



УДК 677-19.001.5

ВПЛИВ ДОБАВОК НАНОКРЕМНЕЗЕМІВ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СУМІШАХ ПОЛІМЕРІВ

Студ. В.В Стойков, гр. МГХВ-16
Науковий керівник доц. Н.М. Резанова
Київський національний університет технологій і дизайну

Мета і завдання. Мета роботи – дослідження впливу хімічної природи функціональних груп на поверхні нанорозмірних кремнеземів на мікро- і макрореологічні характеристики розплавів термодинамічно несумісних сумішей полімерів. Завдання – вивчення особливостей в'язко-пружних властивостей та процесів структуроутворення в розплавах поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА), наповнених добавками кремнеземів з гідрофільними і гідрофобними функціональними групами.

Об'єкт та предмет дослідження. Об'єкт дослідження – закономірності процесів течії та структуроутворення в термодинамічно несумісних нанонаповнених сумішах полімерів. Предмет дослідження – вплив хімічної природи та концентрації добавок кремнеземів на мікро- та макрореологічні властивості розплавів сумішей ПП/СПА.

Методи та засоби дослідження. Для модифікації властивостей розплавів сумішей ПП/СПА були вибрані пірогенні кремнеземи марок А-300 та МАС-200 з гідроксильованою та метильованою поверхнею. Вміст кремнезему у суміші складав (0,5 ÷ 5,0) мас.% від маси ПП. Морфологію екструдатів оцінювали шляхом визначення кількості та розмірів всіх типів структур поліпропілену в залишку після екстракції матричного полімеру (СПА). Реологічні властивості вивчали методом капілярної віскозиметрії. Про еластичність судили за величиною розбухання екструдатів «В», а про здатність до переробки – за максимальною фільтрною витяжкою (Φ_{\max}).

Наукова новизна та практична значимість. Встановлено, що введення гідрофільного або гідрофобного кремнезему дозволяє керувати процесом волокноутворення ПП в матриці СПА в напрямку збільшення доли мікрОВОЛОКОН та зменшення їх середнього діаметра. Максимальний ефект досягається для полярного кремнезему за його вмісту в суміші 1,0 мас. %. Це обумовлено тим, що він є несумісним з неполярним розплавом ПП, виштовхується на межу поділу фаз, знижуючи величину міжфазного натягу. Досліджені добавки не погіршують реологічні властивості та прядомість нанонаповнених сумішей, що дозволяє переробляти їх на існуючому технологічному обладнанні.

Результати досліджень. Дослідження реологічних властивостей сумішей ПП/СПА/А-300 показали, що за високих напруг зсуву (τ) в'язкість (η) наповнених композицій майже не змінюється. За низьких величин τ проявляється структуруючий вплив водневих зв'язків між силанольними групами на поверхні частинок кремнезему та амідними групами макромолекул СПА на межі поділу фаз ПП/СПА, і, як результат, в'язкість суміші зростає. Для композицій, які містять метилкремнезем, характер залежності $\eta = f(C)$ змінюється: має місце зменшення в'язкості в (1,8 ÷ 2,0) рази за його концентрації 0,5 мас. %. В подальшому зі збільшенням вмісту МАС η розплав повільно зростає, залишаючись нижчою за її величину для вихідної суміші. Еластичність розплавів також залежить від хімічної природи функціональних груп на поверхні кремнеземів. Величини розбухання екструдатів для нанонаповнених систем проходять через максимум за їх вмісту 1,0 % мас. Проте, значення «В» для екструдатів з гідрофільною добавкою вищі, порівняно з сумішами, що містять метилкремнезем.



Відомо, що розбухання екструдатів є непрямою характеристикою волокноутворення, а саме: чим більша кількість мікрОВОЛОКОН утворюється і чим вони тонші, тим вищою є величина «В»[1]. Таким чином, можна було очікувати, що гідрофільна добавка буде більш ефективною.

Мікроскопічні дослідження підтверджують цей висновок. При течії розплавів нанонаповнених сумішей ПП/СПА має місце ефект фазового розподілу: компонент дисперсної фази (ПП) утворює тонкі струмені (мікрОВОЛОКНА), які розтягуються потоком другого компоненту (матриці). Введення нанокремнеземів покращує процес волокноутворення ПП в матриці СПА: середній діаметр мікрОВОЛОКОН зменшується від 3,8 мкм (для вихідної суміші) до 2,0 мкм (для ПП/СПА/А-300). При цьому концентрація нанонаповнювача суттєво впливає на ступінь диспергування компоненту дисперсної фази – мінімальний діаметр досягається за його вмісту 1,0 мас. %. Дія нанодобавки, очевидно, пов'язана з утворенням розвиненого перехідного шару на межі поділу компонентів суміші та зі зменшенням величини поверхневого натягу. Значний ефект досягається завдяки переважній локалізації наночастинок гідрофільного кремнезему в міжфазній області. Нанонаповнювачі розміщуються не в об'ємі розплаву, а, головним чином, на межі поділу полімерів, в тому випадку, коли їх попередньо змішують з компонентом, який має гіршу полімерофільність до поверхні наночастинок [2]. Гідрофільні наночастинок SiO₂ погано змочуються розплавом неполярного поліпропілену і виштовхуються на межу поділу фаз.

Величина максимально можливої фільєрної витяжки характеризує здатність розплаву до поздовжнього деформування, тобто прядомість. Залежності $\Phi_{\max} = f(C)$ для гідроксильованого та метильованого кремнеземів суттєво відрізняються між собою. Значення Φ_{\max} для розплавів сумішей з добавками МАС майже в 2 рази менші за аналогічні величини для композицій, що містять кремнезем марки А-300. Це означає, що в поздовжньому полі міцність струменю розплаву суміші, що містить А-300, значно більша за рахунок специфічних взаємодій у міжфазному шарі між силанольними групами на поверхні кремнезему та амідними групами макромолекул СПА. У випадку з МАС утворюються слабкі вандерваальсові зв'язки між метильними групами поверхні кремнезему, метиленовими групами макромолекул СПА та макромолекулами ПП.

Висновки. Встановлено, що добавки нанокремнеземів суттєво впливають на реологічні властивості і процеси структуроутворення в розплавах сумішей ПП/СПА. Кремнезем, який містить на поверхні гідроксильні групи, є більш ефективним: середній діаметр ПП мікрОВОЛОКОН зменшується майже у 2 рази. Вказаний ефект обумовлений посиленням взаємодії в перехідних шарах поліпропілен/співполіамід між полярними групами поверхні частинок та співполіамідом. Показано, що нанонаповнені композиції характеризуються низькою в'язкістю та підвищеними еластичністю і прядомістю розплавів, що обумовлює можливість їх переробки на існуючому технологічному обладнанні.

Ключові слова: суміші, полімери, нанокремнеземи, мікроструктура, реологія

ЛІТЕРАТУРА:

1. Influence of Silica Surface Modification on Fiber Formation in Filled Polypropylene – Copolyamide Mixtures / Tsebrenko M.V., Sapyanenko A.A., Dzyubenko L.S. et al // Nanomaterials and Supramolecular Structures. – 2009. – P. 197 - 206.
2. Вплив нанодобавок на процеси структуроутворення в розплавах сумішей полімерів / Резанова Н.М., Плавач В.П., Резанова В.Г., Будащ Ю.О., Богатирьов В.М. // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 3. – С. 218-224..