремнезему МК (рис.2). Ведення 0,1 мас. % МК в розплав ПП/СПА приводить до підвищення розбухання екструдату. Подальше збільшення вмісту нанодобавки мало впливає на значення  $B$ , при цьому його величини майже у 3 рази вищі, ніж для сумішей ПП/ПВС/МК. Добавки МК (метил кремнезему) покращують здатність до переробки розплавів обох досліджених сумішей, про що свідчить збільшення величини максимальної фільтрної витяжки (рис .3).



Величина поздовжньої деформації суттєво зростає (при введенні) за введення 0,1 мас. % МК і залишається незмінною зі збільшенням вмісту добавки. При цьому хімічна природа матричного полімеру не впливає на характер залежності рядомість – концентрація МК. Встановлена закономірність пояснюється як зміною процесів структуроутворення ПП в матриці ПВС і СПА під дією нанодисперсної добавки, так і утворенням сітки фізичних (водневих) зв'язків між функціональними групами компонентів сумішей.

Дослідження процесу екстракції ПВС полівінілового спириту із екструдатів бі- та

трикомпонентних композицій показали, що повторні екструзії та добавки (метил кремнезему) МК не впливають на розчинність ПВС у холодній і гарячій воді. Вихідні та модифіковані суміші ПП/ПВС стабільно переробляються у волокна і плівки на традиційному екструзійному обладнанні та можуть бути використані для одержання поліпропіленових МВ (мікрволокон) і тонковолокнистих матеріалів на їх основі. Заміна спирторозчинного матричного полімеру (СПА) на пластифікований ПВС (полівініловий спирт) дозволить дати змогу спростити процес екстракції та (підвищити) поліпшити екологічність виробництва.

## ВИСНОВКИ

Встановлено особливості мікро- та макрореологічних властивостей розплавів сумішей поліпропілену з матричними полімерами різної хімічної природи. Важливою відмінністю процесів структуроутворення в сумішах поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт є те, що навіть (при співвідношенні) за співвідношення компонентів 50/50 мас. % не відбувається зміна фаз, а має місце чітке волокнотворення поліпропілену в матриці полівінілового спирту.

В'язкість розплавів сумішей поліпропілен / полівініловий спирт і поліпропілен / співполіамід різко падає порівняно з в'язкістю вихідних компонентів, що пов'язано з незначною їх взаємодією на межі поділу фаз та утворенням рідких струменів ПП в матричному полімері. Рівноважні величини розбухання екструдатів сумішей ПП/ПВС  $\approx$  у 2,5 рази нижчі за аналогічні показники для сумішей ПП/СПА, вони не залежать від вмісту ПП та не є опосередкованою характеристикою реалізації явища специфічного волокнотворення. Здатність до поздовжньої деформації розплавів сумішей ПП/ПВС у 1,4 рази вища, ніж розплавів ПП/СПА, незважаючи на те, що величина максимальної фільтрної витяжки розплаву СПА перевищує  $\Phi_{\max}$  ПВС у 2,7 рази.

Встановлено, що введення метилкремнезему суттєво покращує процес волокноутворення поліпропілену, незалежно від хімічної природи матричного полімеру. Механізм дії нанодисперсної добавки полягає у зниженні величини поверхневого натягу на межі поділу фаз та в підвищенні термодинамічної стабільності рідких струменів поліпропілену меншого діаметру.

Пластифікований полівініловий спирт екстрагується гарячою та холодною водою із екструдатів вихідної та модифікованої сумішей, що надає можливості розробити екологічно чисті технології виробництва поліпропіленових мікрволокон і тонковолокнистих матеріалів на їх основі.

## Література

- Глубіш П.А., Ірклей В.М., Клейнер Ю.Я., Резанова Н.М., Цебрєнко 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.
1. *Utracki L.A., Bakerdjiane Z., Kamal M.R.* A method for the measurement of the true die swell of polymer melts // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1975. – V.19, № 2. – P. 481-501.
  2. *Tomotika S.* On the Instability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid Surrounded by Another Viscous Fluid // *Proc. Roy. Soc. (London).* – 1935. – V.A, № 150. – P. 322-337.
  3. *Starita J.M.* Microstructure of melt blended polymer systems // *Trans.Soc. Rheol.* – V.16, № 2. – P. 339-367.
  4. *Han C.D.* Multiphase flow in polymer processing. – New York: Academic Press, 1981. – 459 p.
  5. *Utracki L.A., Dumoulin M.M.* Polypropylene alloys and blends with thermoplastics // *Polypropylene: Structure, Blends and Composites.* – London: Chapman and Hall, 1994. – P. 52-96.
  6. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. – 304 с.
  7. *Заикин А.Е., Бобров Г.Б.* Компатибилизация смесей несовместимых полимеров наполнением // *Высокомолекулярные соединения.* – 2012.- Т. 54, №8. – С. 1275-1282.
-



8. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Зверев А.В., Архиреев В.П. Влияние наполнителя на взаимную растворимость компонентов в полимерной смеси // Высокомолекул. соедин. – 1998. – Сер. А., Т. 40, № 5. – С. 847-852.
9. Цебренько М.В., Резанова В.Г., Картель М.Т., Мельник І.А., Приходько Г.П. Закономірності одержання нанопоповнених поліпропіленових мікрволокон // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т.4, №3. – С. 305-313.
10. Tsebrenko M. V., Rezanova V. G., Tsebrenko I. O. Polypropylene microfibers with filler in nano state // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – V.4, №3. – P. 253-260.
11. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Игнатова Т.Д. Термодинамические и реологические свойства расплавов смесей полимеров // Высокомолекул. соедин. – 1982. – Т. 24, № 3. – С. 549–554.

*Досліджено особливості закономірностей Встановлено закономірності течії та структуротворення в розплавах сумішей поліпропілену з матричними полімерами різної хімічної будови. Встановлено, що в сумішах поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт (ПП/ПВС) переважаючим типом структури є мікрволокна, навіть за співвідношення компонентів 50:50, яке для інших полімерних сумішей є областю зміни фаз. Величини міжфазного натягу для розплавів ПП/ПВС значно нижчі порівняно з іншими сумішами. Раніше знайдена закономірність, що рівноважні величини розбухання опосередковано характеризують явище специфічного волокнотворення, не підтверджується для сумішей ПП/ПВС. Показано, що добавки метилкремнезему знижують в'язкість та підвищують здатність до поздовжньої деформації розплавів сумішей та (дозволяють) дають змогу регулювати процеси структуротворення незалежно від хімічної природи матричного компоненту.*

**Ключові слова:** суміші полімерів, структуротворення, в'язкість, міжфазний натяг

---

---