

УДК 677.072.6

**ВПЛИВ ДОБАВОК КОМПАТИБІЛІЗАТОРІВ НА МІКРО- І
МАКРОРЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СУМІШЕЙ
ПОЛІПРОПІЛЕН/СПІВПОЛІАМІД/ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ**

Н.М. РЕЗАНОВА, І.А. МЕЛЬНИК, І.О. ЦЕБРЕНКО, А.О. ГОТФРІД, М.В. ЦЕБРЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

М.Т. КАРТЕЛЬ, Г.П. ПРИХОДЬКО

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

Досліджено вплив добавок компатибілізаторів на закономірності течії та структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілен/співполіамід/вуглецеві нанотрубки. Встановлено покращення ступеню диспергування вуглецевих нанотрубок і компоненту дисперсної фази в компатибілізованих сумішах. Показано, що сумісна дія модифікуючих добавок сприяє реалізації специфічного волокноутворення та підвищує здатність розплаву до переробки

Створення нових матеріалів з регульованими характеристиками за рахунок комбінації полімерних матриць з нанонаповнювачами різної хімічної природи, конфігурації та розмірів є одним із ключових напрямків розвитку сучасної науки і техніки. Залежність властивостей від розмірів частинок дозволяє конструювати матеріали з прогнозованими показниками із тих самих вихідних атомів. На сьогодні найбільш перспективним нанонаповнювачем є вуглецеві нанотрубки (ВНТ), оскільки їм притаманний комплекс унікальних механічних, теплофізичних, електричних та бактерицидних властивостей. Вуглецеві нанотрубки мають високу корозійну стійкість – нерозчинні ні в «царській горілці», ні в концентрованих лужних розчинах. Велика питома поверхня ($500\div 1500$) м²/г забезпечує їм значну адсорбційну здатність; вони ефективно поглинають сірководень, діоксид сірки, меркаптани, дісульфіди, діоксини, хлор, фтор, аміак тощо [1].

Постановка завдання

Аналіз літератури свідчить, що визначальною умовою для одержання необхідних показників у волокон і композитів, наповнених вуглецевими нанотрубками, є досягнення диспергування добавки до наностану, рівномірного її розподілу та оптимальної орієнтації в розплаві полімеру, а також забезпечення передачі напруг від матриці до наповнювача. Проте, досягнути цього за відомими відпрацьованими технологіями досить складно через високу надлишкову поверхневу енергію вуглецевих нанотрубок, яка зумовлює їх злипання і агрегацію, а також через значну хімічну активність ВНТ. Для вирішення вказаних проблем запропоновано багато способів. Так, нанотрубки попередньо диспергують в розчинниках з використанням ультразвуку, а потім їх вводять в розчин (розплав) полімеру за допомогою спеціального обладнання (планетарні, дискові, роторні та шнекові змішувачі). Гомогенному розподілу ВНТ в матриці сприяє підвищення адгезії на межі матриця-наповнювач. З метою подолання низької спорідненості нанотрубок до полімеру в суміш вводять компатибілізатори, поверхнево-активні речовини (ПАР), проводять хімічну або фізичну модифікацію їх поверхні. Наприклад, покривають вуглецеві нанотрубки шаром полімеру чи силікагелю, проводять адсорбцію ПАР, реакцію окислення поверхні тощо. Перераховані методи використовують як окремо, так і у комбінації [1].

Мета роботи – дослідження впливу добавок олеату натрію та співполімеру етилену з вінілацетатом на мікро- і макрореологічні властивості розплаву суміші поліпропілен/співполіамід/ВНТ.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єкти дослідження – розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) зі співвідношенням компонентів 30/70 мас. % та композиції з добавками вуглецевих нанотрубок і компатибілізаторів. Характеристики ПП і СПА наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Характеристики вихідних ПП і СПА

Полімер	Хімічна будова	$T_{пл}, ^\circ C$	В'язкість, Па·с	Розбухання екструдату	Режим течії
ПП	$\text{---} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \text{---}$	170	300	1,6	2,0
СПА	$\text{---} \text{NHR} \text{CO} - \text{NHR}' \text{CO} \text{---}$	180	840	1,6	1,2

Використовували очищені кислотою тришарові нанотрубки з питомою поверхнею 340 м²/г та зовнішнім діаметром (10±20) нм. Концентрація ВНТ складала (0,05±1,0) мас. % від маси ПП. Як диспергатори використовували співполімер етилену з вінілацетатом (СЕВА) та олеат натрію в кількості 3,0 мас. % від маси ПП. Вибір їх обумовлений тим, що вони є ефективними компатибілізаторами для суміші ПП/СПА, тобто речовинами, що покращують взаємодію між компонентами на межі поділу фаз [2]. В роботі був використаний СЕВА марки FL 00714 (Бельгія) з вмістом вінілацетатних груп – 14 % та індексом розплаву – 7,5 г/10 хв. Для досліджень застосовували натрій олеїново-кислий на основі олеїну «Б» (ТУ 6-09-1224-83) – аморфні частинки білого або жовтуватого кольору, вміст основної речовини – 98,0%, молекулярна маса – 304, кислотність – відсутня, маса лугів (в перерахунку на NaOH) – 0,5%. В'язкість (η) розплавів вихідних ПП, СПА та їх сумішей, еластичні властивості і здатність розплавів до поздовжнього деформування та процеси структуроутворення в екструдатах сумішей оцінювали за методиками, описаними в роботі [3].

Результати та їх обговорення

Серед реологічних характеристик полімерних систем у в'язкотекучому стані найбільш важливою є в'язкість при зсувовій течії. Відомо, що на η розплавів нанопоповнених сумішей полімерів впливає багато факторів: хімічна природа вихідних компонентів та їх співвідношення, явища на межі поділу фаз, процеси структуроутворення при течії, вміст та властивості нанопоповнювача. На рис.1 наведені результати досліджень впливу концентрації (C) ВНТ на в'язкість розплавів ПП/СПА і ПП/СПА/СЕВА при різних напругах зсуву (τ). Залежність $\eta = f(C)$ для вказаних композицій має складний характер – в'язкість бінарних і потрійних сумішей падає, коли вміст ВНТ становить 0,05 мас.%. Встановлена закономірність більше проявляється для сумішей, що містять як компатибілізатор СЕВА та при зменшенні напруг зсуву. Це може бути пов'язане з ефектом так званих малих концентрацій, описаним в роботі Ліпатова [4]. Екстремальна зміна реологічних властивостей розплавів сумішей при введенні десятих долей відсотка добавки є наслідком зміни термодинамічних параметрів системи, в першу чергу термодинамічної сумісності чи несумісності компонентів у вказаній області складів. Подальше підвищення концентрації ВНТ в суміші призводить до росту в'язкості її розплаву. В той же час для

композицій ПП/СПА/ВНТ/олеат натрію має місце незначний загущуючий ефект.

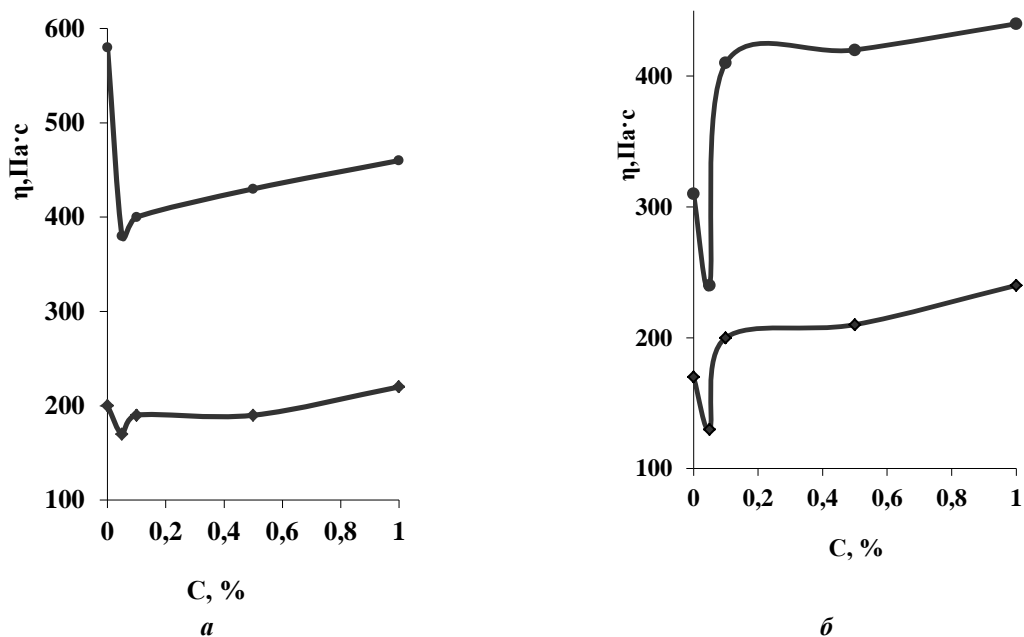


Рис. 1. Залежність в'язкості розплавів сумішей полімерів ПП/СПА (а); ПП/СПА/СЕВА (б) від концентрації ВНТ, точки відповідають $\tau \cdot 10^{-4}$, Па: 5,69(◆); 1,62(●)

Другою особливістю розплавів сумішей полімерів є їх еластичність, яка характеризується величиною розбухання «В» екструдату при виході з формувального отвору. Причиною розбухання є релаксація високоеластичних деформацій, накопичених компонентами суміші під час течії. Поряд з цим, значні величини пружності набувають рідкі струмені полімеру дисперсної фази. Це – термодинамічно нестійкі структури, які є новими релаксуючими елементами, що обумовлюють подальше зростання еластичності. Вплив добавок компатибілізаторів та нанотрубок на розбухання екструдатів сумішей ПП/СПА приведено в табл.2.

Таблиця 2. Вплив добавок ВНТ і хімічної природи компатибілізаторів на розбухання екструдатів сумішей ПП/СПА

Вміст ВНТ, мас.%	Назва добавок		
	ВНТ	ВНТ/СЕВА	ВНТ/Олеат натрію
0	7,9	8,9	8,1
0,05	7,5	9,2	7,7
0,1	7,4	8,3	7,6
0,5	6,8	8,0	7,1
1,0	6,7	7,4	6,8

Результати досліджень свідчать про збільшення величин «В» для чотирикомпонентних композицій. В раніше виконаних нами дослідженнях [2] показано, що введення добавок олеату натрію і СЕВА підвищує спорідненість між ПП і СПА на межі поділу фаз, тим самим покращуючи реалізацію специфічного волокнуутворення. Збільшення розбухання екструдатів компатибілізованих сумішей є

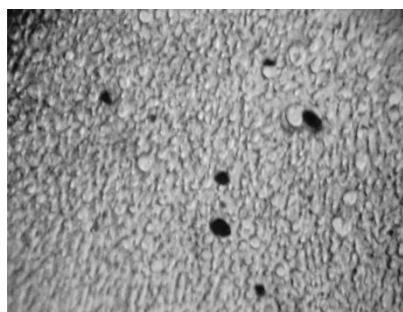
непрямим свідченням кращого волокнуутворення ПП в матриці СПА. При цьому добавка СЕВА є більш ефективною, судячи з величини «В». В той же час розбухання екструдатів падає з ростом концентрації нанотрубок. Одержаний результат можна пояснити тим, що наночастинки ВНТ, потрапляючи в рідкі струмені ПП, перешкоджають вивільненню накопиченої деформації. Відомо, що релаксація напруг в рідких струменях протікає шляхом їх розпаду на краплі під дією хвилі руйнівного збудження [5]. Наявність нанотрубок в струмені ПП протидіє цьому процесу, оскільки на частинках гаситься амплітуда хвилі.

В таблиці 3 представлені дані щодо здатності розплавів досліджуваних композицій до переробки в волокна, визначеної за величиною максимальної фільтрної витяжки (Φ_{\max}).

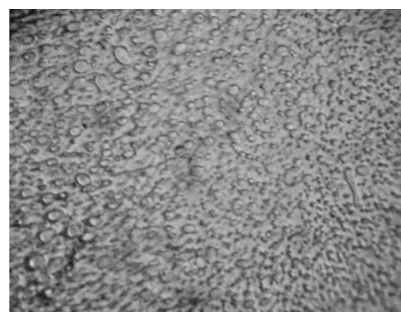
Таблиця 3. Вплив добавок ВНТ і хімічної природи компатибілізаторів на прядомість розплавів сумішей ПП/СПА

Вміст ВНТ, мас.%	Назва добавок		
	ВНТ	ВНТ/СЕВА	ВНТ/Олеат натрію
0	9300	12900	9800
00,5	10400	13200	11600
0,1	11000	16600	12500
0,5	14500	16900	13900
1,0	13600	17900	15100

Для сумішей ПП/СПА/ВНТ прядомість зростає від 9300 до 13600 %. Добавки компатибілізаторів, як і слід було очікувати, різко підвищують Φ_{\max} . Останнє пов'язане зі зміною процесів структуроутворення ПП в матриці СПА під дією добавок та збільшенням міцності струменя розплаву за рахунок утворення специфічних взаємодій на межі поділу фаз компонентів. При цьому більш значний ефект досягається при використанні СЕВА. Аналіз мікрофотографій поперечних зрізів екструдатів досліджуваних композицій свідчить, що використані компатибілізатори підвищують ступінь диспергування не тільки ПП в матриці СПА, а й нанотрубок (рис.2).



а



б

X 260p.

Рис.2. Мікрофотографії поперечних зрізів екструдатів ПП/СПА/ВНТ (а) та ПП/СПА/ВНТ/СЕВА (б) складу 30/70/0,5 та 30/70/0,5/3,0 відповідно

Виконані кількісні мікроскопічні дослідження підтвердили покращення специфічного волокнутворення в розплавах сумішей з добавками СЕВА і олеату натрію в усьому діапазоні концентрацій ВНТ (табл. 4).

Таблиця 4. Вплив добавок ВНТ та хімічної природи компатибілізаторів на характеристики процесів структуроутворення в розплавах сумішей ПП/СПА

Добавка		Безперервні волокна		Короткі волокна	Частинки	Плівки	ЗТВО
назва	к-сть, мас. %	d*, мкм	мас, %	мас, %	мас, %	мас, %	мас, %
без добавки		3,8	85,1	12,9	0,1	1,0	0,9
ВНТ	0,1	3,3	89,4	9,4	0,3	0,7	0,2
ВНТ/СЕВА	0,1/3,0	2,8	90,8	6,8	1,2	1,2	-
ВНТ/олеат Na	0,1/3,0	3,6	95,4	3,4	0,8	0,4	-

*- середній діаметр

Як видно із табл. 4, в компатибілізованих сумішах збільшується масова доля ПП, що витрачається на утворення мікрОВОЛОКОН, а також зменшується їх середній діаметр. Наявність в розплавах композицій модифікуючих добавок гальмує міграційні процеси. Так, в екструдатах з добавками СЕВА і олеату натрію зовнішня тонковолокниста оболонка (ЗТВО) не утворюється.

Таким чином, проведені дослідження показали, що введення добавок компатибілізаторів в розплав нанооповнених сумішей ПП/СПА є дієвим чинником регулювання мікро- і макрореологічних процесів в розплавах сумішей полімерів.

Висновки

Встановлено особливості реологічної поведінки розплавів сумішей ПП/СПА під дією бінарних добавок – компатибілізатор і нанотрубки, які полягають в покращенні прядомості та збільшенні еластичності.

Показано, що вибрані модифікуючі добавки підвищують ступінь диспергування ПП та нанотрубок в матриці, сповільнюють міграційні процеси, зумовлюють зменшення діаметру мікрОВОЛОКОН та збільшення їх кількості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Харрис П. Мир материалов и технологий. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Перевод с англ. под ред. Чернозатонского Л.А. – М.: Техносфера. – 2003. – 335 с.
2. Rezanova V.G., Tsebrenko M.V. Influence of binary additives of compatibilizers on the micro- and macrorheological properties of melts of polypropylene-copolyamide mixtures // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2009. – Vol. 81. – №4. – p.766–773.

3. Резанова Н.М., Мельник І.А., Цебрєнко М.В., Картель Н.Т., Семенцов Ю.І., Приходько Г.П. Реологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід/вуглецеві нанотрубки // Вісник КНУТД. – 2010. – №1. – с. 223–229.
4. 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.
5. Tomotika S. On the stability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid // Proc. Roy. Soc. – 1935. – Vol. A 150. – p. 322–337.