

ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНИХ КОМПАТИБІЛІЗОВАНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН/СПІВПОЛІАМІД

Н.М. Резанова¹, М.В. Цебренко¹, І.А. Мельник¹,
О.О. Сап'яненко², Л.С. Дзюбенко²

¹Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Немировича-Данченка, 2, Київ 01011, E-mail:mfibers@ukr.net

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, E-mail:ryash@ukr.net

Досліджено вплив бінарних добавок компатибілізатор/кремнезем на реологічні властивості і процеси структуроутворення в сумішах поліпропілен/співполіамід. Встановлено, що модифікатори підвищують в'язкість розплавів, при цьому здатність до переробки – покращується. Одночасне введення компатибілізатора і нанодобавки є дієвим чинником регулювання процесів структуроутворення в напрямку зміни співвідношення між різними типами структур в екструдаті, зменшення середнього діаметра мікрОВОЛОКОН та підвищення їх однорідності.

Вступ

Змішування полімерів як метод модифікації їх властивостей відомий уже давно і широко використовується. Комбінація полімерів в суміші дозволяє не тільки поєднувати властивості двох компонентів, а й одержувати унікальні ефекти та нові матеріали з показниками, які непритаманні вихідним компонентам. Одним із найбільш цікавих явищ, що мають місце при переробці сумішей двох полімерів, є специфічне структуроутворення, коли при переході із широкого резервуару у вузький диспергований компонент утворює тонкі струмені в другому полімері (матриці). Це явище було назване специфічним волокноутворенням [1]. Воно відкриває принципово новий спосіб формування ультратонких синтетичних волокон (мікрОВОЛОКОН), при цьому їх діаметр і кількість в пучку визначається реологічними властивостями вихідних компонентів та процесами на межі поділу фаз. МікрОВОЛОКНА, одержані шляхом переробки розплавів сумішей, за своїми властивостями мають ряд переваг перед волокнами, сформованими за традиційними технологіями [1]. Введення в розплав суміші полімерів компатибілізаторів або нанодобавок забезпечує регулювання процесів структуроутворення та модифікації властивостей мікрОВОЛОКОН [2,3].

Метою даної роботи було дослідження впливу бінарних композицій компатибілізатор/нанодобавка на закономірності течії та процеси структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілен/співполіамід.

Експериментальна частина

Об'єкти дослідження – суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) складу 30/70 мас. %. Як модифікуючі добавки вибрали нанорозмірний кремнезем марки А-300 та полігексаметиленгуанідинхлорид (ПГГХ), що має бактерицидні властивості. В раніше виконаних дослідженнях було показано, що завдяки хімічній будові ПГГХ покращує сумісність ПП та СПА на межі поділу фаз, тобто виступає компатибілізатором [2]. Концентрація вихідних ПГГХ і А-300 становила: 0,5; 1,0; 3,0 мас. %, а бінарних добавок ПГГХ/А-300 – 0,5/0,5; 1,0/1,0; 0,5/1,5; 1,5/0,5 мас. % від маси поліпропілену в суміші. Властивості ПП, СПА, ПГГХ і А-300 наведені в роботах [2,3]. Змішування полімерів з добавками здійснювали на комбінованому черв'ячно-дисковому екструдері марки ЛГП-

25. В'язкість (η) розплавів сумішей досліджували методом капілярної віскозиметрії за допомогою мікровіскозиметра МВ-2 в діапазоні напруг зсуву $\tau = (0,1-5,7) \cdot 10^4$ Па при температурі 190 °С. Режим течії “п” визначали за величиною тангенса кута нахилу дотичної до осі абсцис у даній точці кривої течії. Еластичні властивості оцінювали за величиною розбухання “В” екструдатів. Гарантійна похибка експерименту при визначенні η і “В” складала $\pm 2 \div 4$ %. Здатність розплаву до поздовжнього деформування визначали за величиною максимальної фільтрної витяжки ($\Phi_{\max}$) з гарантійною похибкою $\pm 7\%$. Структуроутворення оцінювали шляхом підрахунку під мікроскопом кількості і розмірів усіх типів структур у залишку після екстракції матричного полімеру з екструдату. Аналіз проводили за допомогою мікроскопа МБД-15. Отримані дані обробляли методами математичної статистики, у результаті чого визначали середній діаметр ($\bar{d}$) мікрОВОЛОКОН, дисперсію їх розподілу (δ^2) за розмірами та масову і числову долю всіх типів структур.

Результати та їх обговорення

Результати реологічних досліджень свідчать, що вихідні добавки та їх бінарні композиції підвищують в'язкість розплаву суміші ПП/СПА (табл.1). Це можна пояснити одночасною дією декількох чинників. Так, добавки ПГГХ структурують розплав суміші за рахунок утворення водневих зв'язків між функціональними групами ПГГХ і СПА, що зумовлює підвищення в'язкості. Відомо, що при введенні нанодобавок в розплави полімерів проявляється загущуючий тиксотропний ефект, що також сприяє росту η розплаву. І нарешті, третім фактором є процес волокноутворення одного полімеру в масі іншого, чітка реалізація якого завжди призводить до зниження в'язкості.

Таблиця 1. Вплив вихідних добавок та їх бінарних композицій на реологічні властивості розплаву суміші ПП/СПА

Вміст добавок ПГГХ/А-300, мас. %	η , Па·с при $\tau = 5,69 \cdot 10^4$ Па	п	В	$\Phi_{\max}$, %
0	190	1,4	4,4	6720
0,5/0	310	1,6	4,8	17900
1,0/0	330	1,6	5,4	18200
3,0/0	350	1,5	5,0	18200
0/0,5	210	1,8	5,6	9550
0/1,0	255	1,7	6,1	11100
0,5/0,5	220	1,5	7,1	10450
1,0/1,0	235	1,4	6,0	10880
0,5/1,5	230	1,5	6,4	11570
1,5/0,5	240	1,5	6,4	9370

Бінарні добавки також підвищують в'язкість розплаву суміші ПП/СПА, проте значно менше, ніж вихідний ПГГХ. Встановлена закономірність є результатом переважаючого впливу реалізації специфічного волокноутворення над структуруванням та загущенням розплаву. Введення модифікуючих добавок підвищує ступінь відхилення течії розплаву від ньютонівського, судячи з величин режиму течії (п).

Еластичність розплаву ПП/СПА зростає при введенні модифікуючих добавок. Відомо, що розбухання корелює зі специфічним волокноутворенням і є непрямою його характеристикою: збільшення величини “В” свідчить про те, що мікрОВОЛОКНА є переважаючим типом структури в екструдаті. З цієї точки зору окремі добавки та їх

суміші покращують формування мікрОВОЛОКОН ПП в матриці СПА (табл.1). Останнє підтверджується прямими мікроскопічними дослідженнями.

Формування волокон і плівок відбувається в полі зсувового та поздовжнього деформування, тому визначали здатність розплаву до переробки за величиною максимальної фільтрної витяжки $\Phi_{\max}$ струменя, що витікає із фільтри. При течії досліджуваних сумішей компонент дисперсної фази (поліпропілен) деформується переважно в тонкі рідкі струмені, які після охолодження перетворюються в мікрОВОЛОКНА. Із робіт Кулезнева [4] відомо, що утворення анізотропних структур підвищує здатність розплаву суміші до деформації. Одержані нами результати узгоджуються з цим висновком: реалізація волокноутворення сприяє кращій деформації розплавів три- і чотирикомпонентних композицій в розтягуючому полі (табл.1). Мінімальну прядомість має розплав бінарної суміші ПП/СПА, що обумовлене слабкою взаємодією компонентів на межі поділу фаз та утворенням, поряд з мікрОВОЛОКНАМИ, інших типів структур (частинки, плівки). Підвищення $\Phi_{\max}$ розплаву при введенні окремих речовин і їх композицій пов'язане як з покращенням волокноутворення ПП в матриці СПА, так і зі зміцненням струменю розплаву за рахунок утворення специфічних взаємодій між макромолекулами СПА і молекулами ПГГХ. Встановлена закономірність має важливе наукове і практичне значення.

Для реалізації явища специфічного волокноутворення необхідно, з одного боку, щоб компоненти суміші були несумісні, проте не настільки, щоб вони взаємно не змочувались, і, з іншого боку, щоб сумісність не призводила до взаємного розчинення з утворенням гомогенної системи. Неполарний поліпропілен не суміщується зі співполіамідом, макромолекули якого є полярними. Міжфазний шар непротяжний, має місце незначна адгезія на межі поділу фаз, тому ускладнюється передача напруг від полімеру дисперсійного середовища до крапель дисперсної фази. Волокноутворення ПП в матриці СПА реалізується недостатньо чітко [1].

Виконані дослідження свідчать, що одночасне введення суміші нанодобавки і компатибілізатора є одним із дієвих чинників, що дозволяють регулювати морфологію сумішей ПП/СПА, а саме: ступінь диспергування, однорідність розподілу та співвідношення між різними типами структур. Детальні кількісні характеристики мікроструктури екструдатів вихідних і чотирикомпонентних композицій показали, що переважним типом структури в них є ПП мікрОВОЛОКНА безперервної довжини (табл. 2).

Таблиця 2. Характеристики мікроструктури екструдатів сумішей ПП/СПА з добавками ПГГХ та кремнезему А-300

Назва і кількість добавок, мас. %		Безперервні волокна			Короткі волокна		Частинки		Плівки	Зовнішня оболонка
ПГГХ	А-300	d, мкм	мас. %	σ^2 мкм ²	d, мкм	мас. %	d, мкм	мас. %	мас. %	мас. %
0	0	4,0	68,2	6,6	3,4	9,1	3,8	0,4	13,6	9,1
0,5	0,5	2,7	97,0	1,8	2,5	2,5	3,9	0,3	0,2	-
1,0	1,0	2,7	76,2	1,9	2,3	3,8	3,1	0,0	4,6	14,3
0,5	1,5	2,8	58,5	3,5	2,5	3,7	3,0	0,0	7,5	30,2

Як видно із таблиці 2, введення бінарних добавок сприяє покращенню волокноутворення ПП в масі СПА. Наприклад, для композиції ПП/СПА/ПГГХ/А-300 складу 30/70/0,5/0,5 мас. % мікрОВОЛОКНА безперервної довжини становлять 97,0 мас. %, а їх середній діаметр зменшується до 2,7 мкм проти 4,0 мкм для вихідної суміші. Важливим результатом є також значне підвищення однорідності розподілу мікрОВОЛОКОН безперервної довжини за

діаметрами, що підтверджується зменшенням дисперсії розподілу від 6,6 до 1,8 мкм². Із приведеної на рисунку залежності числової долі безперервних мікрОВОЛОКОН (ϕ) від їх діаметра видно, що для вихідної суміші крива розподілу є бімодальною. При введенні модифікуючої композиції ППГХ/А-300 бімодальність зникає, доля тонких мікрОВОЛОКОН зростає, а грубих – зменшується (рис.).

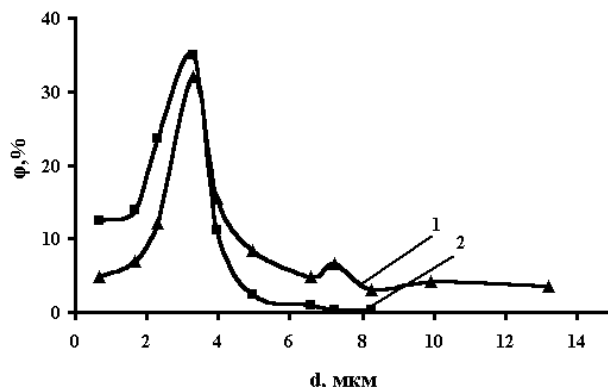


Рис. Криві розподілу мікрОВОЛОКОН за діаметрами в екструдатах сумішей ПП/СПА/ППГХ/А-300 складу, мас. %: 30/70/0,5/0,5 – 1; 30/70 – 2

Збільшення сумарної концентрації бінарної добавки до 2,0 мас. % сприяє утворенню зовнішньої тонковолокнистої оболонки, що є важливим при виготовленні прецизійних фільтрувальних матеріалів. Використані бінарні добавки підвищують кінетичну стабільність дисперсії та знижують міжфазний натяг в розплавах сумішей ПП/СПА. Все це зумовлює сповільнення фазового розділення та покращує деформацію крапель ПП в рідкі струмені. Результатом є більш чітка реалізація специфічного волокноутворення. Таким чином, для виробництва фільтрів слід рекомендувати композиції ПП/СПА/ППГХ/А-300 складу 30/70/0,5/1,5, а для формування комплексних ниток із ПП мікрОВОЛОКОН – суміші зі співвідношенням компонентів 30/70/0,5/0,5.

Висновки

Результати виконаних досліджень свідчать, що бінарні композиції компатибілізатор/нанодобавка є дієвим чинником регулювання мікро- і макрореологічних процесів в розплавах сумішей ПП/СПА. Встановлено, що використані добавки підвищують в'язкість розплавів, при цьому прядомість чотирикомпонентних композицій зростає, а специфічне волокноутворення реалізується більш чітко.

Література

1. Цебрєнко М.В. Ультратонкие синтетические волокна. – М.: Химия, 1991. – 214 с.
2. Мельник І.А., Цебрєнко М.В. Мікро- і макрореологічні властивості розплавів сумішей поліпропілену і співполіаміду з бактерицидними добавками // Вісник КНУТД. – 2007. – №3. – С.64 – 68.
3. Цебрєнко М.В., Резанова Н.М., Куваєва Е.П., Сапьяненко А.А., Дзюбенко Л.С., Горбик П.П. Закономерности получения полипропиленовых микрОВОЛОКОН, содержащих наполнители в наносостоянии // Химические волокна. – 2007. – № 5. – С.16-21.
4. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. – 314 с.