

міцність, про що можна судити по мідноаміачній в'язкості целюлози. А при здійсненні стандартних технологій хімічної обробки вона знижується істотно.

#### **Висновки**

Аналізуючи відомі технології хімічного котонування можна зробити висновок про доцільність застосування при обробці лубоволокнистих матеріалів великих концентрацій лужних компонентів і окислювачів при мінімально можливому модулі обробки. При цьому умови обробки (тиск і температура) повинні бути максимально фіксованими.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Гурузова А.А. Влияние химического состава и структуры льняных волокон на их качество и основные принципы построения технологий получения тресты с применением химических реагентов. Дис. ... канд. техн. наук. – Кострома. – 1989.
2. Защепкіна Н.М. Готування холсту. Теорія технологій та устаткування прядильного виробництва. Книга перша: Підручник. – Херсон. – Айлант. – 2006. – 240с.

Надішла 22.12.2010

УДК 66.037.38

## **ВПЛИВ КРЕМНЕЗЕМІВ ІЗ РІЗНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ НА ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН/СПІВПОЛІАМІД**

І.А. МЕЛЬНИК

Київський національний університет технологій та дизайну

*Досліджено вплив добавок кремнеземів із різними функціональними групами на їх поверхні на реологічні властивості розплавів, на процеси структуроутворення та на характеристики фазових переходів у сумішах поліпропілен/співполіамід. Показано, що нанодобавка покращує явище специфічного волокноутворення і впливає на фазові переходи в сумішах поліпропілен/співполіамід*

Наностан – це один з напрямків сучасної науки, який швидко розвивається. Специфічність характеристик речовини в нанометровому масштабі і пов'язані з цим нові фізичні явища обумовлені тим, що характерні розміри елементів структури нанооб'єктів лежать у діапазоні ( $10^{-9}$ ÷ $10^{-7}$ ) м. Нанооб'єкти, завдяки малим розмірам та складній внутрішній організації здатні до дуже щільного упакування, сильних латеральних (побічних) взаємодій, а також мають високе відношення площі поверхні до об'єму. Змінюючи розміри та форму наноструктур, можна надавати принципово нові функціональні характеристики матеріалам на їх основі [1, 2].

#### **Постановка завдання**

В наш час інтенсивно розвиваються наукові дослідження в галузі полімерних нанокомпозитів, котрі забезпечують виробництво матеріалів з унікальними властивостями. Важливим для науки і практики є вирішення проблеми одержання мікрволокон з наповнювачем в наностані шляхом переробки розплавів сумішей полімерів. Одним із шляхів досягнення цієї мети є введення в розплав полімерів нанодобавок [2]. До відомих наноструктур відносяться кремнеземи, вуглецеві частинки і нанотрубки, оксиди металів, глиноземи тощо. Однією з найбільш поширених речовин в наностані є

кремнезем – дуже чистий непористий діоксид кремнію з розміром частинок від 4,0 до 40 нм. Він складається з частинок сферичної або майже сферичної форми, що об'єднуються в ланцюги, які в свою чергу утворюють пластівчасті агрегати. Наночастинки кремнеземів використовуються для загущення і тиксотропії рідини, посилення механічних властивостей еластомерів, підвищення стабільності порошків при зберіганні, утворення високоефективних каталізаторів, поліпшення електричних властивостей, ізоляції в галузі високих і низьких температур, виготовлення високочистих силікатів, як бактерицидний матеріал в медицині та для перетворення рідини в сипучі порошки [3]. Кремнезем виконує захисні функції в процесах обміну речовин та дезінтоксикації. Він, завдяки своїм хімічним властивостям, може створювати заряджені колоїдні системи, які знищують віруси та різні хвороботворні організми. Наявність кремнезему у воді пригнічує процеси гниття, сприяє виведенню розчинних в воді важких металів (свинцю, цинку, кадмію, заліза), нейтралізації на атомарному рівні хлору, нітратних сполук, а також сорбції радіонуклідів. Вода з будь-якого джерела вже через три дні контакту з кремнеземом стає придатною для споживання [4].

**Мета роботи** – дослідження впливу нанорозмірних кремнеземів з різними функціональними групами на їх поверхні на реологічні властивості та процеси структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА).

**Об'єкти дослідження** – розплави сумішей ПП/СПА зі співвідношенням компонентів 30/70 мас.%. Як нанодобавки використовували кремнеземи із різними функціональними групами на їх поверхні. Концентрація кремнеземів складала 1,0 мас.% від ПП. Зміну функціональних груп на поверхні частинок кремнеземів здійснювали через обробку вихідного кремнезему А-100 (виробництва Калушського дослідно-експериментального заводу, ТУ У 24.6–05540209–003–2003) метилтриетоксисиланом (метилкремнезем (МА)); октилтриетоксисиланом (октилкремнезем (ОА));  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисиланом (кремнезем із  $\gamma$ -амінопропілними групами ( $\gamma$ -АПА)); молочною кислотою (кремнезем з карбоксильними групами (КА)). Питома поверхня всіх модифікованих кремнеземів складала близько 100 м<sup>2</sup>/г.

Змішування полімерів та введення добавок проводили за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера марки ЛПП-25, що дозволяло отримати однорідні за складом бі- та трикомпонентні суміші. В'язкісні властивості розплавів вивчали методом капілярної віскозиметрії за допомогою мікрівіскозиметра МВ-2 [5]. Обробку результатів віскозиметрії проводили, використовуючи загальноприйняті методи з урахуванням поправки Рабіновича - Вайссенберга при побудові істинних кривих течії. Режим течії «п» визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до осі абсцис в даній точці кривої течії [5]. В'язкість ( $\eta$ ) розплавів вихідних компонентів, бінарних та потрійних сумішей визначали в діапазоні напруг зсуву ( $\tau$ )  $(0,1 \div 5,69) \cdot 10^4$  Па при температурі 190 °С. Еластичні властивості розплавів індивідуальних полімерів та сумішей оцінювали за величиною розбухання «В» екструдатів, відпалених за методикою [6]. Здатність розплаву до поздовжнього деформування характеризували величиною максимальної фільтрної витяжки « $\Phi_{\max}$ », яку розраховували як співвідношення швидкості прийому струменя розплаву до швидкості витікання розплаву з фільтри. Структуроутворення досліджували кількісно – шляхом визначення під мікроскопом кількості і розмірів всіх наявних типів структур в залишку після екстракції матричного полімеру із екструдату суміші. Аналіз проводили за допомогою мікроскопу МБД-15.

Одержані дані обробляли методами математичної статистики [7], в результаті чого визначали середній діаметр ( $\bar{d}$ ) мікрОВОЛОКОН та їх дисперсію розподілу ( $\sigma^2$ ),  $\bar{d}$  частинок і розміри плівок та зовнішньої тонковолокнистої оболонки (ЗТВО). Вивчення впливу добавок на температурні характеристики процесів плавлення та кристалізації, ступінь кристалічності здійснювали методом диференціального термічного аналізу (ДТА). За методикою [8] розраховували ентальпію плавлення ( $\Delta H$ ) та ступінь кристалічності (СК).

#### Результати та їх обговорення

Аналіз одержаних експериментальних даних свідчить (табл. 1), що розплав вихідної суміші ПП/СПА є типовою неньютонівською рідиною. На це вказують значення величини режиму течії «n». При цьому добавка кожного з кремнеземів не призводить до зміни характеру течії розплавів композицій, судячи із «n» для всіх розплавів потрійних сумішей. Важливою реологічною характеристикою при переробці розплавів у волокна та плівки є їх в'язкість ( $\eta$ ). Для розплавів сумішей вона значною мірою визначається як можливим структуруванням розплаву за рахунок міжмолекулярних взаємодій між компонентами, яке призводить до її зростання, так і волокноутворенням полімеру дисперсної фази, що сприяє зменшенню  $\eta$ . З результатів експериментальних досліджень видно, що введення твердого наповнювача не призводить до зростання в'язкості розплаву суміші ПП/СПА, а навпаки – суттєво її знижує (табл. 1). Це свідчить про переважання процесу волокноутворення і підтверджується даними таблиці 2. Для розплавів суміші ПП/СПА з вихідним та модифікованими кремнеземами спостерігається зростання значень  $\Phi_{\max}$ , тобто має місце покращення прядомості розплавів. Аналіз значень величин розбухання екструдатів засвідчує, що присутність кожного з кремнеземів у розплаві суміші полімерів призводить до зростання «В», тобто до збільшення еластичності розплавів. Причому введення кремнезему із  $\gamma$ -амінопропілними групами найбільшою мірою підвищує величину «В». Така реологічна поведінка розплаву потрійної суміші вказує на суттєве покращення волокноутворення порівняно з розплавом бінарної суміші ПП/СПА та розплавами потрійних сумішей, що містять інші нанорозмірні кремнеземи.

Таблиця 1. Вплив хімічної природи функціональних груп на поверхні кремнеземів на реологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід

Назва функціональних груп	$\eta$ , Па·с при $\tau \cdot 10^{-4}$ , Па			n	B	$\Phi_{\max}$ , %
	5,69	3,47	1,62			
без добавок	300	460	610	1,7	5,6	10800
силанольні	260	340	580	1,6	6,3	12200
карбоксільні	200	270	510	1,7	6,4	10900
$\gamma$ -амінопропільні	190	270	460	1,9	6,8	8500
метильні	230	330	540	1,7	6,6	11600
октильні	250	350	540	1,6	6,5	11700

Ефект покращення волокноутворення при течії розплавів сумішей ПП/СПА, які містять нанорозмірні кремнеземи, підтверджують і дані кількісного аналізу всіх типів структур, що утворилися в екструдатах (табл. 2).

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

Назва функціональних груп	Безперервні волокна			Короткі волокна		Частинки		Плівки	ЗТВО
	д, мкм	мас. %	$\sigma^2$ , мкм <sup>2</sup>	д, мкм	мас. %	д, мкм	мас. %	мас. %	мас. %
без добавок	3,4	62,2	2,2	2,4	8,9	2,3	0,1	13,2	15,6
силанольні	2,3	77,4	1,1	1,6	2,2	2,1	0,1	10,3	10,0
карбоксильні	2,1	76,1	1,1	1,4	4,6	2,3	0,1	13,9	5,3
γ-амінопропільні	1,9	71,6	1,1	1,9	7,0	2,2	0,1	11,1	10,2
метильні	2,3	69,4	0,5	1,3	2,4	2,2	0,1	5,1	23,0
октильні	2,5	68,6	1,5	1,7	3,4	2,3	0,5	16,9	10,6

З представлених даних видно, що додавання кожного з кремнеземів суттєво впливає на структурування розплавів сумішей ПП/СПА. З точки зору практичної реалізації явища специфічного волокнування найважливішою характеристикою мікроструктури екструдатів бінарних та потрійних сумішей є загальна масова частка поліпропілену, що витрачається на утворення мікрволокон (безперервних, коротких та зовнішньої тонковолокнистої оболонки). Так, при суттєвому зменшенні середнього діаметра мікрволокон від 3,4 мкм для вихідної суміші до  $(2,5 \div 1,9)$  мкм для модифікованих композицій, загальна масова частка ПП у вигляді мікрволокон зростає до  $(89 \div 95)$  % за присутності кремнеземів із гідроксильними, γ-амінопропільними та метильними групами. При переробці сумішей ПП/СПА/γ-АПА утворюються найтонші мікрволокна ( $\bar{d}=1,9$  мкм), а при застосуванні метилкремнезему спостерігається найбільш рівномірний розподіл волокон за діаметрами, судячи з величини дисперсії розподілу  $(0,5 \text{ мкм}^2 \text{ проти } (2,2 \div 1,1) \text{ мкм}^2)$  для ультратонких волокон, одержаних із інших композицій. Із вищезазначеного слідує - присутність високодисперсних кремнеземів не перешкоджає, а навпаки, сприяє волокнуванню.

Структура полімерних екструдатів значною мірою визначається 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 мікрволокон та виробів на їх основі. Слід підкреслити, що процес кристалізації стабілізує струмені ПП, які виходять із формувального отвору. Це сприяє утворенню більш тонких мікрволокон. Поліпропілен і співполіамід мають близькі температури плавлення. Оскільки екструдати були одержані при різкому охолодженні у воді, тому значення ступеня кристалічності поліпропілена є нетипово низькими. Температурні показники плавлення і кристалізації та ступеня кристалічності наведено в табл. 3. Із таблиці видно, що для потрійних сумішей спостерігається деяке зростання температури початку плавлення  $T_1$  та звуження температурного

інтервалу плавлення  $\Delta T$ . Це свідчить про формування у присутності твердих нанорозмірних добавок кристалітів із вузьким розподілом за розмірами.

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

Назва функціональних груп	Плавлення, T° C				Кристалізація, T° C							
	T <sub>1</sub>	T <sub>пл</sub>	T <sub>2</sub>	$\Delta T$	T <sub>3</sub>	T <sub>кр</sub>	T <sub>4</sub>	T'кр	T''кр	T <sub>5</sub>	$\Delta T_{ПП}$	СК, %
без добавок	150	170	192	42	150	145	126	122	108	102	24	35,6
силанольні	152	169	189	37	148	144	128	123	108	98	30	32,2
карбоксильні	154	171	192	38	150	146	127	121	107	100	27	31,9
$\gamma$ -амінопропільні	154	171	188	34	150	144	128	122	108	101	27	37,2
метильні	156	170	193	36	149	144	125	120	102	100	25	32,4
октильні	152	168	192	40	151	144	123	119	102	100	26	30,1

\* T<sub>1</sub> - температура початку плавлення екструдату ПП/СПА; T<sub>пл</sub> - температура плавлення екструдату ПП/СПА; T<sub>2</sub> - температура завершення плавлення екструдату; T<sub>3</sub> - температура початку кристалізації СПА; T<sub>кр</sub> - температура кристалізації СПА; T<sub>4</sub> - температура початку кристалізації ПП; T'кр - температура кристалізації ПП (перший максимум); T''кр - температура кристалізації ПП (другий максимум); T<sub>5</sub> - температура завершення кристалізації ПП;  $\Delta H$  - ентальпія плавлення; СК - ступінь кристалічності;  $\Delta T$  - температурний інтервал плавлення.

Найбільша T<sub>1</sub> та найменша  $\Delta T$  спостерігається для суміші ПП/СПА/ $\gamma$ -АПА, що вказує на утворення досконаліших кристалітів порівняно з іншими сумішами. Характерною особливістю кристалізації ПП у екструдатах потрійних сумішей, які містять метил- та октилкремнезем, є суттєве зменшення інтенсивності низькотемпературного піку кристалізації порівняно з екструдатами ПП/СПА/кремнеземі з полярними функціональними групами (-ОН, -COOH або -NH<sub>2</sub>) на поверхні. Разом з тим екструдати із метилкремнеземом, порівняно з екструдатами з октилкремнеземом, характеризуються вищою температурою початку плавлення та вузьким температурним інтервалом плавлення полімерів.

### Висновки

Встановлено особливості реологічних властивостей розплавів нанопоповнених сумішей ПП/СПА, які полягають в зниженні в'язкості в умовах зсуву, не дивлячись на твердий стан добавки, та в збільшенні прядомості розплавів модифікованих сумішей полімерів.

Вивчено вплив природи поверхні нанорозмірних кремнеземів на структуроутворення при течії розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід. Встановлено, що всі досліджені кремнеземи не перешкоджають, а навпаки, сприяють волокнуутворенню ПП, незважаючи на твердий стан добавки. Кремнеземи, які містять на поверхні гідроксильні, карбоксильні та  $\gamma$ -амінопропільні групи, суттєво покращують волокнуутворення поліпропілену в масі співполіаміду, що пояснюється специфічними взаємодіями між полярними групами поверхні частинок та амідними групами співполіаміду.

Встановлено, що добавки нанорозмірних кремнеземів змінюють фазові переходи в сумішах ПП/СПА, і ступінь їх впливу залежить від хімічної природи функціональних груп на поверхні частинок.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кандырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные наноккомпозиты. Структура. Свойства // Пластмассы, 2009, № 3, с.18 - 23.
2. Товмасын В.Г., Бабанова А.С., Мирзоян С.М., Балаян Г.Г., Айрепетян С.М. Синтез полимерных наноккомпозитов // Химический журнал Армении, 2008, Т.61., №1, с.112 -117.
3. Манченко Л. В. Аэросил и его свойства, применения, технические условия.– Л.:“Каменяр”, 1965 – 65с.
4. Кравенко В. И др. Литотерапия. – М.: Химия, 1994. – 108с.
5. Конюх И.В., Виноградов Г.В., Константинов А.А. Реология полимеров. Микровискозиметр для расплавов полимеров // Пластмассы, 1963, №10, с. 45 - 47.
6. Utracki L.A., Vakardjiane Z., Kamal M.R. A method for the measurement of the true die swell of polymer melts // J. Appl. Polymer Sci, 1975, Vol. 19, №2, p.481 - 501.
7. Винецкий И.Г., Кильдишев Г.С. Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: Статистика, 1975. – 264 с.
8. Рабинович В.А., Хавир В.Я. Кратный химический справочник. – Л.: Химия, 1991. – 135с.

Надійшла 30.03.2011