

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА
ДИЗАЙНУ

Кваліфікаційна наукова праця
На правах рукопису

БУЛГАКОВ ЄВГЕНІЙ СЕРГІЙОВИЧ

УДК 677.076.4:677.494.7:677.017(043)

Дисертація
ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА КОМПОЗИЦІЙНИХ ВОЛОКНИСТИХ
МАТЕРІАЛІВ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія

Галузь знань 16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Булгаков Є.С.

Науковий керівник **Савченко Богдан Михайлович**, доктор технічних наук,
професор.

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Булгаков Є.С. Технології виробництва композиційних волокнистих матеріалів спеціального призначення. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія. – Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливого науково-практичного завдання створення нових композиційних матеріалів зі спеціальними властивостями для виробництва фільтрувальних та маскувальних матеріалів.

Актуальність роботи обумовлена потребою в створенні низки нових композиційних волокнистих матеріалів, що володіють цільовими фільтрувальними, механічними та функціональними характеристиками.

Мета роботи полягає у розробці технологій виробництва композиційних волокнистих матеріалів спеціального призначення.

Відповідно до мети роботи вирішувалися наступні завдання:

1. Визначити вплив технологічних параметрів процесу аеродинамічного розпилення розплаву на структуру волокон, затримуючу здатність та фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів.
2. Встановити вплив наповнювачів та модифікаторів на структурні, фільтрувальні та фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів на основі поліпропілену.
3. Розробити технологію виробництва біорозкладних композитних волокнистих матеріалів на основі дослідження впливу наповнювачів та модифікаторів на структуру, затримуючу здатність та фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів на основі полілактиду.

4. Визначити вплив композиційних наповнювачів на функціональні властивості волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану.

Об'єктом дослідження є явище волокноутворення при аеродинамічному методі формування волокнистих матеріалів.

Предметом дослідження обрано технології виробництва композиційних волокнистих матеріалів спеціального призначення.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному:

1. Вперше створено композиції на основі полілактиду з тростинним та буряковим цукром. На основі встановлених кореляційних залежностей між параметрами виробництва та властивостями волокнистих матеріалів, використано розроблені композиції для одержання волокнистих матеріалів, що демонструють на 9-12% вищу затримуючу здатність відносно субмікронних часток, порівняно з традиційними поліпропіленовими матеріалами, що, ймовірно, пов'язано з тим, що цукор у процесі перероблювання може проявляти здатність до часткової міграції на поверхню сформованих волокон. Внаслідок цього відбувається локальне підвищення адгезійної активності волокон, що сприяє більш ефективному утриманню дрібнодисперсних аерозольних часток (розміром 0,3–1,0 мкм).
2. Встановлено, що за вмісту вуглецевих нанотрубок понад 3% у волокнистих матеріалів на основі таких композицій спостерігаються не тільки антистатичні властивості, але і поява здатності таких волокнистих матеріалів до ефективного поглинання електромагнітного випромінювання (до 40 дБ втрати інтенсивності відбитого випромінювання в діапазоні 3-14 ГГц).
3. Виявлено синергічний вплив карбонільного заліза з вуглецевими нанотрубками на питомий опір та радіопоглинальні властивості композиційних волокнистих матеріалів з поліуретану. Встановлено, що додавання 5% карбонільного заліза до волокнистого матеріалу з 3% вуглецевих нанотрубок дозволяє знизити питомий опір на $3,15 \cdot 10^6 \text{ Ом/□}$, а

інтенсивність відбитого електромагнітного випромінювання до 14 дБ, порівняно зі зразком, що містить тільки 3% вуглецевих нанотрубок. При цьому композиційні волокнисті матеріали на основі термопластичного поліуретану, що містять у своєму складі 5-50% карбонільного заліза не продемонстрували суттєвого впливу на провідність та радіопоглинальні властивості волокнистих матеріалів.

4. Дістали подальшого розвитку уявлення про вплив карбонату кальцію та органічних модифікаторів на фізико-механічні, структурні та фільтрувальні властивості волокнистих матеріалів на основі поліпропілену та полілактиду. Виявлено, що за незмінних технологічних умов перероблення, введення наповнювача на основі карбонату кальцію до 15% сприяє зменшенню середнього діаметра волокон нетканих полотен на 20-24%, збільшенню затримуючої здатності відносно субмікронних часток на 3-13% та збільшенню видовження волокнистих матеріалів при розриві на 0,2-3%. Такі зміни ймовірно пов'язані з впливом карбонату кальцію на реологію розплаву термопластичних полімерів внаслідок його відносно високої теплопровідності.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

1. На основі результатів дослідження розроблено технологічні схеми процесу одержання композиційних волокнистих матеріалів для виготовлення біорозкладних фільтрувальних матеріалів. (Акт про застосування композитних полілактидних волокнистих матеріалів при виготовленні фільтрувальних елементів фільтрів для водних середовищ ПП «Уніфільтр»)
2. Розроблено технологічну двоетапну схему одержання композиційних матеріалів для виготовлення радіомаскувальних, тепло-маскувальних та демпферних матеріалів.
3. Розроблено технологічні рішення для зменшення вмісту поліпропілену в волокнистих матеріалах шляхом введення карбонату кальцію та пропіленових еластомерів. Зокрема, доведено, що композитні волокнисті матеріали, що містять 40% наповнювача на основі карбонату кальцію та 25%

пропіленового еластомеру мають характеристики, подібні до волокнистих матеріалів на основі ненаповненого поліпропілену (видовження при розриві ~20%, міцність при розриві 0,03-0,06 МПа та затримуюча здатність відносно часток субмікронного діаметра 46-64%), що дозволяє зменшити споживання синтетичних полімерів на 40% без втрати затримуючої здатності та фізико-механічних властивостей.

4. Створено волокнисті матеріали на основі полілактиду, що забезпечують на 5-14% вищу затримуючу здатність відносно часток субмікронного діаметра, порівняно з традиційними волокнистими матеріалами на основі поліпропілену.
5. Розроблено композиційні волокнисті матеріали на основі полілактиду, що містять 6% модифікатора а основі полібутилен адипат терефталату та 15% мінерального наповнювача на основі карбонату кальцію. Встановлено, що такі матеріали мають на 17-22% вищу затримуючу здатність, на 5% вище видовження при розриві та в 2-4 рази вищу міцність при розриві порівняно з традиційними волокнистими матеріалами на основі поліпропілену.
6. Вперше створено волокнисті матеріали на основі термопластичного поліуретану методом аеродинамічного розпилення розплаву на обладнанні, призначеному для переробки поліпропілену. Такий підхід суттєво відрізняється від традиційної технології отримання поліуретанових волокнистих матеріалів з розчину.

Частина напрацьованих підходів вже впроваджена в дослідному цеху з виробництва волокнистих матеріалів для фільтрувальної промисловості, а також підтвердила свою ефективність під час випробувань прототипів у лабораторії ПП «Уніфільтр».

Створене під час проведення науково-дослідної роботи обладнання використовується в ході лабораторних занять з дисциплін «Інноваційні полімерні матеріали», «Функціональні полімерні композити» та «Полімерні матеріали спеціального призначення» при підготовці студентів кафедри Хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД.

Дисертаційні дослідження виконано в рамках ініціативної тематики «Розробка технології одержання волокнистих полімерних матеріалів спеціального призначення», державний реєстраційний номер 0123U100732, науковий керівник д.т.н., проф. Савченко Богдан Михайлович та ініціативної тематики «Розробка технології одержання композитних матеріалів спеціального призначення», державний реєстраційний номер: 0123U100731. 01.2023-06.2027, науковий керівник Сова Надія Володимирівна. В ході написання дисертації також було виконано науково-дослідну роботу за додатковою угодою №БФ/3-2024 відповідно до договору №БФ/19-2021 від 01.06.2021, а саме прикладне дослідження – розроблення мультифункціональних захисних 3D-конструкцій та вузлів модульної системи для її розміщення та кріплення на рухомій техніці.

Апробація результатів здійснена в межах науково-практичних конференцій і семінарів. Основні положення та результати дисертаційного дослідження були представлені та обговорені на наукових заходах різного рівня, а саме: 4th International Scientific Conference «Advanced Polymer Materials and Technologies» (м. Київ, 2022); XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.); Всеукраїнській конференції «Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання» (м. Київ, жовтень 2023 р.); VI студентському сателітному регіональному симпозиумі Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії» (травень 2024 р.).

Ключові слова: неткані матеріали, волокнисті композити, полілактид, поліпропілен, термопластичний поліуретан, наночастинки, фізико-механічні властивості, морфологія, в'язкість, модифікація, наномодифікація, композиційні волокна, карбонат кальцію, антистатичні властивості, затримуюча здатність.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

1. **Булгаков Є. С.**, Савченко Б. М., Іскандаров Р. Ш., Свістільнік Р. Ф., Пушкар'єв Д. В. Застосування біорозкладних полімерів при виготовленні нектаних фільтрувальних матеріалів. Технології та інжиніринг. 2023. № 3 (14). С. 60–70. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.3.4>.
2. Савченко Б., Сова Н., Хоменко В., Слепцов О., **Булгаков Є.**, Слепченко Р. Застосування адитивних технологій при створенні метаматеріалів з регульованими діелектричними властивостями. Технології та Інжиніринг. 2023. № 6. С. 89–100. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.6.7>.
3. **Булгаков Є. С.**, Пушкар'єв Д. В., Савченко Б. М., Сова Н. В., Слепцов О.О. Дослідження фізико-механічних властивостей волокнистих матеріалів на основі полілактиду. Технології та інжиніринг. 2024. № 2. С. 96–105. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.2.9>.
4. **Булгаков Є. С.**, Розвора Л. В. Неткані фільтрувальні матеріали з полілактиду та поліпропілену із застосуванням мінерального наповнювача. Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження» 2025. No 1 (24). С. 84–96. DOI: <https://doi.org/10.20535/2617-9741.1.2025.325851>
5. **Булгаков Є. С.**, Розвора Л. В., Савченко Б. М., Сова Н. В., Слепцов О. О. Техніко-економічна оцінка застосування мінерального наповнювача у виробництві плівки з поліетилену. Технології та інжиніринг. 2024. № 5. С. 37–44. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.5.4>.
6. **Bulhakov Y.**, Savchenko B., Slieptsov A., Sova N. Nonwoven filtering materials from degradable and filled polymers. Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities: multi-authored monograph / editors: V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda, V. Khomenko. Lviv: Lviv Polytechnic National University, 2022. P. 142–146. URL: <https://apmt.knutd.edu.ua/poster-publications/>.

7. Савченко Б. М., Слепцов О. О., **Булгаков Є. С.**, Педченко Р. Р. Створення нетканих матеріалів на основі полімерних композитів. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2023): матеріали тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.) : у 2 т. Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2023. Т. 1. С. 340. URL: <https://conference-chernihiv-polytechnik.com/wp-content/uploads/2023/06/Tezy-2023-Part-1.pdf>.
8. Савченко Б.М. Слепцов О. О., **Булгаков Є. С.** Створення композиційних волокнистих полімерних матеріалів. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач: Л. І. Мельник. Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. С. 77–79.
9. Савченко Б. М., Слепцов О. О., **Булгаков Є. С.** Ринкові аспекти використання карбонату кальцію в якості наповнювача для поліетилену. Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання : колективна монографія за матеріалами Всеукраїнської наукової конференції, м. Київ, 18 жовтня 2023 року / за ред. В. П. Плаван, А. О. Касич, О. О. Бутенко. Київ : КНУТД, 2023. С. 71–74. URL: https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/26239/1/OSM_2023_%d0%a0071-074.pdf.
10. Савченко Б. М., Слепцов О. О., **Булгаков Є. С.** Використання програмного оптичного аналізу зображення для оцінки розподілу діаметрів волокон волокнистих матеріалів. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2024) : матеріали тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 23–24 травня 2024 р.). Чернігів, 2024. Т. 1. 305–307. URI: <http://ir.stu.cn.ua/123456789/31673>.
11. **Bulhakov Y. S.**, Rozvora L. V. Pyliuchenko I. V. Nonwovens with composite electrically conductive fillers. Перспективні матеріали та процеси в технічній

електрохімії : VI-й студентський сателітний регіональний симпозіум
Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE), травень 2024.

ABSTRACT

Bulhakov Y. S. Technologies of the production of composite fiber materials for special purposes. – A qualification research paper in the form of a manuscript.

Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in Specialty 161 – Chemical Technologies and Engineering. – Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, 2025.

The dissertation focuses on a significant scientific and practical issue: the development of new composite materials with unique properties for producing filtering and masking materials that must be addressed.

The relevance of the work lies in the need to create new composite fibrous materials that have targeted filtering, mechanical, and functional characteristics.

The purpose of this work is to develop technologies for producing composite fibrous materials for specialized application purposes.

Following the purpose of the work the following tasks were completed:

1. Determination of the influence of technological parameters of the process of aerodynamic melt spraying on the structure of fibers, retention capacity, and physic mechanical properties of fibrous materials.
2. The influence of fillers and modifiers on the structural, filtering, and physicomechanical properties of fibrous materials based on polypropylene was established.
3. A technology for producing biodegradable composite fibrous materials based on the study of the influence of fillers and modifiers on the structure, retention capacity, and physicomechanical properties of fibrous materials based on polylactide was developed.
4. The influence of composite fillers on the functional properties of fibrous materials based on thermoplastic polyurethane was found.

The object of the study is the phenomenon of fiber formation during the melt-blown method of forming fibrous materials.

The subject of the study is the production technology of composite fibrous materials for special purposes.

The scientific novelty of the results obtained is as follows:

1. For the first time, compositions based on polylactic acid with cane and beet sugar were created and, based on the established correlations between production parameters and properties of fibrous materials, they were used to obtaining fibrous materials that demonstrate a 9-12% higher retention capacity for submicron particles compared to traditional polypropylene fibrous materials, probably because the sugar during the processing can exhibit the ability of migration to the surface of the formed fibers. This results in a local increase in the adhesiveness of the fibers, which contributes to a more effective retention of fine aerosol particles (0.3–1.0 μm in size).
2. It was established that with a carbon nanotube content of more than 3%, fibrous materials based on such compositions exhibit not only antistatic properties but also the ability of such fibrous materials to effectively absorb electromagnetic radiation (up to 40 dB loss of reflected radiation intensity in the range of 3-14 GHz).
3. The synergistic effect of carbonyl iron on the resistivity and radio-absorbing properties of composite fibrous materials made of polyurethane-containing carbon nanotubes was revealed. It was established that the addition of 5% carbonyl iron to a fibrous material with 3% carbon nanotubes allows a reduction of the resistivity by $3.15 \times 10^6 \Omega/\square$ and the intensity of reflected electromagnetic radiation by 14 dB compared to a sample containing only 3% carbon nanotubes. At the same time, composite fibrous materials based on thermoplastic polyurethane, containing 5-50% carbonyl iron in their composition, did not demonstrate a significant effect on the conductivity and radio-absorbing properties of fibrous materials.
4. The understanding of the influence of calcium carbonate and organic modifiers on the physics-mechanical, structural, and filtering properties of fibrous materials based on polypropylene and polylactic acid was further developed. It was found

that under unchanged technological processing conditions, the introduction of a filler based on calcium carbonate up to 15% contributes to a decrease in the average diameter of non-woven fabrics by 20-24%, an increase in the retention capacity for submicron particles by 3-13% and an increase in the elongation of fibrous materials at break by 0.2-3%. Such changes are probably associated with the influence of calcium carbonate on the rheology of the melt of thermoplastic polymers due to its relatively high thermal conductivity.

The practical significance of the results obtained is as follows:

1. Based on the research results, technological schemes for the process of obtaining composite fibrous materials for the production of biodegradable filter materials were developed and tested. (Act on the use of composite PLA fibrous materials in the manufacture of filter elements for aquatic environments of PE "Unifilter")
2. A two-stage technological scheme for obtaining composite materials for the manufacture of radio-masking, heat-masking, and damping materials was developed.
3. Developed technological solutions for reducing polypropylene content in fibrous materials by introducing calcium carbonate and propylene elastomers. In particular, it has been proven that composite fibrous materials containing 40% calcium carbonate-based filler and 25% propylene elastomer have characteristics similar to fibrous materials based on unfilled polypropylene (elongation at break ~20%, tensile strength 0.03-0.06 MPa and retention capacity for submicron particles 46-64%), which allows reducing the consumption of synthetic polymers by 40% without losing retention capacity and mechanical properties of the nonwoven material.
4. PLA-based fibrous materials that provide 5-14% higher retention capacity for submicron-diameter particles than traditional polypropylene-based fibrous materials were developed.
5. PLA-based composite fibrous materials containing 6% of a modifier based on polybutylene adipate terephthalate and 15% of a mineral filler based on calcium carbonate were developed. It has been established that such fibrous materials have

17-22% higher retention capacity, 5% higher elongation at break, and 2-4 times higher tensile strength than traditional polypropylene fibrous materials.

6. For the first time, fibrous materials based on thermoplastic polyurethane have been created by the method of aerodynamic melt spraying on equipment designed for polypropylene processing. This approach is significantly different from the traditional technology for obtaining polyurethane fibrous materials from a solution.

Part of the developed approaches has already been implemented in the research workshop for the production of fibrous materials for the filtration industry and has also confirmed its efficiency during testing in the laboratory of PE “Unifilter”.

The equipment created during the research work is used in laboratory classes for the disciplines “Innovative Polymer Materials”, “Functional Polymer Composites,” and “Special Purpose Polymer Materials” in the training of students of the Department of Chemical Technologies and Resource Conservation of KNUTD.

The dissertation research was carried out within the framework of the initiative topic “Development of Technology for Obtaining Special Purpose Fibrous Polymer Materials”, state registration number 0123U100732, scientific supervisor Dr. T. Sc., Prof. Savchenko Bohdan Mykhailovych and initiative topic “Development of technology for obtaining composite materials for special purposes” State registration number: 0123U100731. 01.2023-06.2027, scientific supervisor Dr. T. Sc., Prof. Sova Nadiya Volodymyrivna. During the work on the dissertation, scientific research work was also carried out under additional agreement No. BF/3-2024 by agreement No. BF/19-2021 dated 01.06.2021, namely applied research – development of multifunctional protective 3D structures and modular system components for its placement and fastening on mobile equipment.

The results were tested within the framework of scientific and practical conferences and seminars. The main provisions and results of the dissertation research were presented and discussed at scientific events of various levels, namely: 4th International Scientific Conference “Advanced Polymer Materials and Technologies” (Kyiv, 2022); XIII International Scientific and Practical Conference “Integrated Quality Assurance of Technological Processes and Systems” (Chernihiv, May 25–26, 2023); All-Ukrainian

Conference “Education for a Sustainable Future: Environmental, Technological, Economic and Sociocultural Issues” (Kyiv, October 2023); VI Student Satellite Regional Symposium of the International Electrochemical Society (ISE) "Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry" (May 2024).

Keywords: nonwovens, fibrous composites, polylactic acid, polypropylene, thermoplastic polyurethane, nanoparticles, mechanical properties, morphology, viscosity, modification, nanomodification, composite fibers, calcium carbonate, antistatic properties, retention capacity.

LIST OF PUBLISHED WORKS

1. **Bulhakov Y. S.**, Savchenko B. M., Iskandarov R. Sh., Svistilnik R. F., Pushkarov D. V. Application of biodegradable polymers in the production of nonwoven filtering materials. *Technologies and Engineering*, 2023, No 3 (14), pp. 60–70. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.3.4>.
2. Savchenko B., Sova N., Khomenko V., Slieptsov O., **Bulhakov Y.**, Sliepchenko R. Application of additive technologies for creation of metamaterials with controllable dielectric properties. *Technologies and Engineering*, 2023, No. 6, pp. 89–100. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.6.7..>
3. **Bulhakov, Y. S.**, Pushkarov D. V., Savchenko B. M., Sova N. V., Slieptsov O. O. Research of physical and mechanical properties of fibrous materials based on polylactide. *Technologies and Engineering*, 2024, No. 2, pp. 96–105. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.2.9>.
4. **Bulhakov Y. S.**, Rozvora L. V. Nonwoven filtering materials from polylactide and polypropylene using mineral filler. *Bulletin of National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Series "Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving"*, 2025, No 1 (24), pp. 84–96. DOI: <https://doi.org/10.20535/2617-9741.1.2025.325851>
5. **Bulhakov Y. S.**, Rozvora L. V., Savchenko, B. M., Sova, N. V., Slieptsov, O. O. Technical and economic evaluation of mineral filler application in polyethylene film production. *Technologies and Engineering*, 2024, No. 5, pp. 37–44. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.5.4>.
6. **Bulhakov Y.**, Savchenko B., Slieptsov A., Sova N. Nonwoven filtering materials from degradable and filled polymers. *Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities: multi-authored monograph/editors: V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda, V. Khomenko*. Lviv: Lviv Polytechnic National University, 2022. P. 142–146. URL: <https://apmt.knutd.edu.ua/poster-publications/>.

7. Savchenko B. M., Slieptsov O. O., **Bulgakov Y. S.**, Pedchenko R. R. Creation of nonwoven materials based on polymer composites. Integrated Quality Assurance of Technological Processes and Systems (IQATPS–2023): Proceedings of the XIII International Scientific and Practical Conference (Chernihiv, May 25–26, 2023): in 2 volumes. Chernihiv: Chernihiv Polytechnic National University, 2023, Vol. 1, p. 340. URL: <https://conference-chernihiv-polytechnik.com/wpcontent/uploads/2023/06/Tezy-2023-Part-1.pdf>.
8. Savchenko B. M., Slieptsov O. O., **Bulhakov, Y. S.** Creation of composite fibrous polymer materials. Composite Materials: Monograph Based on Materials of the XII International Scientific and Practical WEB-Conference (April 2023) / Compiler: L. I. Melnyk. Lviv–Torun: Liha-Pres, 2023, pp. 77–79.
9. Savchenko B. M., Slieptsov O. O., **Bulhakov Y. S.** Market aspects of using calcium carbonate as a filler for polyethylene. Education for Sustainable Future: Ecological, Technological, Economic, and Sociocultural Issues: Collective Monograph based on Materials of the All-Ukrainian Scientific Conference, Kyiv, October 18, 2023 / edited by V. P. Plavan, A. O. Kasych, O. O. Butenko. Kyiv: KNUTD, 2023, pp. 71–74. URL: https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/26239/1/OSM_2023_%d0%a0071-074.pdf.
10. Savchenko B. M., Slieptsov O. O., **Bulhakov Y. S.** The use of software-based optical image analysis to evaluate fiber diameter distribution in fibrous materials. Integrated Quality Assurance of Technological Processes and Systems (IQATPS–2024): Proceedings of the XIV International Scientific and Practical Conference (Chernihiv, May 23–24, 2024), Chernihiv, 2024, Vol. 1, pp. 305–307. URI: <http://ir.stu.cn.ua/123456789/31673>.
11. **Bulhakov Y. S.**, Rozvora L. V. Pyliuchenko I. V. Nonwovens with composite electrically conductive fillers. Nonwovens with composite electrically conductive fillers. Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: VI Student Satellite Regional Symposium of the International Society of Electrochemistry (ISE), May 2024.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	21
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1 – ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В НАПРЯМКУ ВИРОБНИЦТВА КОМПОЗИЦІЙНИХ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ.....	28
Висновки до розділу 1	52
РОЗДІЛ 2 – ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	54
2.1 – Вихідні матеріали.....	54
2.1.1 – Полімерні матеріали.....	54
2.1.2 – Модифікатори властивостей полімерних волокнистих матеріалів	56
2.1.3 – Наповнювачі для полімерних матеріалів	58
2.2 – Методи досліджень	64
2.2.1 – Методика вимірювання показника текучості розплаву (ПТР)	64
2.2.2 – Методика визначення щільності матеріалів	64
2.2.3 – Методика визначення механічних властивостей матеріалів.....	64
2.2.4 – Методика проведення аналізу зображень	65
2.2.5 – Методика визначення затримуючої здатності полімерних волокнистих матеріалів	68
2.2.6 – Методика визначення аеродинамічних властивостей полімерних волокнистих матеріалів.....	70
2.2.7 – Методика визначення поверхневого опору волокнистих матеріалів...	71
2.2.8 – Методика вимірювання поглинальної здатності волокнистих матеріалів відносно електромагнітного випромінювання	72
2.2.9 – Методика отримання композитів для виготовлення волокнистих матеріалів	74
2.2.10 – Методика отримання дослідних зразків волокнистих матеріалів	76
2.2.11 – Методика вимірювання часу розсіювання статичного заряду.....	78
2.2.12 – Методика вимірювання коефіцієнта теплової емісії	79
2.2.13 – Статистична обробка експериментальних даних.....	79
Висновки до розділу 2	82

РОЗДІЛ 3 – ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ НАПОВНЮВАЧІВ У ФІЛЬТРУВАЛЬНИХ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛАХ 84

3.1 – Одержання композитів на основі поліпропілену та полілактиду шляхом
компаундування 84

3.2 – Одержання поліпропіленових волокнистих матеріалів 87

3.2.1 – Дослідження стандартних параметрів наявних поліпропіленових
волокнистих матеріалів..... 88

3.2.2 – Відтворення наявних на ринку зразків на лабораторному обладнанні 89

3.2.3 – Дослідження властивостей композитних волокнистих полімерних
матеріалів, виготовлених з поліпропілену, наповненого карбонатом кальцію
..... 107

3.2.4 – Дослідження властивостей волокнистих матеріалів на основі
модифікованого поліпропілену 113

3.2.5 – Дослідження властивостей композитних волокнистих матеріалів на
основі модифікованого поліпропілену, наповненого карбонатом кальцію... 120

3.2.6 – Дослідження властивостей діелектричних композитних волокнистих
матеріалів на основі поліпропілену..... 127

3.2.7 – Дослідження властивостей антистатичних композитних волокнистих
матеріалів на основі поліпропілену..... 130

3.3 – Одержання композитних біорозкладних волокнистих матеріалів 133

3.3.1 – Одержання волокнистих матеріалів з полілактиду..... 133

3.3.2 – Одержання волокнистих матеріалів з полілактиду, наповненого
карбонатом кальцію. 143

3.3.3 – Одержання волокнистих матеріалів з полілактиду, модифікованого за
допомогою полібутилен адипат терефталату, бурякового та тростинного цукру
..... 150

3.3.4 – Одержання композитних волокнистих матеріалів з полілактиду,
модифікованого за допомогою полібутилен адипат терефталату та наповненого
карбонатом кальцію 161

3.3.5 – Дослідження властивостей діелектричних композитних волокнистих
матеріалів на основі полілактиду 167

3.4 – Порівняльний аналіз фільтрувальних композитних волокнистих матеріалів
..... 170

Висновки до розділу 3 177

РОЗДІЛ 4 – ТЕХНОЛОГІЇ КОМПАУНДУВАННЯ ТА ФОРМУВАННЯ ВОЛОКНИСТИХ КОМПОЗИТІВ ІЗ РОЗШИРЕНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ	180
4.1 – Оцінка можливості використання термопластичного поліуретану для виготовлення волокнистих матеріалів методом аеродинамічного розпилення розплаву.....	181
4.2 – Розробка технології компаундування термопластичного поліуретану з різними типами наповнювачів	184
4.3 – Розробка технології отримання волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану.....	186
4.4 – Розробка волокнистих композиційних матеріалів на основі термопластичного поліуретану, наповненого вуглецевими нанотрубками.....	190
4.5 – Дослідження властивостей волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану, наповненого карбонільним залізом	195
4.5.1 – Дослідження властивостей волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану, наповненого карбонільним залізом	195
4.5.2 – Дослідження комбінованого наповнення термопластичного поліуретану карбонільним залізом та вуглецевими нанотрубками	198
4.6 – Дослідження впливу алюмінієвого порошку на коефіцієнт теплової емісії волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану	202
4.7 – Дослідження вуглецевих наповнювачів для одержання маскувальних волокнистих матеріалів.....	204
4.7.1 – Розробка волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану, наповненого електропровідним технічним вуглецем.....	205
4.7.2 – Розробка волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану, наповненого графітом.....	208
Висновки до розділу 4	210
РОЗДІЛ 5 – ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ	214
5.1 – Технологія одержання волокнистих матеріалів із застосуванням мінеральних наповнювачів	214
5.2 – Сфери застосування розроблених композитних волокнистих матеріалів	217
5.2.1 – Технологія одержання біорозкладних волокнистих матеріалів фільтрувального призначення	218
5.2.2 – Застосування волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану як демпферних підкладок	222

5.2.3 – Використання антистатичних композитних волокнистих матеріалів для захисту чутливих компонентів електроніки від радіоелектронного придушення	224
5.3 – Впровадження результатів науково-дослідної роботи в освітньо-наукову діяльність.....	225
Висновки до розділу 5	225
ВИСНОВКИ.....	227
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	230
ДОДАТОК А	248
ДОДАТОК Б	249

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПП (PP) – поліпропілен

ПЛА (PLA) – полілактид (поліконденсат молочної кислоти)

ПБАТ (PBAT) – полібутилен адипат-ко-терефталат

ТПУ (TPU) – термопластичний поліуретан

ПЕ (PE) – поліетилен

CaCO₃ – карбонат кальцію

ПТР – показник текучості розплаву

SEM – сканувальна електронна мікроскопія (Scanning Electron Microscopy)

MD – напрямок потоку розплаву (machine direction)

TD – напрямок, перпендикулярний напрямку потоку розплаву (transverse direction)

ВНТ (CNT) – вуглецеві нанотрубки (carbon nanotubes)

ВК-3 – карбонільне залізо марки ВК-3

ЕВА (EVA) – етилен-вінілацетат (співполімер)

ВСТУП

Волокнисті полімерні матеріали є однією з найдинамічніших галузей сучасної полімерної промисловості, адже вони поєднують низьку щільність та високі фільтрувальні властивості з відносно низькою собівартістю. Завдяки цим перевагам волокнисті матеріали активно витісняють традиційні тканини у виробництві захисних засобів, фільтрувальних систем і пакувальних матеріалів. Водночас широке використання синтетичних полімерів на зразок поліпропілену висуває екологічні виклики, зокрема пов'язані зі складністю утилізації та накопиченням пластикових відходів у довкіллі, а фізико-механічні властивості та функціональність обмежують сфери застосування.

Сучасні запити суспільства і промисловості зумовлюють необхідність розробки ресурсоефективних технологій, що дають змогу мінімізувати негативний вплив на довкілля. Відтак, розроблення біорозкладних матеріалів на основі відновлюваної сировини (наприклад, полілактиду), а також удосконалення наявних полімерних систем шляхом введення екологічно безпечних наповнювачів постають перспективними напрямками для створення нових видів волокнистих матеріалів. Додаткові функціональні вимоги — підвищена міцність, можливості радіопоглинання, антистатичні та електропровідні властивості — сприяють застосуванню спеціалізованих наповнювачів (вуглецевих нанотрубок, карбонільного заліза, різноманітних мінеральних компонентів). Саме тому актуальним стає питання комплексного дослідження впливу таких модифікаторів на структуру та властивості волокнистих матеріалів.

Актуальність роботи обумовлена потребою в створенні низки нових композиційних волокнистих матеріалів, що володіють цільовими фільтрувальними, механічними та функціональними характеристиками.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційні дослідження виконано в рамках ініціативної тематики «Розробка технології одержання волокнистих полімерних матеріалів спеціального призначення», державний реєстраційний номер 0123U100732, науковий керівник д.т.н., проф.

Савченко Богдан Михайлович та ініціативної тематики «Розробка технології одержання композитних матеріалів спеціального призначення», державний реєстраційний номер: 0123U100731. 01.2023-06.2027, науковий керівник Сова Надія Володимирівна. В ході написання дисертації також було виконано науково-дослідну роботу за додатковою угодою №БФ/3-2024 відповідно до договору №БФ/19-2021 від 01.06.2021, а саме прикладне дослідження – розроблення мультифункціональних захисних 3D-конструкцій та вузлів модульної системи для її розміщення та кріплення на рухомій техніці.

Мета роботи полягає у розробці технологій виробництва композиційних волокнистих матеріалів спеціального призначення.

Для досягнення поставленої мети в ході роботи вирішувалися наступні **завдання**:

1. Визначити вплив технологічних параметрів процесу аеродинамічного розпилення розплаву на структуру волокон, затримуючу здатність та фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів.
2. Встановити вплив наповнювачів та модифікаторів на структурні, фільтрувальні та фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів на основі поліпропілену.
3. Розробити технологію виробництва біорозкладних композитних волокнистих матеріалів на основі дослідження впливу наповнювачів та модифікаторів на структуру, затримуючу здатність та фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів на основі полілактиду.
4. Визначити вплив композиційних наповнювачів на функціональні властивості волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану.

Об’єкт дослідження – явище волокноутворення при аеродинамічному методі формування волокнистих матеріалів.

Предмет дослідження – технології виробництва композиційних волокнистих матеріалів спеціального призначення.

Методи дослідження. Для отримання дослідних зразків волокнистих матеріалів використовували лабораторну установку для розпилення розплаву. Реологічні властивості полімерних композицій визначали за показником текучості розплаву згідно зі стандартом ISO 1133. Визначення міцності при розриві та відносного видовження при розриві проводили згідно зі стандартом ISO 527 з використанням розривної машини Р-5. Морфологію дослідних зразків оцінювали з використанням методів мікроскопії згідно ISO 20706-1. Визначення фільтрувальних характеристик проводилося на лабораторній установці відповідно до ISO 16890-1:2016, з визначенням розподілу розмірів часток згідно ISO 21501. Вимірювання поверхневого електричного опору дослідних зразків проводили методом 2-точкового зонда за ISO 14309:2011.

Наукова новизна. Отримані в процесі дослідження наукові результати в сукупності дозволили розв'язати важливе науково-прикладне завдання створення нових композиційних матеріалів зі спеціальними властивостями для виробництва фільтрувальних та маскувальних матеріалів.

Основні положення, що визначають наукову новизну дисертаційної роботи, полягають у наступному:

1. Вперше створено композиції на основі полілактиду з тростинним та буряковим цукром. На основі встановлених кореляційних залежностей між параметрами виробництва та властивостями волокнистих матеріалів, використано розроблені композиції для одержання волокнистих матеріалів, що демонструють на 9-12% вищу затримуючу здатність відносно субмікронних часток, порівняно з традиційними поліпропіленовими матеріалами, що, ймовірно, пов'язано з тим, що цукор у процесі перероблювання може проявляти здатність до часткової міграції на поверхню сформованих волокон. Внаслідок цього відбувається локальне підвищення адгезійної активності волокон, що сприяє більш ефективному утриманню дрібнодисперсних аерозольних часток (розміром 0,3–1,0 мкм).
2. Встановлено, що за вмісту вуглецевих нанотрубок понад 3% у волокнистих матеріалів на основі таких композицій спостерігаються не тільки

антистатичні властивості, але і поява здатності таких волокнистих матеріалів до ефективного поглинання електромагнітного випромінювання (до 40 дБ втрати інтенсивності відбитого випромінювання в діапазоні 3-14 ГГц).

3. Виявлено синергічний вплив карбонільного заліза на питомий опір та радіопоглинальні властивості композиційних волокнистих матеріалів з поліуретану, що містять у своєму складі вуглецеві нанотрубки. Встановлено, що додавання 5% карбонільного заліза до волокнистого матеріалу з 3% вуглецевих нанотрубок дозволяє знизити питомий опір на $3,15 \cdot 10^6$ Ом/□, а інтенсивність відбитого електромагнітного випромінювання до 14 дБ, порівняно зі зразком, що містить тільки 3% вуглецевих нанотрубок. При цьому композиційні волокнисті матеріали на основі термопластичного поліуретану, що містять у своєму складі 5-50% карбонільного заліза не продемонстрували суттєвого впливу на провідність та радіопоглинальні властивості волокнистих матеріалів.
4. Дістали подальшого розвитку уявлення про вплив карбонату кальцію та органічних модифікаторів на фізико-механічні, структурні та фільтрувальні властивості волокнистих матеріалів на основі поліпропілену та полілактиду. Виявлено, що за незмінних технологічних умов перероблення, введення наповнювача на основі карбонату кальцію до 15% сприяє зменшенню середнього діаметра волокон нетканих полотен на 20-24%, збільшенню затримуючої здатності відносно субмікронних часток на 3-13% та збільшенню видовження волокнистих матеріалів при розриві на 0,2-3%. Такі зміни ймовірно пов'язані з впливом карбонату кальцію на реологію розплаву термопластичних полімерів внаслідок його відносно високої теплопровідності.

Практичне значення отриманих результатів:

1. На основі результатів дослідження розроблено технологічні схеми процесу одержання композиційних волокнистих матеріалів для виготовлення біорозкладних фільтрувальних матеріалів. (Акт про застосування

- композитних полілактидних волокнистих матеріалів при виготовленні фільтрувальних елементів фільтрів для водних середовищ ПП «Уніфільтр»)
2. Розроблено технологічну двоетапну схему одержання композиційних матеріалів для виготовлення радіомаскувальних, тепло-маскувальних та демпферних матеріалів.
 3. Розроблено технологічні рішення для зменшення вмісту поліпропілену в волокнистих матеріалах шляхом введення карбонату кальцію та пропіленових еластомерів. Зокрема, доведено, що композитні волокнисті матеріали, що містять 40% наповнювача на основі карбонату кальцію та 25% пропіленового еластомеру мають характеристики, подібні до волокнистих матеріалів на основі ненаповненого поліпропілену (видовження при розриві ~20%, міцність при розриві 0,03-0,06 МПа та затримуюча здатність відносно часток субмікронного діаметра 46-64%), що дозволяє зменшити споживання синтетичних полімерів на 40% без втрати затримуючої здатності та фізико-механічних властивостей.
 4. Створено волокнисті матеріали на основі полілактиду, що забезпечують на 5-14% вищу затримуючу здатність відносно часток субмікронного діаметра, порівняно з традиційними волокнистими матеріалами на основі поліпропілену.
 5. Розроблено композиційні волокнисті матеріали на основі полілактиду, що містять 6% модифікатора а основі полібутилен адипат терефталату та 15% мінерального наповнювача на основі карбонату кальцію. Встановлено, що такі матеріали мають на 17-22% вищу затримуючу здатність, на 5% вище видовження при розриві та в 2-4 рази вищу міцність при розриві порівняно з традиційними волокнистими матеріалами на основі поліпропілену.
 6. Вперше створено волокнисті матеріали на основі термопластичного поліуретану методом аеродинамічного розпилення розплаву на обладнанні, призначеному для переробки поліпропілену. Такий підхід суттєво відрізняється від традиційної технології отримання поліуретанових волокнистих матеріалів з розчину.

Особистий внесок здобувача. Здобувач самостійно провів дослідження науково-технічної літератури за темою дисертації, самостійно зібрав та налаштував дослідну установку, що використовує метод аеродинамічного розпилення розплаву на барабан, розробив технологію виготовлення зразків та методологію аналізу затримуючої здатності та оптичного аналізу морфології дослідних зразків та провів усі експериментальні дослідження, обробив та проаналізував їх результати. Усі результати, представлені у дисертації, отримані безпосередньо здобувачем під час виконання дослідницької роботи. Формулювання мети, висновків та постановка завдань дослідження проводилась у співавторстві з науковим керівником. Внесок здобувача у проведенні досліджень і аналізі результатів був вирішальним.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення та результати дисертаційного дослідження були представлені та обговорені на наукових заходах різного рівня, а саме: 4th International Scientific Conference «Advanced Polymer Materials and Technologies» (м. Київ, 2022); XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.); Всеукраїнській конференції «Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання» (м. Київ, жовтень 2023 р.); VI студентському сателітному регіональному симпозіумі Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії» (травень 2024 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 наукових праць, у тому числі 5 статей у фахових журналах категорії Б за результатами досліджень волокнистих матеріалів із застосуванням мінерального наповнювача, а також 6 тез доповідей у збірниках матеріалів вітчизняних і міжнародних науково-практичних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 250 сторінок. Дисертація містить 63 таблиці, 60 рисунків, бібліографію, яка включає 142 посилання на праці вітчизняних і закордонних авторів та 2 додатки.

РОЗДІЛ 1 – ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В НАПРЯМКУ ВИРОБНИЦТВА КОМПОЗИЦІЙНИХ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

Волокнисті полімерні матеріали — це текстильні матеріали, які виробляють без застосування традиційних методів ткацтва або в'язання, шляхом безперервного формування волокнистих структур із полімерних розплавів. Волокнисті полімерні матеріали, завдяки своїй унікальній структурі, займають важливе місце серед сучасних матеріалів. Ці матеріали виробляють без використання класичних методів ткацтва або в'язання, що дозволяє суттєво знизити витрати на їх виробництво та забезпечити високу продуктивність. Їх виготовлення базується на скріпленні волокон різними способами: механічними, термічними або хімічними, що надає волокнистим матеріалам різноманітні властивості та робить їх універсальними для широкого спектра застосувань. Структурні особливості дозволяють отримувати матеріали з високою пористістю та еластичністю за низької щільності, що робить їх популярними у фільтрувальних системах, медицині та пакуванні.

Основою таких матеріалів є полімерні волокна, які формуються безпосередньо з полімерного розплаву шляхом екструзії, електроспінінгу, полімеризації з розчину, аеродинамічного розпилення тощо. Такі матеріали характеризуються унікальними властивостями, зокрема низькою щільністю, високою пористістю, високими фільтрувальними та механічними характеристиками. Волокнисті матеріали мають широкий спектр застосувань у промисловості, медицині, технічних та побутових галузях завдяки простоті технологічних процесів виробництва, можливості регулювання структури та властивостей полотен, а також економічності виробництва [1].

Основні фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів формуються в процесі виробництва і суттєво залежать від технологічних параметрів. Вибір сировини є ключовим фактором, що визначає механічну міцність, еластичність, термічну стабільність та стійкість до хімічних впливів волокнистих полотен. Так, наприклад, поліолефіни, зокрема поліпропілен, використовуються найбільш

широко завдяки високій механічній міцності, низькій щільності та стійкості до вологи та агресивних середовищ [2].

Діаметр волокон у волокнистих матеріалах варіюється від кількох мікрометрів до сотень нанометрів, що дозволяє суттєво змінювати фільтрувальні властивості. Зменшення діаметра волокон підвищує затримуючу здатність щодо субмікронних часток, що є важливим для створення високоефективних захисних та фільтрувальних матеріалів [3].

Властивості волокнистих матеріалів також суттєво покращуються шляхом додавання спеціальних функціональних добавок та модифікаторів. До таких добавок належать мінеральні наповнювачі, антистатичні агенти, пластифікатори, а також біорозкладні компоненти. Вони дозволяють покращити механічні характеристики, підвищити гідрофільність, забезпечити антибактеріальні властивості або надати матеріалу здатність до біорозкладу. Зокрема, наповнення полімерів карбонатом кальцію чи вуглецевими нанотрубками покращує механічні та електропровідні характеристики матеріалів [4].

Сучасні дослідження в галузі волокнистих полімерних матеріалів активно спрямовані на оптимізацію технологій виробництва, підвищення функціональних властивостей та розвиток нових сфер їх застосування. Значна увага приділяється удосконаленню методів виробництва нетканих матеріалів з метою покращення їхніх експлуатаційних характеристик. Зокрема, серед перспективних технологій виділяється процес виробництва ультратонких волокон методом «мелтблаун», що дозволяє формувати матеріали з високою питомою поверхнею та фільтрувальними властивостями. Дослідження активно розвиваються у напрямку регулювання діаметра волокон, структури полотна, а також введення спеціальних добавок для підвищення міцності, еластичності та зносостійкості таких матеріалів [5].

Однією із ключових тенденцій сьогодення є активне впровадження нових типів сировини у виробництво полімерних волокнистих матеріалів. Дослідники відзначають важливість використання новітніх волокноутворюючих полімерів з поліпшеними характеристиками, що відповідають сучасним екологічним стандартам та вимогам ринку. Ведуться роботи щодо створення нетканих

матеріалів з комплексними функціональними властивостями, такими як антибактеріальні, гідрофільні, антистатичні, що реалізуються шляхом модифікації полімерів або введення до їхнього складу спеціальних функціональних добавок [6].

В останні роки відчутним трендом у сфері полімерних волокнистих матеріалів є застосування біополімерів, які мають здатність до біологічного розкладу та виготовляються з відновлюваних джерел сировини. В рамках цих досліджень провідними напрямками є аналіз особливостей структури біополімерів, таких як полілактид, полікапролактон, полігідроксibuтират, та їх придатності для отримання волокнистих структур. Зазначається, що волокнисті матеріали на основі біополімерів мають нижчий негативний вплив на навколишнє середовище порівняно з традиційними полімерними матеріалами, проте мають певні обмеження щодо механічних властивостей та термостійкості, які є предметом подальших досліджень [7].

Важливим напрямком є дослідження біополімерів природного походження з метою отримання волокнистих матеріалів з покращеними експлуатаційними характеристиками. Вивчаються можливості застосування полімерів, отриманих з рослинних і тваринних джерел, таких як целюлоза, хітин, білки, крохмаль. Дослідники звертають увагу на необхідність подолання таких викликів, як низька механічна міцність та обмежена термостабільність природних полімерів, шляхом хімічної модифікації або створення композиційних матеріалів на їхній основі [8].

Окрім природних біополімерів, широко досліджуються синтетичні біорозкладні полімери, зокрема полілактид (PLA), що володіє хорошими волокноутворюючими властивостями та широким спектром потенційних застосувань у медицині, пакуванні та текстильній промисловості. Поточні дослідження спрямовані на подолання недоліків PLA, таких як крихкість і низька термостійкість, шляхом кополімеризації, наповнення наночастинками, або застосування пластифікаторів, що суттєво розширює можливості його використання [9].

Також нині значна кількість робіт присвячена розвитку технологій перероблення біополімерів на волокнисті матеріали, що дозволяє розв'язати

питання екологічної безпеки текстильної та пакувальної галузей. Наприклад, одними з провідних біополімерів, які активно досліджуються, є полігідроксиалканоати та полісахариди, що отримуються мікробіологічним шляхом. Ці полімери вважаються перспективними завдяки здатності до контрольованого біологічного розкладу і можливості регулювання фізико-хімічних властивостей залежно від умов синтезу [10].

Крім того, перспективним напрямком є створення функціоналізованих волокнистих біополімерних матеріалів для застосування у біомедичних цілях. Такі матеріали розглядаються як базові компоненти для створення матриць у тканинній інженерії, носіїв лікарських речовин, засобів догляду за ранами. Зокрема, актуальними є роботи з одержання композитних матеріалів на основі біополімерів та природних волокон, які поєднують переваги синтетичних та природних компонентів, демонструючи при цьому покращену біосумісність і екологічність [11].

На сьогодні одним із ключових аспектів розвитку технологій отримання волокнистих полімерних матеріалів є удосконалення методів формування волокон та структурного контролю нетканих полотен. Серед найбільш поширених та перспективних технологій виділяється аеродинамічне розпилення розплаву (melt blowing), яка дозволяє отримувати волокна діаметром від мікронного до субмікронного діапазону шляхом аеродинамічного витягування полімерних розплавів струменями високошвидкісного повітря. Цей процес активно досліджується для виробництва матеріалів із контрольованим діаметром волокон, однорідною структурою полотна і покращеними експлуатаційними характеристиками, включаючи міцність та ефективність фільтрації [12, 13].

Однією з головних проблем технології розпилення розплаву є стабільність процесу волокноутворення, що визначається коливаннями струменів розплаву під впливом турбулентних потоків повітря. Дослідження стабільності й аеродинамічних процесів формування волокон є важливим завданням, результати якого дозволяють оптимізувати технологічні параметри й покращувати якість кінцевого продукту [14]. Зокрема, проведені чисельні моделювання потоків

полімерних розплавів та аналіз аеродинаміки волокноутворення підтверджують важливість точного керування параметрами процесу для забезпечення вузького розподілу діаметрів волокон [15, 16].

У рамках досліджень процесу аеродинамічного розпилення розплаву значну увагу приділяють вивченню впливу реологічних характеристик полімеру на структуру та властивості отримуваних матеріалів. Було встановлено, що полімери з довголанцюговим розгалуженням демонструють більш стабільне волокноутворення та забезпечують рівномірний розподіл діаметрів волокон порівняно з лінійними полімерними системами. Подібні висновки є важливими для оптимізації структури нетканих матеріалів та розширення їхнього практичного застосування [17].

Ще одним перспективним напрямом є застосування технології спанбонд, що передбачає формування безперервних волокон полімеру з подальшим укладанням їх у полотно. Значні досягнення у моделюванні процесів спанбонд дозволили глибше зрозуміти механізми формування волокон та структури полотна, що сприяє точному контролю товщини та рівномірності отримуваних матеріалів. Зокрема, чисельні моделі цього процесу враховують аеродинамічні сили, температурні градієнти та швидкості охолодження волокон, що є ключовими для досягнення високих експлуатаційних властивостей готових матеріалів [18].

Технологія електроспінінгу (electrospinning) сьогодні активно досліджується завдяки можливості отримання надтонких волокон з діаметрами у нанометровому діапазоні. В основі методу лежить витягування зарядженого полімерного розчину під дією високовольтного електричного поля, що дозволяє отримувати структури з високою питомою поверхнею і специфічними функціональними характеристиками [19]. В рамках розвитку цієї технології пропонуються нові підходи, такі як ко-електроспінінг, що дозволяє отримувати композиційні волокна і навіть мікротрубки з заданими властивостями та багатокомпонентною структурою для медичних і технічних застосувань [20].

Особливий інтерес представляють роботи, присвячені створенню полімерних наноматеріалів з інтегрованими функціональними властивостями, такими як

антибактеріальні, гідрофільні, антистатичні, що досягається шляхом введення специфічних добавок та модифікаторів у полімерний розчин. Наприклад, було запропоновано отримувати нанофібри на основі термопластичного поліуретану, функціоналізованого іонними рідинами, що дозволяє надати отриманим полотнам покращені експлуатаційні характеристики, які актуальні для медичного текстилю, засобів особистого захисту та інших високотехнологічних застосувань [21].

Окрім розпилення розплаву, спанбондінгу та електроспінінгу, у виробництві волокнистих полімерних матеріалів також активно використовуються методи формування полотен сухим, мокрим та іншими способами. Дані методи є важливими у створенні нетканих матеріалів спеціального призначення, забезпечуючи необхідні характеристики для конкретних сфер застосування. Дослідження цих технологій спрямовані на покращення контролю структурних параметрів, однорідності полотна та ефективності виробничого процесу [22].

Таким чином, сучасні наукові дослідження та технологічні розробки у сфері виробництва полімерних волокнистих матеріалів сконцентровані на покращенні методів волокноутворення, контролі структури матеріалів, функціоналізації та розширенні сфери їх застосування. Систематичні дослідження цих технологічних аспектів дозволяють істотно розширити спектр отримуваних матеріалів з поліпшеними властивостями та перспективними напрямками практичного застосування [23-25].

Полілактидна кислота (PLA) є одним із найбільш перспективних біорозкладних полімерів, що використовуються для отримання волокнистих нетканих матеріалів. Цей полімер набув широкого застосування завдяки своїй екологічній безпечності, біосумісності та здатності до біодеградації у компостних умовах. Особливості процесу формування PLA за технологією розпилення розплаву досліджувались з огляду на вплив температури, швидкості повітряного потоку та швидкості екструзії на структуру, діаметр волокон та фізико-механічні властивості отримуваних матеріалів. Встановлено, що регулювання цих параметрів дозволяє суттєво впливати на характеристики отримуваних PLA-полотен, що є важливим для їх подальшого практичного застосування [26].

Іншим широко досліджуваним біорозкладним полімером є полібутиленсукцинат (PBS). Матеріали на основі PBS, виготовлені методом розпилення розплаву, демонструють задовільні механічні та функціональні властивості, а також відзначаються кращою гнучкістю порівняно з чистим PLA. Дослідження показують, що комбінування PLA і PBS у різних співвідношеннях дозволяє одержувати матеріали з оптимальним балансом жорсткості та еластичності, що розширює можливості їх застосування у пакувальних матеріалах і в медицині [27].

Серед полімерів, які активно використовуються для створення нетканих волокнистих матеріалів, значне місце займає поліпропілен (PP). Поліпропіленові неткані матеріали, отримані за технологією розпилення розплаву, демонструють високі фільтраційні характеристики, добру міцність і стабільність структури. Завдяки цим властивостям вони широко застосовуються у виробництві фільтрувальних і бар'єрних матеріалів, медичних масок та засобів захисту. Водночас їх функціональні властивості можуть бути значно покращені шляхом створення бікомпонентних матеріалів, наприклад, у поєднанні з поліефірними волокнами [28].

Термопластичний поліуретан (TPU) також застосовується у виробництві волокнистих нетканих матеріалів у поєднанні з поліпропіленом, особливо коли необхідні висока еластичність, стійкість до стирання та підвищена механічна міцність. Зокрема, у дослідженнях відзначено, що суміші на основі поліпропілену і TPU, отримані за методом розпилення розплаву, мають суттєво покращені характеристики еластичності, що робить їх особливо перспективними для медичних та текстильних виробів, де важливий комфорт при використанні [29].

Сучасні наукові роботи також приділяють увагу використанню полімерів на біооснові та компостабельних пластиків, здатних повністю розкладатись у природному середовищі. Наприклад, PLA проявляє високу швидкість біодеградації у компостних умовах, що підтверджується численними дослідженнями з розкладання компостабельних полімерних матеріалів, включаючи неткані маски. Такі властивості роблять PLA привабливим для застосування в продуктах

одноразового використання, особливо тих, що вимагають екологічної утилізації після завершення терміну експлуатації [30].

Дослідження процесів формування нетканих матеріалів на основі PLA також вказують на суттєвий вплив технологічних умов формування волокон на їх фізико-механічні характеристики. Особливо важливим є оптимальний температурний режим процесу екструзії, що дозволяє отримувати неткані матеріали з заданими структурними параметрами, високою міцністю і стабільністю розмірів, необхідними для медичних і санітарно-гігієнічних застосувань [31].

Додатково, наукові роботи вказують на важливість застосування PLA-матеріалів у медицині завдяки їх високій біосумісності. Дослідження нетканих PLA-матеріалів показали перспективи їх застосування для регенерації шкіри, де необхідні високі показники повітропроникності та відсутність подразливих факторів. Таким чином, PLA активно позиціюється як полімер для виготовлення медичних нетканих матеріалів, які потребують біосумісності та контрольованої деградації в умовах організму [32].

На підтвердження цих даних, в дослідженнях також були отримані позитивні результати застосування PLA для формування нетканих фільтрувальних матеріалів з високими механічними показниками, що робить їх перспективними для використання у фільтраційних системах та інших технічних застосуваннях, які висувають високі вимоги до міцності та довговічності полотна [33].

Таким чином, дослідження сучасних полімерів для отримання волокнистих полімерних матеріалів демонструє широкий спектр можливостей, особливо у напрямках застосування біорозкладних матеріалів на основі PLA, PBS, а також традиційних полімерів на основі PP і TPU, які забезпечують необхідні механічні, функціональні та екологічні характеристики [34, 35].

Одним із ключових завдань сучасного матеріалознавства є модифікація властивостей полімерних матеріалів з метою надання їм специфічних функціональних характеристик. Методи модифікації можуть здійснюватись на стадії синтезу, перероблення полімеру або ж на етапі поверхневої обробки вже сформованих матеріалів. Основними напрямками модифікації властивостей

полімерів є поліпшення механічних показників, стійкості до впливу зовнішніх факторів, а також надання антибактеріальних, фільтраційних і біосумісних властивостей [36].

Для полімерних нетканих матеріалів особливе значення має поверхнева модифікація, яка дозволяє суттєво покращити фільтраційні характеристики та антибактеріальні властивості. Наприклад, шляхом нанесення наночастинок срібла або інших антибактеріальних агентів на поверхню волокон можна значно підвищити здатність матеріалів до затримки мікроорганізмів. Ці технологічні рішення дозволяють отримувати неткані полотна з покращеними функціональними характеристиками, які мають широке застосування у медицині та фільтрації повітря [37].

Поверхнева модифікація полімерів також важлива у медичних застосуваннях. Зокрема, для створення полімерних матеріалів із підвищеною біосумісністю застосовуються методи плазмової обробки, нанесення покриттів, а також хімічна обробка поверхні. Ці підходи дозволяють покращити змочуваність поверхні полімерів, підвищити їх біологічну активність і знизити ймовірність відторгнення тканинами організму. Особливо перспективними є методи поверхневої модифікації для створення біосумісних імплантів та матеріалів для загоєння ран [38].

Крім поверхневих модифікацій, активно розвиваються підходи з модифікації властивостей полімерних матеріалів через створення композиційних сумішей. Так, поєднання несумісних термопластичних полімерів, таких як поліетилен і поліпропілен, може бути здійснено за допомогою використання спеціальних сумісників і модифікаторів, що дозволяє значно поліпшити механічні властивості отримуваних матеріалів, зокрема міцність, ударну в'язкість і еластичність. Такі модифіковані полімерні бленди знаходять широке застосування в пакуванні та будівництві [39].

Використання методів модифікації є поширеним для адаптації властивостей полімерів під конкретні умови експлуатації. Зокрема, у медичних застосуваннях надзвичайно важливим є надання поверхні полімерних матеріалів необхідних характеристик взаємодії з біологічними середовищами. Широке застосування

отримали такі методи модифікації поверхні, як прищеплення функціональних груп, обробка іонним опроміненням або хімічна обробка, завдяки чому полімерні матеріали набувають здатність до спрямованого контролю біологічної відповіді організму, підвищуючи тим самим їх ефективність у медичних імплантатах [40].

У сучасних наукових дослідженнях підкреслюється важливість застосування різноманітних стратегій модифікації властивостей полімерів шляхом додавання наповнювачів, модифікаторів ударної в'язкості та пластифікаторів. Завдяки таким методам, як введення наповнювачів на основі мінеральних частинок, волокнистих матеріалів або нанооб'єктів, значно покращуються фізико-механічні характеристики полімерних виробів, підвищується їх теплостійкість, вогнестійкість та хімічна стійкість. Такі підходи активно використовуються в промислових галузях для створення матеріалів з необхідним комплексом експлуатаційних характеристик [41].

Сучасні полімерні матеріали широко використовуються у виробництві завдяки можливості суттєво змінювати їх властивості за допомогою введення різноманітних наповнювачів. Найбільш поширеними є мінеральні наповнювачі, які дозволяють значно покращити фізико-механічні характеристики полімерних композитів, зокрема їх жорсткість, термічну стабільність, а також зменшити собівартість матеріалу [42].

Серед мінеральних наповнювачів особливу увагу дослідників привертає карбонат кальцію. Введення цього наповнювача в полімерні системи сприяє поліпшенню не тільки механічних властивостей, але й термічної стійкості. Крім того, карбонат кальцію є економічно вигідним компонентом, що обумовлює його популярність у виробництві плівок та інших виробів на основі поліетилену та поліпропілену [43].

Однією з важливих властивостей наповнених полімерів є їх абразивна дія на переробне обладнання, яка зумовлена природою та концентрацією наповнювачів. Так, введення карбонату кальцію у полімерну суміш може суттєво збільшувати зношення обладнання, що вимагає ретельного вибору складу та концентрації

наповнювача з урахуванням технологічних аспектів виробництва полімерних виробів [44].

Також активно досліджується можливість застосування нанонаповнювачів, таких як наночастинки оксиду цинку або карбонату кальцію, що дозволяють значно підвищити теплопровідність полімерних композитів. Введення таких нанонаповнювачів забезпечує ефективне відведення тепла, що є актуальним для матеріалів з поліпропіленовою матрицею, які використовуються в технічних та побутових виробах з підвищеними вимогами до теплопровідності [45].

Водночас базові полімери, такі як поліетилен, характеризуються низькою власною теплопровідністю. Тому для підвищення теплопровідності полімерних композицій застосовують відповідні наповнювачі з високою власною теплопровідністю, такі як графіт, оксид алюмінію, магнію або інші мінеральні порошки. Таким чином, завдяки спеціальному підбору наповнювача можна досягти необхідних теплотехнічних характеристик полімерних матеріалів [46].

Застосування мінеральних наповнювачів широко використовується і для зниження вартості полімерних композицій. Наприклад, проведені дослідження економічної ефективності показують, що введення карбонату кальцію в поліетиленові плівки дозволяє не лише покращити їх фізико-механічні властивості, а й значно знизити собівартість продукції, що підвищує її конкурентоспроможність на ринку [47].

Особливий інтерес сьогодні викликають нові типи наповнювачів, які володіють спеціальними функціональними властивостями. До таких належать наповнювачі з антибактеріальною активністю, зокрема на основі наночастинок срібла, а також наповнювачі, що забезпечують підвищену стійкість до ультрафіолетового випромінювання, атмосферних впливів чи агресивних середовищ. Використання таких наповнювачів відкриває нові можливості для створення полімерних композиційних матеріалів зі спеціалізованими функціональними характеристиками [48].

Значний внесок у дослідження наповнювачів для полімерів зроблено в галузі термопластичних композицій, де використання мінеральних наповнювачів, таких

як тальк, слюда, карбонати та інші, дозволяє істотно змінювати властивості готових виробів. Серед них особливо виділяється застосування карбонату кальцію, діоксиду кремнію та оксидів металів, які надають термопластам жорсткості, міцності й поліпшеної стабільності розмірів виробів [49].

Прикладами успішного застосування наповнювачів у полімерних композиціях є термопласти на основі поліолефінів, поліамідів, полікарбонатів. Завдяки введенню в такі полімери мінеральних наповнювачів досягається поліпшення механічних характеристик, зниження горючості, поліпшення бар'єрних властивостей та стабілізація розмірів готових виробів. Особливе значення мають такі наповнювачі в галузях автомобілебудування, електротехніки та пакувальних матеріалів [50].

Одним з основних методів наповнення полімерних матеріалів є використання двошнекових екструдерів. Ці агрегати забезпечують якісне диспергування наповнювача в полімерній матриці завдяки інтенсивному перемішуванню компонентів у зонах високого тиску та зсувних навантажень. Конструктивні особливості двошнекових екструдерів дозволяють ефективно регулювати температуру, час перебування та ступінь гомогенізації матеріалу, що визначає кінцеві властивості наповнених полімерних композицій [51].

В останні роки широкого поширення набуло моделювання процесів наповнення полімерних матеріалів з використанням двошнекової екструзії. Використовуючи чисельні методи та комп'ютерні моделі, вдалося детально дослідити вплив різних технологічних параметрів, таких як швидкість обертання шнеків, температура та ступінь заповнення каналу, на ефективність змішування компонентів та однорідність отримуваних композитів [52].

Особлива увага приділяється питанням конструкції шнеків, які безпосередньо впливають на процес диспергування наповнювачів у полімері. Зміна геометричних параметрів шнеків, таких як крок гвинтової поверхні, глибина каналу і кути нахилу лопатей, дозволяє досягти оптимального співвідношення між механічною обробкою матеріалу та його термічним впливом, завдяки чому забезпечується рівномірний розподіл наповнювача в полімері [53].

Також проводились експериментальні дослідження процесу двошнекової екструзії наповненого поліпропілену. Ці дослідження дозволили встановити оптимальні умови перероблювання полімерних композицій з мінеральними наповнювачами, зокрема діоксидом кремнію і карбонатом кальцію, для досягнення високого рівня диспергування, стабільних реологічних властивостей і підвищеної міцності отримуваних матеріалів. Такі результати мають важливе значення для виробництва полімерних виробів з прогнозованими властивостями [54].

Одним з перспективних напрямків наповнення полімерів є використання методу поєднання розплаву полімеру з графеном. Впровадження графену до складу термопластичного поліуретану (ТПУ) дозволяє суттєво покращити його теплопровідні властивості, завдяки чому отримують полімерні нитки з високою теплопровідністю, придатні для технології 3D-друку. Процес поєднання компонентів у розплавленому стані забезпечує рівномірний розподіл графенових частинок у матриці ТПУ, що зумовлює підвищення функціональних характеристик отриманих матеріалів [55].

Ефективним і поширеним методом введення наповнювачів у термопластичні еластomers є двошнекове змішування. Цей спосіб забезпечує високий ступінь диспергування наповнювачів завдяки інтенсивному механічному впливу, а також дозволяє регулювати властивості отриманих композицій шляхом зміни температурних режимів та швидкості обертання шнеків. Такий підхід є універсальним для виробництва широкого спектра наповнених термопластичних матеріалів з прогнозованими експлуатаційними властивостями [56].

Композитні полімерні матеріали знаходять широке застосування завдяки можливості суттєво покращити їх фізико-механічні та експлуатаційні властивості шляхом введення додаткових функціональних компонентів. Зокрема, сучасні дослідження спрямовані на розробку високоефективних полімерних нанокомпозитів, які дозволяють істотно підвищити механічну міцність, теплопровідність, електропровідність та інші властивості вихідних полімерів [57]. При цьому найчастіше як наповнювачі використовують вуглецеві нанотрубки, графен та кремнеземні наночастинки, які рівномірно розподіляються у полімерній

матриці та створюють функціональні мережі з покращеними характеристиками [58, 59].

Особливий інтерес становлять полімерні нанокompозити з підвищеною електропровідністю, що отримуються шляхом цілеспрямованого підбору і введення вуглецевих нанонаповнювачів, таких як графен і вуглецеві нанотрубки. Ці матеріали характеризуються високою стабільністю електропровідних властивостей, яка досягається завдяки формуванню перколяційної мережі в полімерній матриці. Даний підхід дозволяє отримати полімерні композити з регульованими електричними властивостями, які знаходять застосування у різних сферах техніки [60, 61].

Окрім нанонаповнювачів, значна увага приділяється композитам на основі натуральних волокон, таких як деревні волокна та інші рослинні матеріали, що забезпечують композитам екологічність і біорозкладність, а також покращують їх механічні властивості. Дослідження механізмів деформації композитів з деревними волокнами в поліпропіленовій матриці показали, що їх використання дозволяє значно підвищити міцність та стабільність отриманих матеріалів [62]. Окремо розглядаються композити на основі натуральних волокон для пакувальних матеріалів, які є перспективними завдяки екологічній сумісності та можливості утилізації шляхом компостування [63, 64].

Значні досягнення останніх років демонструють і полімерні нанокompозити структурного призначення, що виготовляються з використанням спеціальних нанонаповнювачів з високою міцністю та жорсткістю. В цих матеріалах головна увага приділяється забезпеченню адгезійної сумісності полімерної матриці та нанонаповнювачів, що дозволяє значно поліпшити структурні характеристики готових виробів [65, 66].

Дослідження у галузі волокнистих полімерних композитів також набувають особливого значення. Зокрема, сучасні розробки в цій сфері орієнтовані на створення матеріалів із заданими властивостями, придатних для спеціалізованого застосування у технічному текстилі та медицині [67, 68]. Структура і властивості таких матеріалів можуть бути суттєво покращені шляхом правильного підбору

наповнювачів, таких як наночастинки або натуральні волокна, що надає їм додаткові функції, наприклад, антибактеріальні чи фільтраційні [69, 70].

Окремий напрям досліджень складає розробка композитних полімерних матеріалів для технічного застосування на основі поліпропілену, поліамідів, поліестерів та інших термопластичних матриць. Введення наповнювачів, таких як вуглецеві волокна або наночастинки оксидів металів, значно покращує механічні, термічні та експлуатаційні характеристики цих матеріалів, що дозволяє використовувати їх у найбільш відповідальних сферах індустрії [71, 72].

Останні дослідження підтверджують актуальність розробки волокнистих матеріалів на основі полімерних композитів з регульованими фізико-механічними властивостями, зокрема для застосування у технологічних процесах, де важлива точна відповідність характеристик матеріалів вимогам конкретних умов експлуатації [73, 74].

Таким чином, волокнисті матеріали поступово замінюють тканини завдяки своїм функціональним і економічним перевагам. Однак для того, щоб повністю замінити тканини, необхідно вирішити низку завдань, пов'язаних із підвищенням міцності, функціональних властивостей та довговічності волокнистих матеріалів. Інновації в цій галузі сприяють створенню нових матеріалів із покращеними властивостями, які відповідають сучасним вимогам промисловості та сталого розвитку.

Особливе місце серед полімерних матеріалів спеціального призначення займають електропровідні волокнисті композити, створені шляхом включення до полімерної матриці нанонаповнювачів з високою електропровідністю. Вивчено можливість створення композитних матеріалів на основі полімерних нанониток з властивостями, наближеними до металів, що дозволяє використовувати такі матеріали для створення гнучких електродів, датчиків, нагрівальних елементів та інших спеціалізованих виробів [75].

Ряд досліджень присвячений створенню полімерних матеріалів із високою електропровідністю на основі поліпропілену, модифікованого графеном. Така модифікація забезпечує формування на межі фаз високостабільних

електропровідних структур, що підвищує електричні характеристики полімерних нетканих матеріалів до рівня, придатного для використання у гнучкій електроніці [76]. Аналогічно, розроблено електропровідні неткані матеріали з поліаміду, модифіковані графеном, які мають потенціал застосування як конденсаторні елементи та сенсорні матеріали завдяки високій ємності та стабільності отриманих структур [77].

Пріоритетним напрямом досліджень є створення текстильних композитів на основі електропровідних полімерів, призначених для захисту від електромагнітного випромінювання. Такі композити здатні ефективно поглинати та екранувати електромагнітні хвилі завдяки формуванню електропровідних мереж у структурі матеріалу [78]. Встановлено також ефективність використання вторинних вуглецевих волокон у гібридних волокнистих матеріалах, які проявляють високі показники екранування електромагнітних перешкод та добрі звукопоглинальні характеристики [79].

Окремі дослідження присвячені розробці спеціальних покриттів на основі провідних полімерів, які використовуються для захисту від радіації. Виявлено, що такі покриття характеризуються високою стабільністю до дії іонізаційного випромінювання, що дозволяє застосовувати їх у специфічних галузях, таких як військова техніка та захист електроніки в умовах агресивного навколишнього середовища [80].

Важливим класом спеціальних полімерних матеріалів є термочутливі волокнисті композити, отримані шляхом нанесення на поверхню нетканих матеріалів мікрокапсул з фазоперехідними матеріалами, такими як н-ейкозан, вкритий полімерною оболонкою на основі полісилоксану. Такі композити здатні до терморегуляції шляхом поглинання та віддачі тепла в процесі фазового переходу, що актуально для виготовлення одягу з покращеними теплоізоляційними характеристиками [81].

Досліджуються також композитні полімерні матеріали з пірорезистивними властивостями, які змінюють свою електропровідність під дією високих

температур. Ці композити мають потенціал застосування як сенсори температури та елементи безпеки, здатні реагувати на зміну теплових режимів [82].

Для спеціальних застосувань важливе значення має також створення нетканих матеріалів із поліпшеними поверхневими характеристиками, зокрема, функціоналізованих за допомогою плазмового оброблення. Плазмове модифікування поверхні поліпропіленових нетканих матеріалів суттєво покращує їхню гідрофільність, що робить їх придатними для використання у фільтраційних системах, медичних виробках і гігієнічній продукції [83]. Встановлено також, що плазмова обробка поліпропіленових нетканих матеріалів істотно впливає на їх здатність до адсорбції води, що є важливим для спеціалізованого застосування цих матеріалів у медицині та побуті [84].

Особливу увагу привертають дослідження поліпропіленових електретних матеріалів, призначених для виготовлення фільтрів з високою ефективністю. Виявлено, що тривалість зберігання електретного заряду у цих матеріалах суттєво залежить від вологості повітря, що визначає умови їхнього застосування у системах вентиляції та засобах індивідуального захисту [85].

Перспективним напрямом є також створення метаматеріалів на основі полімерів з регульованими діелектричними властивостями, отриманих за допомогою адитивних технологій. Такі матеріали здатні змінювати свої електромагнітні характеристики залежно від умов застосування, що розширює можливості їх використання у сучасній електроніці, системах зв'язку та спеціалізованих технічних пристроях [86].

Ще одним перспективним рішенням є створення нетканих полімерних матеріалів, модифікованих вуглецевими нанотрубками, які використовуються як проміжні шари в композиційних структурах для забезпечення високих механічних та експлуатаційних властивостей кінцевих виробів, зокрема для застосування у сфері аерокосмічної техніки [87].

Волокнисті полімерні матеріали мають широке застосування у галузі засобів індивідуального захисту, що зумовлено їх високою ефективністю у фільтрації повітря та створенні захисних бар'єрів. Останні досягнення свідчать про

можливість підвищення захисних властивостей шляхом використання нових типів нетканих матеріалів з полімерних волокон, які забезпечують надійний захист від бактерій, вірусів і різних небезпечних частинок у повітрі [88].

Одним із важливих напрямів застосування нетканих волокнистих матеріалів є виготовлення функціональних медичних текстильних виробів, які використовуються як перев'язувальні матеріали, тканини для хірургічного одягу, а також спеціальні конструкції з контрольованим вивільненням лікарських речовин. Такі неткані матеріали, завдяки своїм унікальним властивостям, забезпечують ефективний захист ран від вторинного інфікування та прискорюють процес загоєння [89].

Перспективним є використання волокнистих полімерних матеріалів у військовій сфері для виготовлення технічного текстилю спеціального призначення. Встановлено, що полімерні неткані матеріали мають високий потенціал для створення легких та міцних елементів екіпіровки військовослужбовців, маскувальних покриттів та захисних панелей з покращеними характеристиками міцності та довговічності [90].

Активне використання полімерних нетканих матеріалів також спостерігається в автомобільній промисловості, де вони застосовуються як внутрішні оздоблювальні матеріали для автомобілів, зокрема як елементи підлогового покриття. Неткані матеріали забезпечують не тільки зниження маси автомобіля, але й мають добрі характеристики зносостійкості, звукоізоляції та стійкості до динамічних навантажень [91]. Окрім цього, волокнисті композити активно застосовуються як звукоізоляційні матеріали у салонах автомобілів завдяки здатності ефективно поглинати шум та вібрації [92].

Важливим напрямком використання нетканих волокнистих матеріалів є їх застосування у сфері персонального захисту, зокрема у виробництві спеціалізованого захисного одягу для медичних працівників та інших категорій персоналу, які працюють в умовах високого ризику біологічного або хімічного зараження. Нові типи нетканих тканин забезпечують високий рівень захисту, комфорт у використанні та можливість утилізації після застосування [93].

Високі перспективи мають біорозкладні неткані полімерні матеріали, які знайшли широке застосування в агротекстилі для сільськогосподарських потреб. Ці матеріали здатні повністю розкладатися у ґрунті, не завдаючи шкоди навколишньому середовищу, що особливо важливо для сучасних екологічних практик у землеробстві [94]. Біорозкладні волокнисті матеріали з природних полімерів також ефективно використовуються у створенні екологічно безпечних текстильних виробів, включаючи одяг та засоби індивідуального захисту, що дозволяє зменшити негативний вплив текстильної промисловості на навколишнє середовище [95].

Активно розвивається також напрям застосування волокнистих матеріалів у галузі розумного текстилю, де полімерні неткані полотна використовують для створення інтегрованих переносних електронних систем, датчиків фізіологічного стану організму та інших електронних пристроїв, що здатні реагувати на зовнішні подразники і взаємодіяти з користувачем [96].

Широко використовуються волокнисті полімерні матеріали в абсорбційних засобах, таких як підгузки, серветки, гігієнічні прокладки, які характеризуються високою сорбційною здатністю завдяки спеціальним гідрофільним полімерним волокнам та технологічним методам їх формування [97]. Дослідження також показують ефективність використання нетканих матеріалів із високими сорбційними властивостями для застосування в різних сферах, включаючи медицину, санітарно-гігієнічні вироби, технічні абсорбенти для збирання рідин та очищення поверхонь [98].

Значну увагу приділяють вивченню можливостей використання нетканих матеріалів із натуральних та перероблених полімерних волокон у модній та текстильній індустріях з метою зменшення екологічного сліду виробництва текстильної продукції. Це відкриває нові шляхи розвитку сталого текстилю з меншим впливом на довкілля [99].

Вивчаються також механічні характеристики нетканих матеріалів, які мають важливе значення для широкого кола їхнього застосування, зокрема як технічні полотна для промисловості, будівництва та транспорту. Встановлено, що

модифікація поверхні волокнистих матеріалів дозволяє суттєво підвищити їхню механічну стабільність і стійкість до навантажень [100]. Додатково, актуальним є вивчення механічних властивостей нетканих матеріалів у випадках динамічних коливань, що дозволяє використовувати такі матеріали у спеціалізованих інженерних рішеннях, включаючи шумопоглинальні та віброзахисні системи [101]. Також досліджено ефективність плазмової обробки поверхонь полімерних нетканих матеріалів для підвищення їх акустичних властивостей та поглинання звуку в автомобільній промисловості [102]. Зокрема, неткані волокнисті матеріали активно використовуються в автомобільній промисловості для виготовлення внутрішніх елементів салонів автомобілів, таких як шумоізоляційні матеріали, декоративні елементи, підлогові покриття та обшивки, що забезпечують високий рівень комфорту та естетики при експлуатації транспортних засобів. Використання таких композитних матеріалів дозволяє зменшити загальну вагу автомобіля, поліпшити його паливну економічність та знизити рівень шуму всередині салону [103].

Біорозкладні полімерні волокнисті матеріали знаходять широке застосування у сфері медицини та гігієни. Такі неткані матеріали з антимікробним покриттям успішно використовуються для виготовлення медичних пов'язок, перев'язувальних засобів, хірургічних халатів та захисних медичних масок. Вони забезпечують не тільки високий рівень захисту від бактеріальних та вірусних інфекцій, але й здатні до природного розкладання після завершення періоду експлуатації, що є особливо важливим з огляду на все жорсткіші екологічні вимоги [104].

Сучасні інноваційні неткані матеріали також знаходять ефективне застосування у виробництві технічного текстилю спеціального призначення. Завдяки використанню різних технологій та модифікацій полімерних волокон такі матеріали застосовуються в таких напрямках, як фільтрація повітря та води, захисні текстильні вироби для хімічної промисловості, а також у створенні складних технічних конструкцій, що мають відповідати підвищеним експлуатаційним вимогам та володіти спеціальними властивостями, зокрема високою міцністю та стійкістю до зовнішніх впливів [105].

Важливим напрямом розвитку волокнистих полімерних матеріалів є виробництво нетканих виробів, що використовуються у продуктах щоденного споживання, таких як засоби особистої гігієни, предмети побуту, одяг, що контактує зі шкірою. Сучасні неткані полотна демонструють покращені експлуатаційні характеристики, такі як комфорт, повітропроникність, приємність на дотик, а також гіпоалергенні та антибактеріальні властивості, завдяки чому знаходять широке застосування в повсякденному житті та створенні продукції з високим рівнем комфорту для кінцевого споживача [106].

Полімерні волокнисті матеріали широко використовуються у виготовленні різноманітних фільтрувальних матеріалів, що зумовлено їх високими експлуатаційними характеристиками, такими як високий рівень фільтраційної ефективності та стійкість до механічних навантажень. Так, перспективними є полімерні неткані матеріали з волокнами мікро- і нанометрових розмірів, які характеризуються не лише високими показниками затримки частинок пилу, але й здатністю до радіаційного відведення тепла, що робить їх ефективними для створення засобів індивідуального захисту органів дихання [107].

Одним із перспективних напрямків є використання поліпропіленових волокнистих нетканих матеріалів з додаванням природних полімерів, таких як хітозан, целюлоза чи похідні крохмалю. Введення таких добавок дозволяє покращити не лише фільтраційні характеристики матеріалів, але й додатково надати їм антибактеріальних та гідрофільних властивостей, що істотно розширює область їх застосування [108].

Важливим критерієм для оцінки якості фільтрувальних матеріалів є показник пиломісткості, тобто здатності утримувати значні об'єми забрудників без суттєвого підвищення опору диханню. Встановлено, що використання полімерних волокнистих матеріалів для виробництва респіраторів дозволяє досягати високих показників пиломісткості шляхом особливостей структури нетканого полотна та регулювання діаметра волокон [109].

В останні роки широкого розвитку набули передові технології фільтрування з використанням волокнистих полімерних матеріалів, що містять багаточарові та

композитні структури. Такі структури дозволяють комбінувати різні типи волокон, зокрема мікро- і нанорозмірні, забезпечуючи таким чином одночасне покращення ефективності фільтрації, зменшення перепаду тиску і збільшення терміну експлуатації фільтрів у різноманітних промислових та побутових застосуваннях [110].

Неткані волокнисті матеріали з полімерів мають особливу роль у виробництві повітряних і рідинних фільтрів. Особливість цих матеріалів полягає в поєднанні високої пористості з малими розмірами волокон, що дозволяє досягати високої ефективності затримки забруднювачів як у повітряних, так і в рідинних потоках, особливо при використанні для очищення питної води та фільтрації газових потоків у технологічних процесах [111].

Важливе значення має забезпечення низького аеродинамічного опору диханню при високій ефективності фільтрації для захисних респіраторних масок, виготовлених з нетканних полімерних матеріалів. Дослідження показують, що зміна структури нетканого полотна, оптимізація розмірів волокон і щільності матеріалу дозволяють істотно зменшити дихальний опір, що позитивно впливає на комфорт експлуатації захисних засобів [112].

Неткані волокнисті полотна є одними з найбільш поширених матеріалів у сфері фільтрації завдяки можливості формування багатошарових конструкцій з різною щільністю та розмірами пор. Це дозволяє створювати системи з високими характеристиками очищення повітря і рідин, у тому числі з особливо тонкими налаштуваннями для затримки мікро- та наночастинок [113, 114].

Властивості фільтрувальних волокнистих матеріалів значною мірою залежать від діаметра волокон та об'ємної частки твердої фази у матеріалі. Встановлено, що зменшення діаметра волокон дозволяє суттєво підвищити ступінь очищення повітря завдяки збільшенню загальної площі поверхні, що контактує з забруднювачами. Це робить такі матеріали ефективними в умовах високого забруднення [115].

Одним з ефективних способів підвищення експлуатаційних характеристик фільтрувальних матеріалів є додавання мінеральних наповнювачів, таких як

карбонат кальцію, до базових полімерів (наприклад, поліпропілену або полілактиду). Це дозволяє підвищити як механічні властивості, так і ефективність фільтрації, завдяки зменшенню діаметра волокон і оптимізації структури пор [116].

Перспективним напрямком розвитку є використання біорозкладних полімерів для створення фільтрувальних матеріалів. Встановлено, що полімерні неткані матеріали на основі полілактиду, модифікованого мінеральними наповнювачами, демонструють високу ефективність фільтрації, а також додатково мають здатність до біодеградації після закінчення терміну служби, що є особливо актуальним у зв'язку з вимогами сталого розвитку [117].

Для виготовлення фільтрів, що мають підвищені експлуатаційні характеристики, активно застосовують композитні волокнисті матеріали, які складаються з декількох компонентів. Вони поєднують властивості різних полімерних основ та функціональних наповнювачів, що дозволяє створювати фільтри з розширеним спектром застосувань – від промислових систем фільтрації до медичних засобів індивідуального захисту [118].

Важливим аспектом виробництва полімерних волокнистих матеріалів є процес формування структури полотна, зокрема метод формування спанбонду, що ґрунтується на аеродинамічному витягуванні безперервних волокон з розплаву полімеру. Дослідження процесу формування спанбонду за допомогою числового моделювання дозволяє виявити вплив технологічних параметрів на кінцеві характеристики нетканих матеріалів, такі як розподіл волокон за діаметрами та орієнтація волокон у полотні, що є критичними для їх механічних і експлуатаційних властивостей [119].

Окремо слід зазначити про виготовлення волокнистих матеріалів методом аеродинамічного розпилення розплаву, що дозволяє одержувати нановолокна з дуже малими діаметрами. Експериментальні дослідження цього процесу підтверджують, що варіювання параметрів формування волокон, таких як температура розплаву, продуктивність процесу і витрата повітря, безпосередньо впливають на діаметр та однорідність волокон, а також визначають момент їх розриву [120].

Для оцінки якості полімерних волокнистих матеріалів одним з ключових показників є розподіл волокон за діаметрами. Методика, що базується на оптичному аналізі зображень волокнистих матеріалів, дозволяє точно і швидко оцінити цей параметр, використовуючи сучасні алгоритми цифрової обробки, що суттєво прискорює процес аналізу порівняно з традиційними способами [121].

Іншим важливим структурним показником є розмір пор полімерних нетканих полотен. Застосування спеціалізованих методів проектування та контролю процесів дозволяє регулювати порову структуру полотна для досягнення необхідних специфікацій. Зокрема, використання різних геометричних і технологічних умов у процесі формування полотна надає можливість точно налаштувати розмір пор і їх розподіл, що важливо для фільтраційних застосувань [122].

Контроль технологічних параметрів є важливим етапом процесу виготовлення волокнистих нетканих матеріалів. Зокрема, контроль температури, швидкості та інших параметрів на всіх етапах виробництва дозволяє досягати стабільної якості матеріалів. Сучасні підходи до управління процесами виробництва забезпечують можливість швидкого реагування на зміну характеристик продукції та дозволяють підтримувати стабільні фізико-механічні властивості матеріалів [123].

Для вимірювання та аналізу структури волокнистих матеріалів перспективними є програмні методи, що базуються на цифровому аналізі зображень. Зокрема, застосування таких алгоритмів дозволяє точно оцінювати розподіл волокон за діаметрами, що суттєво впливає на фільтраційні та механічні характеристики нетканих матеріалів. Використання програмних засобів, які реалізують цифровий аналіз зображень, є перспективним напрямом для підвищення точності та швидкості оцінки структури полімерних волокнистих матеріалів [124].

Одним із сучасних методів оцінки структури є алгоритм статистичного злиття регіонів, який дозволяє виділити однорідні за розміром волокна в структурі нетканих полотен. Цей метод дозволяє ефективно сегментувати зображення і визначати ключові параметри структури матеріалів, необхідні для подальшого аналізу [125].

Для вибору оптимального методу сегментації зображень волокнистих матеріалів доцільно використовувати алгоритми порогової сегментації. Один з таких алгоритмів – метод Оцу, що базується на аналізі гістограм яскравості зображення і дозволяє чітко розмежовувати волокна від фону, що суттєво полегшує подальший структурний аналіз матеріалів [126].

Ще одним ефективним підходом є метод сегментації шляхом мінімізації мір нечіткості. Використання цього методу дозволяє отримувати високоточні результати аналізу структури, що особливо важливо для матеріалів зі складною морфологією і неоднорідністю за розмірами волокон, адже забезпечує якісну ідентифікацію меж волокон і пор [127].

Також широко використовується метод порогової сегментації з мінімальною похибкою, який дозволяє ефективно розрізняти волокна різних розмірів. Даний підхід є особливо корисним при дослідженні полімерних волокнистих матеріалів, що мають широку дисперсію розподілу волокон за діаметрами, і забезпечує підвищену точність структурного аналізу [128].

Висновки до розділу 1

Таким чином, можна стверджувати, що волокнисті матеріали є перспективним напрямком досліджень, що має широку сферу практичних застосувань. Багатьма дослідниками вже ведуться роботи в напрямку використання біорозкладних полімерів для виготовлення волокнистих матеріалів, активно розвивається напрямок створення композиційних нетканих матеріалів. Проте, ніша композиційних біорозкладних матеріалів поки не привернула уваги наукової спільноти. Також, не ведуться дослідження у напрямку модифікації властивостей біорозкладних волокнистих матеріалів для забезпечення необхідних функціональних характеристик.

Дуже обмежено ведуться розробки в напрямку використання такого розповсюдженого наповнювача для полімерів як карбонат кальцію для створення композитних волокнистих матеріалів.

Термопластичний поліуретан, попри унікальне поєднання його фізико-механічних та хімічних властивостей, не використовується як полімер для виготовлення волокнистих полімерних матеріалів, хоча є дослідження доцільності його використання як модифікатора для поліпропіленових нетканих матеріалів.

Застосування нетканих полотен як маскувальних матеріалів тільки починає привертати увагу наукової спільноти, проте основним напрямком досліджень наразі є тільки поверхнева модифікація таких волокнистих матеріалів, що має низку технологічних недоліків.

Розробка електропровідних волокнистих матеріалів також є перспективним напрямком досліджень із великою кількістю можливих практичних застосувань (від сенсорів до нагрівальних елементів), про що свідчить велика кількість наукових публікацій в цьому напрямку.

Отже, можна стверджувати, що розробка композитних волокнистих матеріалів є актуальною темою досліджень, що має широкий спектр практичних застосувань.

РОЗДІЛ 2 – ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

2.1 – Вихідні матеріали

В ході досліджень було використано низку термопластичних полімерних матеріалів та наповнювачів до них, зокрема: поліпропілен, пропіленові еластомери, полілактид, термопластичний поліуретан, полібутилен адипат терефталат, технічний вуглець, вуглецеві нанотрубки, алюмінієва пудра, карбонільне залізо, карбонат кальцію, каолін, стеарат літію та графіт.

2.1.1 – Полімерні матеріали

Основною сировиною для виготовлення поліпропіленових волокнистих матеріалів було обрано поліпропілен марки PP Sabic 519A, постачальник – ТОВ «Телко Україна». Цей поліпропілен було обрано в першу чергу завдяки його реологічним характеристикам. SABIC PP 519A — це гомополімер поліпропілену, спеціально розроблений для забезпечення високої швидкості виробництва дуже тонких волокон. SABIC PP 519A має вузький розподіл молекулярної маси та сумісний з усіма наявними технологіями виробництва волокнистих матеріалів, виготовлених методом аеродинамічного розпилення розплаву (Табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – типові характеристики поліпропілену PP Sabic 519A [129]

Властивості	Типові значення	Одиниці	Методи випробувань
Показник текучості (230 °C, 2,16 кг)	35	г/10 хв	ISO 1133
Щільність	905	кг/м³	ASTM D1505
Розподіл молекулярної маси	Вузький	-	-
Ізотактичність	Середня	-	-
Модуль пружності на згин	30	МПа	ISO 527-2 1A
Відносне видовження при розриві	10	%	ISO 527-2 1A
Модуль пружності на розтяг	1500	МПа	ISO 527-2 1A

Для виготовлення біорозкладних волокнистих матеріалів використовувався полілактид марки Luminy L130 (постачальник – ТОВ «Телко Україна»). Luminy

L130 — це гомополімер PLA, що характеризується високою термостійкістю та середнім показником текучості розплаву, придатний для лиття під тиском та виготовлення волокон (Табл. 2.2). Порівняно зі стандартними PLA, ці гомополімери мають вищу температуру плавлення та швидший процес кристалізації, що робить їх придатними для виробництва напівкристалічних виробів з підвищеною термостійкістю. Luminy L130 відповідає стандарту EN-13432, що регулює компостування органічних відходів. Він сертифікований за TUV Austria (OK Compost S478) і Європейською організацією з біополімерів (Seedling 7W2030) для виробів товщиною до 2,3 мм.

Таблиця 2.2 – типові характеристики Luminy L130 [130]

Фізичні властивості	Метод	Типові значення
Щільність		1,24 г/см ³
Індекс текучості розплаву (210°C/2,16 кг)	ISO 1133-A	23 г/10 хв
Індекс текучості розплаву (190°C/2,16 кг)	ISO 1133-A	10 г/10 хв
Стереохімічна чистота	Метод Total Corbion PLA	≥ 99% (L-ізомер)
Зовнішній вигляд	Візуальний метод	Кристалічні білі гранули
Вміст води	Метод Карла Фішера	≤ 400 ppm
Температура плавлення	DSC	175°C
Температура склування	DSC	60°C
Модуль пружності на розтяг	ISO 527-1	3500 МПа
Міцність на розтяг	ISO 527-1	50 МПа
Відносне подовження при розриві	ISO 527-1	≤ 5%
Ударна в'язкість (23°C, надрізаний зразок)	ISO 179-1eA	≤ 5 кДж/м ²
Температура деформації під навантаженням (аморфний стан)	ISO 75-1	60°C
Температура деформації під навантаженням (кристалічний стан)	ISO 75-1	105°C

При виконанні дослідів з термопластичним поліуретаном було випробувано декілька марок термопластичних поліуретанів, але найкращими волокноутворюючими властивостями з них володів Elastollan 1170A 11 U 000 (постачальник – ТОВ «Бістерфельд Спеціалхемі Україна»). Elastollan 1170A 11 U

000 — це термопластичний поліефірний поліуретан (TPU), стійкий до впливу ультрафіолетового випромінювання, з високою гідролітичною стійкістю, низькотемпературною гнучкістю та стійкістю до впливу мікроорганізмів (Табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – типові характеристики поліуретану Elastollan 1170 A 11 U 000 [131]

Показник	Одиниця	Типове значення	Метод випробувань
Твердість	Шор А	71	DIN ISO 7619-1 (3 сек.)
Щільність	г/см ³	1,08	DIN EN ISO 1183-1-A
Міцність на розтяг	МПа	30	DIN 53504-S2
Відносне подовження при розриві	%	800	DIN 53504-S2
Напруга при 20% подовженні	МПа	1,4	DIN 53504-S2
Напруга при 100% подовженні	МПа	3,4	DIN 53504-S2
Напруга при 300% подовженні	МПа	6,2	DIN 53504-S2
Зносостійкість (втрата об'єму)	мм ³	50	DIN ISO 4649-A
Ударна в'язкість (надрізаний зразок, +23°C)	кДж/м ²	Не ламається	DIN EN ISO 179-1
Ударна в'язкість (надрізаний зразок, -30°C)	кДж/м ²	Не ламається	DIN EN ISO 179-1

2.1.2 – Модифікатори властивостей полімерних волокнистих матеріалів

Для модифікації фізико-механічних властивостей поліпропіленових (ПП) волокнистих матеріалів було обрано два еластомери – Vistamaxx 6902 та Vistamaxx 8880 – з огляду на їх високу сумісність із поліпропіленом та здатність підвищувати еластичність і міцність полімерної матриці. Обидва матеріали мають широкий діапазон перероблювання, не вимагають попереднього сушіння та можуть бути використані без суттєвих змін технологічного процесу.

Застосування цих еластомерів дає можливість отримати волокнисті матеріали з підвищеним видовженням при розриві, одночасно зберігаючи діаметр волокон та помірно підвищуючи їх затримуючу здатність. Це є вирішальним чинником у виготовленні фільтрувальних і захисних матеріалів, які мають бути достатньо еластичними, але водночас тонкими й повітропроникними. Нижче наведено порівняльну таблицю з типовими характеристиками обох матеріалів (Vistamaxx

6902 та Vistamaxx 8880), що ілюструє їх придатність для покращення властивостей ПП (Табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – типові характеристики Vistamaxx 6902 та Vistamaxx 8880 [132]

Властивість	Vistamaxx 6902	Vistamaxx 8880	Метод випробувань
Щільність (23°C), г/см ³	~0.869	~0.879	ASTM D1505
Температура плавлення, °C	~64 (за Віка)	~97	Внутрішній метод ExxonMobil
Індекс текучості (190°C/2,16 кг), г/10 хв	~43	—	ASTM D1238
Індекс текучості (230°C/2,16 кг), г/10 хв	~100	—	Внутрішній метод ExxonMobil
В'язкість при 190°C	—	~1200 cP	Внутрішній метод ExxonMobil
Міцність при розриві, МПа	>7.6	~6.2	Внутрішній метод ExxonMobil
Відносне подовження при розриві, %	>900	~1237	Внутрішній метод ExxonMobil
Твердість за Шором А/С	~76 (Шор А)	~53 (Шор С)	Внутрішній метод ExxonMobil
Модуль пружності (1% Secant), МПа	~37	—	ASTM D790B
Температура склування, °C	—	~-22	Внутрішній метод ExxonMobil

Для отримання зразків модифікованих композитних волокнистих біорозкладних матеріалів було використано компаунд на основі полібутилен адипат терефталату марки Bioplast 110/01 (Постачальник – ТОВ «Телко Україна») (Табл. 2.5). ПБАТ, як і полілактид, є біорозкладним полімерним матеріалом, що має значно більше видовження при розриві, порівняно з полілактидом, а також термодинамічно сумісний з останнім. З огляду на ці фактори, його було обрано для модифікації ПЛА.

ПБАТ також представляв цікавість для дослідження тим, що він є достатньо розповсюдженим полімером для модифікації механічних властивостей полілактиду у таких застосуваннях, як виготовлення біорозкладних плівок, упаковки та споживчих товарів. Проте, для модифікації властивостей полілактидних волокнистих матеріалів він раніше не використовувався.

Таблиця 2.5 – типові характеристики ПБАТ Bioplast 110/01 [133]

Властивість	Типові значення	Одиниці вимірювання	Метод випробувань
Температура плавлення	110–125	°C	DSC (ISO 11357)
Температура склування	–23	°C	DSC (ISO 11357)
Щільність	1.25	г/см ³	ISO 1183
Показник текучості розплаву (190°C/2,16 кг)	5,3	г/10 хв	ISO 1133
Модуль пружності на розтяг	68	МПа	ISO 527
Міцність на розтяг	17,8	МПа	ISO 527
Відносне видовження при розриві	450	%	ISO 527
Ударна в'язкість (надрізаний зразок)	42	кДж/м ²	ISO 179
Схильність до біодеградації	Біорозкладний	—	Умови компостування (EN 13432)
Вологопоглинання	0.5–1.0	%	ISO 62

Таким чином, наведені вище модифікатори потенційно здатні до ефективної модифікації властивостей полімерних волокнистих матеріалів на основі поліпропілену та полілактиду.

2.1.3 – Наповнювачі для полімерних матеріалів

Для отримання зразків полілактиду, наповненого карбонатом кальцію використовувався концентрат карбонату кальцію на основі полілактиду Omya Smartfill 50 (постачальник ТОВ «Оміа Україна»). Omya Smartfill 50 — це дрібнодисперсний мінеральний наповнювач на основі високочистого білого мармуру, призначений спеціально для використання в біополімерах, зокрема в полілактиді (PLA) та полігідроксикарбоатах (PHA). Завдяки вузькому розподілу частинок (близько 48% яких мають розмір менший за 2 мкм), Omya Smartfill 50 забезпечує хорошу дисперсію в полімерній матриці й сприяє збереженню бажаного кольору та оптичних характеристик кінцевих виробів [134].

Особливу цінність цей наповнювач має для PLA-композитів тим, що практично не спричинює додаткового гідролізу під час обробки, навіть за високих концентрацій. Це дозволяє поліпшувати механічні характеристики, покращувати

теплопровідність і скорочувати витрати основного полімеру без суттєвого погіршення (або з покращенням) фізико-механічних та фільтрувальних властивостей матеріалу. Низька вологість ($\approx 0,3\%$) та середня насипна щільність (близько $0,8 \text{ г/см}^3$) полегшують процес введення карбонату кальцію в розплав PLA. Продукт відповідає критеріям стандарту EN 13432 і сертифікований як OK COMPOST INDUSTRIAL компанією TÜV Austria за вмісту до 60% у готовому продукті.

Для виготовлення полімерних композицій з карбонатом кальцію з метою отримання волокнистих полімерних матеріалів на основі поліпропілену, наповнених карбонатом кальцію використовувався карбонат кальцію Omyafiber 800-OM (постачальник – ТОВ «Оміа Україна») (Табл. 2.6). Omyafiber 800-OM – це дрібнодисперсний карбонат кальцію на основі білого мармуру з високою чистотою. Його розподіл розміру частинок у поєднанні зі спеціально розробленим поверхневим модифікатором робить його особливо придатним для використання у поліолефінових компаундах. Продукт Omyafiber 800 - OM має відмінні дисперсійні властивості у поліолефінах та дуже низький вміст летких речовин.

Таблиця 2.6 – типові характеристики Omyafiber 800-OM [135]

Властивість	Значення	Одиниці вимірювання	Метод випробувань
Залишок на ситі 45 мкм	0,002	%	ISO 787-7
Частки < 2 мкм	60	%	Sedigraph 5120
Яскравість, $R_y, C/2^\circ$	94	%	DIN 53163
Вологість	0,1	%	ISO 787-2
Насипна щільність	1,1	г/см^3	ISO 787-11

Для виготовлення дослідних зразків поліуретанових волокнистих матеріалів з технічним вуглецем використовувався технічний вуглець Cabot Vulcan XC-72R (постачальник – ТОВ «Бістерфельд Спеціалхемі Україна»). Електропровідний технічний вуглець Cabot Vulcan XC72R (Табл. 2.7) являє собою дрібнодисперсний порошок з високою питомою поверхнею ($\sim 250 \text{ м}^2/\text{г}$). Завдяки своїй високій електропровідності (опір менш як $0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), низькій насипній густині та хорошій сумісності з більшістю полімерів, Vulcan XC72R широко використовується для

підвищення електропровідності та антистатичних властивостей полімерних матеріалів, а також як економічно вигідна альтернатива вуглецевим нанотрубкам для виготовлення матеріалів із заданими електропровідними та поглинальними властивостями.

Таблиця 2.7 – типові характеристики Vulcan XC-72R [136]

Властивість	Типове значення	Метод тестування
Йодне число (мг/г)	253	ASTM D1510
Абсорбція масла (см ³ /100 г)	192	ASTM D2414
Залишок на ситі (325 меш)	<10 ppm	ASTM D1514
Затемнення (%)	87	ASTM D3265

Для отримання зразків поліуретанових волокнистих матеріалів зі зниженим коефіцієнтом теплової емісії було використано алюмінієвий порошок марки ПА-3 (ДСТУ 6058-73), постачальник ТОВ «ВТОРТЕХ» (Табл. 2.8). Було обрано алюмінієвий порошок марки ПА-3, оскільки він поєднує високий вміст активного алюмінію з низькою кількістю домішок заліза, кремнію та міді, що важливо для збереження необхідних фізико-хімічних характеристик композиційного матеріалу. Активний алюміній у складі порошку здатен забезпечити покращені електропровідні та відбивальні властивості готового волокнистого полотна на основі термопластичного поліуретану. Крім того, вузький гранулометричний склад марки ПА-3 спрощує рівномірне розподілення частинок під час змішування з розплавленим поліуретаном, а також дає змогу підтримувати відносно стабільні умови перероблення на лабораторному обладнанні.

Вибір карбонільного заліза ВК-3 для наповнення термопластичного поліуретану зумовлений насамперед його високою чистотою, дрібною та однорідною структурою частинок, а також покращеними магнітними властивостями. Завдяки цим характеристикам порошок карбонільного заліза може надавати матеріалові радіопоглинальних властивостей у діапазоні СВЧ, що є важливим для створення маскувальних або екранувальних матеріалів. Крім того, мінімальний вміст шкідливих домішок сприяє збереженню вихідних механічних характеристик поліуретанової матриці, запобігає надмірному окисненню й забезпечує стабільну дисперсію частинок у процесі перероблення.

Таблиця 2.8 – типові характеристики алюмінієвого порошку ПА-3 [137]

Характеристики	Значення
Активний алюміній, не менше	99 %
Залізо	0,35 %
Кремній	0,4 %
Мідь	0,02 %
Волога, не більше	0,2 %
Залишок на ситі ($\varnothing$ 0,25 мм), % (не більше)	10
Прохід через сито ($\varnothing$ 0,25 мм), % (не менше)	100
Прохід через сито ($\varnothing$ 0,1 мм), % (не більше)	20
Насипна щільність, г/см ³	0,96

Карбонільне залізо ВК-3 є продуктом високотемпературного розкладання залізовмісних сполук, що дає змогу отримувати сферичні та високодисперсні порошки з рівномірним розподілом розмірів (табл. 2.9). Такі характеристики дають змогу забезпечувати відносно просте перероблення навіть за високих навантажень порошку в полімерній матриці, а також підтримувати потрібні експлуатаційні параметри волокнистих матеріалів, зокрема міцність, гнучкість і повітропроникність.

Для виготовлення волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану було обрано графіт марки С-0 передусім завдяки його високому вмісту вуглецю (не менше ніж 99%), невеликому вмісту золи й води, а також оптимальному розподілу частинок за розмірами (табл. 2.10).

Така якість вихідної сировини дає змогу отримувати композитну матрицю зі збереженням базових механічних властивостей поліуретану й наданням додаткових функціональних характеристик, зокрема підвищеної теплопровідності та електропровідності. Крім того, структурні особливості графіту (переважно пластинчаста морфологія зерен) сприяють поліпшенню екранувальних властивостей композиту, що важливо для створення спеціальних матеріалів у військовій, а також промисловій сфері.

Таблиця 2.9 – типові характеристики карбонільного заліза марки ВК-3 [138]

Параметр	Значення
Fe, % (не менше)	99,5
C, %	0,02–0,1
N, %	≤0,01
O, %	≤0,3
SiO ₂ , %	1–3
Розподіл частинок	d10 ~8 мкм
	d50 ~15 мкм
	d90 ~25 мкм
Насипна щільність, г/см ³	3,1–3,7
Структура частинок	Сферична (переважно)
Основні домішки	Mn, S, P (у мінімальних кількостях)

Таблиця 2.10 – типові характеристики графіту С-0 [139]

Параметр	Значення
Вуглець, не менше	99 %
Зола, не більше	1 %
Вологість, не більше	0,5 %
Середній розмір часток	90 % (~8 мкм), 50 % (~4,2 мкм), 10 % (~1,5 мкм)

Для виготовлення волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану (ТПУ) було обрано NanoCyl NC7000 головним чином через високий вміст чистого вуглецю, малу кількість каталізаторних залишків і характерну нанотрубкову структуру з високим співвідношенням довжини до діаметра (табл. 2.11).

Таблиця 2.11 – типові характеристики вуглецевих нанотрбок NanoCyl 7000 [140]

Параметр	Значення	Метод / Джерело
Середній діаметр, нм	~9,5	ТЕМ (Електрон-трансмисійна мікроскопія)
Середня довжина, мкм	~1,5	ТЕМ
Вміст вуглецю, %	~90	TGA (термогравіметричний аналіз)
Вміст металу (оксидів), %	<1	ICP-MS
Питома поверхня, м ² /г	250–300	Аналіз за БЕТ
Об'ємний (порошковий) питомий опір, Ом·см	10 ⁻⁴	Внутрішній метод NanoCyl
Типова концентрація для електропровідності, %	0,5–4,5	Залежно від полімеру та диспергування
Зовнішній вигляд	Чорний порошок	Візуальний метод

Багатостінні вуглецеві нанотрубки NanoCyl NC7000 (виробництва Nanosyl S.A.) являють собою високотехнологічний наноматеріал, який має унікальний комплекс фізико-хімічних властивостей, зокрема дуже високу електропровідність (до 10^5 См/м), механічну міцність (міцність при розриві понад 30 ГПа) та ефективні властивості поглинання електромагнітного випромінювання у широкому спектрі частот. Їх малий діаметр (в середньому 9,5 нм) та велике співвідношення довжини до діаметра (>150) забезпечують формування в полімерній матриці тривимірної електропровідної мережі вже при низьких концентраціях наповнювача, що дозволяє значно підвищувати електропровідність та покращувати електромагнітні властивості отриманих матеріалів.

Для виготовлення електретних волокнистих матеріалів використовувався каолін мелений (ДСТУ 21285-75) постачальника ТОВ «ТВП Бонустрейд» та стеарат літію виробництва ТОВ НВО «Хімресурс». Каолін (Табл. 2.12) та стеарат літію були обрані завдяки їхнім специфічним властивостям, що забезпечують ефективність процесу електретизації волокнистих матеріалів.

Таблиця 2.12 – типові характеристики каоліну (ДСТУ 21285-75) [141]

Показник	Значення
Масова частка SiO ₂ , %	47,0
Масова частка TiO ₂ , %	0,8
Масова частка Al ₂ O ₃ , %	35,0
Масова частка Fe ₂ O ₃ , %	0,8
Масова частка SO ₃ , %	0,2
Масова частка CaO, %	0,4
Масова частка K ₂ O + N ₂ O, %	0,5
ВПП, %	12,0 – 14,0
Масова частка води, %	1,0
Каолініт, %	98,0
Кварц, %	1,0
Мусковіт, %	1,0
Білизна (R ₄₅₇), %	77,0
Залишок на ситі, з сіткою № 0200, %	0,05
Залишок на ситі, з сіткою № 0045, %	2,5
Залишок на ситі, з сіткою № 0002, %	68,0

2.2 – Методи досліджень

В ході роботи, з метою визначення структурних, фізико-механічних, реологічних властивостей та затримуючої здатності волокнистих матеріалів було використано низку методів досліджень.

2.2.1 – Методика вимірювання показника текучості розплаву (ПТР)

Для визначення реологічних властивостей полімерів було проведено вимірювання показника текучості розплаву (ПТР) згідно зі стандартом ISO 1133. Дослідження виконувалося з використанням ИИРТ-АМ для забезпечення високої точності та відтворюваності результатів.

2.2.2 – Методика визначення щільності матеріалів

Для визначення щільності матеріалів було проведено вимірювання згідно зі стандартом ISO 1183-1 із використанням сучасного лабораторного обладнання. Дослідження виконувалося з використанням методу гідростатичного зважування, який забезпечував високу точність та надійність результатів.

Для вимірювань застосовувалися аналітичні терези Radwag AS 220.R2, які забезпечували точність до 0,001 г, та комплект для визначення щільності Mettler-Toledo Densito Kit. Як рідину з відомою щільністю використовувалася дистильована вода, температура якої підтримувалася на рівні $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ за допомогою термостатованої ванни Julabo MB-5. Перед початком вимірювань усі полімерні зразки були висушені у вакуумному осушувачі Binder VD 53 при температурі 80°C протягом 4 годин, щоб уникнути впливу залишкової вологи на результати досліджень.

2.2.3 – Методика визначення механічних властивостей матеріалів

Для визначення механічних властивостей матеріалів було проведено вимірювання міцності при розриві відповідно до стандарту ISO 527-1. Тестування виконувалося на універсальній випробувальній машині Р-5 2166 із максимальним

навантаженням до 50 кН, оснащень кліматичною камерою для забезпечення стабільності умов досліджень.

Для визначення видовження матеріалів при розриві було також проведено дослідження відповідно до стандарту ISO 527-1, що регламентує методику випробувань на розтягнення із застосуванням тієї ж випробувальної машини Р-5 2166.

2.2.4 – Методика проведення аналізу зображень

Для розробки та калібрування методу оптичного аналізу волоконних структур волокнистих матеріалів було проведено серію експериментів із використанням оптичного мікроскопа МБС-10 із кратністю збільшення 15×. Метою роботи було створення методології, яка дозволяє точно визначати середній і медіанний діаметр волокон, площу пор, питому площу пор і кількість перехрещень волокон.

Зразки волокнистих матеріалів попередньо висушувалися у вакуумному осушувачі Binder VD 53 при температурі 80°C протягом 4 годин для видалення залишкової вологи. Підготовка зразків для аналізу виконувалася шляхом їх рівномірного розміщення на предметних скельцях з нанесенням чорного покриття або без нанесення додаткових покриттів. Для забезпечення якісного контрасту зображень використовувалося освітлення, вбудоване в мікроскоп.

Зображення волоконних структур отримувалися за допомогою цифрової камери, підключеної до мікроскопа МБС-10. Для кожного зразка виконувалася серія знімків у випадкових точках поверхні матеріалу.

Масштаб зображень калібрувався за допомогою інтегрованої у мікроскопічну систему масштабної лінійки. Встановлене співвідношення становило 1 піксель = 0,2 мкм, що дозволяло точно визначати розміри об'єктів на зображеннях.

Обробка отриманих зображень здійснювалася у програмному забезпеченні ImageJ. Для визначення середнього та медіанного діаметра волокон використовувався плагін DiameterJ. Для кожного зразка виконували щонайменше п'ять знімків різних ділянок волокнистого полотна. Отримані зображення були переведені у чорно-білий 8-бітний формат для подальшої обробки у програмі

DiameterJ. Аналіз проводився наступним чином: використовувалося 24 алгоритми сегментації (такі як об'єднання статистичних регіонів, метод вибору порогового значення з гістограм рівня сірого, порогове значення зображення шляхом мінімізації показників нечіткості, сегментація за методом мінімального порогу помилки та поєднання цих методів), після чого проводився візуальний відбір найбільш точного варіанту.

На основі сегментованих зображень отримували гістограми розподілу діаметрів волокон, графіки орієнтації волокон та таблиці з результатами обробки. Вираховували середній, медіанний та модальний діаметри волокон, а також характеристики пористості отриманого матеріалу (Рис. 2.1). Отримані дані порівнювалися із технологічними параметрами для встановлення кореляцій між ними.

Усі результати аналізу для кожного зразку було арифметично усереднено та записано в показники структури волокон кожного відповідного зразку. В результаті такої обробки та зведення даних технологічних параметрів зі структурою волокон зразків було визначено вплив технологічних параметрів на структуру волокон волокнистих матеріалів.

Для калібрування цього додатку результати автоматичного аналізу порівнювалися з вимірюваннями, виконаними вручну за допомогою мікрометричної сітки, що дозволяло оцінити точність та коректність методу. Відхилення між ручними та автоматичними вимірюваннями становили не більше 2%.

Для визначення площі пор і кількості перехресть волокон застосовувався інструмент "Analyze Particles" в ImageJ [142]. Зображення оброблялися шляхом застосування порогового значення яскравості, яке забезпечувало чітке розділення волокон і пор.

Параметри сегментації налаштовувалися з урахуванням структури зразків для забезпечення коректності результатів. Площа кожної пори, їхня питома площа та кількість перехресть волокон обчислювалися автоматично, після чого результати порівнювалися зі значеннями, отриманими під час ручного аналізу.

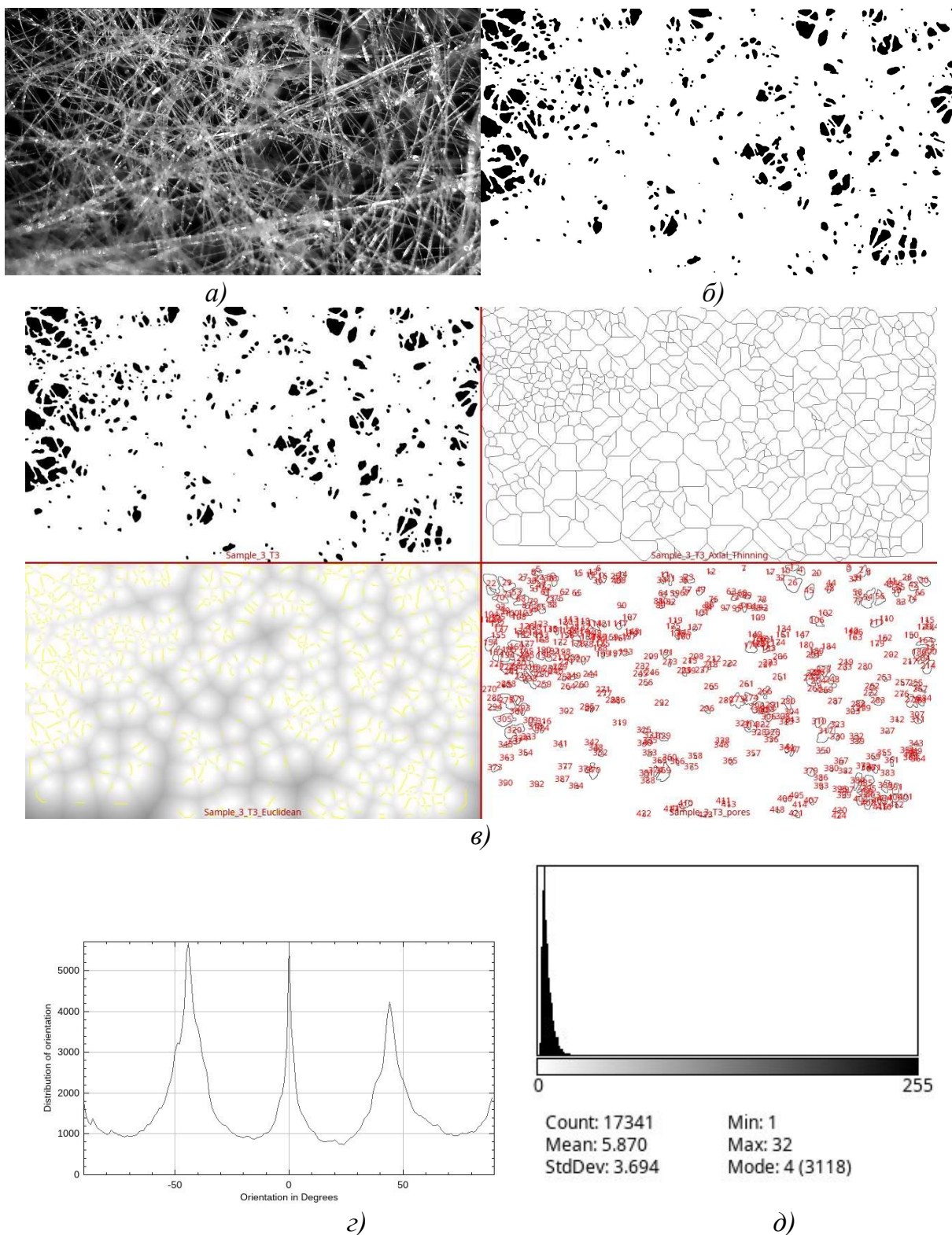


Рисунок 2.1 – етапи оптичного аналізу зразка захисної маски. а) 8-бітне зображення з мікроскопа МБС-10; б) результат сегментації зображення за допомогою DiameterJ; в) виявлення пор та скелету волокон за допомогою евклідового алгоритму та осьової апроксимації; г) орієнтація волокон; д) гістограма розподілу діаметрів волокон.

Розроблений метод було відкалібровано для дослідження волокнистих матеріалів.

Використання оптичного мікроскопа МБС-10 із кратністю 15× у поєднанні з цифровим аналізом зображень дозволило отримати точні та повторювані результати. Методика продемонструвала високу ефективність для визначення структурних параметрів, таких як діаметр волокон, площа пор і кількість перехресть, і стала основою для подальших досліджень властивостей волокнистих матеріалів.

2.2.5 – Методика визначення затримуючої здатності полімерних волокнистих матеріалів

Для оцінки затримуючої здатності (ефективності фільтрування) волокнистих матеріалів було проведено вимірювання на лабораторному стенді, який відповідав вимогам стандарту ISO 21501 щодо вимірювання аерозольних часток (Рис. 2.2).

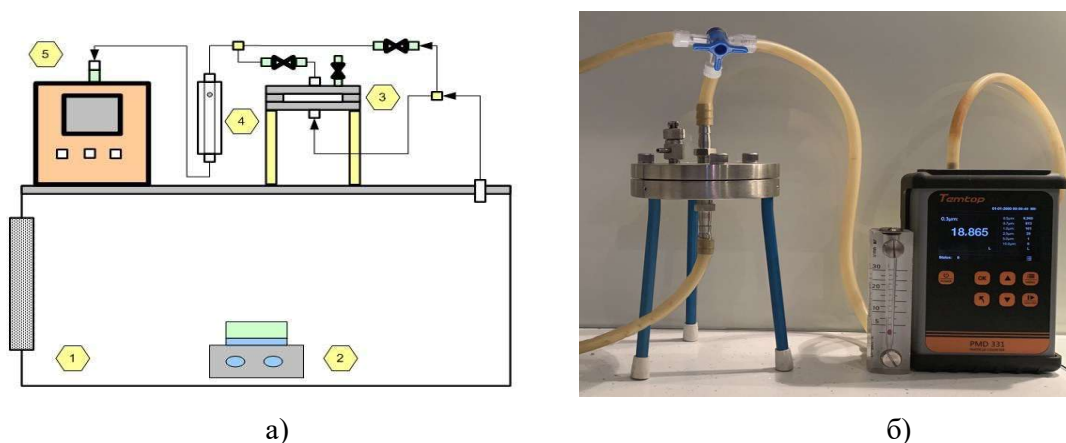


Рисунок 2.2 – Лабораторний стенд для оцінки затримуючої здатності волокнистих матеріалів у повітряному середовищі. Позначки: а – схема лабораторного стенда: 1 – камера з контрольованим аерозольним середовищем; 2 – джерело часток аерозолю, що складається з УЗ атомізатору та розчину натрій-хлориду; 3 – комірка, в якій встановлено дослідний зразок; 4 – повітряний ротаметр РМ-0,4 ГУЗ; 5 – лічильник аерозольних часток Temtop PMD331; б – фотографія, вимірювальна частина лабораторного стенда.

Стенд включав наступні основні компоненти: лічильник аерозольних часток Temtop PMD331, повітряний ротаметр РМ-0,4 ГУЗ для контролю витрати повітря,

а також випробувальну комірку Millipore YY3009000 Filter Holder для закріплення зразків матеріалу.

Підготовка до вимірювань починалася з перевірки обладнання. Лічильник аерозольних часток Temtop PMD331 було відкалібровано зі нульовим фільтром відповідно до його технічної документації для забезпечення точності вимірювань. Ротаметр РМ-0,4 ГУЗ забезпечував контроль витрати повітря в розмірі 2,83 дм³ на хвилину. Випробувальна комірка Millipore YY3009000 Filter Holder забезпечувала надійне закріплення зразків волокнистих матеріалів і запобігала втратам аерозольних часток поза досліджуваною площею.

Зразки матеріалів вирізалися у вигляді круглих дисків із діаметром, що відповідав розміру тримача фільтрів. Під час випробувань через зразок пропусалося контрольоване повітря, насичене аерозолем із частинками хлориду натрію, підготоване за допомогою ультразвукової атомізації 2%-го розчину хлориду натрію у дистильованій воді. Лічильник аерозольних часток Temtop PMD331 реєстрував концентрацію частинок у діапазоні 0,3-10 мкм перед і після проходження через зразок. Паралельно витрата повітря контролювалася за допомогою ротаметра РМ-0,4 ГУЗ для підтримання стабільних умов експерименту.

Ефективність фільтрування розраховувалася за формулою:

$$E = \left(1 - \frac{C_1}{C_2}\right) * 100\%$$

Де E – ефективність фільтрування. C₁ – концентрація часток відповідного діаметра після проходження фільтрувального зразка, C₂ – концентрація часток відповідного діаметра до проходження фільтрувального зразка.

Для кожного зразка проводилося три незалежних вимірювання, результати яких усереднювалися для отримання усередненого значення ефективності фільтрування.

2.2.6 – Методика визначення аеродинамічних властивостей полімерних волокнистих матеріалів

Для визначення аеродинамічних властивостей волокнистих матеріалів було проведено вимірювання перепаду тиску за допомогою диференційного манометра. Дослідження виконувалося відповідно до стандарту ISO 9237, який регламентує методи визначення повітропроникності текстильних матеріалів.

Лабораторний стенд включав диференційний манометр ExTech HD350 з діапазоном вимірювання 0–2000 Па, повітряний ротаметр РМ-0,4 ГУЗ для регулювання витрати повітря та випробувальну комірку Millipore YY3009000 Filter Holder, що забезпечувала герметичне закріплення досліджуваного зразка. Для підтримання стабільного потоку повітря використовувався компресор JUN-AIR 6-25 із регульованим вихідним тиском. Для дослідження перепаду тиску використовувався лабораторний стенд, зображений на Рис. 2.2, лише з заміною джерела аерозольних часток і лічильника часток на трубки диференційного манометра.

Перед початком вимірювань перевірялася герметичність системи та проводилося калібрування манометра відповідно до технічних інструкцій виробника. Повітряний потік регулювався ротаметром, встановлюючи контрольовану витрату повітря через випробувальну комірку. Зразок волокнистого матеріалу розміщувався у фільтротримачі таким чином, щоб забезпечити рівномірний розподіл потоку через всю площу зразка.

Диференційний манометр ExTech HD350 реєстрував перепад тиску між двома сторонами зразка, вимірюючи різницю тиску перед матеріалом і після нього. Для кожного випробування встановлювалася постійна витрата повітря, яка контролювалася ротаметром РМ-0,4 ГУЗ, що дозволяло проводити порівняння характеристик різних зразків у стандартизованих умовах. Вимірювання виконувалися в трьох повтореннях, після чого розраховувалося середнє значення перепаду тиску.

Усі випробування проводилися у контрольованих лабораторних умовах за температури $23 \pm 2^\circ\text{C}$ і відносної вологості $50 \pm 5\%$. Для зниження похибки система стабілізувалася перед кожним новим вимірюванням, а також здійснювалася додаткова перевірка відсутності сторонніх витоків повітря. Отримані значення перепаду тиску дозволяли оцінити опір матеріалу повітряному потоку, що є критично важливим параметром для визначення його фільтрувальних властивостей.

2.2.7 – Методика визначення поверхневого опору волокнистих матеріалів

У процесі досліджень постала необхідність оцінити електрофізичні властивості волокнистих полотен, зокрема поверхневий опір зразків, що важливо для створення антистатичних або екранувальних текстильних виробів. Для цього використовувався електрометр/високоомний мультиметр KEITHLEY 6517A із відповідним комплектом вимірювальних електродів.

З досліджуваного волокнистого матеріалу вирізали квадрати розміром 50×50 мм, намагаючись уникати крайових ділянок полотна, де структура може бути порушеною. Відібрані зразки оглядали візуально, щоб упевнитися у відсутності механічних пошкоджень, складок чи забруднень.

Перед вимірюваннями зразки піддавали сушінню в шафі Binder FD 115 за температури 45°C протягом не менше ніж 8 годин, щоб вилучити залишкову вологу, яка може істотно впливати на електропровідні характеристики. Зразки розкладали в один шар на сітчастих полицях, забезпечуючи рівномірну циркуляцію повітря.

Основним приладом слугував електрометр KEITHLEY 6517A, призначений для високоточних вимірювань електричного опору, у т. ч. поверхневого. Під час роботи з полімерними волокнистими матеріалами (особливо з тими, що мали відносно високий опір) виставляли невеликий струм живлення (1–10 мА), щоб уникнути нагрівання та механічних пошкоджень зразка.

Важливим чинником лишається сила притиску електродів. Занадто велике зусилля може деформувати волокнисту структуру, змінюючи локальну площу

контакту, а надто мале — призвести до нестійких показів. Тому в ході експерименту підбирали глибину вдавнення електродів у матеріал приблизно 5–10% від загальної товщини зразка.

Кожен висушений зразок фіксували у відповідному тримачі електродів KEITHLEY 6517A. Вмикали живлення з початковим тестовим струмом (1 мА) та фіксували покази напруги на електродах при стабільних умовах. Здійснювали 3–5 повторних вимірювань, щоразу зміщуючи електроди в інші точки зразка (на відстань щонайменше 1–2 см).

Для контролю правдивості результатів у разі відхилень показників або підозри на насичення чи занадто малу чутливість могли змінювати силу струму або повторювати сушіння.

Вимірюване значення напруги (U) та обраний струм (I) давали змогу обчислити поверхневий опір (R) з урахуванням геометрії електродів і відповідного коригувального коефіцієнта (k). Якщо відстань між кожною сусідньою парою голок зонда дорівнює S , а різниця потенціалів при струмі I становить U , загальний вигляд формули має вигляд:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{U}{I}$$

Показник поверхневого опору в волокнистих матеріалах може помітно варіюватися залежно від локальної густини волокон, наявності дефектів чи неоднорідностей у композитах із провідними наповнювачами (технічним вуглецем, нанотрубками, графітом тощо). Тому для кожного зразка проводили п'ять вимірювань у різних зонах. Якщо коефіцієнт варіації перевищував 10–15%, вважали за потрібне повторити сушіння або перевірити налаштованість приладу.

2.2.8 – Методика вимірювання поглинальної здатності волокнистих матеріалів відносно електромагнітного випромінювання

В рамках роботи було проведено експериментальну перевірку ефективності волокнистих матеріалів щодо послаблення інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання на контрольній металевій пластині. При цьому

особливу увагу приділено аналізу різних орієнтацій зразків (MD, TD), а також можливому впливу ступеня наповнення та типу провідних або напівпровідних компонентів.

Загальна схема вимірювань передбачала використання двох антен, просторово рознесених таким чином, щоб виключити прямий сигнал між передавальною та приймальною антенами. Передавальна антена генерувала випромінювання в діапазоні частот 3-14 ГГц, які поступали на відбивальний зразок, виконаний із плоскої алюмінієвої пластини. Відбите від цієї пластини випромінювання фокусувалося лінзою Люнеберга на приймальну антену, де фіксувався рівень сигналу (у дБ).

Для визначення еталонного (базового) рівня відбиття спочатку реєстрували сигнал у конфігурації «чиста алюмінієва пластина без додаткових шарів». Далі перед пластиною розміщували досліджуваний волокнистий зразок і повторювали заміри в тих самих частотних точках (крок частот складав 1 ГГц). Різниця між еталонним показником і величиною, зафіксованою за наявності волокнистого шару, інтерпретувалася як коефіцієнт послаблення відбитого сигналу.

Зразки встановлювали під двома орієнтаціями — уздовж машинного напрямку (MD) і впоперек (TD). Оскільки досліджувані волокнисті матеріали нерідко демонструють анізотропію (різницю в структурі та щільності розташування волокон), подібне дублювання дослідження дало змогу виявити, чи впливає орієнтація волокон на ступінь послаблення електромагнітного випромінювання. Для кожного зразка виконували щонайменше три повтори в кожній орієнтації, а підсумкові дані узагальнювали шляхом усереднення або графічного відображення в координатах «послаблення (дБ) — частота (Гц)».

Результати реєструвалися у вигляді залежностей «коефіцієнт послаблення (дБ) від частоти електромагнітного випромінювання», де для кожної частотної точки обчислювали середні величини та оцінювали відхилення.

Загалом, застосований підхід — використання лінзи Люнеберга, двох ізольованих одна від одної антен і контрольної металевої пластини — забезпечив

репрезентативне оцінювання коефіцієнта відбиття/поглинання досліджуваних матеріалів.

2.2.9 – Методика отримання композитів для виготовлення волокнистих матеріалів

Для забезпечення рівномірного розподілу мінеральних та функціональних добавок у полімерних композитах було застосовано технологію попереднього приготування концентратів наповнювачів на лабораторному двошнековому екструдері (Рис. 2.3). Такий підхід дає змогу поліпшити дисперсію частинок, знизити ризик утворення агломератів і досягти стабільності властивостей готового волокнистого матеріалу в подальшому виробництві.

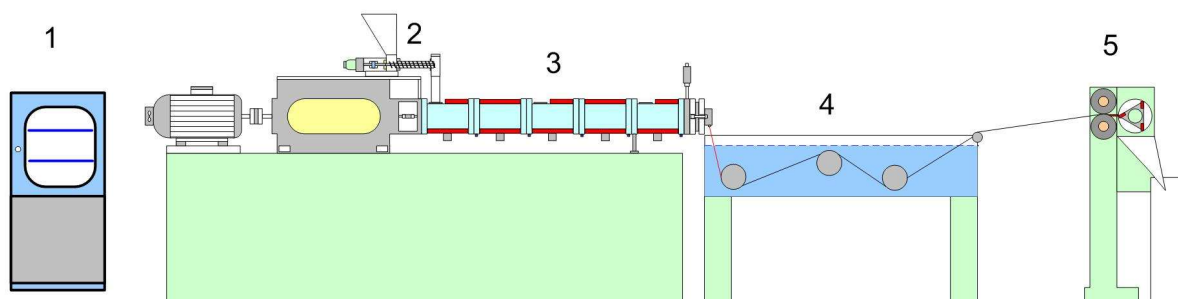


Рисунок 2.3 – Схема лабораторного двошнекового екструдера, де 1 – сушильна шафа; 2 – дозатор сировини; 3 – зони транспортування, плавлення та змішування компонентів полімерної суміші; 4 – ванна охолодження екструдату; 5 – тяговий пристрій та роторний гранулятор.

При виготовленні концентратів наповнювачів полімерну матрицю попередньо висушували у сушильній шафі за температури й тривалості, оптимальних для конкретного матеріалу. Наповнювачі (карбонат кальцію, технічний вуглець, вуглецеві нанотрубки тощо) за потреби додатково підсушували або розпушували, щоб забезпечити їх сипучість та уникнути формування агломератів та позбутися надлишкової вологи.

Попередньо зважену кількість полімеру та наповнювача порційно подавали у живильний бункер зі шнековим дозатором. Співвідношення компонентів розраховувалося таким чином, щоб концентрат містив збільшений вміст

наповнювача (у кілька разів вище, ніж у запланованому готовому композиті). Швидкість подачі суміші та пропорції контролювалися лабораторним дозувальним пристроєм, щоб забезпечити стабільність складу.

Двошнековий екструдер мав зони транспортування, нагріву та змішування полімеру, де відбувався поступовий розплав полімеру й інтенсивне перемішування полімерної матриці з порошкоподібним наповнювачем.

Температурний профіль задавали залежно від полімеру: перші зони нагріву встановлювали на 10–20 °C нижче точки плавлення, а центральні та вихідні зони — на 10–30 °C вище, що забезпечувало оптимальну в'язкість і гомогенізацію компонентів суміші.

Частота обертання шнеків добиралася експериментально для зниження ризику локального перегріву чи надмірного зсувного навантаження, зберігаючи при цьому достатній ступінь перемішування.

Розплавлений композиційний матеріал виводився через фільсеру на охолоджувальну ванну, де полімер застигав у вигляді стренги.

Далі екструдат подавали на тяговий систему, яка транспортувала його у роторний гранулятор, де екструдат подрібнювався на гранули стандартних розмірів (~2 мм).

Гранульований концентрат обов'язково охолоджували до кімнатної температури й знову перевіряли на вміст води. Візуально оцінювали однорідність гранул. За потреби проводили вимірювання показника текучості розплаву та вмісту наповнювача, щоб пересвідчитися у відповідності рецептури та рівномірності розподілу.

Отриманий концентрат поміщали у герметичні контейнери, щоб уникнути повторного зволоження чи забруднення. Надалі, під час виготовлення композитних волокнистих матеріалів, цей концентрат дозували у необхідних кількостях у базову полімерну матрицю.

Таким чином, завдяки попередньому приготуванню концентратів наповнювачів на двошнековому екструдері було досягнуто кращої гомогенізації

системи «полімер-наповнювач»; це вкрай важливо для збереження стабільних експлуатаційних характеристик майбутніх композитних волокнистих матеріалів.

2.2.10 – Методика отримання дослідних зразків волокнистих матеріалів

У ході виготовлення дослідних зразків композитних волокнистих матеріалів спочатку готується необхідна полімерна композиція за заздалегідь розробленою рецептурою: це можуть бути попередньо отримані концентрати наповнювачів або безпосередньо змішані гранули, залежно від особливостей полімерів і мінеральних чи функціональних добавок. Далі суміш подається у лабораторний екструдер, де налаштовується відповідний температурний профіль у кожній зоні, що дає змогу поступово розплавляти полімер і розподіляти наповнювач. На виході з екструдера розплавлений матеріал потрапляє у головку екструдера, де формується основний потік розплаву та готується до взаємодії з потоком повітря, регульованим нагрівальним елементом і повітряною турбіною. При цьому стиснене повітря, яке проходить через систему фільтрування повітря, очищається від забруднювальних твердих частинок, що дає змогу отримати стабільний турбулентний потік, що зумовлений специфікою будови голови екструдера (Рис. 2.4).

На виході з головки екструдера гарячий повітряний струмінь розтягує потік полімерного розплаву, перетворюючи його на волокна необхідного діаметра. Залежно від таких параметрів, як температура повітря, швидкість та витрата його потоку та відстань до приймального барабана, можна контролювати структуру сформованої волокнистої системи. Приймальний барабан обертається за допомогою механізму приводу й оснащений ущільнювальним барабаном, який допомагає формувати рівномірну товщину полотна. Барабан має можливість горизонтального переміщення, що забезпечує рівномірне нанесення волокон по всій ширині полотна.

Єдиною відмінністю при виготовленні електретних волокнистих матеріалів був додатковий етап обробки сформованих волокон, який здійснювався одразу після їх осадження на приймальному барабані. У процесі формування волокнистого

полотна, після аеродинамічного розпилення розплаву з головки екструдера, полотно додатково піддавалося дії високовольтного електричного поля, в якому відбувалося охолодження полотна волокнистого матеріалу, для створення і стабілізації електретного ефекту. В результаті такого підходу сформовані волокна набували стійкого електростатичного заряду, що суттєво покращувало їх фільтраційну ефективність, зокрема у здатності утримувати субмікронні аерозольні частки.

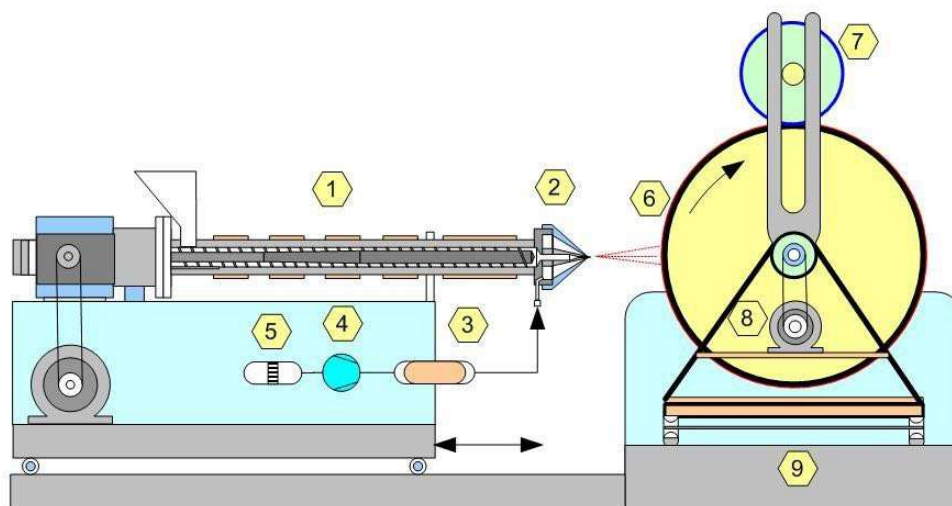


Рисунок 2.4 – Схема лабораторного устаткування, призначеного для отримання волокнистих полімерних матеріалів методом розпилення розплаву. Позначення: 1 – лабораторний екструдер; 2 – головка екструдера; 3 – нагрівальний елемент; 4 – повітряний компресор; 5 – система фільтрування повітря; 6 – приймальний барабан; 7 – ущільнювальний барабан; 8 – механізм приводу для обертання барабана; 9 – механізм горизонтального переміщення барабана.

У процесі формування композиту до розплаву можуть додаватися як класичні мінеральні наповнювачі, так і наноматеріали чи високодисперсні добавки, що надають волокнам специфічних властивостей. Обирається оптимальна швидкість обертання шнека екструдера та температура зон матеріального циліндра та повітря залежно від реологічних характеристик полімеру й вимог до кінцевого матеріалу: це може бути підвищена затримуюча здатність, антистатичні властивості чи модифікована структура волокнистого полотна. Після завершення процесу

формування волокнисте полотно видаляється з приймального барабана шляхом його розрізання вздовж осі обертання барабана. В ході досліджень було використано чотири приймальних барабани різного діаметра, залежно від вимог до розміру кінцевого полотна.

2.2.11 – Методика вимірювання часу розсіювання статичного заряду

Методика вимірювання часу розсіювання статичного заряду базувалася на використанні електростатичного вольтметра Static-Voltmeter R-4021 виробництва компанії Rothschild. Перед початком вимірювань готували зразки волокнистих матеріалів, з яких за допомогою шаблона вирізали прямокутні смужки шириною 1 см та довжиною, яка відповідала розмірам вимірювального електрода приладу.

Отриманий зразок розташовували на поверхні електрода так, щоб забезпечити максимальний контакт матеріалу з електродом та відсутність проміжків між ними. Далі на приладі встановлювали необхідні параметри вимірювання, зокрема значення R обиралось рівним 150, а режим роботи – «R – 150 V». Після активації відповідного режиму відбувалося нанесення на поверхню зразка початкового статичного заряду з напругою 150 В.

Одразу після завершення процесу зарядження матеріалу, починався безпосередній процес вимірювання. Стрілка індикатора на шкалі вольтметра демонструвала величину залишкового статичного заряду на поверхні зразка, яка поступово знижувалась через розсіювання заряду. Фіксували час, за який напруга на поверхні матеріалу знижувалася з початкового значення 150 В до 75 В.

Отримані значення часу розсіювання заряду для кожного досліджуваного зразка записували та обробляли статистично з метою визначення середнього значення часу розсіювання та порівняльного аналізу ефективності різних композиційних складів. Завдяки такому ретельному підходу до проведення вимірювань, отримані результати мали високу повторюваність і точність, що дозволяло чітко встановити вплив складу волокнистих матеріалів на їх антистатичні властивості.

2.2.12 – Методика вимірювання коефіцієнта теплової емісії

Методика вимірювання коефіцієнта теплової емісії волокнистих матеріалів ґрунтувалась на визначенні їх здатності випромінювати тепло у навколишнє середовище. Випробування здійснювали за допомогою ручного термографа DS-2TP21-6AVF/W з неохолоджуваним мікроболометричним детектором, який дозволяє реєструвати теплове випромінювання в спектральному діапазоні 8–14 мкм та має теплову чутливість менш як 40 мК.

Зразки нетканих матеріалів прямокутної форми розміщували у сушильній шафі, де попередньо була встановлена стала температура 45°C. Їх витримували в контрольованих умовах протягом однієї години, щоб забезпечити стабілізацію температури зразків до температури навколишнього середовища шафи. Після цього дверцята сушильної шафи відкривали та, використовуючи тепловізор DS-2TP21-6AVF/W, реєстрували температуру поверхні зразка. Вимірювання проводили на відстані близько 20 см від зразка для забезпечення точності показань приладу, використовуючи попередньо встановлене ручне фокусування та стандартну палітру відображення теплових полів для полегшення аналізу.

Отримане значення температури поверхні зразка фіксувалося, і на підставі різниці між встановленою температурою в сушильній шафі (45°C) та температурою, зареєстрованою тепловізором, розраховувався коефіцієнт теплової емісії матеріалу. Цей коефіцієнт відображає здатність поверхні зразка випромінювати теплову енергію та використовується для оцінювання тепло-маскувальних властивостей досліджуваних волокнистих матеріалів. Важливим моментом є забезпечення сталості умов вимірювання (відстані до об'єкта, куту спостереження та умов оточення), що гарантує правдивість та порівнянність отриманих результатів.

2.2.13 – Статистична обробка експериментальних даних

Під час обробки експериментальних результатів у цій роботі використовувалися загальноприйняті підходи до аналізу даних. Спочатку для

кожної групи зразків визначали середнє значення вимірюваного показника разом із дисперсією та середньоквадратичним відхиленням. З метою перевірки стабільності та надійності отриманих даних оцінювався коефіцієнт варіації, за перевищенням якого проводили додаткові дослідження або повторювали процедуру підготовки зразків. Надалі аналізували відхилення між окремими підгрупами вимірювань для виявлення потенційних систематичних похибок.

Для визначення параметрів повітряного потоку використовувались методи інтерполяції на основі наявних дискретних експериментальних даних. Метод лінійної інтерполяції ґрунтується на припущенні, що залежність між двома вимірюваними величинами є лінійною у межах малого інтервалу зміни параметра. Таким чином, для будь-якої проміжної величини Y , що залежить від змінної X , її значення можна обчислити за формулою:

$$Y = Y_1 + \frac{(X - X_1)(Y_2 - Y_1)}{X_2 - X_1}$$

де:

X_1, X_2 – дві сусідні точки, між якими проводиться інтерполяція,

Y_1, Y_2 – відповідні значення функції Y у цих точках,

X – проміжне значення змінної X , для якого потрібно знайти відповідне значення Y .

Лінійна інтерполяція використовується, оскільки експериментальні графіки залежності швидкості та витрати повітря від частоти обертання повітряної турбіни показують, що у вузьких інтервалах зміни параметрів залежності мають лінійний характер. У випадку значних відхилень від лінійності може бути доцільним використання поліноміальної апроксимації, як у випадку залежності тиску, швидкості та витрати повітря від відстані до голови екструдера та відкриття сопла.

Для визначення залежності параметрів повітряного потоку (тиску, швидкості та витрати) від геометричних і технологічних факторів (відстані до голови екструдера та ступеня відкриття сопла) застосовувалася поліноміальна апроксимація. Оскільки інколи отримані експериментальні дані мають нелінійний характер, коли лінійна інтерполяція виявлялася недостатньо точною, було

використано методи поліноміальної апроксимації, які забезпечують кращу відповідність реальним експериментальним значенням.

Поліноміальна апроксимація дозволяє представити експериментальні дані у вигляді аналітичного виразу:

$$y = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} \dots a_1 x + a_0$$

де:

y – апроксимоване значення (тиск, швидкість або витрата повітря),

x – незалежна змінна (відстань до голови екструдера або ступінь відкриття сопла),

a_n – коефіцієнти полінома, що визначаються методом найменших квадратів.

Оцінка точності апроксимації проводилася шляхом обчислення коефіцієнта детермінації (R^2), який характеризує рівень відповідності апроксимованої кривої до експериментальних даних. Значення R^2 більше 0.95 свідчило про високу точність апроксимації.

Метод найменших квадратів (МНК) є одним з основних методів апроксимації експериментальних даних, що дозволяє побудувати функціональну залежність у вигляді полінома. Його суть полягає в мінімізації суми квадратів відхилень між експериментальними значеннями та значеннями, отриманими за апроксимаційною функцією. Метод найменших квадратів дозволяє отримати точні аналітичні залежності для апроксимації експериментальних даних. У дисертаційній роботі цей метод використовується для визначення залежностей тиску, швидкості та витрати повітря від відстані до голови екструдера та відкриття сопла.

Коефіцієнти полінома визначалися за допомогою функції LINEST у програмному середовищі Microsoft Excel, після чого в тому ж програмному середовищі обчислювалися значення швидкості, витрати та тиску повітря за точних значень технологічних параметрів, що використовувались для отримання кожного окремого зразка волокнистих матеріалів.

Для визначення математичної моделі, що описує залежність основних експлуатаційних характеристик волокнистих композитів від концентрації наповнювачів чи зміни технологічних параметрів, використовували

багатофакторну регресію з відповідними коефіцієнтами детермінації. Додатково могла застосовуватися експрес-перевірка значущості кожного фактора за допомогою t-критерію Стюдента в межах дисперсійного аналізу, щоб з'ясувати, які змінні найбільше впливають на результат.

Для коректного зіставлення отриманих значень фільтрувальної ефективності чи поверхневої електропровідності між різними групами зразків використовували метод порівняльного аналізу середніх. Паралельно із цим здійснювали побудову гістограм розподілу діаметрів волокон і перевіряли їх на нормальність за критерієм Шапіро–Уїлкса.

Остаточна інтерпретація результатів спиралася на сукупний аналіз кількісних показників, значущості статистичних критеріїв і якісних спостережень під час експерименту. Такий комплексний підхід підвищував надійність висновків щодо впливу технологічних змінних та складу композиції на структурні й експлуатаційні властивості досліджуваних зразків.

Висновки до розділу 2

У другому розділі дисертаційної роботи детально описано та проаналізовано вихідні полімерні матриці, модифікатори, наповнювачі й допоміжні речовини, а також описано методики досліджень, що застосовувалися для отримання, компаундування та оцінювання властивостей композиційних волокнистих матеріалів спеціального призначення.

Продемонстровано доцільність застосування низки мінеральних наповнювачів та функціональних добавок. Зокрема, для “Omya Smartfill 50” (для PLA) і “Omyafiber 800-OM” (для PP), виготовлених на основі білого високочистого карбонату кальцію.

Пояснено вибір дрібнодисперсних провідних і магнітних наповнювачів (алюмінієвої пудри марки “ПА-3”, вуглецевих нанотрубок “NanoCyl NC7000”, технічного вуглецю “Cabot Vulcan XC-72R”, карбонільного заліза марки “ВК-3”) для надання спеціальних функціональних властивостей полімерним композитам.

Наведено методики визначення реологічних, фізико-механічних і фільтраційних властивостей досліджуваних композицій. Для вимірювання показника текучості розплаву (ПТР) використовувалася стандартна методика (ISO 1133) з приладом ИИРТ-АМ. Для контролю щільності (ISO 1183-1) застосовували метод гідростатичного зважування, а для оцінки механічних характеристик (міцності та видовження при розриві) – машина Р-5 2166 (ISO 527-1). Визначення затримуючої здатності стосовно субмікронних аерозольних часток (розміром 0,3–10,0 мкм) проводили на стенді з лічильником Temtop PMD331 і ротаметром РМ-0,4 ГУЗ, що дозволило кількісно оцінити фільтраційну ефективність волокнистих матеріалів.

Важливою частина стала методика оптичного аналізу морфології отриманих волокон (з використанням мікроскопа “МБС-10” та програмного забезпечення “ImageJ”).

Практична цінність методів, описаних у розділі, полягає у можливості всебічного контролю структури, механічних, фільтраційних та функціональних характеристик досліджуваних композитів. Застосування описаних матеріалів і методик дає змогу швидко та відтворювано оцінювати вплив складу на формування волокон, а також встановлювати комплексні кореляції “технологічні параметри – структура – властивості”.

Таким чином, опрацьована сукупність вихідних матеріалів, методів попереднього компаундування на лабораторному двошнековому екструдері, а також подальший комплекс експериментальних методик (оптичний аналіз волокон, оцінка фільтраційних та механічних характеристик) створюють надійне підґрунтя для досліджень у наступних розділах дисертації. У ньому закладено базові передумови досягнення поставленої мети: розроблення нових ефективних технологій виробництва полімерних композиційних волокнистих матеріалів спеціального призначення з регульованими властивостями.

РОЗДІЛ 3 – ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ НАПОВНЮВАЧІВ У ФІЛЬТРУВАЛЬНИХ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛАХ

Важливим етапом дослідження застосування композиційних наповнювачів у фільтрувальних волокнистих матеріалах є введення наповнювача в склад полімерної матриці волокнистого матеріалу. В ході роботи це вирішувалось шляхом виготовлення концентратів наповнювачів за допомогою двошнекового екструдера.

3.1 – Одержання композитів на основі поліпропілену та полілактиду шляхом компаундування

Для отримання концентратів наповнювача на основі поліпропілену було використано поліпропілен Sabic 519A.

Наповнювач Omyafiber 800 було обрано експериментальним шляхом завдяки його високій дисперсності, що сприяє рівномірному розподілу частинок у полімерній матриці без утворення агломератів. Було також проведено серію дослідів з використанням карбонатів кальцію Omyacarb 1-КА (карбонат кальцію без поверхневої обробки) та Omyacarb 1Т-КА (карбонат кальцію з поверхневою обробкою стеаратами), але досягнути стабільного процесу волокноутворення з цими карбонатами кальцію не вдалося. Проведення вимірювання показника текучості розплаву отриманих концентратів показало, що концентрати з вмістом наповнювача 60% володіли ПТР на рівні 0,24 та 0,61 г/10 хвилин для Omyacarb 1-КА та 1Т-КА відповідно, тоді як ПТР концентрату з Omyafiber 800 становив 4,21 г/10 хвилин. Саме порівняно низька в'язкість, яку забезпечував Omyafiber 800, сприяла вибору цього карбонату кальцію в якості наповнювача для поліпропілену. Компаундування поліпропілену зі стеаратом літію не потребувало змін температурних режимів перероблення.

Процес компаундування поліпропілену зі стеаратом літію суттєво не відрізнявся від компаундування карбонату кальцію, а от додавання вуглецевих нанотрубок спричиняло суттєве зростання в'язкості розплаву, помітне через

зростання тиску на фільтрі розплаву, тому температури перероблення такої композиції довелося підвищити.

Перед початком процесу компаундування необхідно було підготувати вихідні компоненти. Поліпропілен Sabic 519A проходив сушіння протягом 12 годин за температури 80°C. Наповнювач Omyaafiber 800 проходив попереднє механічне перемішування для запобігання утворенню агломератів. Основні параметри процесу компаундування наведено у Табл. 3.1.

Основним наповнювачем на основі карбонату кальцію для полілактиду виступав Omya Smartfill 50, як полімерну матрицю було використано полілактид Luminy L130. В ході роботи також було виготовлено два компаунди на основі полілактиду Luminy L130 із додаванням 20 % за масою бурякового цукру ТМ "Щедрі брати" та тростинного цукру ТМ "АТА", а також 10% концентрату наповнювача на основі каоліну.

Полілактид було висушено у термостатованій сушарці за температури 80 °C протягом 12 годин, доки вміст води не знизився до допустимого рівня (0,03%). У випадку з полілактидом, на відміну від поліпропілену, така процедура дає змогу уникнути гідролізу, що відбувається при збереженні навіть невеликої кількості води у полімерній матриці та сприяє падінню молекулярної маси PLA. Буряковий і тростинний цукор сушили при 70 °C протягом 6 годин, доводячи вологість до рівня, що не перевищує 0,5 %. З метою контролю вологості використовувався метод вагового аналізу в атмосфері сухого повітря з періодичним зважуванням зразків.

Особливої уваги потребував процес компаундування полілактиду з цукром. Час перебування полілактиду у високотемпературній зоні обмежувався тривалістю 4–5 с, аби запобігти карамелізації цукру. Остаточний температурний рівень (175–180 °C) був достатнім для створення в'язкоплинної фази PLA, яка утримувала частинки цукру у рівномірно диспергованому стані. Зовнішній вигляд отриманих гранул компаунду мав світло-коричневий (буряковий цукор) або кремовий колір (тростинний цукор). Для контролю однорідності полімерно-цукрової суміші застосовувалася візуальна перевірка зрізу гранул під збільшенням 10× у мікроскопі.

Відсутність сторонніх включень та невеликий розкид відтінків вважалися критеріями рівномірного змішування.

Зниження температурних параметрів екструзії для полілактиду, модифікованого цукром, пояснюється кількома взаємопов'язаними чинниками. По-перше, цукрові компоненти, як органічні речовини, мають значно нижчу термічну стійкість порівняно з мінеральним наповнювачем на основі карбонату кальцію. В умовах високої температури цукор швидко зазнає термічного розкладу або карамелізації, що призводить до потемніння композиції.

Таблиця 3.1 – параметри компаундування на двошнековому екструдері

Параметр	Значення						
Полімерна матриця	Поліпропілен			Полілактид			
Наповнювач	Карбонат кальцію	Вуглецеві нанотрубки	Стеарат літію	Карбонат кальцію	Каолін	Буряк. цукор	Трост. Цукор
Вміст наповнювача, %	60	5	5	60	10	20	20
Температура зони завантаження, °C	45	45	45	55	55	55	55
Температура 1 зони, °C	220	225	220	205	205	165	165
Температура 2 зони, °C	235	245	235	225	225	155	160
Температура 3 зони, °C	215	225	215	210	210	155	160
Температура 4 зони, °C	245	255	245	215	215	180	180
Температура голови екструдера, °C	235	245	235	220	220	175	175
Тиск на фільтрі розплаву, °C	18	26	10	12	9	9	9
Температура розплаву, °C	232	244	229	203	201	173	173
Частота обертання тягнучого пристрою, Гц	10	8	16	8	15	12	12
Частота обертання шнека, Гц	6	5	9	5	9	7	7
Температура ванни охолодження, °C	18	18	18	18	18	18	18
ПТР концентрату, 190°C, 2.16 кг, г/10 хв	2.16	4.32	16.42	3.12	14.22	23.10	22.74
Густина концентрату, кг/дм ³	1.96	0.99	0.96	2.07	1.36	1.31	1.32

Оскільки саме технологічне завдання полягало в тому, щоб розплавити PLA з максимально можливим уникненням гідролізу, зберігши при цьому цукристий компонент у недеформованому стані для подальшого волокноутворення, загальний температурний профіль екструдера було знижено.

По-друге, на відміну від карбонату кальцію, цукор може відігравати роль модифікатора для PLA завдяки здатності до утворення водневих зв'язків і наявності в його структурі гідрофільних функціональних груп. Ймовірніше за все, цукор збільшує рухливість макроланцюгів PLA і фактично знижує в'язкість розплаву та температуру, за якої полімер переходить у в'язкоплинний стан. Цей висновок підкріплюється також тим, що після отримання вказаних компаундів було проведено спробу промивки екструдера від залишків цукру за допомогою чистого ПЛА Luminy L130, проте ця спроба не завершилась успіхом, адже тиск на фільтрі зріс до значення 64 бар (з 9 бар в процесі компаундування), а навантаження на основний двигун – до 6.72 А (з 4.66 А в процесі компаундування), що призвело до зупинки двигуна та необхідності підвищення температур для подальшої промивки.

3.2 – Одержання поліпропіленових волокнистих матеріалів

У розділі 3.2 викладено результати досліджень з виготовлення та характеристики поліпропіленових волокнистих матеріалів, зокрема композитних, отриманих із використанням різних модифікаторів і наповнювачів. На початку було проаналізовано вихідні властивості та параметри стандартних (комерційних) поліпропіленових захисних масок, визначено ключові структурні та фільтрувальні характеристики, щоб мати надійну точку відліку для відтворення цих показників у лабораторних умовах.

Далі було детально розглянуто вплив технологічних параметрів (продуктивності екструдера, частоти обертання турбіни, ступеня відкриття сопла тощо) на структуру волокон та формування волокнистого полотна. Результати продемонстрували суттєву залежність діаметра волокон, пористості та інших структурних характеристик від налаштувань процесу аеродинамічного розпилення розплаву.

Окрему увагу приділено виготовленню та дослідженню поліпропіленових матеріалів, наповнених карбонатом кальцію, які дають змогу суттєво скоротити витрати синтетичного полімеру з метою зниження тиску поліпропіленових волокнистих матеріалів на довкілля.

3.2.1 – Дослідження стандартних параметрів наявних поліпропіленових волокнистих матеріалів

Для встановлення стандартних параметрів захисних масок було проведено комплексний аналіз їх характеристик, включно з оптичним аналізом структури волокон (Табл. 3.2) та вимірюванням затримуючої здатності (Табл. 3.3). Дослідження виконувалися на масках марок "Партнер Декор", "МедСнаб2020", "Славна", "Стандарт Плюс" та "Дзвін", що є типовими представниками поліпропіленових одноразових захисних масок на ринку.

Таблиця 3.2 – Типові показники одноразових поліпропіленових масок

Назва зразка	Щільність, г/м ²	Середній діаметр волокна, мкм	Медіанний діаметр волокна, мкм	Середня площа пори, мкм ²	Питома площа пори, %	Кількість перехресть волокон, од/мм ²
Партнер Декор	68.50	5.80	7.50	54.00	0.17	3850
МедСнаб2020	71.00	6.70	8.60	64.00	0.23	3600
Славна	69.30	6.34	8.01	59.00	0.19	3721
Стандарт Плюс	70.20	6.50	8.20	63.00	0.21	3680
Дзвін	69.20	6.34	8.01	59.00	0.19	3721
Середнє значення	69.64	6.34	8.06	59.80	0.20	3714

Одержані результати були використані як базові для подальшого відтворення їх характеристик на лабораторному обладнанні.

Середнє значення товщини захисних масок склало 0,33 мм, а середнє значення щільності — 69,64 г/м², що було прийнято за базові показники при відтворенні подібних зразків на лабораторному обладнанні.

Таблиця 3.3 – Типові показники затримуючої здатності одноразових поліпропіленових масок для аерозольних часток різного діаметра

Зразок	0.3 мкм	0.5 мкм	0.7 мкм	1.0 мкм	2.5 мкм	5.0 мкм	10.0 мкм
МедСнаб2020	45.78	49.34	67.42	84.23	90.57	95.81	100.00
Партнер Декор	50.12	55.78	76.82	92.41	97.65	99.73	100.00
Славна	48.35	52.11	71.33	88.74	94.13	98.42	100.00
Стандарт Плюс	46.23	50.27	68.75	85.92	91.81	97.22	100.00
Дзвін	49.31	53.76	73.04	90.87	96.34	98.91	100.00
Середнє значення	47.96	52.25	71.47	88.43	94.10	98.02	100.00

3.2.2 – Відтворення наявних на ринку зразків на лабораторному обладнанні

Після дослідження характеристик наявних на ринку зразків поліпропіленових волокнистих матеріалів було прийнято рішення про відтворення параметрів таких зразків на створеному лабораторному обладнанні.

3.2.2.1 – Дослідження параметрів повітряного потоку лабораторної установки

На початку досліджень було проведено дослідження повітряного потоку, що використовувався для розпилення розплаву. Усі вимірювання проводилися для визначення впливу технологічних параметрів процесу на швидкість, тиск та витрату повітря, що є критичними для формування структури волокнистих матеріалів. Основною метою дослідження було встановлення залежностей між частотою обертання повітряної турбіни, ступенем відкриття сопла головки екструдера, відстанню від головки екструдера до приймального барабана та характеристиками повітряного потоку. Вимірювання проводилися за допомогою диференційного манометра ExTech HD350 із трубкою Піто, що дозволяло реєструвати швидкість та тиск повітря в різних точках технологічного процесу. Результати дослідження показали, що частота обертання турбіни безпосередньо впливає на швидкість і тиск повітря. При збільшенні частоти спостерігається лінійне зростання швидкості потоку, тоді як тиск зростає нелінійно (Рис. 3.1).

Встановлено, що при зменшенні відстані між головкою екструдера та точкою виміру швидкість повітря біля приймального барабану зростає, а тиск у зоні розпилення розплаву підвищується (Рис. 3.2).

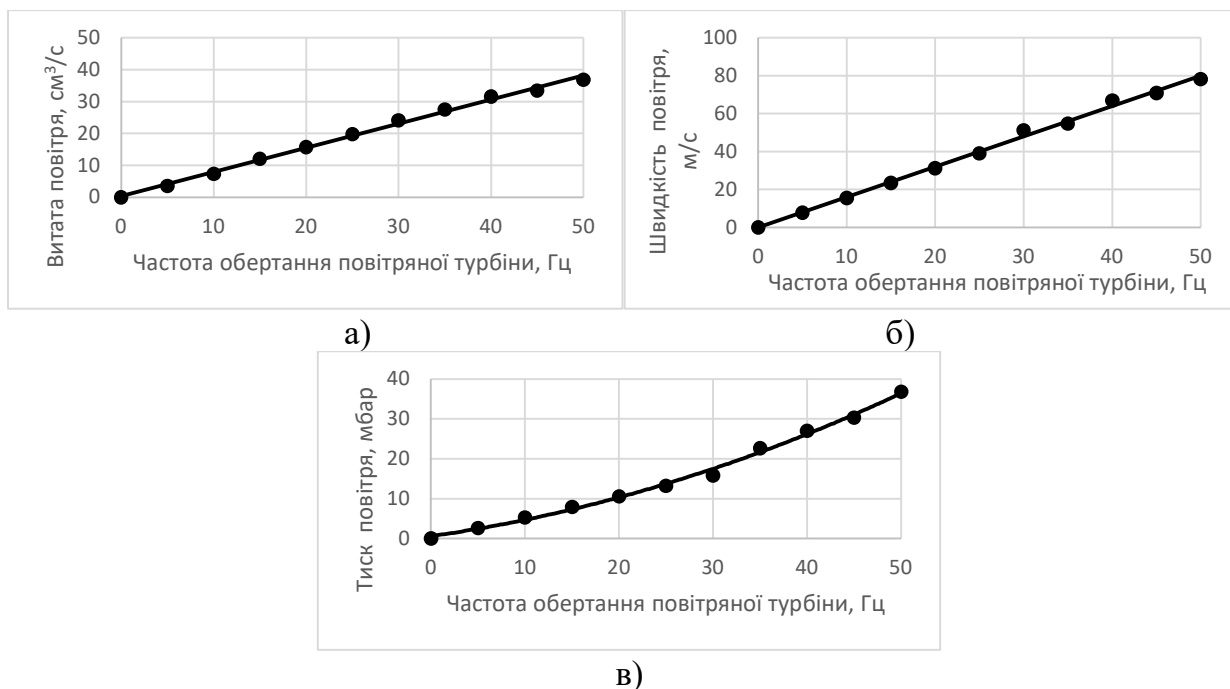


Рисунок 3.1 – залежність витрати (а), швидкості (б) та тиску (в) повітря від частоти обертання повітряної турбіни

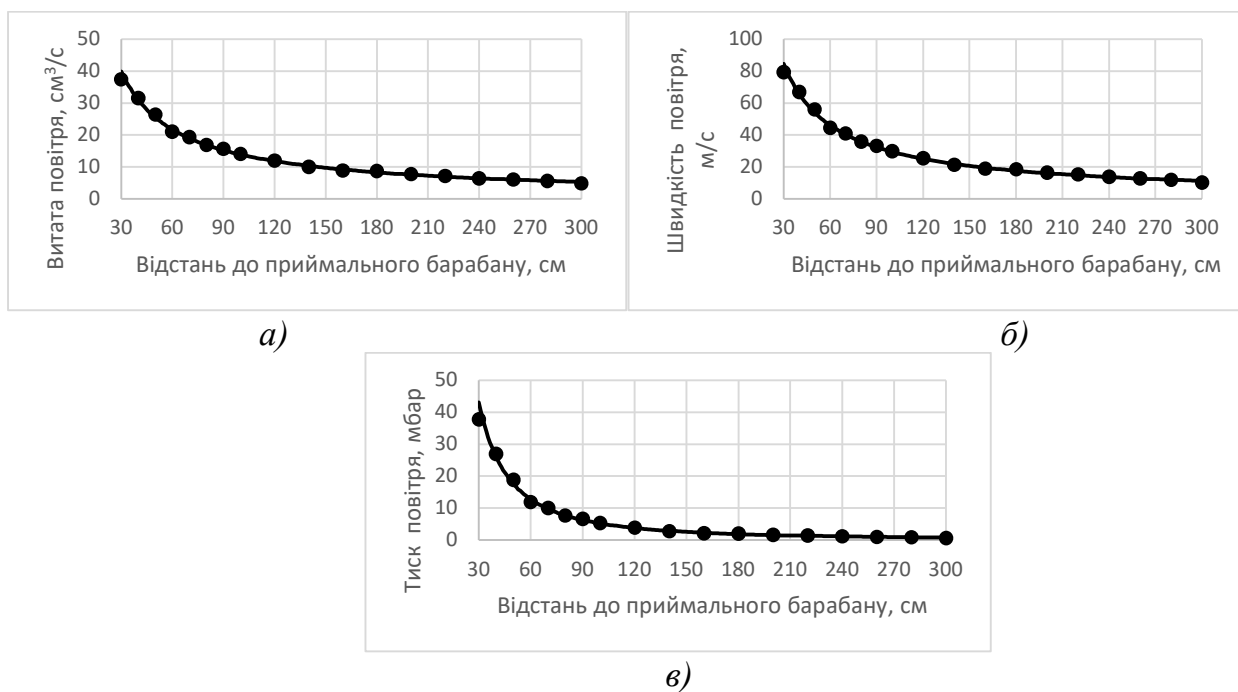


Рисунок 3.2 – Залежність витрати (а), швидкості (б) та тиску (в) повітря від відстані від голови екструдера

Також виявлено, що ступінь відкриття повітряного сопла головки екструдера значно впливає на швидкість та тиск повітря (Рис. 3.3). При зменшенні відкриття сопла зростає швидкість повітряного потоку, проте звужується конус розпилення розплаву.

Таким чином, отримані дані дозволяють встановити репрезентативні параметри для забезпечення ефективного процесу формування волокон при екструзії у виробничих умовах. Вони будуть використані для подальшого аналізу структури волокон, механічних і фільтрувальних властивостей отриманих матеріалів.

Оскільки експериментальні вимірювання проводились лише для дискретного набору параметрів, для отримання значень у проміжних точках використовується лінійна або поліноміальна інтерполяція.

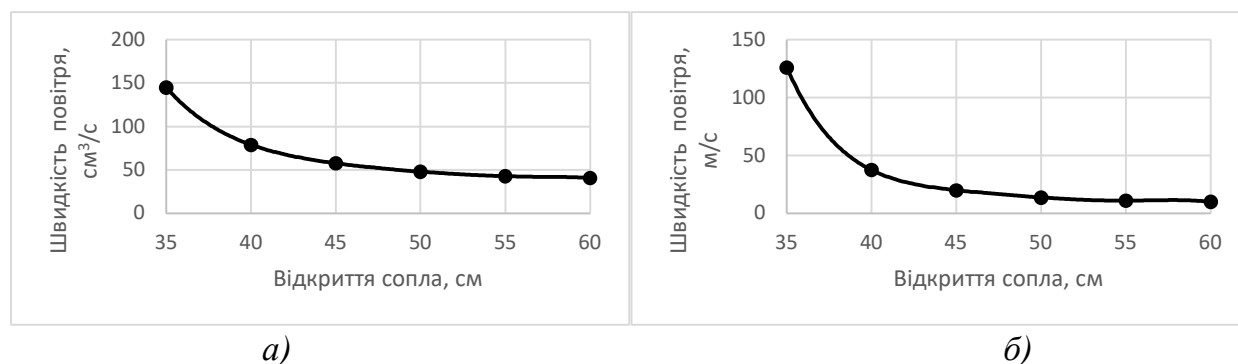


Рисунок 3.3 – Залежність швидкості (б) та тиску (в) повітря від відкриття сопла

3.2.2.2 – Дослідження впливу параметрів екструзії на структуру волокон волокнистих матеріалів.

Після встановлення характеристик повітряного потоку було визначено необхідність дослідження впливу технологічних параметрів процесу формування волокнистих матеріалів на структуру їхніх волокон. Основними факторами, які можуть впливати на середній та медіанний діаметр волокон, були визначені продуктивність екструдера, частота обертання турбіни, ступінь відкриття сопла та відстань до приймального барабана.

На даному етапі досліджень було проаналізовано вплив продуктивності екструдера на діаметр волокон. Встановлення цієї залежності є важливим, оскільки вона визначає не лише якість кінцевого матеріалу, а і його механічні, фільтрувальні та бар'єрні властивості. Дослідження проводилися шляхом виготовлення зразків волокнистого матеріалу при різних значеннях продуктивності екструдера. Для кожного зразка фіксувалися такі параметри: частота обертання повітряної турбіни – 40 Гц; відстань до приймального барабана – 100 мм; ступінь відкриття сопла – 3,7 см. Продуктивність екструдера змінювалася у діапазоні від 177 г/год до 1770 г/год (Табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – вплив продуктивності екструдера на структуру волокон поліпропіленових волокнистих матеріалів

Зразок	ПП 1	ПП 2	ПП 3	ПП 4	ПП 5	ПП 6
Щільність зразка, г/м ²	252.00	150.79	68.54	70.05	69.52	64.63
Продуктивність екструдера, г/год	1770	1416	1062	708	354	177
Частота обертання турбіни, Гц	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Відстань до приймального барабана, см	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Відкриття сопла, см	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70
Швидкість повітря, м/с	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75
Тиск повітря, мбар	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31
Витрата повітря, см ³ /с	14.02	14.02	14.02	14.02	14.02	14.02
Товщина зразка, мкм	1886	1591	1358	895	411	331
Структура волокон						
Середній діаметр волокна, мкм	10.02	9.43	8.91	8.12	7.54	6.28
Мода діаметрів волокон, мкм	8.57	7.72	7.58	6.77	5.98	5.65
Медіанний діаметр волокна, мкм	11.92	9.82	10.95	8.66	7.72	7.88
Мінімальний діаметр волокна, мкм	1.11	0.96	1.00	0.85	0.76	0.72
Максимальний діаметр волокна, мкм	135.12	144.21	129.51	112.71	120.44	93.11
Середня площа пори, мкм ²	148.23	155.74	152.18	84.93	66.56	61.38
Мінімальна площа пори, мкм ²	3.5	3.43	3.39	3.33	3.27	3.06
Максимальна площа пори, мкм ²	10751	10746	9172	4655	7948	6138
Пористість	0.35	0.19	0.20	0.20	0.20	0.19
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	2468	2587	2634	2999	3052	3756

Температури перероблювання поліпропіленових волокнистих матеріалів були наступними: Зона 1 – 240 °С; Зона 2 – 290 °С; Зона 3 – 300 °С; Голова – 280 °С; Повітря – 390 °С.

Виготовлені зразки були проаналізовані для визначення структури волокон за допомогою електронного мікроскопа МБС-10.

Результати досліджень показали, що зі збільшенням продуктивності екструдера середній діаметр волокон зростає. На рисунку 3.4 відображено цю залежність: при збільшенні продуктивності зі 177 г/год до 1770 г/год середній діаметр волокон зріс із 6.28 мкм до 10.2 мкм.

Зростання діаметра волокон при збільшенні продуктивності екструдера пояснюється тим, що при вищій продуктивності відбувається підвищене навантаження на полімерний розплав у формувальному каналі, що призводить до утворення товстіших волокон. Водночас було відзначено, що збільшення діаметра волокон супроводжується зростанням середньої площі пор та зменшенням кількості перехрещень волокон у структурі волокнистого матеріалу (Рис. 3.4).

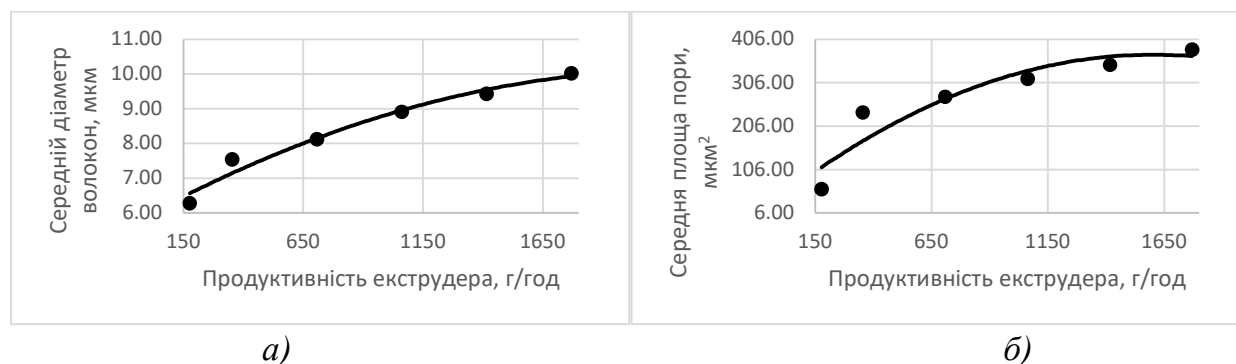


Рисунок 3.4 – залежність середнього діаметра волокон (а) та середньої площі пори (б) від продуктивності екструдера

Під час експериментального дослідження було проаналізовано вплив частоти обертання турбіни на структуру волокон поліпропіленових волокнистих матеріалів. Основні параметри, які залишалися незмінними в ході експерименту, включали продуктивність екструдера (177 г/год), відстань до приймального барабана (10 см) та ступінь відкриття сопла (3,7 см). Частота обертання турбіни змінювалася в діапазоні від 25 Гц до 55 Гц (Табл. 3.5).

Аналіз отриманих даних демонструє, що зі збільшенням частоти обертання турбіни від 25 Гц до 55 Гц середній діаметр волокон поступово зменшується з 15.21 мкм до 4.51 мкм. Аналогічні тенденції спостерігаються для модального та медіанного діаметрів, які відповідно зменшуються від 13.80 мкм до 4.18 мкм та від 19.68 мкм до 5.96 мкм, що свідчить про звуження розподілу волокон та покращення їхньої однорідності.

Структура пор також зазнає змін. Середня площа пори значно зменшується з 846.37 мкм² до 90.07 мкм², що вказує на більшу гомогенність матеріалу.

Зі зменшенням діаметра волокон зростає кількість їхніх перехрещень у структурі волокнистого матеріалу. Якщо при 25 Гц цей показник становив 1595 перехрещень на 1 мм², то при 55 Гц він збільшився до 4995 перехрещень. Це пояснюється збільшенням кількості дрібних волокон, які утворюють більш щільну волокнисту мережу.

Отримані результати підтверджують, що збільшення тиску, витрати та швидкості повітря шляхом зміни частоти обертання турбіни сприяє отриманню матеріалів із меншим діаметром волокон та більш щільною волокнистою структурою (Рис 3.5). Це відкриває можливості для регулювання параметрів виробництва залежно від необхідних кінцевих характеристик волокнистого матеріалу.

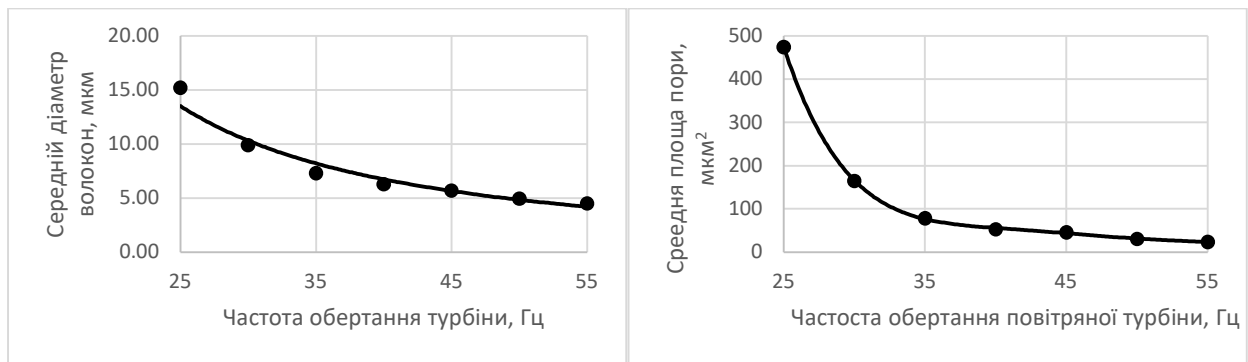
Після цього було досліджено вплив ступеня відкриття сопла на структуру волокон волокнистих матеріалів. Усі інші параметри залишалися незмінними: продуктивність екструдера становила 177 г/год, частота обертання турбіни – 40 Гц, а відстань до приймального барабана – 10 см. Змінювався лише ступінь відкриття сопла у діапазоні від 3.5 до 6 см.

Результати аналізу показують, що зі збільшенням відкриття сопла від 3.5 до 6 см відбувається поступове зниження швидкості повітря з 60.32 м/с до 11.04 м/с, а тиск падає від 54.38 мбар до 3.49 мбар. Витрата повітря також зменшується від 15.067 см³/с до 6.33 см³/с (Табл. 3.6). Важливо відзначити, що зниження швидкості, тиску та витрати повітря відбувається тільки в конкретній точці вимірювання.

Зі зміною параметрів повітряного потоку відбуваються помітні зміни у структурі отриманих волокон (Рис. 3.5). Середній діаметр волокна зменшується з 6.52 мкм до 4.84 мкм, що вказує на формування тонших волокон при меншій швидкості повітряного потоку. Аналогічну тенденцію демонструє мода діаметрів, що змінюється від 5.78 мкм до 4.43 мкм, а також медіанний діаметр – від 8.10 мкм до 6.36 мкм. Мінімальні діаметри волокон коливаються в межах 0.75–0.54 мкм, тоді як максимальні зменшуються від 94.75 мкм до 77.24 мкм, що свідчить про стабілізацію розподілу волокон із меншим діапазоном варіації розмірів.

Таблиця 3.5 – вплив частоти обертання повітряної турбіни на структуру волокон поліпропіленових волокнистих матеріалів

Зразок	ПП 7	ПП 8	ПП 9	ПП 10	ПП 11	ПП 12	ПП 13
Щільність зразка, г/м ²	65.73	67.40	64.78	66.26	65.82	66.33	63.97
Частота обертання турбіни, Гц	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00
Швидкість повітря, м/с	21.11	24.56	27.34	29.75	31.05	32.33	35.01
Тиск повітря, мбар	2.42	3.61	4.52	5.31	5.78	6.27	6.77
Витрата повітря, см ³ /с	10.16	11.57	12.83	14.02	14.63	15.23	15.87
Середній діаметр волокна, мкм	15.21	9.91	7.32	6.28	5.72	4.96	4.51
Мода діаметрів волокон, мкм	13.80	8.99	6.30	5.65	5.12	4.55	4.18
Медіанний діаметр волокна, мкм	19.68	12.88	9.18	7.88	7.24	6.64	5.96
Мінімальний діаметр волокна, мкм	1.70	1.15	0.81	0.72	0.66	0.56	0.53
Максимальний діаметр волокна, мкм	191.24	141.49	105.70	93.11	87.77	80.48	65.91
Середня площа пори, мкм ²	474.55	165.29	78.87	52.90	46.22	30.62	23.73
Мінімальна площа пори, мкм ²	3.88	3.40	3.19	3.02	3.00	2.92	2.91
Максимальна площа пори, мкм ²	43716	9441	8506	7306	6269	5059	10008
Пористість	0.32	0.11	0.20	0.19	0.19	0.20	0.19
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	1595	2395	3305	3756	3960	4690	4995



а)

б)

Рисунок 3.5 – залежність середнього діаметра волокон (а) та середньої площі пори (б) від частоти обертання турбіни

Таблиця 3.6 – вплив ступеня відкриття сопла голови екструдера на структуру волокон поліпропіленових волокнистих матеріалів

Зразок	ПП 14	ПП 15	ПП 16	ПП 17	ПП 18	ПП 19
Щільність зразка, г/м ³	64.12	67.24	68.16	65.91	65.58	69.62
Відкриття сопла, см	3.50	4.00	4.50	5.00	5.50	6.00
Швидкість повітря, м/с	60.32	39.84	25.19	17.64	13.25	11.04
Тиск повітря, мбар	54.38	31.68	18.52	10.80	6.41	3.49
Витрата повітря, см ³ /с	15.06	11.80	9.48	8.03	7.02	6.33
Товщина зразка, мкм	330	325	321	326	340	338
Структура волокон						
Середній діаметр волокна, мкм	6.52	6.22	5.82	5.44	4.95	4.84
Мода діаметрів волокон, мкм	5.78	5.68	5.12	4.91	4.33	4.43
Медіанний діаметр волокна, мкм	8.10	7.91	7.15	6.99	6.49	6.36
Мінімальний діаметр волокна, мкм	0.75	0.72	0.64	0.63	0.57	0.54
Максимальний діаметр волокна, мкм	94.75	102.10	80.84	90.13	76.26	77.24
Середня площа пори, мкм ²	165	152	153	129	100	103
Мінімальна площа пори, мкм ²	3.17	3.05	3.09	3.01	2.99	2.93
Максимальна площа пори, мкм ²	4264	4801	7912	9409	9976	9540
Пористість	0.20	0.23	0.14	0.19	0.28	0.22
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	3675	3850	3900	4155	4710	4735

Структура пор також зазнає змін. Середня площа пори демонструє незначну тенденцію до зменшення – від 165.45 мкм² до 103.26 мкм², що вказує на ущільнення структури волокнистого матеріалу.

Кількість перехрещень волокон у структурі волокнистого матеріалу поступово зростає від 3675 до 4735 на 1 мм², що є наслідком формування більш щільної мережі

волокон із тоншими діаметрами. Це узгоджується з отриманими результатами щодо зменшення середнього діаметра волокон та площі пор.

Результати досліджень підтверджують, що збільшення відкриття сопла призводить до збільшення діаметра конуса розпилення розплаву, що, своєю чергою, сприяє утворенню волокон меншого діаметра та збільшенню щільності їх розташування, не дивлячись на те, що показники тиску і швидкості повітря в конкретній точці знижуються. Потік повітря на виході з сопла є турбулентним, тому розширення конуса розпилення розплаву призводить до збільшення поперечного зусилля, що докладається повітрям до потоку розплаву та, відповідно, розділення одного потоку розплаву на більшу кількість потоків, що потім формуються у тонші волокна. Під час випробувань продуктивність екструдера була зафіксована на значенні 177 г/год, відстань до приймального барабана – 10 см, частота обертання повітряної турбіни – 40 Гц.

В ході досліджень було встановлено, що такі параметри як швидкість обертання траверсного механізму та приймального барабана, а також відстань від голови екструдера до приймального барабана не впливають на структуру волокон волокнистих матеріалів, але суттєво впливають на структуру самого волокнистого полотна.

Було помічено, що волокнисті матеріали з волокнами більшого діаметра мають відмінні фізико-механічні властивості, порівняно з волокнистими матеріалами з більш дрібними волокнами, тому було прийнято рішення встановити вплив структури волокон на фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів.

3.2.2.3 – Дослідження впливу структури волокон на фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів.

У межах дослідження було проаналізовано показники видовження при розриві у повздовжньому та поперечному напрямках відносно напрямку потоку розплаву для поліпропіленових волокнистих полотен з різними середніми й медіанними діаметрами волокон. Дані наведені в узагальненій таблиці 3.7, де наведено

структурні характеристики волокон та отримані величини видовження в поздовжньому та поперечному напрямках.

З погляду механічної поведінки поліпропіленових волокон, збільшення діаметра забезпечує вищу здатність до пластичної деформації (Рис. 3.6): у волокні більший об'єм полімерного матеріалу, що сприяє кращому розподілу навантаження, зокрема коли нитки витягуються під час розриву. У випадку волокнистого матеріалу з товстішими волокнами між окремими волокнами зберігається достатній простір, аби вони могли «зсуватися» й переміщуватися один відносно одного, розсіюючи напруження. Коли ж волокна надто тонкі (менш як 6–7 мкм), локальні концентрації напружень у зоні контакту або перехрещення волокон значно вищі, що призводить до передчасного руйнування зразка й суттєвого зменшення відсотка видовження. Крім того, тонші волокна частіше пошкоджуються під час формування волокнистого полотна, що теж знижує загальну деформаційну здатність матеріалу.

Таблиця 3.7 – фізико-механічні показники поліпропіленових волокнистих матеріалів

Зразок	ПП 1	ПП 2	ПП 3	ПП 4	ПП 5	ПП 6	ПП 7	ПП 8	ПП 9
Середній діаметр волокна, мкм	10.02	9.43	8.91	8.12	7.54	6.28	15.2	9.91	7.32
Медіанний діаметр волокна, мкм	11.92	9.82	10.9	8.66	7.72	7.88	19.6	12.8	9.18
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	2468	2587	2634	2999	3052	3756	1595	2395	3305
MD видовження при розриві, %	56.42	34.13	18.24	15.22	13.14	10.04	106.08	42.70	15.00
TD видовження при розриві, %	60.47	36.45	18.43	16.57	14.85	10.20	119.85	36.44	16.91
MD міцність при розриві, МПа	0.28	0.23	0.20	0.14	0.14	0.12	0.41	0.26	0.13
TD міцність при розриві, МПа	0.13	0.11	0.10	0.07	0.07	0.05	0.19	0.12	0.07

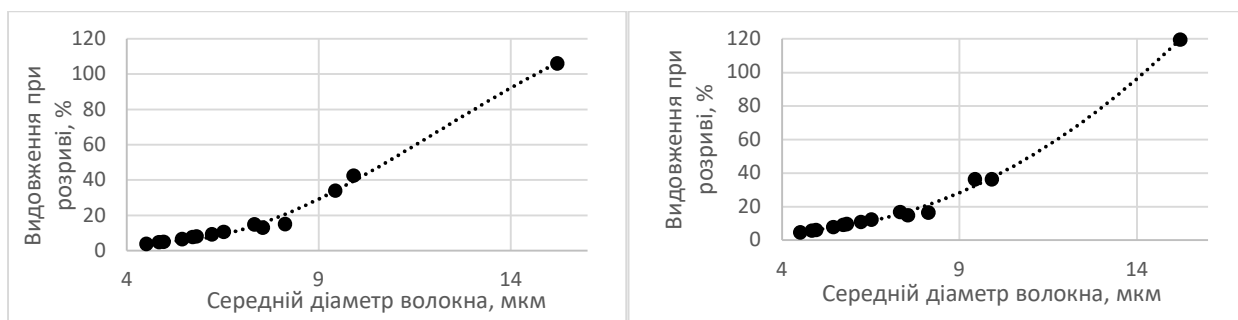
Таким чином, зростання середнього та медіанного діаметра поліпропіленових волокон призводить до підвищення еластичності волокнистого полотна, що підтверджено більшою величиною видовження при розриві (як у машинному, так і в поперечному напрямках). При цьому найвищі значення

видовження спостерігаються в діапазоні середніх діаметрів близько 10–15 мкм, де механічні властивості волокон уже достатньо стабільні для ефективного розподілу навантажень у матеріалі.

Продовження Таблиці 3.7

Зразок	ПП 11	ПП 12	ПП 13	ПП 14	ПП 15	ПП 16	ПП 17	ПП 18	ПП 19
Середній діаметр волокна, мкм	5.72	4.96	4.51	6.52	6.22	5.82	5.44	4.95	4.84
Медіанний діаметр волокна, мкм	7.24	6.64	5.96	8.10	7.91	7.15	6.99	6.49	6.36
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	3960	4690	4995	3675	3850	3900	4155	4710	4735
MD видовження при розриві, %	7.84	5.21	4.02	10.72	9.34	8.26	6.74	5.27	4.93
TD видовження при розриві, %	9.23	6.16	4.67	12.46	10.97	9.74	7.87	6.24	5.79
MD міцність при розриві, МПа	0.10	0.09	0.08	0.13	0.11	0.10	0.10	0.09	0.08
TD міцність при розриві, МПа	0.04	0.04	0.03	0.06	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04

У ході досліджень було поставлено завдання визначити вплив середнього та медіанного діаметра волокна на міцність при розриві поліпропіленових волокнистих матеріалів, причому аналіз виконували як у поздовжньому (MD), так і в поперечному (TD) напрямках відносно напрямку потоку розплаву.



а)

б)

Рисунок 3.6 – залежність видовження при розриві у поздовжньому (а) та поперечному (б) напрямку від середнього діаметра волокна волокнистого матеріалу

Отримані дані, що висвітлено на Рис. 3.7 підтверджують, що збільшення діаметра волокна (як середнього, так і медіанного) призводить до підвищення міцності при розриві. За зростання середнього діаметра від приблизно 5–6 мкм до 10–11 мкм спостерігається помітний перехід від мінімальних значень міцності (0,05 МПа) до вищих (0,28 МПа) у MD та (0,03 МПа) до (0,19 МПа) у TD.

Отримані дані свідчать, що залежність між діаметром волокна й міцністю при розриві найкраще описується наближеною кубічною апроксимацією, проте в загальному діапазоні значень діаметрів волокон (6–15 мкм) доволі чітко простежується тренд на підвищення міцності зі збільшенням діаметра. Така залежність пояснюється передусім тим, що товстіші волокна мають більшу площу поперечного перерізу, а отже, краще витримують зусилля під час навантаження. Крім того, волокна більшого діаметра можуть зберігати цілісність полімерної структури за значних деформацій, не руйнуючись локально через мікродфекти, які є більш типовими для тонких волокон.

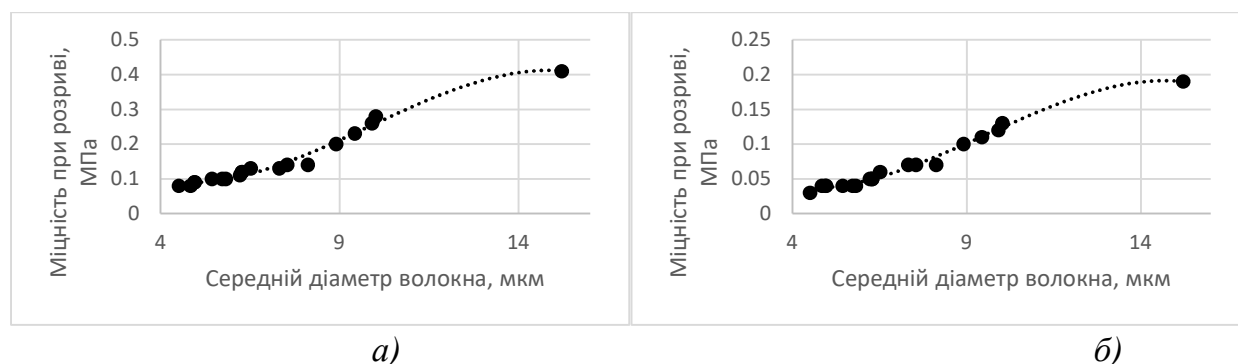


Рисунок 3.7 – залежність міцності при розриві у повздовжньому (а) та поперечному (б) напрямку від середнього діаметра волокна волокнистого матеріалу

Спостерігається й різниця між повздовжнім та поперечними показниками міцності при розриві. У більшості зразків міцність у повздовжньому напрямку (MD) перевищує аналогічний показник у поперечному напрямку (TD). Причиною є орієнтація більшої частини волокон уздовж напрямку руху розплаву (повздовжній напрям), що підвищує міцність матеріалу саме в MD. Водночас у поперечному

напрямку (TD) розподіл і орієнтація волокон менш сприятливі для утримання навантаження при розриві.

Проте товщина волокна – не єдиний параметр, що впливає на фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів, з таблиці 3.7 видно, що міцність волокнистих матеріалів поступово виходить на «плато» із продовженням тенденції до зниження середнього та медіанного діаметрів волокон. З огляду на структуру волокон можна помітити, що кількість перехрещень волокон на одиницю площі спадає не лінійно відносно збільшення середнього діаметра волокна (Рис. 3.8).

В процесі дослідження було визначено, що кількість перехрещень волокон безпосередньо впливає на механічні характеристики поліпропіленових волокнистих матеріалів, зокрема на видовження та міцність при розриві. З отриманих даних видно, що збільшення числа перехрещень корелює з підвищенням як видовження при розриві, так і міцності. Найвідчутніший ефект виявляється в тих зразках, де волокна утворюють виразні перехрещення, що виконує роль додаткових «точок фіксації». За механізмом дії кожен вузол покращує передавання навантаження між окремими волокнами, зменшує локальні концентратори напружки та знижує імовірність розриву в одній певній ділянці. Завдяки цьому сітчаста структура матеріалу стає стійкішою до розриву й проявляє підвищену здатність до деформації.

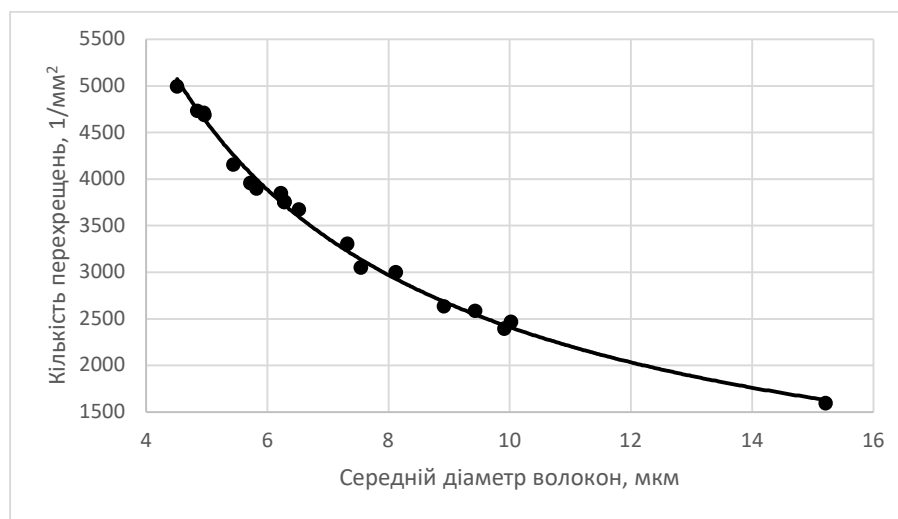


Рисунок 3.8 – залежність кількості перехрещень волокон на одиницю площі від середнього діаметра волокна волокнистого матеріалу

Залежність між кількістю перехрещень і відносним видовженням волокнистого матеріалу при розриві та міцністю зазвичай наближається до квадратичної або кубічної відповідно: на початку невелике збільшення перехрещень може дати помірний приріст показників, але зі зростанням цих «точок взаємодії» між волокнами ефект стає більш помітним. Кожне додаткове перехрестя волокон виступає свого роду «кріпленням», яке посилює розподіл навантаження в усіх напрямках і мінімізує розрив у якійсь одній «слабкій ланці».

Так, в ході досліджень було встановлено, що ключовими структурними критеріями, які впливають на фізико-механічні властивості поліпропіленових волокнистих матеріалів, є середній діаметр волокон, дисперсія розподілу їх діаметрів та кількість перехрещень між ними. Помічено, що зменшення діаметра волокон у поєднанні зі зростанням рівномірності їхнього розподілу дає змогу отримати підвищену міцність за умови достатньої кількості перехрещень, які перерозподіляють навантаження по структурі. Волокна зі зменшеним діаметром спроможні формувати тонші, щільніші шари з більшою кількістю контактних точок, але надто велике зменшення діаметра за недостатньої кількості перехрещень може спричиняти зниження міцності при розриві. Збільшення ж середнього діаметра волокон призводить до підвищення здатності матеріалу до видовження, проте для підтримання потрібної міцності критично важливо, аби інші параметри — від кількості перехрещень до оптимального рівня пористості — залишалися збалансованими.

3.2.2.4 – Дослідження впливу структури волокон на затримуючу здатність та проникність волокнистих матеріалів.

Після встановлення можливості відтворення структури волокон нетканих матеріалів, доступних на ринку, було проведено оцінку затримуючої здатності відтворених в лабораторних умовах зразків волокнистих матеріалів та порівняння їх з комерційними зразками поліпропіленових волокнистих матеріалів (Табл. 3.8).

Як можна бачити із Табл. 3.8 та Рис. 3.9, лабораторний зразок ПП 6 має порівнянний з комерційними зразками характеристики структури волокон

волокнистого полотна та затримуючої здатності, що дозволяє зробити висновок про коректність методів дослідження та застосовність результатів, отриманих в ході лабораторних досліджень до практичних застосувань.

Після підтвердження адекватності методу лабораторних досліджень реальним виробничим умовам, було прийнято рішення щодо дослідження впливу параметрів структури волокон на затримуючу здатність поліпропіленових волокнистих матеріалів. Відповідно, було виміряно затримуючу здатність у 7 каналах вимірювання усіх зразків: 5 комерційних зразків волокнистих матеріалів та 19 лабораторних зразків (зразки ПП 1 – ПП 19) (Рис. 3.9).

Дослідження показали, що зростання середнього діаметра волокон негативно впливає на затримуючу здатність волокнистих матеріалів. У зразках із меншим діаметром волокна, таких як “Партнер Декор” (5,8 мкм) і “Дзвін” (6,34 мкм), спостерігається вища затримуюча здатність особливо для дрібних частинок (0,3–1,0 мкм). Цей ефект пов’язаний із більш щільним розташуванням тонких волокон, що створюють розвинену поверхню й обмежують проходження аерозольних частинок через структуру полотна.

Таблиця 3.8 – структура волокон та затримуюча здатність поліпропіленових волокнистих матеріалів

Зразок	Партнер Декор	МедСнаб 2020	Славна	Стандарт Плюс	Дзвін	ПП 6
Середній діаметр волокна, мкм	5.81	6.72	6.34	6.51	6.34	6.28
Середня площа пори, мкм ²	54	64	59	63	59	61
Затримуюча здатність						
0.3 мкм	50.12	45.78	48.35	46.23	49.31	46.84
0.5 мкм	55.78	49.34	52.11	50.27	53.76	53.30
0.7 мкм	76.82	67.42	71.33	68.75	73.04	73.06
1.0 мкм	92.41	84.23	88.74	85.92	90.87	88.05
2.5 мкм	97.65	90.57	94.13	91.81	96.34	95.96
5.0 мкм	99.73	95.81	98.42	97.22	98.91	98.91
10.0 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Проникність						
Перепад тиску, Па	93.15	80.17	86.23	84.20	88.94	82.52
Витрата повітря, см ³ /с	166.67	166.67	166.67	166.67	166.67	166.67
Площа зразка, см ²	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Проникність, (см ³ /с)/(см ² ·Па·см ²)	0.018	0.021	0.019	0.020	0.019	0.020

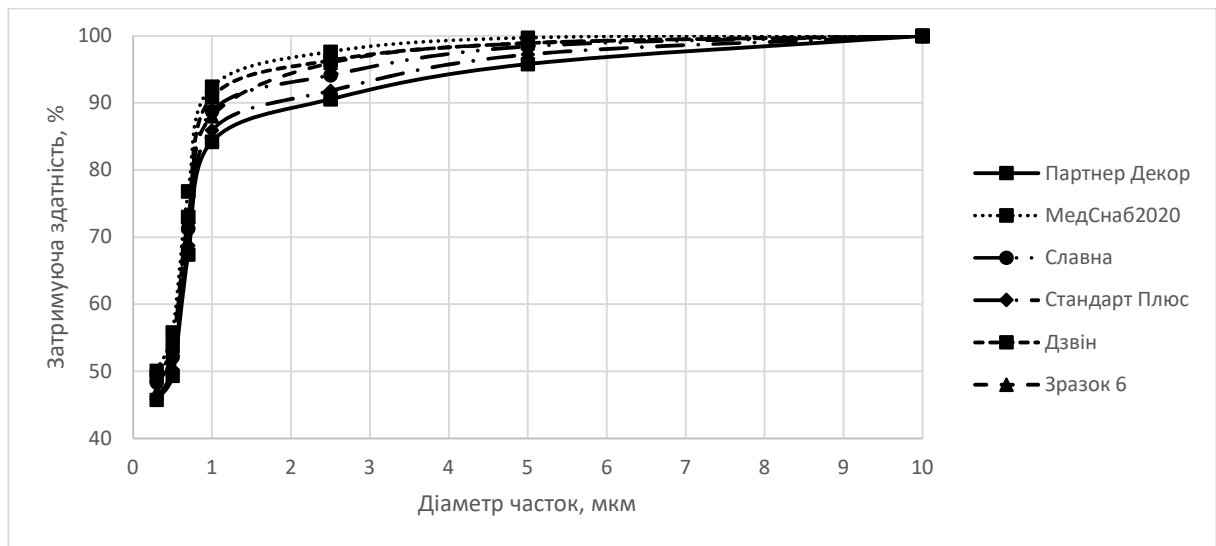


Рисунок 3.9 – залежність затримуючої здатності волокнистих матеріалів від діаметра часток газової суміші

Навпаки, у зразків з більшим середнім діаметром волокон, наприклад ПП 7 (15,21 мкм), ПП 1 (10,02 мкм) або ПП 2 (9,43 мкм), затримуюча здатність для дрібних фракцій помітно знижується. Причиною є зменшення щільності розташування волокон та збільшення середньої площі пори, які утворюють менш щільну волокнисту мережу й допускають прохід через неї дрібніших частинок.

Рис. 3.10 відображає залежність затримуючої здатності волокнистих матеріалів від середнього діаметра волокон для часток різного розміру. Спостерігається загальна тенденція до зменшення затримуючої здатності зі збільшенням середнього діаметра волокон, що підтверджує попередні висновки. Криві для різних діаметрів часток мають нелінійну залежність, причому зменшення ефективності фільтрування найвиразніше у випадку дрібніших частинок. Для частинок розміром 0,3 мкм спостерігається найбільш крутий спад затримуючої здатності, що свідчить про переважний вплив дифузійного механізму уловлювання при меншому розмірі волокон.

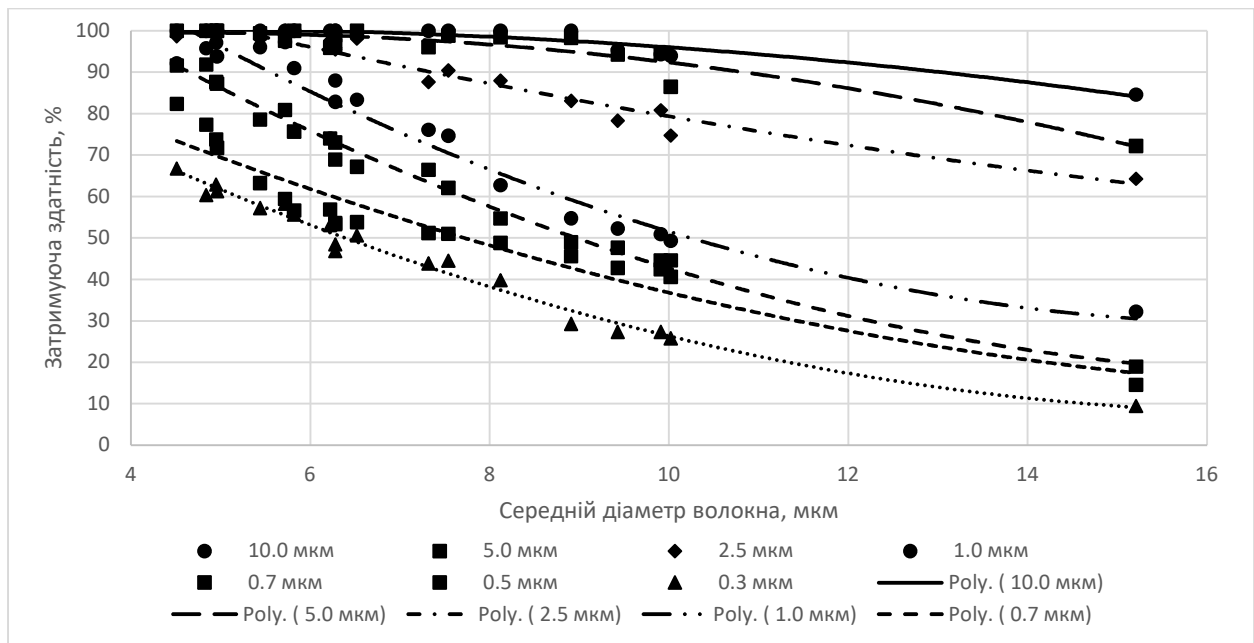


Рисунок 3.10 – залежність затримуючої здатності волокнистих матеріалів від середнього діаметра волокон полотна

Значення середньої площі пори виявилися ще одним критичним параметром, який безпосередньо визначає ефективність затримання. Менші пори, характерні для зразків із меншим діаметром волокон, підвищують імовірність взаємодії частинок з поверхнею волокна й зменшують вільний прохід крізь матеріал. У прикладі з “Партнер Декор” (54 мкм²) або “Славна” (59 мкм²) показники затримування часток розміром 0,3–1,0 мкм вищі, ніж у ПП 1 (148 мкм²), де великі пори полегшують проходження дрібних частинок. Водночас більша площа пори, зумовлена зростанням діаметра волокон, сприяє покращенню проникності, що видно зі зменшення перепаду тиску. Це означає, що матеріали з більшими волокнами легше пропускають повітря й виявляють нижчий опір потоку, проте поступаються в ефективності фільтрування дрібних фракцій (Рис. 3.11).

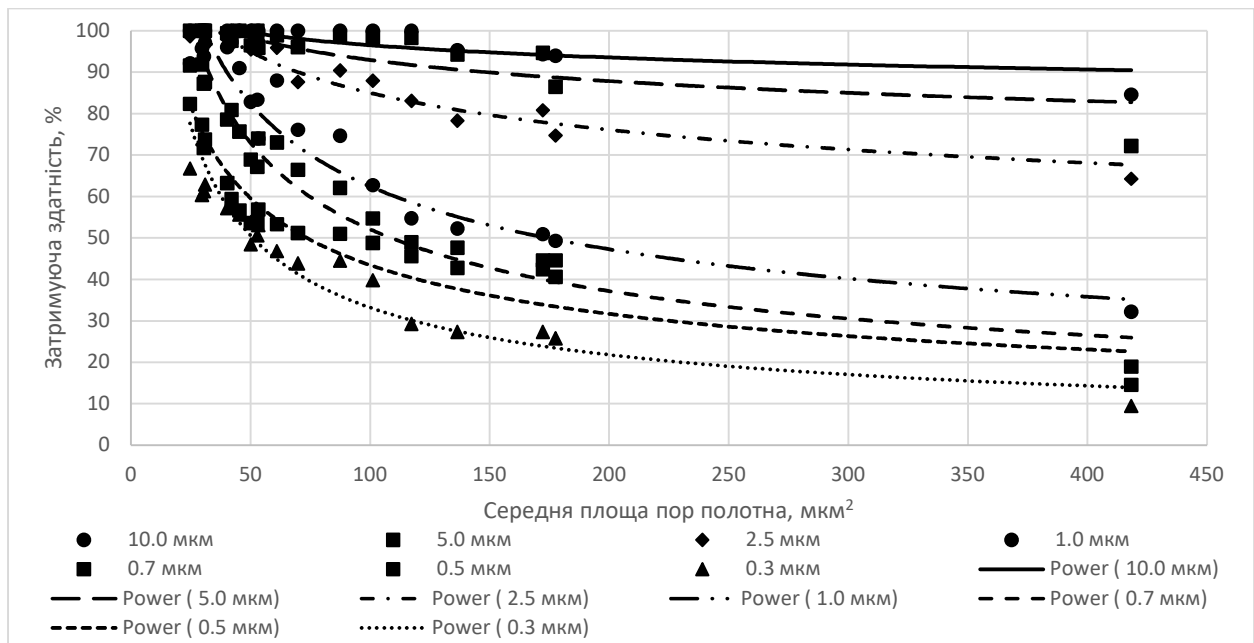


Рисунок 3.11 – залежність затримуючої здатності волокнистих матеріалів від середньої площі пори

Можна помітити зміну тенденції спаду з квадратичної на лінійно-ступеневу при переході залежності затримуючої здатності від середнього діаметра до площі пори. Це можна пояснити тим, що площа пор та середній діаметр волокон мають між собою квадратичну залежність, як було показано раніше.

Також було проведено оцінку проникності наявних зразків поліпропіленових волокнистих матеріалів (Рис. 3.12). Графік демонструє залежність проникності волокнистого матеріалу від середньої площі пор. Спостерігається чітка позитивна залежність: зі збільшенням площі пор проникність зростає. Це узгоджується з теоретичними положеннями щодо фільтрувальних матеріалів, де більші пори забезпечують менший опір потоку повітря, сприяючи його кращому проходженню через матеріал.

Характер цієї залежності є нелінійним, що можна пояснити складною взаємодією між геометрією пор, кількістю перехресть волокон і механізмами руху повітряного потоку через матеріал. На початковому етапі (при малих значеннях площі пор) проникність збільшується більш стрімко, оскільки зростає ефективна площа проходження потоку. Однак при подальшому збільшенні середньої площі пор темпи зростання проникності сповільнюються.

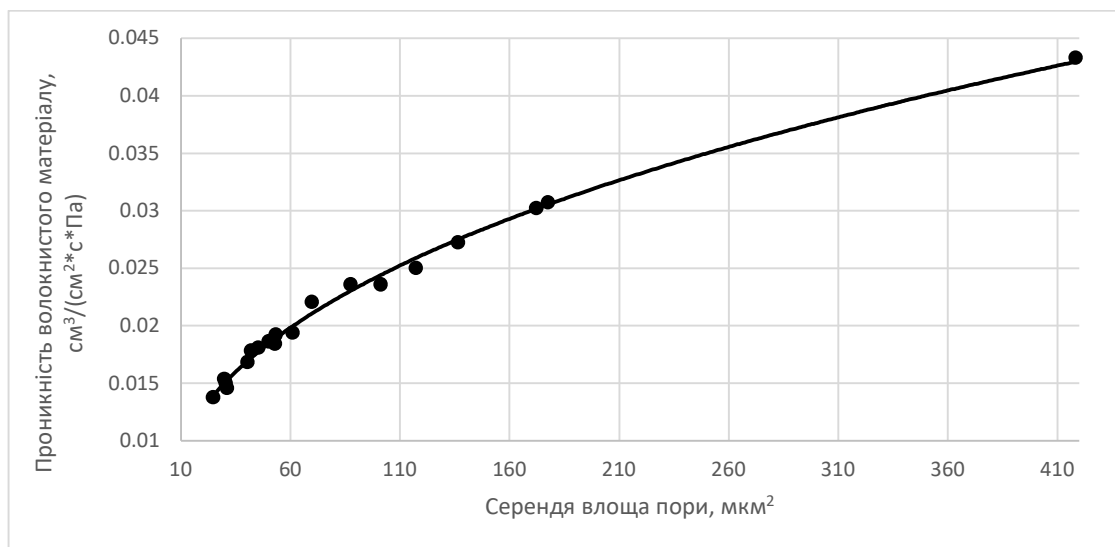


Рисунок 3.12 – залежність проникності волокнистих матеріалів від середньої площі пори

Підсумовуючи, для досягнення високої затримуючої здатності важливо забезпечити відносно невеликі діаметри волокон та мінімізувати середню площу пори. Така структура формує щільне волокнисте полотно з підвищеною ймовірністю зіткнення частинок із волокнами й меншою кількістю широких проток, крізь які могли б проходити найдрібніші аерозольні фракції. З іншого боку, надто дрібні волокна й відповідно надто мала площа пори зумовлюють більший перепад тиску та нижчу проникність, що може бути неприйнятним для деяких застосувань, де важлива повітропроникність. Таким чином, вибір оптимального діаметра волокон і площі пори залежить від компромісу між необхідною ефективністю фільтрування та допустимим рівнем опору повітряного потоку.

3.2.3 – Дослідження властивостей композитних волокнистих полімерних матеріалів, виготовлених з поліпропілену, наповненого карбонатом кальцію

В подальшому дослідженні компаунд на основі PP Sabic 519A та 60% Omyafiber 800, що описаний в розділі 3.1, було використано для отримання композитних волокнистих матеріалів. Дані отриманих зразків наведено у таблиці 3.9.

*Таблиця 3.9 – Умови отримання зразків наповнених поліпропіленових
волокнистих матеріалів*

Зразок	ПП 6	ПП 20	ПП 21	ПП 22	ПП 23	ПП 24
Склад композиції						
PP Sabic 519A, %	100.00	94.00	85.00	70.00	55.00	40.00
Omyafiber 800, %	-	6.00	15.00	30.00	45.00	60.00
Умови отримання зразка						
Щільність зразка, г/м ²	64.63	67.85	83.98	103.32	122.66	384.25
Частота обертання основного двигуна, Гц	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Продуктивність екструдера, г/год	177.00	180.00	209.00	257.00	304.00	352.00
Частота обертання турбіни, Гц	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Відстань до приймального барабана, см	10.00	10.00	9.20	7.20	6.30	6.10
Відкриття сопла, см	3.70	3.70	3.70	3.50	3.10	2.50
Швидкість повітря, м/с	29.75	29.75	36.87	40.55	51.73	54.08
Тиск повітря, мбар	5.31	5.31	9.04	11.27	19.36	24.27
Витрата повітря, см ³ /с	14.021	14.021	15.46	18.12	21.96	24.88
Товщина зразка, мкм	331	329	344	319	328	340

Процес виготовлення поліпропіленових волокнистих матеріалів із карбонатом кальцію супроводжувався зміною технологічних параметрів для забезпечення стабільного формування волокон. При зростанні вмісту карбонату кальцію (6–60%) збільшувалась щільність зразків і продуктивність процесу через вищу густину наповнювача (2,71 кг/дм³ проти 0,905 кг/дм³ у поліпропілену). Це вимагало скорочення відстані до приймального барабана, звуження сопла, підвищення швидкості й тиску повітряного потоку через меншу еластичність і швидке охолодження розплаву, спричинене високою теплопровідністю наповнювача (3,89 Вт/м·К).

Високий вміст наповнювача знижував еластичність та когезію полімеру, призводячи до дефектів, неоднорідного розподілу наповнювача, агрегації частинок і погіршення механічних властивостей. Рациональна концентрація (до 15%) наповнювача забезпечувала покращення реологічних властивостей і зменшення середнього діаметра волокон з 6,28 мкм до 4,78 мкм. Подальше збільшення концентрації ускладнювало екструзію і розпилення розплаву, збільшуючи діаметр волокон до 10,06 мкм (при 60% наповнювача). Результати підтверджують необхідність адаптації технології з урахуванням концентрації наповнювача та властивостей розплаву (Табл. 3.10).

*Таблиця 3.10 – Структура волокон наповнених поліпропіленових
волоконистих матеріалів*

Зразок	ПП 6	ПП 20	ПП 21	ПП 22	ПП 23	ПП 24
Композиція						
PP Sabic 519A, %	100	94	85	70	55	40
Omyafiber 800, %	0	6	15	30	45	60
Структура волокон						
Середній діаметр волокна, мкм	6.28	5.63	4.78	5.42	6.76	10.06
Мода діаметрів волокон, мкм	5.65	4.94	4.24	4.77	5.96	9.07
Медіанний діаметр волокна, мкм	7.88	6.04	4.99	8.51	9.54	13.62
Мінімальний діаметр волокна, мкм	0.72	0.65	0.57	0.64	0.77	1.15
Максимальний діаметр волокна, мкм	93.11	91.50	71.34	88.3	104.33	134.73
Середня площа пори, мкм ²	61.38	54.69	49.43	67.31	103.22	144.41
Мінімальна площа пори, мкм ²	3.06	3.15	2.91	3.09	3.18	3.44
Максимальна площа пори, мкм ²	6138	8112	5673	7712	9367	10029
Пористість	0.19	0.21	0.23	0.21	0.19	0.18
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	3756	4323	4409	4275	2720	2865

Зменшення діаметра волокон при введенні до 15% Omyafiber 800 можна пояснити покращенням реологічних властивостей розплаву, завдяки розігріву розплаву через додаткове тертя, утворене карбонатом кальцію, що є абразивним матеріалом. Наповнювач ймовірно діє як нуклеатор, сприяючи утворенню більшої кількості точок «зародження» волокон, що приводить до їх більш рівномірного витягування та зменшення середнього діаметра волокна. Відповідно, при 6% і 15% наповнювача (зразки ПП 20 та ПП 21) спостерігається зменшення середнього діаметра волокон із 6.28 мкм (для ненаповненого поліпропілену) до 4.78 мкм. При подальшому збільшенні вмісту карбонату кальцію (зразки ПП 22 – ПП 24) зростає в'язкість розплаву, що ускладнює екструзію та витягування волокон.

Таким чином, оптимальною концентрацією карбонату кальцію у поліпропіленових волоконистих матеріалах є 15%, оскільки вона забезпечує найбільш сприятливу структуру волокон. Подальше збільшення вмісту наповнювача негативно впливає на однорідність структури, механічні характеристики волокон та їх здатність до ефективного утримання часток (Табл. 3.11).

Таблиця 3.11 – Затримуюча здатність та проникність наповнених поліпропіленових волокнистих матеріалів

Зразок	ПП 6	ПП 20	ПП 21	ПП 22	ПП 23	ПП 24
Композиція						
PP Sabic 519A, %	100	94	85	70	55	40
Omyafiber 800, %	0	6	15	30	45	60
Затримуюча здатність						
0.3 мкм	46.84	47.22	49.15	45.71	34.12	27.47
0.5 мкм	53.30	55.27	57.92	52.74	50.88	43.21
0.7 мкм	73.06	76.03	77.92	69.43	60.11	47.44
1.0 мкм	88.05	90.32	94.78	85.71	72.14	53.62
2.5 мкм	95.96	99.53	100.00	93.49	91.55	80.4
5.0 мкм	98.91	100.00	100.00	98.44	96.62	89.19
10.0 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Проникність						
Проникність, (см ³ /с)/(см ² *Па)	0.020	0.019	0.020	0.021	0.024	0.030

На початковому етапі додавання карбонату кальцію (до 15%) сприяє зменшенню середнього діаметра волокон (до 4,78 мкм у ПП 21), що створює щільнішу та більш розвинену волоконну структуру, підвищуючи затримуючу здатність матеріалу. Це підтверджується підвищенням затримуючої здатності для часток 0,7 мкм з 73,06% до 77,92%, та для 1,0 мкм – з 88,05% до 94,78%.

При подальшому збільшенні концентрації наповнювача (понад 30%) структура матеріалу стає менш придатною для фільтрувальних застосувань: діаметр волокон збільшується до 10,06 мкм (ПП 24), площа пор зростає до 144 мкм², а кількість перехрещень волокон знижується, що спричиняє зменшення затримуючої здатності (Рис. 3.13). Наприклад, для часток 0,7 мкм цей показник падає до 47,44%, а для 1,0 мкм – до 53,62%. Проникність при цьому зростає з 0,020 до 0,030 см³/(см²·Па).

Для оцінки впливу високих концентрацій карбонату кальцію на фізико-механічні характеристики було додатково виготовлено п'ять зразків за аналогічних умов до ПП 24 (Табл. 3.12). Це було зумовлено технологічними обмеженнями отримання матеріалів із меншим діаметром волокон (близько 6 мкм) при високому наповненні, тому усі зразки мали середній діаметр близько 10 мкм, аналогічний ПП 24 з вмістом наповнювача 60%.

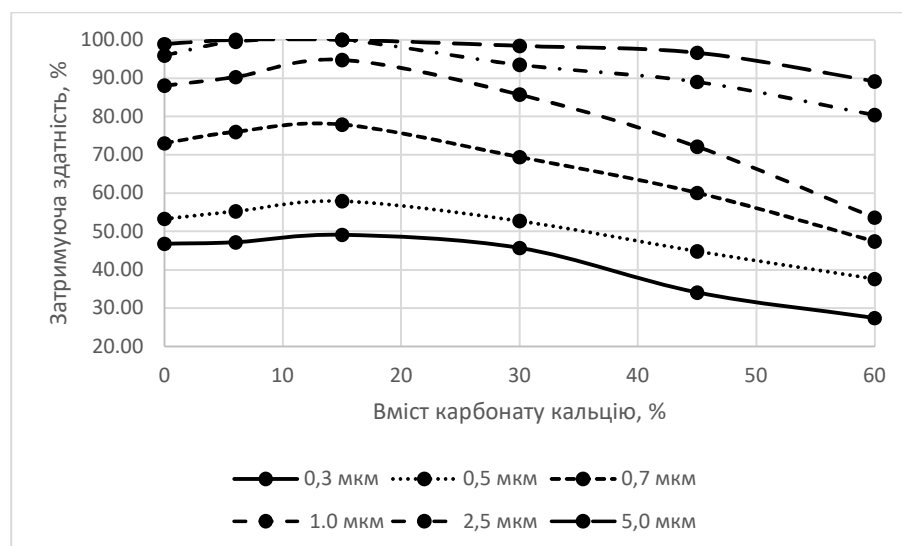


Рисунок 3.13 – залежність затримуючої здатності поліпропіленових волокнистих матеріалів від вмісту карбонату кальцію

Таблиця 3.12 – структура волокон та фізико-механічні властивості наповнених поліпропіленових волокнистих матеріалів

Зразок	ПП 24	ПП 25	ПП 26	ПП 27	ПП 28	ПП 29
Вміст CaCO_3 , %	60.00	45.00	30.00	15.00	6.00	0.00
MD видовження при розриві, %	8.68	15.18	26.02	57.69	57.26	56.39
TD видовження при розриві, %	10.41	16.91	28.19	58.56	58.12	57.26
MD міцність при розриві, МПа	0.13	0.21	0.30	0.47	0.52	0.52
TD міцність при розриві, МПа	0.09	0.13	0.17	0.30	0.34	0.34

Збільшення вмісту карбонату кальцію у складі поліпропіленових волокнистих матеріалів суттєво впливає на їхні фізико-механічні властивості, зокрема на видовження при розриві у поздовжньому (MD) та поперечному (TD) напрямках. На початкових стадіях введення наповнювача, до 15% Omyafiber 800, спостерігається поступове збільшення видовження при розриві. Подальше збільшення вмісту карбонату кальцію призводить до зменшення цього показника, що свідчить про зміну механізму деформації волокнистих матеріалів.

Підвищення видовження при розриві на першому етапі (зразки ПП 24 – ПП 27) можна пояснити підвищенням теплопровідності, що виникає через присутність частинок наповнювача у волоконній структурі. Введення 15% карбонату кальцію (ПП 27) сприяє значному підвищенню MD видовження при розриві до 57.7%, а TD – до 58.6%. Таке зростання пояснюється більш рівномірним розподілом

наповнювача в полімерній матриці, що зменшує концентрацію напружень у зоні деформації та сприяє кращій взаємодії між волокнами.

З подальшим збільшенням вмісту карбонату кальцію понад 15% відбувається погіршення механічних характеристик, зокрема спостерігається зменшення MD та TD видовження при розриві (зразки ПП 28 і ПП 29). При концентрації 60% наповнювача (ПП 24) значення видовження при розриві у поздовжньому напрямку знижується до 8.68%, а в поперечному – до 10.41%. Це пояснюється надлишковою присутністю частинок карбонату кальцію, що призводить до порушення цілісності волокон та утворення структурних дефектів у матеріалі. Наповнювач у великих концентраціях перешкоджає формуванню міцних міжволоконних зв'язків, що призводить до зниження здатності матеріалу до пластичної деформації та його крихкого руйнування (Рис. 3.14).

Структурні характеристики волокон усіх зразків були подібними, оскільки середній діаметр волокон змінюється у вузькому діапазоні 9.97–10.29 мкм. Незначні коливання медіанного діаметра, що становить 12.61–13.79 мкм, не чинять суттєвого впливу на механізм руйнування матеріалу. Пористість у зразках із вмістом 30% і більше Omya fiber 800 демонструє тенденцію до зниження, що вказує на ущільнення структури матеріалу, однак це не компенсує негативний вплив надлишкового наповнювача.

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок, що раціональним вмістом карбонату кальцію для покращення видовження при розриві є 15%. При цьому зразки демонструють найкращі показники видовження при розриві без суттєвого погіршення міцності при розриві. Використання вищих концентрацій наповнювача супроводжується зниженням еластичності матеріалу та зростанням його ламкості, що необхідно враховувати при проектуванні волокнистих полімерних матеріалів з модифікованим складом.

Отже, в цьому підрозділі було досліджено вплив вмісту карбонату кальцію на структуру волокон, фізико-механічні властивості та затримуючу здатність волокнистих матеріалів на основі поліпропілену. Зокрема, за введення в склад поліпропілену до 15% карбонату кальцію видовження при розриві волокнистих

матеріалів збільшується на 1.3%, середній діаметр волокна зменшується майже на 30%, а середня площа пори на 19%, що сприяє збільшенню затримуючої здатності волокнистих матеріалів відносно субмікронних часток на 2,5-6%.

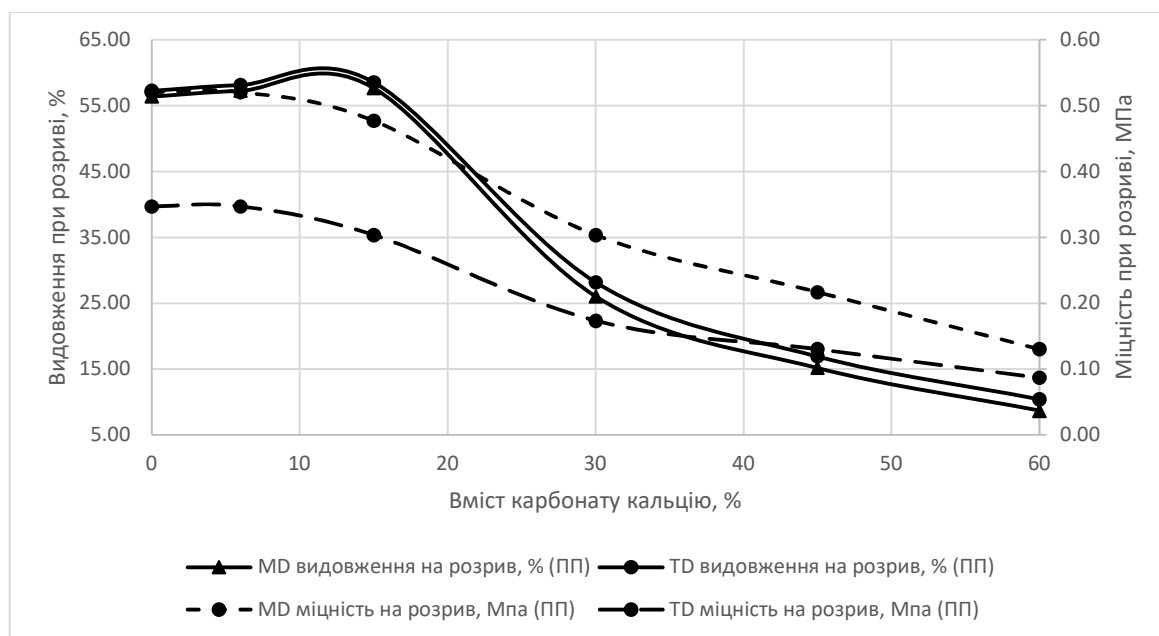


Рисунок 3.14 – Залежність видовження та міцності при розриві поліпропіленових волокнистих матеріалів від вмісту карбонату кальцію

При перевищенні вмісту наповнювача показника 15% спостерігається зниження волокнуутворюючих властивостей композиції, поступове зниження фізико-механічних характеристик, зростання середнього діаметра волокна та середньої площі пор, що негативно впливає на затримуючу здатність волокнистого полотна.

3.2.4 – Дослідження властивостей волокнистих матеріалів на основі модифікованого поліпропілену

У розділі 3.2.3 було детально розглянуто можливість наповнення поліпропілену карбонатом кальцію з метою зменшення вмісту полімеру та зниження собівартості волокнистих матеріалів. Проте встановлено, що такий підхід негативно впливає на фізико-механічні характеристики, зокрема на відносне видовження при розриві та міцність при розриві. Внаслідок цього постає потреба у

пошуку ефективних способів компенсації втрати еластичності та міцності, адже погіршення експлуатаційних властивостей (особливо при високих концентраціях карбонату кальцію) істотно обмежує сфери застосування поліпропіленових волокнистих матеріалів.

У цьому підрозділі предметом дослідження стає можливість модифікації поліпропілену за допомогою пропіленових еластомерів Vistamaxx 6902 та Vistamaxx 8880 (виробництва ExxonMobil). Ці еластомери, завдяки своїй структурі на основі ізотактичного пропілену з рандомізованим розподілом етиленових блоків, мають здатність істотно поліпшувати еластичність і міцність полімерної матриці. Крім того, їх сумісність із поліпропіленом дає змогу зберегти основні переваги поліпропілену, зокрема низьку густину (приблизно 0,90–0,91 г/см³ для вихідного поліпропілену) й відносно високу технологічну зручність перероблювання в умовах методу аеродинамічного розпилення розплаву (Табл. 3.13).

У процесі виготовлення дослідних зразків (ПП 30 – ПП 37) було збережено усі режими екструзії, налаштовані раніше під ненаповнений та немодифікований поліпропілен Sabic 519A (див. підрозділ 3.2.2). Проте введення значних кількостей еластомеру Vistamaxx (25 % і більше) спричинило виразні ускладнення на стадії подачі сировини в екструдер. Найкритичніші прояви спостерігалися для композицій із 50 % Vistamaxx 6902 (зразок ПП 33) та 50 % Vistamaxx 8880 (зразок ПП 37).

Основна проблема полягала в тому, що Vistamaxx порівняно з поліпропіленом має нижчу температуру плавлення (близько 64 °С для Vistamaxx 6902 і близько 97 °С для Vistamaxx 8880, тоді як у поліпропілену вона перевищує 160–165 °С). За однакових температур у зоні завантаження, де температура недостатньо висока для повного розплавлення поліпропілену, полімер з меншою температурою плавлення уже починає розм'якшуватися та налипати на внутрішні поверхні металевих стінок екструдера та завантажувального бункера. Як наслідок, утворюється так звана «брила» або «місток», що заважає рівномірній подачі сировини у шнек.

Таким чином, матеріал залипає в зоні завантаження й ускладнює стабільну подачу гранул. Це, своєю чергою, призводить до нерівномірної подачі сировини, що негативно позначається на рівномірності потоку розплаву, а отже, і на стабільності

формування волокон. При помірному вмісті Vistamaxx (5–10 %) незначне налипання не створює таких суттєвих проблем: поліпропіленовий компонент залишається основою, забезпечуючи стабільне транспортування по шнеку. Однак за підвищеної масової частки еластомеру (25–50 %) матеріал починає злипатися безпосередньо в зоні живлення.

Таблиця 3.13 – умови отримання волокнистих матеріалів на основі модифікованого поліпропілену

Зразок	ПП 30	ПП 31	ПП 32	ПП 33	ПП 34	ПП 35	ПП 36	ПП 37
Композиція								
PP Sabic 519A, %	95	90	75	50	95	90	75	50
Vistamaxx 6902, %	5	10	25	50	0	0	0	0
Vistamaxx 8880, %	0	0	0	0	5	10	25	50
Зразок волокнистого полотна								
Щільність зразка, г/м ²	68.71	68.80	69.47	67.77	67.42	68.03	68.33	67.67
Частота обертання основного двигуна, Гц	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Продуктивність екструдера, г/год	177	177	177	177	177	177	177	177
Частота обертання турбіни, Гц	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Відстань до приймального барабана, см	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Відкриття сопла, см	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70
Швидкість повітря, м/с	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75
Тиск повітря, мбар	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31
Витрата повітря, см ³ /с	14.02	14.02	14.02	14.02	14.02	14.02	14.02	14.02
Товщина зразка, мкм	340	328	322	321	326	338	326	327

Введення пропіленових еластомерів Vistamaxx у склад поліпропіленових волокнистих матеріалів майже не впливає на структурні характеристики волокон, оскільки середні, модальні та медіанні діаметри залишаються у межах статистичних відхилень. Для прикладу, середній діаметр у зразках ПП 30 – ПП 37 коливається в межах 6,2–6,3 мкм, а мінімальні й максимальні діаметри також змінюються несуттєво.

Пористість, як і площа пор, хоч і демонструє невеликі коливання, в цілому зберігається близькою до показників вихідного ПП (зразок ПП 6). Переплетення волокон теж не зазнає різкого зростання чи зменшення внаслідок додавання еластомеру. Тому можна стверджувати, що Vistamaxx не змінює волокноутворення

радикально, а основні характеристики, котрі визначають діаметр волокон і пористість полотна, лишаються сталими (Табл 3.14).

Таблиця 3.14 – структура волокон нетканих матеріалів на основі модифікованого поліпропілену

Зразок	ПП 30	ПП 31	ПП 32	ПП 33	ПП 34	ПП 35	ПП 36	ПП 37
Композиція								
PP Sabic 519A, %	95	90	75	50	95	90	75	50
Vistamaxx 6902, %	5	10	25	50	-	-	-	-
Vistamaxx 8880, %	-	-	-	-	5	10	25	50
Структура волокон								
Середній діаметр волокон, мкм	6.25	6.25	6.30	6.27	6.32	6.31	6.30	6.29
Мода діаметрів волокон, мкм	5.30	5.18	5.42	5.37	5.28	5.42	5.21	5.49
Медіанний діаметр волокон, мкм	7.13	7.01	7.27	7.38	7.44	7.21	7.24	7.41
Мінімальний діаметр волокон, мкм	0.67	0.68	0.69	0.69	0.69	0.69	0.67	0.70
Максимальний діаметр волокон, мкм	93.93	92.64	91.56	88.32	88.79	89.13	89.01	86.69
Середня площа пори, мкм ²	51.78	50.45	54.43	56.60	52.40	58.38	54.33	48.58
Мінімальна площа пори, мкм ²	3.22	3.20	3.20	3.10	3.10	3.11	3.11	3.22
Максимальна площа пори, мкм ²	3437	4781	3822	4832	5251	5449	3470	5717
Пористість	0.18	0.17	0.13	0.21	0.19	0.24	0.24	0.14
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	3900	3740	3695	3830	3790	3705	3840	3805

Проникність виготовлених волокнистих полотен теж залишається схожою на вихідні показники чистого поліпропілену. За незмінних методичних умов вимірювань (товщина полотна, швидкість потоку повітря та інші параметри) проникність усіх зразків перебуває у діапазоні 0.018–0.020 (см³/с)/(см²·Па), тобто відмінності не виходять за межі експериментальної похибки. Такий збіг свідчить про подібний розмір пор і схожу густоту укладання волокон, оскільки проникність безпосередньо залежить від мікропорожнин між волокнами та їхнього розподілу.

Натомість затримуюча здатність виявилася вищою у зразках із підвищеною часткою Vistamaxx (Рис. 3.15). Найпомітніший приріст спостерігається для часток розміром 0.3–0.7 мкм, де відсоток затримування систематично зростає зі

збільшенням вмісту пропіленового еластомеру (Табл. 3.15). Попри те, що сама структура волокон лишилася схожою, можна зробити висновок: ймовірно, основну роль у підвищенні фільтрувальної ефективності відіграють адгезійні властивості еластомерів.

Таблиця 3.15 – Затримуюча здатність та проникність волокнистих матеріалів на основі модифікованого поліпропілену

Зразок	ПП 30	ПП 31	ПП 32	ПП 33	ПП 34	ПП 35	ПП 36	ПП 37
Композиція								
PP Sabic 519A, %	95	90	75	50	95	90	75	50
Vistamaxx 6902, %	5	10	25	50	-	-	-	-
Vistamaxx 8880, %	-	-	-	-	5	10	25	50
Затримуюча здатність								
0.3 мкм	46.91	47.03	47.21	47.34	46.96	47.01	47.32	48.02
0.5 мкм	53.38	53.52	53.72	53.87	53.44	53.49	53.85	54.64
0.7 мкм	73.17	73.36	73.64	73.84	73.25	73.33	73.81	74.90
1.0 мкм	88.18	88.41	88.75	88.99	88.28	88.37	88.95	90.27
2.5 мкм	96.10	96.35	96.72	96.98	96.21	96.31	96.94	98.38
5.0 мкм	99.06	99.31	99.69	99.97	99.16	99.27	99.92	100.00
10.0 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Проникність								
Проникність, $(\text{см}^3/\text{с})/(\text{см}^2 \cdot \text{Па})$	0.018	0.019	0.019	0.020	0.019	0.019	0.019	0.018

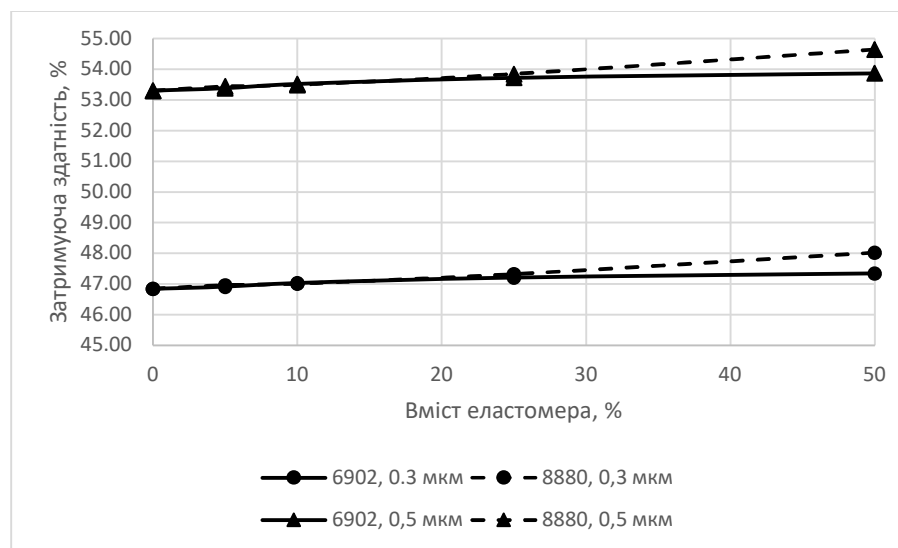


Рисунок 3.15 – Залежність затримуючої здатності волокнистих матеріалів від вмісту пропіленового еластомеру

Завдяки своїй молекулярній будові Vistamaxx демонструє виражену адгезивність поверхні розплаву, що не зникає повністю й після формування

волокна. На мікрорівні це проявляється у здатності волокна «притягувати» та утримувати аерозольні чи пилові частинки, особливо дрібного розміру.

Еластомерні сегменти мають підвищену поляризованість порівняно з поліпропіленом, що призводить до кращого затримання часток аерозолі різного діаметра. Унаслідок цього, коли частинки проходять крізь волоконний шар, вони частіше осідають на волокнах, підсилюючи загальний бар'єрний ефект полотна. Підвищена адгезія не перетворює волокно на «липке» у побутовому сенсі, проте збільшує імовірність взаємодії частинки з поверхнею волокна.

Саме тому показники фільтрування за малих діаметрів частинок із введенням еластомера виявляються вищими, тоді як макроскопічні характеристики матеріалу, такі як середній діаметр волокон, пористість чи проникність, залишаються фактично незмінними. Ця особливість дозволяє отримати волокнисті поліпропіленові матеріали з вищим бар'єрним рівнем, не змінюючи при цьому основної структури полотна та його проникності.

Введення пропіленових еластомерів Vistamaxx до поліпропіленової матриці істотно впливає на деформаційно-міцнісні характеристики волокнистих матеріалів, проте характер цих змін у показниках видовження і міцності різний (Табл 3.16). Видовження при розриві зростає досить істотно, натомість міцність при розриві помітно знижується.

Таблиця 3.16 – фізико-механічні характеристики волокнистих матеріалів на основі модифікованого поліпропілену

Зразок	ПП 30	ПП 31	ПП 32	ПП 33	ПП 34	ПП 35	ПП 36	ПП 37
Композиція								
PP Sabic 519A	95	90	75	50	95	90	75	50
Vistamaxx 6902	5	10	25	50	-	-	-	-
Vistamaxx 8880	-	-	-	-	5	10	25	50
Механічні властивості								
MD видовження при розриві, %	20.4	32.2	84.2	232.0	22.5	47.3	161.1	442.3
TD видовження при розриві, %	21.1	34.6	88.6	240.9	23.4	48.6	172.7	464.8
MD міцність при розриві, МПа	0.11	0.10	0.08	0.05	0.11	0.10	0.07	0.03
TD міцність при розриві, МПа	0.08	0.07	0.05	0.03	0.07	0.06	0.04	0.02

Якщо брати за точку відліку зразок ПП 6 без еластомеру, то його видовження і в поздовжньому (MD), і в поперечному (TD) напрямках приблизно дорівнює 10 %. Таке відносно невелике значення є типовим для жорсткого поліпропіленового полотна. Уже при введенні 5–10 % Vistamaxx (зразки ПП 30, ПП 31, ПП 34, ПП 35) спостерігається суттєве підвищення видовження при розриві (Рис. 3.16). Показник зростає у два-три рази, тобто волокниста структура набуває додаткової здатності до розтягування. При великих концентраціях еластомеру, як-от 25 % і 50 % (зразки ПП 32, ПП 33, ПП 36, ПП 37), відбувається стрибкоподібний перехід від десятків відсотків видовження до 200–400 %. Така різниця пояснюється природою еластомеру, що підвищує гнучкість матриці: його молекулярні ланцюги легко деформуються, поглинаючи значну частину напружень, які раніше спричиняли розрив чистого поліпропілену.

Водночас міцність при розриві при високих частках Vistamaxx помітно падає (Рис. 3.17). При невеликому додаванні еластомеру (5–10 %) вона знижується несуттєво (з 0,12–0,05 МПа до приблизно 0,1–0,07 МПа в MD і TD), проте все ще залишається прийнятною для застосувань, які потребують підвищеної еластичності. У зразках з концентрацією 25–50 % еластомеру міцність різко зменшується. Порівняно з чистим поліпропіленом, де граничне навантаження складало 0,12 МПа в MD (і 0,05 МПа в TD), тут фіксуються показники на рівні 0,03–0,05 МПа або навіть нижче.

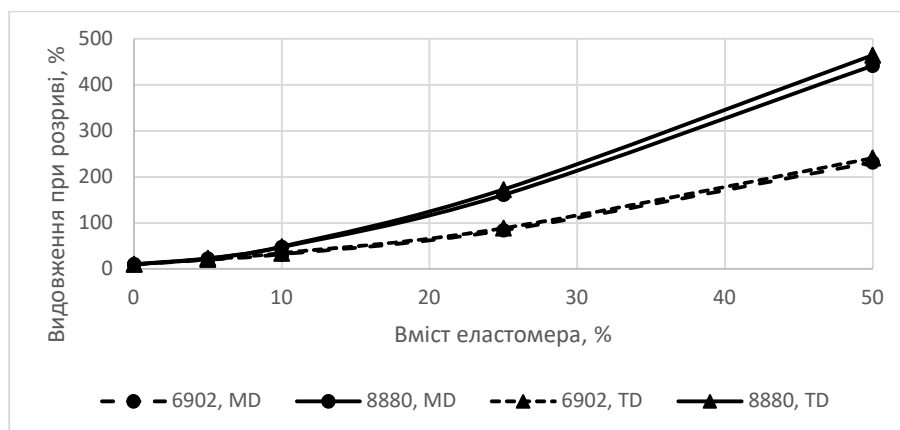


Рисунок 3.16 – Залежність видовження при розриві поліпропіленових волокнистих матеріалів від вмісту еластомера

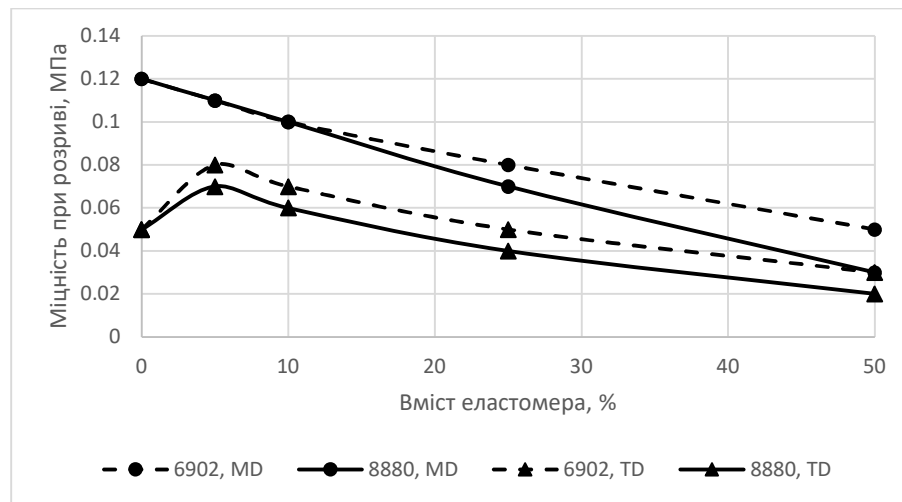


Рисунок 3.17 – Залежність міцності при розриві поліпропіленових волокнистих матеріалів від вмісту еластомера

Причиною помітного зростання видовження при розриві є висока гнучкість ланцюгів еластомеру. Властива для Vistamaxx структура має меншу кристалічність, тож у процесі деформації ланцюги можуть розправлятися та поглинати механічну енергію, не викликаючи передчасного руйнування волокон. У поліпропілені, де кристалічна фаза визначає жорсткість, немає стількох рухливих сегментів, отже він розривається досить рано. Коли еластомер стає переважною частиною композиції, волокна мають здатність до великої деформації, але водночас немає «жорсткого скелета», який був притаманний чистому поліпропілену.

Таким чином, досягнуто важливого проміжного результату, що дозволяє впевнено переходити до наступного етапу роботи, де вже модифікований Vistamaxx поліпропілен можна знову наповнювати карбонатом кальцію. Цей підхід має забезпечити комплексне розв’язання проблеми, коли, з одного боку, вдається скоротити витрати синтетичного полімеру та зменшити тиск на довкілля, а з іншого — підтримати належний рівень механічних властивостей волокнистих матеріалів.

3.2.5 – Дослідження властивостей композитних волокнистих матеріалів на основі модифікованого поліпропілену, наповненого карбонатом кальцію

У попередніх підрозділах було продемонстровано, що додавання значної кількості карбонату кальцію до поліпропілену дає змогу суттєво зменшити витрати

базового полімеру й таким чином знизити собівартість волокнистих матеріалів. Проте це супроводжується відчутним погіршенням механічних характеристик, насамперед видовження при розриві та міцність при розриві знижуються настільки, що сфера застосувань кальцій-карбонат-наповненого поліпропілену різко звужується.

У попередньому розділі було з'ясовано, що пропіленові еластomers Vistamaxx, завдяки своїй здатності істотно підвищувати видовження волокнистих матеріалів при розриві, здатні повернути волокнистим матеріалам втрачений рівень еластичності, хоча за високих концентрацій еластомеру неминуче спостерігається падіння міцності. Попри це, саме поєднання еластомера з наповнювачами на основі карбонату кальцію залишається найбільш перспективним шляхом досягнення одночасно й здешевлення, і зниження екологічного тиску, і підвищення функціональності волокнистого матеріалу.

Цей розділ присвячений експериментальним дослідженням композитів на основі поліпропілену, що вже містить у своїй структурі Vistamaxx, і додатково наповненого карбонатом кальцію. Передбачається, що раціональні масові співвідношення між базовим полімером, еластомером і наповнювачем на основі карбонату кальцію дозволять суттєво скоротити вміст синтетичної компоненти без критичного погіршення фізико-механічних властивостей.

Процес виготовлення зразків композитних матеріалів ґрунтувався на використанні поліпропілену, модифікованого пропіленовим еластомером Vistamaxx 8880, та додатково наповненого карбонатом кальцію у вигляді концентрату Omyafiber 800 із вмістом 60 % наповнювача на основі карбонату кальцію. Вибір саме Vistamaxx 8880 пояснюється тим, що під час попередніх експериментів із двома еластомерами (6902 та 8880) було встановлено його кращі показники міцності та дещо вищу затримуючу здатність. У цьому проєкті було вирішено зупинитися на 10 % і 25 % вмісту еластомеру, оскільки при 50 % помітно ускладнюється перероблення полімерної композиції, що докладно описано у розділі 3.2.4.

Карбонат кальцію вводився у формі концентрату Omyafiber 800, виготовлення якого розглянуто в розділі 3.1. Висока (60 %) концентрація наповнювача на основі карбонату кальцію в такому концентраті давала змогу варіювати його частку і водночас зберігати стабільну дисперсію мінералу в полімерній матриці. Це, утім, помітно впливало на теплопровідність полімерного розплаву та його здатність до волокноутворення, тому виникла потреба в адаптації режимів подачі повітря, для збереження стабільності потоку розплаву.

Температури перероблювання не змінювалися порівняно з розділом 3.2.3: зони екструдера залишалися в діапазоні 220–280 °С, а температура повітря становила 390 °С. Натомість для відстані від сопла до барабана була застосована низка модифікацій: при більших концентраціях Omyafiber 800 (зразки ПП 40, ПП 41, ПП 44, ПП 45) ця відстань зменшувалася до 6,3–7,2 см, щоб запобігти передчасному охолодженню та кристалізації розплаву в повітрі. Подібний підхід дозволяв зберегти волокна теплими достатньо довго для ефективного зчеплення в полотні, оскільки наповнювач на основі карбонату кальцію прискорює відведення тепла й робить розплав менш еластичним (Табл. 3.17).

Було виявлено, що дотримання оптимальних відстаней від сопла до барабана, збільшення швидкості та тиску повітря, а також мінімальні корективи у відкритті сопла дозволили втримувати стабільність процесу навіть за високого (до 60 %) вмісту концентрату карбонату кальцію. Таким чином, усі зразки (ПП 38 – ПП 45) вийшли придатними для подальшого дослідження їх механічних та фільтрувальних характеристик.

Введення карбонату кальцію в різних концентраціях зумовлює характерну зміну структури волокон та пористості волокнистого матеріалу, подібну до тієї, що вже спостерігалася у попередніх дослідженнях (розділ «3.2.3»). За помірного вмісту наповнювача на основі карбонату кальцію (15–20 %) середній діаметр волокна зменшується, а кількість перехрещень волокон зростає за збереження параметрів повітряного потоку; водночас площа пор залишається відносно малою (Табл. 3.18). Такий ефект зумовлений тим, що дрібнодисперсні частинки карбонату кальцію,

рівномірно розподілені в розплаві, слугують точками розгалуження волокон, локально збільшуючи теплопровідність та знижуючи в'язкість розплаву.

Таблиця 3.17 – умови отримання зразків композитних волокнистих матеріалів на основі модифікованого поліпропілену

Зразок	ПП 38	ПП 39	ПП 40	ПП 41	ПП 42	ПП 43	ПП 44	ПП 45
Композиція								
PP Sabc 519A, %	75	70	50	30	60	55	35	15
Omyafiber 800, %	15	20	40	60	15	20	40	60
Vistamaxx 8880, %	10	10	10	10	25	25	25	25
Зразок волокнистого полотна								
Частота обертання основного двигуна, Гц	5	5	5	5	5	5	5	5
Продуктивність екструдера, г/год	210	221	291	349	214	217	296	356
Частота обертання турбіни, Гц	50	50	50	50	50	50	50	50
Відстань до приймального барабана, см	10.0	10.0	7.2	6.3	10.0	10.0	8.2	6.3
Відкриття сопла, см	3.7	3.7	3.5	3.1	3.7	3.7	3.6	3.1
Швидкість повітря, м/с	32.33	32.33	40.55	51.73	32.33	32.33	38.71	51.73
Тиск повітря, мбар	6.27	6.27	11.27	19.36	6.27	6.27	10.15	19.36
Витрата повітря, см ³ /с	15.23	15.23	18.12	21.96	15.23	15.23	16.79	21.96

Таблиця 3.18 – структура волокон композитних волокнистих матеріалів на основі модифікованого поліпропілену

Зразок	ПП 38	ПП 39	ПП 40	ПП 41	ПП 42	ПП 43	ПП 44	ПП 45
Композиція								
PP Sabc 519A, %	75	70	50	30	60	55	35	15
Omyafiber 800, %	15	20	40	60	15	20	40	60
Vistamaxx 8880, %	10	10	10	10	25	25	25	25
Структура волокон								
Середній діаметр волокна, мкм	4.79	4.82	6.42	9.75	4.81	4.91	6.44	9.58
Мода діаметрів волокон, мкм	3.92	4.16	5.51	8.29	4.00	4.14	5.43	7.96
Медіанний діаметр волокна, мкм	5.54	5.64	7.62	11.08	5.52	5.8	7.51	10.99
Мінімальний діаметр волокна, мкм	0.53	0.54	0.70	1.06	0.52	0.55	0.71	1.03
Максимальний діаметр волокна, мкм	72.81	72.22	94.96	129.69	75.83	69.55	90.38	127.82
Середня площа пори, мкм ²	27.01	29.80	60.92	153.31	25.49	28.22	53.96	148.83
Мінімальна площа пори, мкм ²	2.91	2.91	3.12	3.50	3.01	3.01	3.23	3.4
Максимальна площа пори, мкм ²	6739	6768	6224	9421	8670	5032	5672	7971
Пористість	0.33	0.19	0.16	0.13	0.29	0.19	0.16	0.12

Коли вміст наповнювача на основі карбонату кальцію зростає суттєво (40 % і більше), стає необхідно значно збільшувати швидкість та тиск повітря, щоб підтримувати стабільне волокноутворення. У цих випадках різке прискорення потоку повітря призводить не тільки до підвищеного витягування волокон, а й до звуження конуса розпилення розплаву та, відповідно, меншої турбулентності повітряного потоку, що сприяє збільшенню середнього діаметра волокна.

У середньому спостерігається зростання показників (наприклад, діаметр волокна збільшується з 6,4 до 9,5–9,7 мкм). Площа пор також зростає, іноді досить різко (наприклад, зі 60–70 мкм² до понад 150 мкм²), оскільки частина утворених волокон має більший діаметр і вкладається менш щільно.

Щодо впливу Vistamaxx, його введення зменшує загальну в'язкість розплаву порівняно з чистим ПП з тим самим вмістом наповнювача на основі карбонату кальцію. Еластомерні сегменти в полімері покращують текучість і дають змогу витягувати тонші волокна. Тому навіть за значної кількості наповнювача (зокрема, 40 % чи 60 %) у низці зразків можна бачити менший середній діаметр і модальний діаметр волокна, порівняно зі зразками ПП 23 та ПП 24, що виготовлені без додавання Vistamaxx. Хоча висока теплопровідність Наповнювач на основі карбонату кальцію і зумовлює пришвидшене охолодження, пропіленовий еластомер частково компенсує це, утворюючи більш еластичний розплав, який довше залишається придатним для розтягування.

У результаті можна підсумувати, що помірна частка карбонату кальцію (15–20 %) у присутності Vistamaxx створює найбільш тонковолоконну структуру з інтенсивним переплетенням та малою середньою площею пори. Натомість висока концентрація (40–60 %) призводить до збільшення середнього діаметра і дисперсії діаметрів волокон, а також до зростання площі пор, що пояснюється необхідністю суттєво коригувати параметри повітряного потоку для забезпечення стабільності процесу.

Введення карбонату кальцію у модифікований поліпропіленовий волокнистий матеріал загалом зберігає тенденцію до погіршення деформаційно-міцнісних властивостей із підвищенням концентрації наповнювача на основі карбонату

кальцію, проте наявність еластомеру суттєво пом'якшує ці негативні наслідки. У попередніх експериментах (розділ «3.2.3») було показано, що без еластомеру зростання вмісту наповнювача на основі карбонату кальцію різко зменшує здатність волокнистого матеріалу до видовження та знижує міцність при розриві за вмісту карбонату кальцію понад 15%. Отримані дані свідчать, що сама тенденція зберігається: видовження при розриві зразка ПП 38 вище, порівняно зі зразком ПП 35 (без карбонату кальцію), так само як для зразків ПП 46 та ПП 42.

Важливо те, що при збільшенні вмісту Наповнювач на основі карбонату кальцію до 40 % (зразки ПП 40, ПП 44) величина видовження при розриві наближається та перевищує показник 10,8 % MD, 11,7 % TD у ПП 6, зразку, що є відображенням стандартного волокнистого поліпропіленового матеріалу, широко розповсюдженого на ринку (Табл. 3.19). Це свідчить про те, що, на відміну від немодифікованих систем, де за 40 % мінералу спостерігалось різке зниження механічних властивостей, еластомер дає змогу повернутися до рівня традиційних поліпропіленових матеріалів за фізико-механічними характеристиками, зменшивши частку синтетичного полімеру у волокнистому матеріалі на 40%.

Таблиця 3.19 – фізико-механічні характеристики композитних волокнистих матеріалів на основі модифікованого поліпропілену

Зразок	ПП 38	ПП 39	ПП 40	ПП 41	ПП 42	ПП 43	ПП 44	ПП 45
Композиція								
PP Sabic 519A, %	75	70	50	30	60	55	35	15
Omyafiber 800, %	15	20	40	60	15	20	40	60
Vistamaxx 8880, %	10	10	10	10	25	25	25	25
Фізико-механічні властивості								
MD видовження при розриві, %	47.8	28.9	10.8	4.8	164.4	120.3	21.6	8.1
TD видовження при розриві, %	49.5	30.7	11.7	5.6	175.5	123.1	23.3	9.3
MD міцність при розриві, МПа	0.11	0.10	0.07	0.05	0.09	0.08	0.06	0.04
TD міцність при розриві, МПа	0.06	0.06	0.04	0.03	0.05	0.05	0.03	0.02

Підсумовуючи, введення карбонату кальцію у модифікований поліпропілен змінює фізико-механічні властивості в бік зменшення видовження та міцності при

розриві, однак завдяки еластомеру цей негативний вплив виявляється меншим, ніж у разі використання немодифікованого ПП. При помірному вмісті (до 40 %) наповнювача на основі карбонату кальцію матеріал вдається «утримувати» на рівні показників традиційних поліпропіленових матеріалів щодо видовження при розриві. При екстремальних (60 %) концентраціях мінералу загальна міцність і еластичність, попри еластомерну компоненту, відчутно знижуються, що обмежує сфери потенційного застосування таких систем.

Введення карбонату кальцію в модифікований поліпропілен поєднується зі зміною параметрів проникності та затримуючої здатності волокнистих полотен за тією ж логікою, що й у випадку немодифікованого ПП: помірний вміст наповнювача на основі карбонату кальцію (близько 15–20 %) сприяє підвищенню здатності матеріалу утримувати дрібні частинки й підтримує проникність на рівні вихідного зразка, а за надвисоких концентрацій (40–60 %) мінералу відчутно погіршується фільтрувальна ефективність у діапазоні 0.3–1.0 мкм (Табл. 3.20). Завдяки еластомеру Vistamaxx, зокрема його здатності знижувати в'язкість розплаву й формувати рівномірніші волокна, вдається частково компенсувати ці негативні ефекти.

Таблиця 3.20 – затримуюча здатність та проникність композитних волокнистих матеріалів на основі модифікованого поліпропілену

Зразок	ПП 38	ПП 39	ПП 40	ПП 41	ПП 42	ПП 43	ПП 44	ПП 45
Композиція								
PP Sabic 519A	75	70	50	30	60	55	35	15
Omyafiber 800	15	20	40	60	15	20	40	60
Vistamaxx 8880	10	10	10	10	25	25	25	25
Затримуюча здатність								
0.3 мкм	59.85	59.42	46.13	28.62	61.04	60.96	46.13	29.39
0.5 мкм	60.50	58.51	52.04	44.35	61.70	60.51	54.85	46.00
0.7 мкм	78.01	73.66	62.43	48.98	79.56	74.83	63.64	50.81
1.0 мкм	97.93	96.38	76.32	55.81	99.88	99.38	81.91	56.63
2.5 мкм	100.00	100.00	94.05	82.27	100.00	98.90	96.22	85.08
5.0 мкм	100.00	100.00	100.00	93.01	100.00	100.00	98.45	95.53
10.0 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Проникність								
Проникність, (см ³ /с)/(см ² *Па)	0.015	0.016	0.020	0.030	0.016	0.016	0.019	0.029

Завдяки Vistamaxx, навіть за значних концентрацій наповнювача на основі карбонату кальцію з'являється можливість підтримувати достатньо низьку в'язкість розплаву, щоби сформувати матеріал із кращою фільтрувальною здатністю, аніж мав би немодифікований ПП з аналогічним вмістом мінерального наповнювача.

При цьому затримуюча у діапазоні 0.3–0.7 мкм часто залишається подібною до рівня традиційних поліпропіленових матеріалів. Якщо розглядати зразок із 40 % наповнювача на основі карбонату кальцію (зокрема ПП 40), затримуюча здатність у діапазоні 0.3–1.0 мкм хоч і дещо нижча, ніж у традиційних поліпропіленових матеріалів, але набагато вища, ніж у зразка ПП 23 (45% карбонату кальцію та 55% поліпропілену). Отже, помірне й високе наповнення наповнювачем на основі карбонату кальцію не призводить до настільки різкого зниження фільтрувальних властивостей, як у випадку немодифікованого поліпропілену.

3.2.6 – Дослідження властивостей діелектричних композитних волокнистих матеріалів на основі поліпропілену

З метою підвищення затримуючої здатності та дослідження впливу надання поверхні волокнистих матеріалів квазістатичного електричного поля на їх затримуючу здатність було проведено серію дослідів з поліпропіленом, наповненим стеаратом літію.

Основна увага приділялася впливу різних концентрацій стеарату літію (від 1 до 5%) на затримуючу здатність волокнистих матеріалів. Параметри екструзії та повітряного потоку (швидкість 29,75 м/с, тиск 5,31 мбар, витрата 14,021 см³/с) залишались незмінними порівняно з параметрами для ненаповненого поліпропілену (зразок ПП 6). Відстань до приймального барабана (10 см) та ступінь відкриття сопла (3,7 см) також не змінювались.

Електретні властивості волокнистим матеріалам на основі поліпропілену зі стеаратом літію надавались шляхом формування стійкого заряду на поверхні волокон у процесі їх виготовлення. Під час екструзії розплаву поліпропілену з додаванням стеарату літію, матеріал охолоджувався в електричному полі високої

напруги (30 кВ), яке створювалось спеціальним заряджувачем, розташованим над приймальним барабаном.

Стеарат літію виступав як функціональний агент, що сприяє формуванню стабільних зарядів на волокнах завдяки високій полярності та здатності до орієнтації своїх молекул у зовнішньому електричному полі. Під дією електричного поля молекули стеарату літію орієнтувалися і формували диполі, які забезпечували довготривале збереження електретного заряду у сформованих волокнистих матеріалах.

Результати показали, що введення стеарату літію суттєво впливає саме на затримуючу здатність матеріалів (Табл. 3.21).

Таблиця 3.21 – затримуюча здатність електретних волокнистих матеріалів на основі поліпропілену

Зразок	ПП 46	ПП 47	ПП 48	ПП 49	ПП 50
Композиція					
PP Sabic 519A, %	99	98	97	96	95
Стеарат літію, %	1	2	3	4	5
Затримуюча здатність					
0.3 мкм	54.57	82.72	91.05	96.31	98.62
0.5 мкм	64.36	88.53	96.42	98.36	99.81
0.7 мкм	81.41	94.56	98.95	100.00	100.00
1.0 мкм	91.62	99.04	100.00	100.00	100.00
2.5 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
5.0 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
10.0 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Проникність та електричні властивості					
Проникність, (см ³ /с)/(см ² *Па)	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020

Вже при 1% введення стеарату літію спостерігається помітне підвищення затримуючої здатності, особливо щодо найменших часток розміром 0,3 мкм (з 46,84% для зразка ПП 6 до 54,57% для ПП 46). Подальше збільшення концентрації стеарату літію до 5% (зразок ПП 50) значно покращує здатність матеріалів затримувати субмікронні частки: ефективність зростає до 98,62% для часток 0,3 мкм і сягає 100% для часток розміром від 0,7 мкм та більше.

Найбільш істотне покращення властивостей спостерігається в діапазоні від 0% до 2% стеарату літію (Рис. 3.18). Зокрема, для часток розміром 0,3 мкм затримуюча

здатність зростає від 46,84% (без стеарату літію) до 82,72% (при 2% стеарату літію), а для часток розміром 0,5 мкм — від 53,30% до 88,53% відповідно.

Подальше збільшення вмісту стеарату літію понад 2% забезпечує додаткове, але менш виражене покращення характеристик. При концентрації 5% стеарату літію затримуюча здатність для часток розміром 0,3 та 0,5 мкм сягає відповідно 98,62% та 99,81%. Для більших часток (0,7 та 1,0 мкм) вже при концентрації стеарату літію на рівні 3–4% затримуюча здатність досягає максимальних значень (близько 100%). При цьому проникність, структура волокон і фізико-механічні властивості досліджених композитних матеріалів практично не змінились (Табл. 3.22).

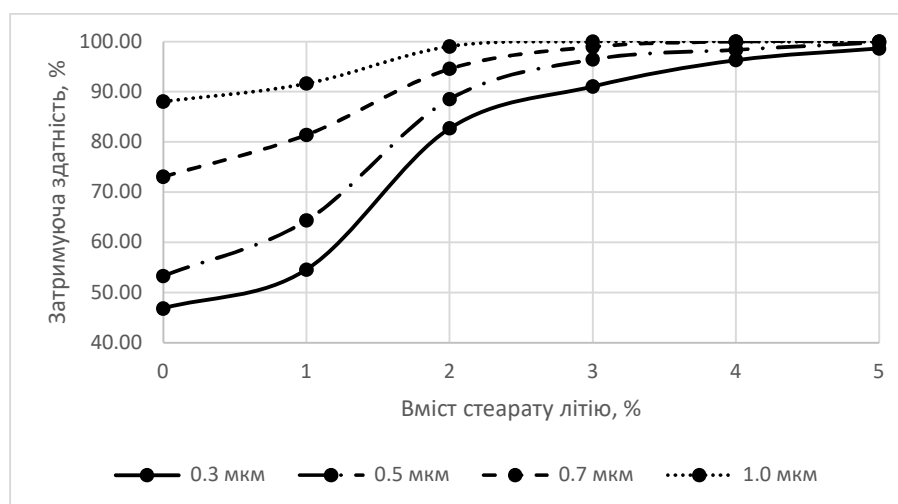


Рисунок 3.18 – Залежність затримуючої здатності волокнистих матеріалів від вмісту стеарату літію

Значення середнього діаметра волокон варіювались у вузькому діапазоні від 6,15 до 6,46 мкм, кількість перехрещень волокон залишалась близькою до показника вихідного зразка. Так само не зафіксовано значних змін у показниках механічних властивостей (міцність і видовження при розриві), що дозволяє зробити висновок про відсутність негативного впливу стеарату літію на загальні механічні характеристики матеріалу. Це підтверджує перспективність застосування стеарату літію для створення ефективних електретних фільтрувальних матеріалів зі стабільними експлуатаційними властивостями.

Таблиця 3.22 – структура волокон та властивості електретних волокнистих матеріалів на основі поліпропілену

Зразок	ПП 46	ПП 47	ПП 48	ПП 49	ПП 50
Композиція					
PP Sabc 519A, %	99	98	97	96	95
Стеарат літію, %	1	2	3	4	5
Структура волокон					
Середній діаметр волокна, мкм	6.24	6.15	6.22	6.34	6.46
Медіанний діаметр волокна, мкм	7.09	7.33	7.35	7.54	7.43
Середня площа пори, мкм ²	59.79	61.12	58.10	61.75	65.69
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	3920	3905	3800	3715	3685
Фізико-механічні та електричні властивості					
MD видовження при розриві, %	10.01	9.58	9.27	9.14	8.96
TD видовження при розриві, %	10.21	10.17	10.02	9.63	9.27
MD міцність при розриві, МПа	0.13	0.13	0.12	0.12	0.12
TD міцність при розриві, МПа	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07
Поверхневий опір, Ом/□	6.22×10^{14}	5.18×10^{14}	3.71×10^{13}	1.95×10^{13}	8.61×10^{13}
Час розсіювання заряду, хв	419	612	1284	1296	1311

Вимірювання поверхневого опору не показало суттєвої зміни електричної провідності, проте час розсіювання статичного заряду отриманих зразків сильно відрізнявся. Так, за переходу від 2% до 3% вмісту стеарату літію у складі волокнистого матеріалу можна помітити, що час утримання статичного заряду таким полотном виріс більше ніж вдвічі, що дає змогу стверджувати про виражені електретні властивості поліпропіленових волокнистих матеріалів, наповнених стеаратом літію, охолодження яких проходило під дією електричного поля високої напруги. Подальше збільшення вмісту стеарату літію практично не призводило до зростання часу утримання заряду.

3.2.7 – Дослідження властивостей антистатичних композитних волокнистих матеріалів на основі поліпропілену

У рамках даного дослідження здійснювалось формування антистатичних композитних волокнистих матеріалів на основі поліпропілену марки SABIC PP 519A з додаванням вуглецевих нанотрубок NanoCyl NC7000. Процес отримання таких матеріалів мав суттєві технологічні особливості у порівнянні зі стандартним формуванням чистого поліпропіленового полотна через значне збільшення в'язкості розплаву, що істотно ускладнювало його екструзію та витягування (Табл.

3.23). Так, в'язкість волокнистого матеріалу з 3% вуглецевих нанотрубок знизилась до показника 15,22 г/10 хв за температури 230 °С та навантаження 2.16 кг, порівняно з показником 89.04 г/10 хв для волокнистого матеріалу з ненаповненого поліпропілену.

Таблиця 3.23 – умови одержання антистатичних волокнистих матеріалів на основі поліпропілену

Зразок	ПП 51	ПП 52	ПП 53	ПП 54
Композиція				
PP Sabc 519A, %	99	98	97	72
Vistamaxx 8880, %	0	0	0	25
Вуглецеві нанотрубки NanoCyl 7000, %	1	2	3	3
Зразок волокнистого полотна				
Частота обертання основного двигуна, Гц	30	30	30	30
Продуктивність екструдера, г/год	1062	1062	1062	1062
Частота обертання турбіни, Гц	40	40	50	40
Відстань до приймального барабана, см	5	5	5	5
Відкриття сопла, см	5.0	3.7	2.7	3.7
Швидкість повітря, м/с	81.92	48.21	54.51	48.21
Тиск повітря, мбар	36.84	22.79	24.80	22.79
Витрата повітря, см ³ /с	47.37	22.95	25.37	22.95
Товщина зразка, мкм	3102	3168	3246	2981
Питомий опір, $\Omega/\square$	3.46×10^9	7.65×10^8	1.04×10^7	6.13×10^6
ПТР волокнистого матеріалу, г/10 хв	24,12	19,46	15,22	57,55

Для стабілізації процесу формування було необхідно збільшити швидкість повітря до 81.92 м/с та підвищити тиск повітря до 36.84 мбар (зразок ПП 51 із 1% нанотрубок). Вищі концентрації нанонаповнювача (понад 3%) зробили процес виготовлення практично неможливим, оскільки стабільне волокноутворення порушувалося агломерацією наночастинок, що призводило до утворення дефектів та розривів волокон.

Аналіз отриманих зразків показав різке погіршення фізико-механічних властивостей з додаванням вуглецевих нанотрубок (Рис. 3.19). Так, при введенні лише 1% нанотрубок видовження при розриві у поздовжньому напрямку (MD) знизилось із 56,4% (ненаповнений зразок подібної структури волокон ПП 1) до 6,21%, а при введенні 3% нанотрубок цей показник впав до 2,04%.

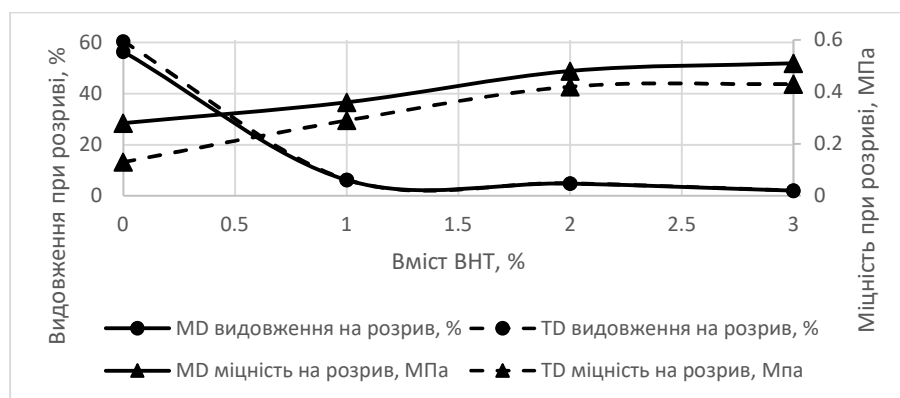


Рисунок 3.19 – Залежність фізико-механічних властивостей волокнистих матеріалів від вмісту вуглецевих нанотрубок

З іншого боку, введення вуглецевих нанотрубок мало позитивний ефект на електричні властивості матеріалу (Рис. 3.20), знижуючи поверхневий питомий опір композитів до $7,11 \cdot 10^{14}$ Ом/□ (зразок ПП 54) порівняно з $8,14 \cdot 10^{14}$ Ом/□ для ненаповненого поліпропілену.

Для компенсації негативного впливу вуглецевих нанотрубок на фізико-механічні властивості поліпропілену було проведено дослід з додаванням до складу композиції 25% Vistamaxx 8880. Така модифікація полімерної суміші дозволила підвищити видовження при розриві волокнистого матеріалу до 52% (MD) та 57% (TD), що все одно є показником видовження при розриві нижчим за ненаповнений поліпропілен.

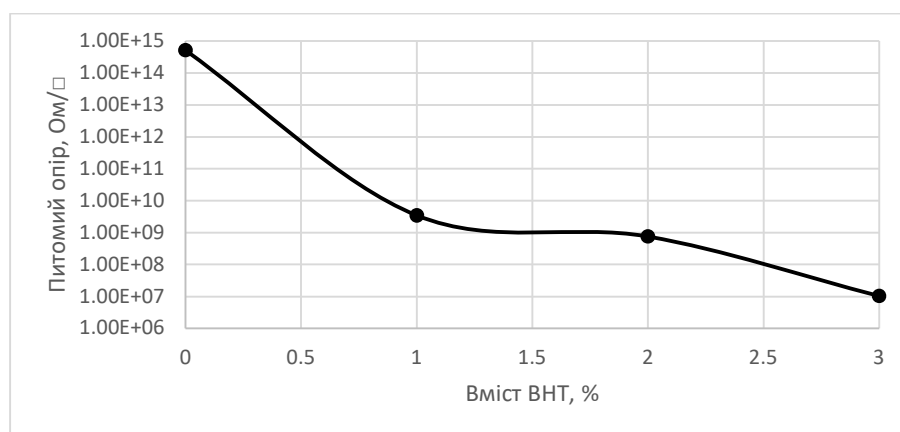


Рисунок 3.20 – Залежність питомого опору волокнистих матеріалів від вмісту вуглецевих нанотрубок

Отримані композитні матеріали, навіть за низьких концентрацій нанотрубок (1–3%), продемонстрували покращені антистатичні властивості, що дозволяє використовувати їх для антистатичних покриттів, хоча питання стабілізації технологічного процесу залишається відкритим і потребує подальших досліджень та оптимізації складів і режимів виробництва.

3.3 – Одержання композитних біорозкладних волокнистих матеріалів

В сучасних умовах екологічних викликів та необхідності зменшення впливу синтетичних відходів на навколишнє середовище, особливу увагу приділяють розробці біорозкладних матеріалів. Традиційні полімери, такі як поліпропілен, що широко використовуються у виробництві волокнистих матеріалів, мають серйозні недоліки, пов'язані з повільним розкладанням у природному середовищі та складністю їх утилізації, що призводить до накопичення великої кількості відходів на сміттєзвалищах і забруднення океанів. У зв'язку з цим виникла потреба у пошуку альтернативних біорозкладних матеріалів, здатних замінити традиційні синтетичні полімери без втрати їх функціональних властивостей.

Дослідження спрямоване на розробку композитних біорозкладних волокнистих матеріалів на основі полілактиду, модифікованого додаванням ПБАТ та цукрів, із подальшим наповненням карбонатом кальцію. Використання полілактиду як біорозкладної матриці є перспективним завдяки його здатності до природного розкладання, термопластичній поведінці та потенційно перспективним волокноутворюючим властивостям.

3.3.1 – Одержання волокнистих матеріалів з полілактиду.

У цьому розділі наведено технологію одержання волокнистих матеріалів із полілактиду, що базується на методі аеродинамічного розпилення розплаву. Оскільки у розділі 3.2 принцип формування волокон розглянуто детально, тут зосереджено увагу на специфічних особливостях отримання композитів на основі полілактиду, які відрізняються від технології виготовлення поліпропіленових волокнистих матеріалів. Температури, що було встановлено на лабораторному

екструдері, були наступними: зона 1 – 150 °С; зона 2 – 180 °С; зона 3 – 185 °С; голова – 225 °С; повітря – 285 °С.

Однією з ключових відмінностей є використання полілактиду марки Luminy L130, який, на відміну від поліпропілену PP Sabic 519A, характеризується вищою щільністю (1,24 г/см³ проти 0,905 г/см³ для поліпропілену). Завдяки цьому, при збереженні незмінної частоти обертання шнека (відповідно до параметрів, зазначених у попередніх розділах), спостерігається значне зростання продуктивності екструдера. Наприклад, для стандартних параметрів експлуатації було зафіксовано продуктивність 1770 г/год для поліпропілену, у той час, як для полілактиду – до 2431 г/год при аналогічній частоті обертання основного двигуна (Табл. 3.24).

Слід відзначити, що параметри повітряного потоку, такі як швидкість, тиск та витрата повітря, залишалися незмінними, що дозволяє безпосередньо порівнювати результати отримання волокнистих матеріалів із різних полімерних матриць. Оскільки метод аеродинамічного розпилення розплаву, який застосовується для обох матеріалів, є однаковим, основні технологічні відмінності зумовлені виключно фізико-хімічними властивостями сировини.

Таблиця 3.24 – Умови отримання волокнистих матеріалів з полілактиду

Зразок	ПЛА 1	ПЛА 2	ПЛА 3	ПЛА 4	ПЛА 5	ПЛА 6
Щільність зразка, г/м ²	250.18	151.35	73.34	69.95	70.39	69.15
Частота обертання основного двигуна, Гц	50	40	30	20	10	5
Продуктивність екструдера, г/год	2431	1945	1458	972	486	244
Частота обертання турбіни, Гц	40	40	40	40	40	40
Відстань до приймального барабана, см	10	10	10	10	10	10
Відкриття сопла, см	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
Швидкість повітря, м/с	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75
Тиск повітря, мбар	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31
Витрата повітря, см ³ /с	14.021	14.021	14.021	14.021	14.021	14.021
Товщина зразка, мкм	1549	1294	734	426	358	306

Використання полілактиду дозволяє отримати волокнисті матеріали з питомою щільністю, що наближується до показників поліпропіленових зразків, проте завдяки вищій щільності вихідного матеріалу досягається збільшення

продуктивності екструдера. Зазначені технологічні параметри і матеріальні характеристики детально проаналізовано в розділах 3.1 та в огляді літературних джерел.

Таким чином, адаптація процесу отримання волокнистих матеріалів для полілактиду полягає у зниженні температурних режимів (180–225 °C для ПЛ порівняно з 250–300 °C для ПП) задля збереження молекулярної структури біорозкладного матеріалу. Збереження параметрів повітряного потоку дозволяє зберегти аналогічне зусилля розтягнення полімерного розплаву, задля забезпечення коректного порівняння волокнистих матеріалів з полілактиду та поліпропілену.

За результатами експериментальних досліджень встановлено, що структура волокон нетканих матеріалів, виготовлених із полілактиду та поліпропілену, значно відрізняється як за середніми значеннями діаметрів, так і за їх розподілом.

Для зразків, отриманих із поліпропілену, середній діаметр волокна коливається, наприклад, від 6,28 до 10,02 мкм залежно від режимів екструзії, при цьому спостерігається ширший розподіл діаметрів волокон (Рис. 3.21). З іншого боку, волокнистий матеріал з полілактиду, виготовлений із використанням сировини Luminy PLA L130, демонструє порівняно подібне значення середнього діаметра (від 5,56 до 10,17 мкм у різних експериментах) та вужчий розподіл діаметрів волокон. Так, модальний діаметр для PLA зразків, як правило, наближається до 4,74–4,97 мкм, тоді як для поліпропіленових зразків цей показник може сягати 5,65–8,57 мкм (Табл. 3.25).

Ці відмінності можна пояснити фізико-хімічними властивостями сировини. Полілактид має вищу щільність та іншу реологію розплаву. Вища щільність та теплопровідність полілактиду (0.32 Вт/мК) порівняно з поліпропіленом (0.28 Вт/мК) дозволяє розплаву більш рівномірно прогріватись, що, своєю чергою, забезпечує більш однорідне розтягнення полімеру та формування волокон з меншою дисперсією розмірів.

Таблиця 3.25 – Структура волокон полілактидних волокнистих матеріалів

Зразок	ПЛА 1	ПЛА 2	ПЛА 3	ПЛА 4	ПЛА 5	ПЛА 6
Середній діаметр волокна, мкм	10.17	8.86	8.14	7.81	6.19	5.56
Мода діаметрів волокон, мкм	8.60	7.56	6.87	6.38	4.97	4.74
Медіанний діаметр волокна, мкм	11.75	10.21	9.37	9.07	6.94	7.68
Мінімальний діаметр волокна, мкм	1.10	0.98	0.89	0.85	0.66	0.60
Максимальний діаметр волокна, мкм	135.40	120.22	113.3	111.89	88.44	81.00
Середня площа пори, мкм ²	168.35	119.66	102.02	87.51	62.68	58.04
Мінімальна площа пори, мкм ²	3.54	3.40	3.28	3.28	3.04	3.14
Максимальна площа пори, мкм ²	9830	8674	7149	3497	5014	5392
Пористість	0.24	0.23	0.14	0.20	0.18	0.16
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	2480	2820	3050	3115	3945	4106

Крім того, збереження незмінних параметрів повітряного потоку в обох процесах дозволяє однозначно пов'язати відмінності у структурі волокон із відмінностями у властивостях сировини. Таким чином, вибір полілактиду, дозволяє отримати волокнисті матеріали з більш узгодженою структурою волокон, що підтверджується меншими стандартними відхиленнями як у середніх, так і в медіанних значеннях діаметрів волокон.

З метою оцінки затримуючої здатності волокнистих матеріалів з полілактиду було проведено серію експериментів за різних розмірів часток, що імітують аерозольні забруднення діапазону від 0,3 мкм до 10 мкм (Табл. 3.26).

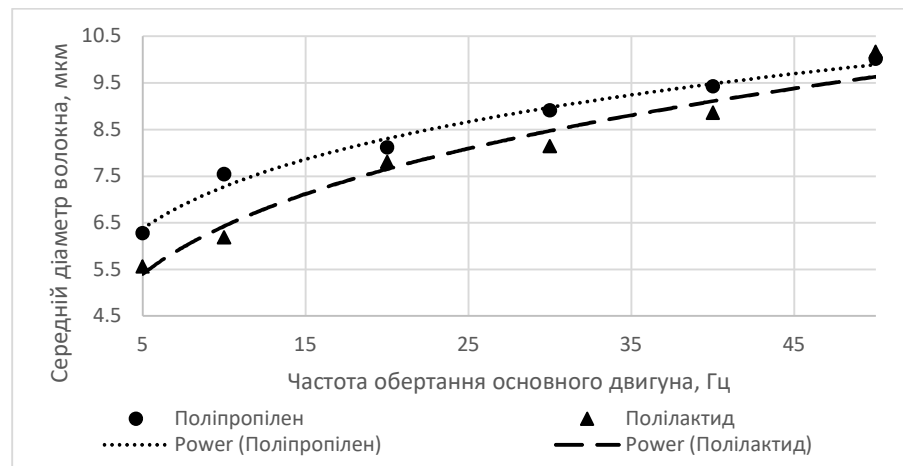


Рисунок 3.21 – Залежність середнього діаметра волокна від частоти обертання головного двигуна екструдера

Таблиця 3.26 – Затримуюча здатність волокнистих матеріалів з полілактиду

Зразок	ПЛА 1	ПЛА 2	ПЛА 3	ПЛА 4	ПЛА 5	ПЛА 6
Структура волокон						
Середній діаметр волокна, мкм	10.17	8.86	8.14	7.81	6.19	5.56
Середня площа пори, мкм ²	168.35	119.66	102.02	87.51	62.68	58.04
Затримуюча здатність						
0.3 мкм	24.66	30.70	37.52	41.73	56.70	59.99
0.5 мкм	41.35	45.21	47.39	49.01	54.32	60.64
0.7 мкм	42.49	51.30	55.57	58.35	74.89	78.19
1.0 мкм	47.19	58.86	66.94	71.02	91.30	98.16
2.5 мкм	74.07	82.21	87.38	90.44	98.74	100.00
5.0 мкм	88.40	96.18	99.34	100.00	100.00	100.00
10.0 мкм	95.61	99.90	100.00	100.00	100.00	100.00

У ході дослідження структурних характеристик волокнистих матеріалів із поліпропілену та полілактиду встановлено, що залежності середньої та мінімальної площі пори від середнього діаметра волокна для обох полімерів практично збігаються. Так, зі зменшенням діаметра волокна середня й мінімальна площа пори знижуються, причому ці параметри добре апроксимуються степеневими функціями. Проте максимальна площа пори у ПП у більшості випадків вища, ніж у ПЛА, що знову ж вказує вищу дисперсію діаметрів волокон у поліпропіленових полотнах (Рис. 3.22, 3.23). Зокрема, для зразків із середнім діаметром волокна ~10 мкм (ПП 1 і ПЛА 1) максимальна площа пори становить понад 10 000 мкм² у ПП і 9830 мкм² у ПЛА, проте за зменшення діаметра волокон ця різниця стає більш помітною (наприклад, зразок ПП 5 має максимальну площу пори ~7 948 мкм², тоді як ПЛА 5 — ~5 014 мкм²).

Наслідком такої відмінності в гомогенності структури є те, що затримуюча здатність часток великого діаметра (близько 10 мкм) у поліпропіленових полотнах нижча. Для ПЛА вона в більшості випадків сягає 99–100 %, а для ПП навіть за невеликих середніх діаметрів волокон може бути дещо меншою (наприклад, ПП 2 та ПП 3 демонструють 95,37–100 % затримання, тоді як ПЛА 2 і ПЛА 3 — 99,9–100 %).

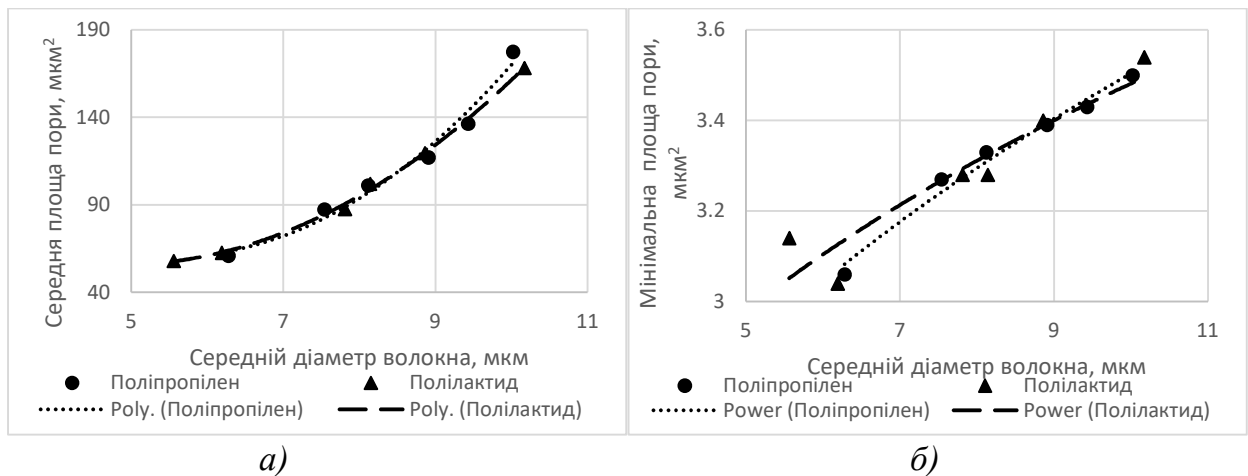


Рисунок 3.22 – Залежність середньої (а) та мінімальної (б) площі пори від середнього діаметра волокна нетканого матеріалу

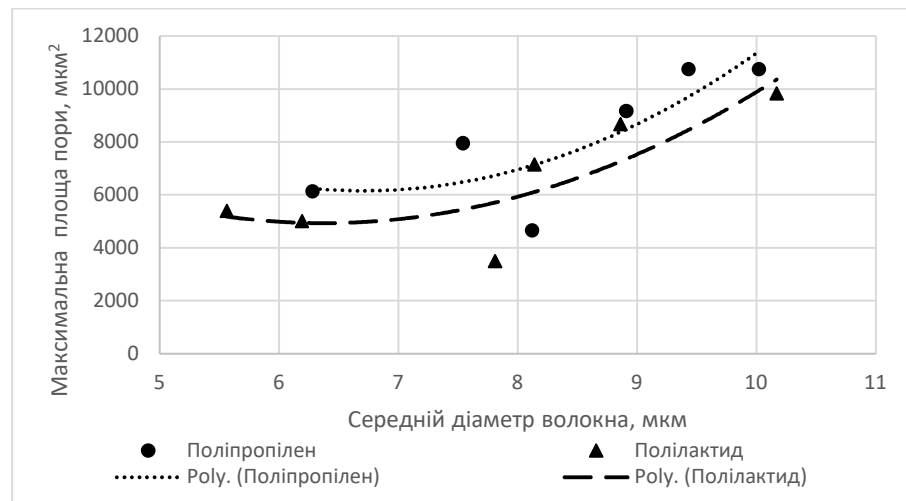


Рисунок 3.23 – Залежність максимальної площі пори від середнього діаметра волокна нетканого матеріалу

Оскільки фільтрування часток 10 мкм здебільшого зумовлена інерційним та гравітаційним осадженням, більш рівномірна структура полотен на основі ПЛА, зі зменшеним розкидом розмірів волокон, створює більш однорідний бар'єр для грубих часток.

Щодо часток середнього діаметра (2,5–10 мкм), коли волокна мають відносно великий середній діаметр (понад 7,5 мкм), ефективність затримання в обох матеріалів є приблизно однаковою (різниця не перевищує 2–5 %), що свідчить про домінування фізичних механізмів перехоплення та інерційного осадження. У цих умовах зростання чи зменшення діаметра волокон на 1–2 мкм уже не настільки

суттєво впливає на результат, і як ПП, так і ПЛА демонструють близькі показники затримання 1–5-мікронних часток (Рис. 3.24, 3.25).

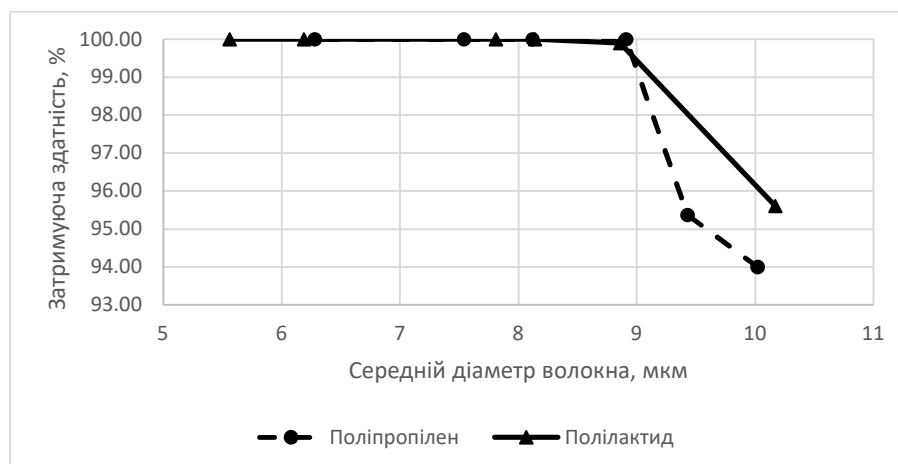


Рисунок 3.24 – Залежність затримуючої здатності волокнистого матеріалу відносно часток діаметром 10 мкм від середнього діаметра волокна

Водночас для дрібних часток (0,3–0,5 мкм) виявлено, що за діаметрів волокон, менших за 8 мкм, полілактидні полотна забезпечують вищу затримуючу здатність, ніж поліпропіленові, – різниця може сягати 5–10 % (наприклад, ПП 6 порівняно з ПЛА 6). Оскільки в цьому діапазоні переважають дифузійні та електростатичні механізми захоплення, вищі показники ПЛА свідчать про вплив додаткового фактора, окрім структури волокнистого матеріалу (Рис. 3.26).

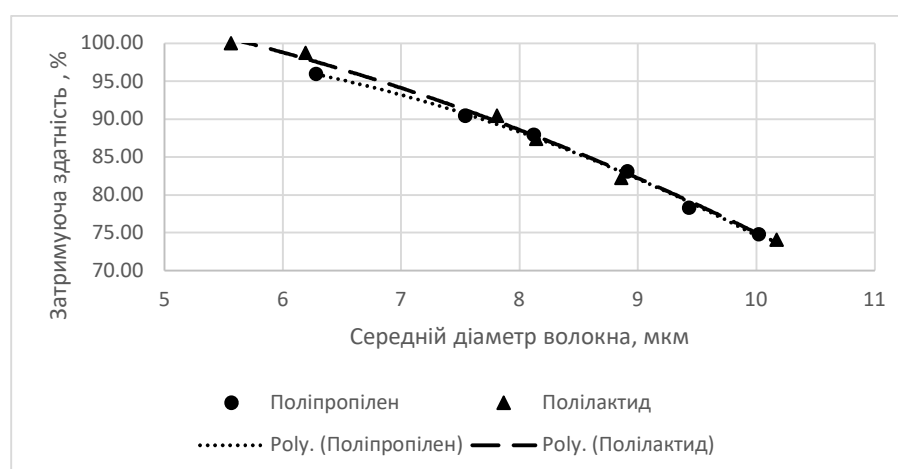


Рисунок 3.25 – Залежність затримуючої здатності волокнистого матеріалу відносно часток діаметром 2,5 мкм від середнього діаметра волокна

Імовірно, це пов'язано з полярними групами у ланцюгах PLA, які можуть частково заряджатися під час формування волокон або експлуатації матеріалу, створюючи електростатичне поле. Такі залишкові заряди підсилюють взаємодію з дрібними аерозольними частками, що мають протилежний чи індукований заряд, і сприяють більш ефективному їх утриманню. Тобто, на відміну від неполярного поліпропілену, в полілактиді реалізується додатковий електростатичний внесок до механізму фільтрування, особливо помітний для субмікронних розмірів часток.

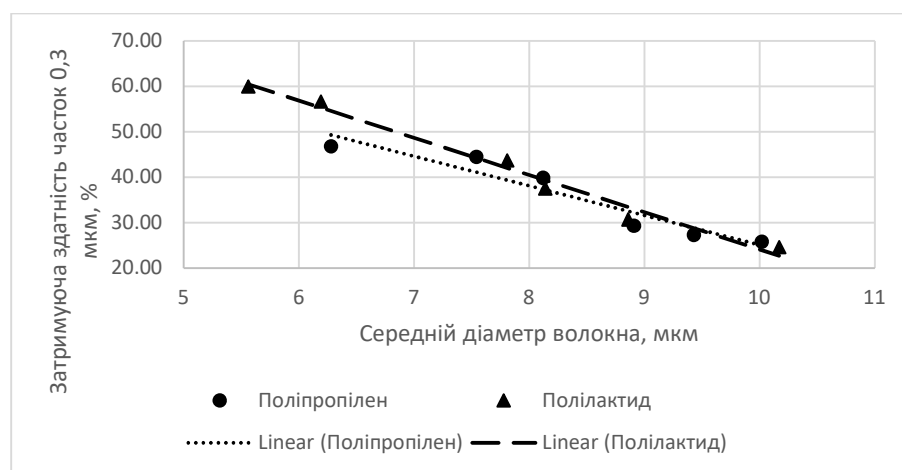


Рисунок 3.26 – Залежність затримуючої здатності волокнистого матеріалу відносно часток діаметром 0,3 мкм від середнього діаметра волокна

Крім того, вищий вміст кисневих полярних груп у ланцюгах PLA сприяє збільшенню міжволоконної адгезії, що в підсумку призводить до підвищення кількості перехрещень волокон та більш щільної просторової «мережі» у структурі волокнистого полотна.

Таким чином, волокнисті матеріали на основі полілактиду, отримані методом аеродинамічного розпилення розплаву, демонструють підвищену фільтрувальну ефективність у субмікронному діапазоні порівняно з поліпропіленовими зразками. Це зумовлено як вузьким розподілом діаметрів волокон і меншою площею пор, так і більш щільною «мережею» перехрещених волокон, що посилює механізми захоплення дрібнодисперсних часток. Така особливість робить PLA-полотна привабливими для використання у фільтрувальних системах, де критичною є саме здатність затримувати найменші аерозольні частки, наприклад, у захисних

респіраторах, фільтрах для очищення повітря від пилу чи інших аерозольних забрудників.

Аналіз фізико-механічних властивостей волокнистих матеріалів із полілактиду демонструє суттєві відмінності від аналогічних зразків із поліпропілену (Табл. 3.27). Наприклад, для поліпропіленових волокнистих матеріалів середнє видовження при розриві у поздовжньому напрямку (MD) може сягати 56,4 %, тоді як для зразків з полілактиду воно становить лише 5,26 %, що свідчить про зниження еластичності майже на 90 %. Подібна тенденція спостерігається і в поперечному напрямку (TD): у поліпропіленових матеріалах видовження може досягати 60,4 %, а у полілактидних – близько 7,13 %. При цьому, міцність при розриві у зразках із полілактиду, виміряна в МПа, значно перевищує показники поліпропіленових матеріалів – наприклад, для зразка ПЛА 1 вона складає 8,42 МПа, що більше ніж у 30 разів перевищує значення 0,28 МПа для поліпропілену подібного середнього діаметра волокон.

Таким чином, порівняння показників поліпропіленових та полілактидних волокнистих матеріалів демонструє, що хоча полілактид забезпечує значно вищу міцність, його здатність до видовження знижується приблизно на 90 % порівняно з поліпропіленом. Отримані дані свідчать про необхідність розробки методів модифікації полілактиду з метою збільшення еластичності матеріалу, що дозволить підвищити його експлуатаційні характеристики та розширити сферу застосування.

Таблиця 3.27 – фізико-механічні показники полілактидних волокнистих матеріалів

Зразок	ПЛА 1	ПЛА 2	ПЛА 3	ПЛА 4	ПЛА 5	ПЛА 6
Структура волокон						
Середній діаметр волокна, мкм	10.17	8.86	8.14	7.81	6.19	5.56
Медіанний діаметр волокна, мкм	11.75	10.21	9.37	9.07	6.94	7.68
Фізико-механічні властивості						
MD видовження при розриві, %	5.26	3.73	3.09	2.87	2.20	1.99
TD видовження при розриві, %	7.13	5.09	4.01	3.61	2.60	2.32
MD міцність при розриві, МПа	8.42	4.50	3.09	2.53	0.87	0.56
TD міцність при розриві, МПа	6.10	3.18	2.20	1.82	0.59	0.40

Крім того, аналіз анізотропії показників обумовлює важливість подальшої оптимізації технологічних параметрів виробництва для отримання більш однорідної волокнистої структури, що може бути досягнуто шляхом корекції параметрів орієнтації волокон під час процесу формування волокнистого полотна.

Висновки:

1. Запропоновано адаптовану технологію отримання волокнистих матеріалів з полілактиду з використанням методу аеродинамічного розпилення розплаву, що враховує специфічні реологічні та термічні властивості полілактиду.
2. Волокнисті матеріали з полілактиду демонструють високу міцність при розриві. Наприклад, зразок ПЛА 1 має міцність при розриві в напрямку потоку розплаву 8,42 МПа, що перевищує значення для поліпропіленових зразків з аналогічним середнім діаметром (0,28 МПа для зразка ПП 1 з середнім діаметром 10,02 мкм) більш ніж у 30 разів.
3. Видовження при розриві для полілактидних волокнистих матеріалів значно нижче порівняно з традиційними волокнистими матеріалами: видовження при розриві в напрямку потоку розплаву складає лише 5,26 %, а TD – 7,13 %, що приблизно на 90 % менше, ніж у поліпропіленових зразків, де ці показники досягають 56,4 % (MD) і 60,4 % (TD) за подібних діаметрів волокон. Це свідчить про критичну проблему недостатньої еластичності полілактидних волокон, яку потрібно вирішувати у подальших дослідженнях.
4. За даними експериментальних досліджень, затримуюча здатність PLA-полотен для часток 10 мкм досягає 95,61–100 %, що є подібним показником порівняно з поліпропіленовими зразками, де спостерігалися значення 95,37–100 %. Проте для дрібних часток (0,3–0,5 мкм) PLA-полотна демонструють на 5–10 % вищу ефективність затримання, що може пояснюватися додатковим електростатичним механізмом, викликаним наявністю полярних груп у ланцюгах PLA.

3.3.2 – Одержання волокнистих матеріалів з полілактиду, наповненого карбонатом кальцію.

Використання полілактиду, як основного біорозкладного полімеру, сприяє створенню матеріалів, здатних природно розкладатися, проте сам по собі PLA характеризується певними недоліками – зокрема, обмеженою механічною міцністю та високою ламкістю, що обмежує його застосування в областях, де критичними є як механічні, так і фільтрувальні властивості. У цьому контексті введення карбонату кальцію як наповнювача є перспективним напрямом модифікації, оскільки дозволяє знизити собівартість виробництва шляхом часткової заміни дорогого полімерного компонента на дешевший мінеральний наповнювач, а також потенційно підвищити затримуючу здатність шляхом створення більш щільної та однорідної волокнистої структури, як у випадку з поліпропіленом.

Отриманий концентрат на основі карбонату кальцію було використано для отримання зразків полілактидних волокнистих матеріалів, наповнених карбонатом кальцію. У процесі виготовлення волокнистих матеріалів на основі полілактиду з карбонатом кальцію застосовувалося методичне забезпечення, наведене у попередніх розділах, але з урахуванням специфічних властивостей біополімерів і мінерального наповнювача Omya Smartfill 50.

Насамперед проводилося висушування гранул Luminy L130 у тепловій сушарці при температурі 80 °C протягом 12 годин, щоби знизити вміст води до мінімально можливого рівня. Концентрат на основі Omya Smartfill 50 теж піддавався сушінню при 70 °C протягом 12 годин. Ці дії були критично важливими, оскільки за відсутності попереднього сушіння в зоні плавлення полілактид піддавався гідролітичному розкладу, що негативно впливало на процес перероблення та подальше волокноутворення. Це було помітно через те, що розплав переставав рівномірно виходити з сопла через дегазацію, що проходила через зону завантаження і заважала рівномірній подачі сировини, а кінцеве полотно волокнистого матеріалу мало помітно більш коричневий колір, порівняно з полотнами, виготовленими з попередньо осушеної сировини.

Для приготування композиції Omya Smartfill 50 змішували з полілактидом безпосередньо під час подачі матеріалу в екструдер, робочі температури були наступними: зона 1 – 150 °С; зона 2 – 180 °С; зона 3 – 185 °С; голова – 225 °С; повітря – 285 °С.

Особливістю отриманих волокон полілактиду з карбонатом кальцію було те, що наповнювач на основі карбонату кальцію, присутній у матриці, збільшував жорсткість розплаву і знижував міцність на розтягнення в місцях накопичення мінеральних частинок. Додатково часто спостерігалось ледь помітне укорочення волокон під час швидкого охолодження, оскільки ненаповнений полілактид мав меншу теплопровідність, ніж полілактид з мінеральним наповнювачем, тому це компенсувалось належними швидкістю повітряного потоку і відстанню до приймального барабана (Табл 3.28).

Таблиця 3.28 – умови отримання та характеристики зразків волокнистих матеріалів з ПЛА, наповненого карбонатом кальцію

Зразок	ПЛА 7	ПЛА 8	ПЛА 9	ПЛА 10	ПЛА 11
Композиція					
PLA Luminy L130, %	94	85	70	55	40
Omya Smartfill 50, %	6	15	30	45	60
Зразок волокнистого полотна					
Щільність зразка, г/м ²	70.34	76.42	104.27	131.81	321.46
Частота обертання основного двигуна, Гц	5	5	5	5	5
Продуктивність екструдера, г/год	324	348	402	457	505
Частота обертання турбіни, Гц	50	50	50	50	50
Відстань до приймального барабана, см	10.0	8.9	6.6	5.5	5.0
Відкриття сопла, см	3.7	3.7	3.5	3.1	2.7
Швидкість повітря, м/с	32.33	37.54	42.31	53.61	54.51
Тиск повітря, мбар	6.27	9.64	11.84	21.04	24.80
Витрата повітря, см ³ /с	15.23	16.32	19.05	23.11	25.37
Товщина зразка, мкм	312	333	327	348	361

Введення карбонату кальцію Omya Smartfill 50 у полілактид спричиняє суттєву зміну реологічних характеристик розплаву та впливає на морфологію одержуваних волокон (Табл 3.29). У діапазоні вмісту від 6% до 15–30% карбонат кальцію, ймовірно, сприяє кращому розподіленню теплоти в розплаві та більш гомогенним

реологічним властивостям, що компенсує зниження текучості розплаву через введення мінерального наповнювача та полегшує формування тонких волокон.

На прикладі зразка ПЛА 8 (15% наповнювача на основі карбонату кальцію) спостерігається зниження середнього діаметра волокна до 4,26 мкм, тоді як без наповнювача цей показник становить 5,56 мкм (зразок ПЛА 6). Оптичний аналіз також свідчить про покращену однорідність волоконної структури при помірних концентраціях карбонату кальцію: зростає кількість перехрещень волокон (до 5340 1/мм² у ПЛА 8), а середня площа зменшується майже вдвічі порівняно з ненаповненим зразком.

Таблиця 3.29 – структура волокон нетканих матеріалів на основі наповненого полілактиду

Зразок	ПЛА 7	ПЛА 8	ПЛА 9	ПЛА 10	ПЛА 11
Композиція					
PLA Luminy L130, %	94	85	70	55	40
Omya Smartfill 50, %	6	15	30	45	60
Структура волокон					
Середній діаметр волокна, мкм	5.01	4.26	5.74	6.68	10.30
Мода діаметрів волокон, мкм	4.18	3.56	4.67	5.68	8.63
Медіанний діаметр волокна, мкм	5.65	5.02	6.64	9.99	12.09
Мінімальний діаметр волокна, мкм	0.55	0.47	0.63	0.73	0.84
Максимальний діаметр волокна, мкм	70.11	66.4	80.16	97.56	130.01
Середня площа пори, мкм ²	32.99	24.81	39.23	108.37	157.41
Мінімальна площа пори, мкм ²	3.04	2.84	3.01	3.12	3.46
Максимальна площа пори, мкм ²	4892	7804	4772	3296	11444
Пористість	0.27	0.21	0.25	0.22	0.30
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	4730	5340	4060	2987	2840

За високого вмісту наповнювача на основі карбонату кальцію, зокрема у зразках ПЛА 10 (45% наповнювача на основі карбонату кальцію) і ПЛА 11 (60% наповнювача на основі карбонату кальцію), середній діаметр волокон різко збільшується. Замість характерних для ПЛА 5–6 мкм спостерігаються показники 6,68 мкм та навіть 10,30 мкм відповідно. Таке потовщення пов'язане зі зміною реології розплаву. Наявність великої кількості частинок наповнювача погіршує когезію полімерних ланцюгів та знижує їхню здатність до рівномірного

розтягування в турбулентному повітряному потоці. За цих умов часто виникають агломерації, що призводять до локального руйнування волокон в процесі екструзії

Така поведінка розплаву компенсувалася за допомогою зміни умов повітряного потоку, що відобразилось на середньому діаметрі волокон отриманих волокнистих матеріалів. Ці особливості пояснюють неможливість стабільного отримання волокон малого діаметра в системах із понад 30–45% мінерального наповнювача: на певному етапі зростання жорсткості розплаву переважає ефект гомогенізації, характерний для невеликого вмісту карбонату кальцію, і робить волокноутворення нерівномірним.

Як було сказано, зі збільшенням концентрації карбонату кальцію в полілактиді відбувається помітне порушення рівноваги між реологічними властивостями розплаву та мікроструктурою сформованого полотна, що впливає на ефективність затримання аерозольних часток та одночасно змінює проникність матеріалу. При низькому вмісті мінерального наповнювача (6–15%) поліпшується однорідність волоконного шару та відчутно зменшується середній діаметр волокна, що загалом підвищує затримуючу здатність відносно дрібних часток. Зокрема, у зразку з 15% карбонату кальцію (ПЛА 8) спостерігається середній діаметр волокна 4,26 мкм та висока затримуюча здатність (69,5% для часток діаметром 0,3 мкм), що ймовірно пояснюється збільшенням кількості перехрещень волокон і ущільненням структури. За таких умов досягаються відносно низькі значення середньої площі пори (24,81 мкм²), що також сприяє ефективнішому захопленню дрібнодисперсних часток газової суміші.

Коли вміст Omya Smartfill 50 підвищується до 30% і вище, виникає потреба у зміні технологічних параметрів, для стабілізації процесу отримання полотна. Відповідно до зміни параметрів, зростає середній діаметр волокна й відбувається перехід до збільшення середньої площі пори. Така перебудова морфології зумовлює помітне погіршення затримуючих властивостей волокнистих матеріалів у субмікронному та мікронному діапазонах. Наприклад, у зразку з 45% карбонату кальцію (ПЛА 10) середній діаметр волокна зростає до 6,68 мкм, а середня площа

пори сягає 108,37 мкм², що безпосередньо відображається на падінні ефективності затримання часток діаметром 0,3 мкм до 31,35% (Табл 3.30).

Така зміна структури (від тонких волокон із невеликими поровими розмірами до грубших волокон і великих пор) безпосередньо відбивається у значеннях проникності. Низька проникність зразків з оптимальним вмістом наповнювача (6–15%) супроводжується кращим утриманням дрібних фракцій аерозолі, тоді як крайні значення (45–60% карбонату кальцію) збільшують проникність (0,021–0,029 (см³/с)/(см²·Па)) і призводять до істотного послаблення ефективності затримання найдрібніших часток.

Таблиця 3.30 – Затримуюча здатність волокнистих матеріалів на основі наповненого полілактиду

Зразок	ПЛА 7	ПЛА 8	ПЛА 9	ПЛА 10	ПЛА 11
Композиція					
PLA Luminy L130, %	94	85	70	55	40
Omya Smartfill 50, %	6	15	30	45	60
Затримуюча здатність					
0.3 мкм	67.41	69.50	56.29	31.35	25.81
0.5 мкм	58.03	62.01	58.83	49.55	41.89
0.7 мкм	79.46	81.06	73.68	59.90	45.73
1.0 мкм	98.31	99.04	94.17	65.84	50.05
2.5 мкм	100.00	100.00	95.31	89.10	78.87
5.0 мкм	100.00	100.00	100.00	93.65	88.89
10.0 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Проникність					
Проникність, (см ³ /с)/(см ² ·Па)	0.015	0.014	0.017	0.021	0.029

Загалом можна зробити висновок, що карбонат кальцію, введений у помірних концентраціях, коригує реологію полілактиду таким чином, що при ретельно дібраних технологічних параметрах перероблювання волокнистий матеріал стає тонковолокнистим, відносно малопористим і демонструє високу затримуючу здатність. Якщо ж вміст наповнювача на основі карбонату кальцію надто високий і доводиться підвищувати швидкість повітря та тиск для компенсації надмірно високої в'язкості розплаву, середній діаметр волокна та площа пори суттєво збільшуються, що спричиняє падіння показників затримуючої здатності та помітне зростання проникності.

Для оцінки впливу карбонату кальцію на фізико-механічні властивості полілактидних волокнистих матеріалів було виготовлено ще 4 зразки волокнистих матеріалів з середнім діаметром близько 10 мкм. Виготовлення зразків волокнистих полотен із середнім діаметром волокон близько 10 мкм дозволило зберегти подібну структуру волокон матеріалу і зосередитися на дослідженні впливу різної кількості наповнювача Omya Smartfill 50 на механічні характеристики полілактиду (Табл. 3.31).

За отриманими даними, у матеріалах із високим вмістом карбонату кальцію спостерігається суттєве падіння як видовження, так і міцності при розриві порівняно з ненаповненим ПЛА.

Таблиця 3.31 – фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів на основі наповненого полілактиду

Зразок	ПЛА 1	ПЛА 11	ПЛА 12	ПЛА 13	ПЛА 14	ПЛА 15
Композиція						
PLA Luminy L130, %	100	40	55	70	85	94
Omya Smartfill 50, %	0	60	45	30	15	6
Фізико-механічні властивості						
MD видовження при розриві, %	5.78	0.76	2.06	4.13	6.09	6.07
TD видовження при розриві, %	8.13	0.94	2.65	5.53	8.34	8.27
MD міцність при розриві, МПа	8.40	0.72	1.53	3.41	5.42	6.51
TD міцність при розриві, МПа	6.20	0.49	1.04	2.62	4.02	4.95

Зразок ПЛА 11, що містив 60 % наповнювача на основі карбонату кальцію, продемонстрував мінімальні показники видовження при розриві — 0,76 % у MD та 0,94 % у TD, тоді як ненаповнений ПЛА подібної структури волокон (ПЛА 1) мав 5,78 % і 8,13 % відповідно. Аналогічне зниження простежується і в міцності при розриві: для ПЛА 11 це лише 0,72 МПа (MD) і 0,49 МПа (TD), тоді як ПЛА 1 має міцність 8,4 і 6,2 МПа.

Введення 6–15% карбонату кальцію в полілактидну матрицю сприяє підвищенню видовження при розриві порівняно з ненаповненим ПЛА. Однією з причин такого ефекту може бути нуклеююча дія наповнювача на основі карбонату кальцію: частинки мінералу ініціюють утворення більшої кількості дрібних кристалітів PLA, які частково впорядковують структуру полімеру й одночасно не

роблять її надто «жорсткою». Водночас дрібнодисперсні частинки наповнювача у помірній кількості не утворюють великих агломератів та залишаються рівномірно розподіленими в полімері, що покращує перенесення механічних навантажень у розтягуванні й затримує зародження мікротріщин (Рис. 3.27). Цей ефект не зберігається за вищого вмісту наповнювача (30% чи більше), оскільки в такому разі наповнювач часто утворює скупчення або суттєво порушує безперервність полімерних ланцюгів. З огляду на це, волокнисті полотна з 6–15% карбонату кальцію підвищують показники видовження при розриві, тоді як міцність при розриві при зростанні концентрації мінералу починає різко падати (Рис. 3.28).

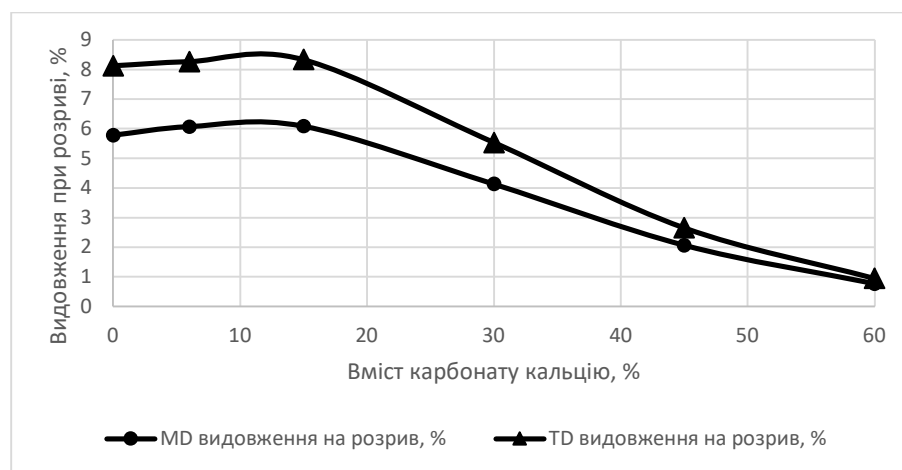


Рисунок 3.27 – Залежність видовження при розриві волокнистих матеріалів на основі полілактиду від вмісту карбонату кальцію

Анізотропія механічних характеристик у волокнистих полотнах із полілактиду зумовлена наявністю переважно “розтягнутих” волокон у машинному напрямку (MD) та більш хаотичною або перехресною орієнтацією у поперечному напрямку (TD). За відсутності наповнювача (зразок ПЛА 1) полотно демонструє типовий для волокнистих матеріалів, отриманих методом розпилення розплаву, ступінь анізотропії: міцність у MD помітно вища (8.4 МПа) порівняно з TD (6.2 МПа), а видовження навпаки менше (5.78 % у MD проти 8.13 % у TD). Такі відмінності відображають посилену орієнтацію волокон у машинному напрямку та водночас більшу здатність до деформації зразка в поперечному напрямку.

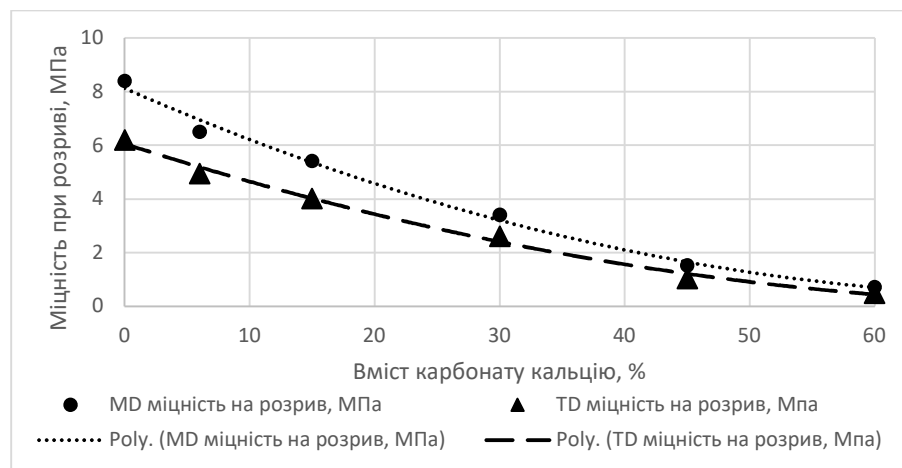


Рисунок 3.28 – Залежність міцності при розриві волокнистих матеріалів на основі полілактиду від вмісту карбонату кальцію

3.3.3 – Одержання волокнистих матеріалів з полілактиду, модифікованого за допомогою полібутилен адипат терефталату, бурякового та тростинного цукру

Результати, отримані в попередніх розділах, засвідчили, що волокнисті матеріали з полілактиду (ПЛА) характеризуються недостатнім видовженням при розриві порівняно з традиційними поліпропіленовими аналогами. Саме тому постає завдання збільшити гнучкість і пластичність ПЛА без істотного зниження інших характеристик, зокрема міцності та біорозкладності.

З метою підвищення видовження полілактидних матеріалів при розриві було обрано два матеріали-модифікатори. Перший – полібутилен адипат терефталат (ПБАТ), відомий своєю високою здатністю до розтягування та повною біорозкладністю. Завдяки низькому модулю пружності й еластичній поведінці ПБАТ робить можливим суттєве підвищення видовження при розриві композитів на основі полілактиду. Додатковою перевагою є термодинамічна сумісність ПБАТ із ПЛА за належних температурних параметрів перероблювання.

Другим обраним модифікатором було обрано цукор (бурякового чи тростинного походження). Цукор має декілька переваг: по-перше, він має біологічне походження, що відповідає загальній концепції екологічності та біорозкладності. По-друге, добре відомі чудові волокноутворюючі властивості

цукру, адже існування всім відомої цукрової вати доводить здатність цукру формувати тонкі волокна під час швидкого охолодження його розплаву. По-третє, наявність кристалічних структур у цукрі може модифікувати морфологію ПЛА та зменшити крихкість волокнистих матеріалів. Крім того, забезпечується додатковий внесок до екологічного іміджу виробу та потенційно збільшується швидкість його біодеструкції.

При спробі переробляти компаунди ПЛА із цукром за температурних параметрів, що застосовуються для немодифікованого полілактиду, було виявлено дві проблеми, пов'язані з поведінкою цукру в початкових зонах екструдера. Обидві проблеми виникали, попри те що всі компоненти попередньо висушувалися (полілактид Luminy L130 за 80 °C протягом 12 годин, концентрати з буряковим і тростинним цукром за 70 °C протягом 12 годин), аби знизити ризик гідролізу та надмірної вологи, яка могла б каталізувати термічний розклад.

За робочих температур, зазвичай встановлюваних для немодифікованого PLA (зокрема ~150–180 °C у першій-другій зонах і до 225 °C у зоні голови), гранули цукровмісної композиції виявляли схильність до налипання на шнек і стінки першої зони екструдера. Замість нормального транспортування вперед до другої-третьої зони, матеріал в околиці шнека поступово розплавлявся в надто низьков'язку рідину. Через високу температуру й наявність термолабільного цукру ця суміш набувала настільки малої в'язкості, що швидкість обертання шнека вже не здатна була транспортувати її далі в напрямку голови екструдера. Рідина накопичувалася й не рухалася вздовж шнека, а також поверталась назад у зону завантаження сировини та кипіла в ній, попри обертання шнека.

Навіть після зниження робочих температур було зафіксовано утворення «пробки» в зоні завантаження сировини. Прагнучи підвищити вміст цукру в PLA (більше ніж 4% бурякового або 6% тростинного цукру), було виявлено, що гранули концентрату з 20% цукру приклеювалися до металевої поверхні завантажувального патрубку (навіть при охолодженні цієї ділянки до максимально доступного рівня). Злипання гранул перешкоджало їхньому вільному проходженню до шнека, утворюючи «корок», через який наступні порції сировини не могли потрапити у

шнек. Унаслідок цього припинялося надходження свіжої сировини, що знову ж призводило до порушення безперервності живлення екструдера й переривання процесу волокноутворення.

Причиною цих проблем, ймовірно, є те, що за підвищених температур, коли цукор плавиться, його пластичність і змочувальна здатність стають настільки сильними, що гранули починають прилипати одна до одної та до стінок. У межах 1 зони, де полімер має лише почати плавитися, але ще не встиг розподілити тепло рівномірно, низьков'язка фаза цукру «обтікає» гранули, ускладнюючи їх транспортування шнеком.

Надмірне термічне навантаження, яке інколи виникає внаслідок «застою» чи карамелізації цукру, викликає помітний коричневий відтінок кінцевих волокнистих полотен і характерний запах карамелі в готовому волокнистому матеріалі. Цей ефект зберігається навіть при зниженні температурних налаштувань, оскільки повне уникнення часткового розкладу цукру виявляється складним завданням, що потребує подальшого дослідження.

Для виготовлення описаних далі зразків температурний режим екструзії для сумішей із цукром істотно знижувався порівняно з умовами перероблювання чистого полілактиду. Зокрема, у зоні завантаження встановлювали 140 °С, у перших трьох зонах – від 150 °С до 160 °С, а в зоні голови – 175 °С. Температура гарячого повітря, що використовується для формування волокон, також знижувалася до 235 °С. Таке зниження було необхідним, оскільки при вищих температурах цукор швидко зазнавав термічного розкладу: спостерігалось потемніння, формування липких продуктів карамелізації й деградація компаунду.

У рецептурах із ПБАТ (Bioplast 110/01) температури були вищими за ті, що застосовувалися для цукровмісних сумішей, але все ж нижчими, ніж для чистого ПЛА через нижчу термостабільність ПБАТ. Зокрема, у першій зоні встановлювали 160 °С, далі поступово підвищували до 180 °С, а в зоні голови знижували до 175 °С. Гаряче повітря мала температуру 250 °С. ПБАТ витримує такі температури без помітної деградації.

В усіх експериментальних серіях для репрезентативності отриманих результатів параметри повітряного потоку залишалися незмінними (Табл. 3.32).

Введення цукровмісних добавок і ПБАТ до складу полілактиду помітно впливає на формування волокон під час процесу аеродинамічного розпилення розплаву, зумовлюючи певні зміни в їхніх діаметрах, морфології пор і загальній структурі волокнистого полотна (Табл. 3.33). Аналіз отриманих даних свідчить про систематичні зміни в середньому і максимальному діаметрі волокон, а також у параметрах пористості та кількості перехрещень волокон.

Таблиця 3.32 – Умови отримання волокнистих матеріалів з модифікованого полілактиду

Зразок	ПЛА 16	ПЛА 17	ПЛА 18	ПЛА 19	ПЛА 20	ПЛА 21	ПЛА 22	ПЛА 23
Композиція								
PLA Luminy L130, %	98	98	96	98	96	94	92	90
ПБАТ Bioplast 110/01, %	-	-	-	2	4	6	8	10
Буряковий цукор, %	2	-	-	-	-	-	-	-
Тростинний цукор, %	-	2	4	-	-	-	-	-
Зразок волокнистого полотна								
Частота обертання основного двигуна, Гц	5	5	5	5	5	5	5	5
Продуктивність екструдера, г/год	222	229	222	228	233	221	222	231
Частота обертання турбіни, Гц	40	40	40	40	40	40	40	40
Відстань до приймального барабана, см	10	10	10	10	10	10	10	10
Відкриття сопла, см	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
Швидкість повітря, м/с	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75
Тиск повітря, мбар	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31
Витрата повітря, см ³ /с	14.02	14.02	14.02	14.02	14.02	14.02	14.02	14.02
Товщина зразка, мкм	326	331	344	339	315	320	335	342

Додавання бурякового цукру («ПЛА 16») на рівні 2 % призводить до зменшення середнього діаметра (4.98 мкм) порівняно з еталонним зразком (ПЛА 6, 5.56 мкм). Схоже явище спостерігається і для тростинного цукру (ПЛА 17 із 2 %): середній діаметр становить 5.14 мкм. Зниження середнього діаметра може бути зумовлене зростанням «розрідженості» матриці під дією невеликої кількості цукру, котрий при частковому плавленні або розм'якшенні здатен змінювати реологічні властивості ПЛА.

Одночасно, збільшення кількості перехрещень волокон (від 4106 1/мм² у ПЛА 6 до 4660–4960 1/мм² у ПЛА 16-18) свідчить про більш інтенсивну диспергацію та розтягання волокон у повітряному потоці. Цукор, що розм'якшується під час плавлення знижує в'язкість локальних фрагментів розплаву, завдяки чому аеродинамічне розтягнення посилюється й підвищується загальна щільність переплетення волокон.

Таблиця 3.33 – Структура волокон волокнистих матеріалів на основі модифікованого полілактиду

Зразок	ПЛА 16	ПЛА 17	ПЛА 18	ПЛА 19	ПЛА 20	ПЛА 21	ПЛА 22	ПЛА 23
Композиція								
PLA Luminy L130, %	98	98	96	98	96	94	92	90
ПБАТ Bioplast 110/01, %	-	-	-	2	4	6	8	10
Буряковий цукор, %	2	-	-	-	-	-	-	-
Тростинний цукор, %	-	2	4	-	-	-	-	-
Структура волокон								
Середній діаметр волокна, мкм	4.98	5.14	4.73	4.93	5.03	4.91	4.94	4.96
Мода діаметрів волокон, мкм	4.39	4.43	4.14	4.10	4.10	4.31	4.12	4.21
Медіанний діаметр волокна, мкм	5.92	6.06	5.54	5.68	5.80	5.85	5.62	5.82
Мінімальний діаметр волокна, мкм	0.55	0.57	0.52	0.54	0.55	0.56	0.53	0.56
Максимальний діаметр волокна, мкм	78.07	74.47	71.03	70.25	72.27	75.10	77.25	70.70
Середня площа пори, мкм ²	32.04	32.39	27.84	30.18	31.24	29.57	32.54	27.89
Мінімальна площа пори, мкм ²	2.99	2.97	2.94	2.97	3.05	2.89	2.89	2.89
Максимальна площа пори, мкм ²	5249	4986	7142	7500	5804	6274	6053	7615
Пористість	0.17	0.25	0.30	0.29	0.19	0.27	0.32	0.22
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	4660	4550	4960	4695	4710	4795	4855	4750

У зразках, де ПБАТ додається на рівні 2–10 %, також спостерігається менша дисперсність середнього діаметра (4.73–5.03 мкм у ПЛА 18 – ПЛА 20 та 4.91–4.96 мкм у ПЛА 21 – ПЛА 23). ПБАТ, відомий своєю підвищеною еластичністю та сумісністю з PLA за відповідних температур, забезпечує більш еластичну поведінку полімерного розплаву. Введення ПБАТ до матриці ПЛА дає змогу зменшити

ймовірність утворення волокон із надмірно великим діаметром, оскільки знижений модуль пружності композиції дає змогу струменю розплаву інтенсивніше розтягуватися під час контакту з гарячим повітрям.

Щодо морфології пор, у випадку з ПБАТ середня площа пори коливається (27–32 мкм² у зразках ПЛА 18–23) і може змінюватися залежно від взаємодії ПБАТ із ПЛА. ПБАТ не спричиняє ніякого карамелізування чи підвищення текучості розплаву, як цукор, тож зміни пористості можуть бути пов'язані лише з фізичним зниженням модуля пружності та більшим відносним видовженням волокон, аніж із локальним перегріванням. Загалом, при додаванні 2–10 % ПБАТ середня й максимальна товщина волокон зменшується, проте менше, ніж за невеликого вмісту цукру.

Отже, додавання цукру (бурякового чи тростинного) або ПБАТ у помірних кількостях модифікує реологічні властивості PLA, зменшуючи середній діаметр волокон. Цукор дає змогу ще більш істотно зменшити максимальний діаметр волокон шляхом істотного зниження в'язкості розплаву, але підвищує ризик утворення локальних зон надмірного нагріву (від якого з'являються характерні зміни кольору та запаху). ПБАТ забезпечує стабільніше формування волокон, не вносячи термолабільних домішок; його еластичні властивості впливають на кращий розподіл і видовження волокна. У результаті морфологічні показники (середній діаметр, площа пор, кількість перехрещень) змінюються у бік тонших волокон і більш насиченої сітчастої структури, що потенційно покращує можливі експлуатаційні характеристики волокнистого матеріалу.

Результати фізико-механічних випробувань свідчать про істотний вплив обраних модифікаторів на видовження й міцність при розриві композицій на основі PLA (Табл. 3.34). Вихідний зразок (ПЛА 6) характеризується невисокою деформаційною здатністю: видовження при розриві у машинному напрямку (MD) становить 1.99 %, а поперечному напрямку (TD) – 2.32 %. За введення бурякового чи тростинного цукру (ПЛА 16–18), а також ПБАТ (ПЛА 19–23) спостерігається прогресивне зростання еластичності, тоді як зміни міцності при розриві є помірними.

Зразки ПЛА 16 та ПЛА 17, які містять 2 % бурякового або тростинного цукру відповідно, демонструють підвищення видовження при розриві у машинному напрямку (до 2.3–2.34 %) та в поперечному напрямку (до 2.48–2.52 %) порівняно з вихідним ПЛА (ПЛА 6). Попри те, що менша товщина волокон негативно впливає на деформаційні характеристики, у цьому випадку відзначається переважний вплив іншого механізму, який, ймовірно, за все, полягає у зміні міжмолекулярних взаємодій. Цукор може вступати у водневі зв'язки з полілактидом, що частково послаблює міжланцюгові взаємодії в PLA і знижує модуль пружності системи. Така взаємодія зумовлює підвищену рухливість полімерних ланцюгів у зоні розтягнення, тому, попри зменшення діаметра волокон, зразок отримує додаткову спроможність до пластичної деформації.

Таблиця 3.34 – фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів на основі модифікованого полілактиду

Зразок	ПЛА 16	ПЛА 17	ПЛА 18	ПЛА 19	ПЛА 20	ПЛА 21	ПЛА 22	ПЛА 23
Композиція								
PLA Luminy L130, %	98	98	96	98	96	94	92	90
ПБАТ Bioplast 110/01, %	-	-	-	2	4	6	8	10
Буряковий цукор, %	2	-	-	-	-	-	-	-
Тростинний цукор, %	-	2	4	-	-	-	-	-
Механічні характеристики								
MD видовження при розриві, %	2.34	2.30	2.43	5.81	11.24	14.82	17.06	18.71
TD видовження при розриві, %	2.52	2.48	2.75	6.13	11.63	15.09	17.89	19.62
MD міцність при розриві, МПа	0.76	0.74	0.71	0.75	0.73	0.72	0.70	0.69
TD міцність при розриві, МПа	0.49	0.48	0.43	0.48	0.47	0.46	0.45	0.43

За збільшення вмісту цукру (ПЛА 18 із 4 % тростинного цукру) спостерігається підвищення MD-видовження при розриві до 2.43 % і TD – до 2.75 %. Міцність у машинному напрямку дещо знижується (0.71 МПа проти 0.56 МПа у ПЛА 6), що можна пояснити послабленням безперервності полімерної структури. Утім, у контексті волокнистих матеріалів із невеликим ступенем навантажень таке зниження міцності складно назвати критичним (Рис. 3.29).

Введення ПБАТ Bioplast 110/01, починаючи з 2 % (ПЛА 19) і закінчуючи 10 % (ПЛА 23), демонструє суттєве зростання видовження при розриві. Наприклад, у

ПЛА 19 при 2 % ПБАТ MD-видовження становить 5.81 % (у TD – 6.13 %), що вже у декілька разів перевищує початковий показник ПЛА 6. Подальше збільшення вмісту ПБАТ до 10 % призводить до збільшення деформаційних характеристик до 18.71 % (MD) і 19.62 % (TD) у ПЛА 23.

Водночас міцність при розриві у напрямку потоку розплаву й поперечному до нього напрямках залишається у відносно вузькому діапазоні (0.4–0.75 МПа), тобто не зазнає різких коливань зі збільшенням вмісту ПБАТ. Зокрема, у найбільш еластичному зразку (ПЛА 23) зі вмістом 10 % ПБАТ MD-міцність незначно зменшується до 0.69 МПа, а у TD – до 0.43 МПа (Рис. 3.30).

Підсумовуючи, введення 2–4 % цукру поліпшує пластичність PLA на обмеженому рівні (видовження не перевищує 3 %), а міцність при розриві залишається у межах 0.4–0.76 МПа. Така поведінка свідчить, що цукор відіграє роль незначного пластифікатора й водночас призводить до часткового порушення структурної цілісності полімерної матриці. На відміну від цукру, ПБАТ, починаючи вже з 2 %, істотно збільшує видовження – у кінцевому підсумку до 18–20 %. Така ефективність пояснюється його еластичними властивостями та високою сумісністю з PLA, що дає змогу формувати розтягну фазу всередині волокнистих волокон.

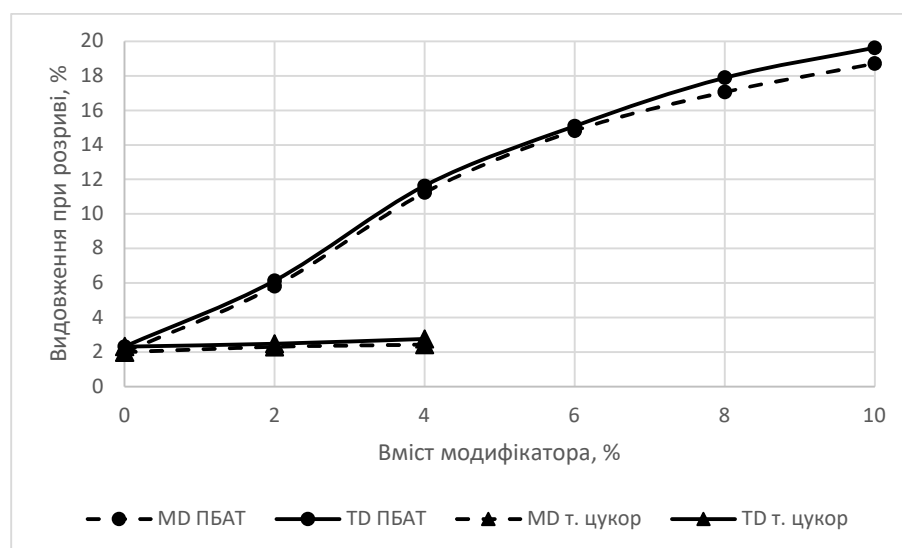


Рисунок 3.29 – залежність видовження при розриві волокнистих матеріалів на основі модифікованого ПЛА від вмісту модифікатора.

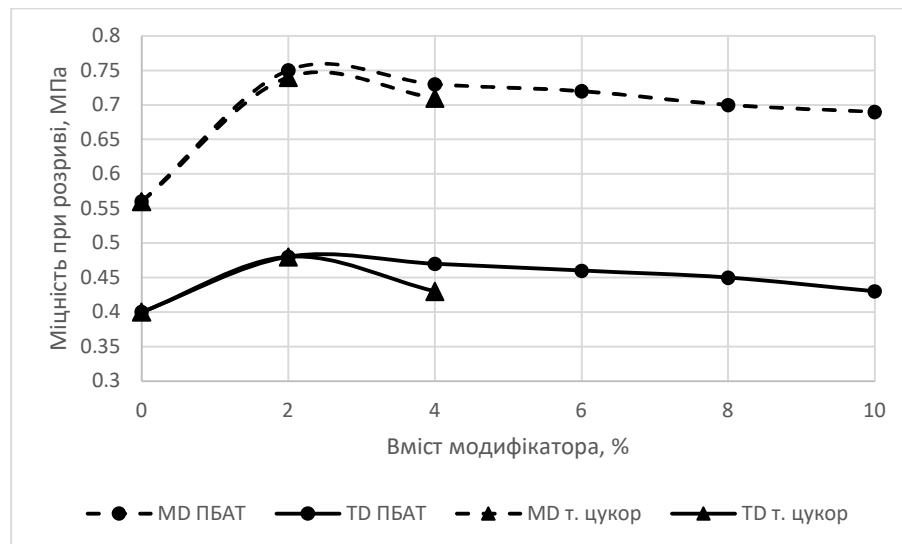


Рисунок 3.30 – залежність міцності при розриві волокнистих матеріалів на основі модифікованого ПЛА від вмісту модифікатора.

Аналіз затримуючої здатності дослідних зразків свідчить про помітні відмінності у затримувальній здатності та повітропроникності волокнистих матеріалів, зумовлені додаванням цукру і ПБАТ (Табл. 3.35).

Зразки, до складу яких уведено 2–4 % бурякового чи тростинного цукру (ПЛА 16–18), демонструють підвищену ефективність затримання дрібнодисперсних часток (0.3–0.7 мкм) порівняно з тим рівнем, який можна було б передбачити, виходячи лише з середньої площі пори.

Наприклад, у ПЛА 17 (2 % тростинного цукру) середня площа пори становить 32.39 мкм², однак при розмірі часток 0.3 мкм показник затримання сягає 60.44 %, що є вищим за розрахунковий показник для такої структури (58,76 %) на 2,8%. Затримуюча здатність відносно часток 0,3 мкм зразка ПЛА 18 з 4% тростинного цукру відрізняється від розрахункового значення ступеневої апроксимації на 3,1%. Хоча відмінність знаходиться у діапазоні нормального статистичного відхилення, така систематичність може вважатися індикативною. Оскільки цукор має меншу молекулярну масу порівняно з PLA, вона може частково мігрувати до поверхні волокон під час формування полотна. Така міграція призводить до локального збагачення верхнього шару волокна гідрофільними групами, що підвищують адгезивні властивості. Унаслідок цього дрібнодисперсні аерозольні частки, які проходять крізь міжволоконні отвори, частіше затримуються завдяки короткочасній

взаємодії з водневими зв'язками та капілярно-адгезивними силами на поверхні, збагаченій цукровою фракцією.

Таблиця 3.35 – затримуюча здатність та проникність волокнистих матеріалів на основі модифікованого полілактиду

Зразок	ПЛА 16	ПЛА 17	ПЛА 18	ПЛА 19	ПЛА 20	ПЛА 21	ПЛА 22	ПЛА 23
Композиція								
PLA Luminy L130	98	98	96	98	96	94	92	90
ПБАТ Bioplast 110/01	-	-	-	2	4	6	8	10
Буряковий цукор	2	-	-	-	-	-	-	-
Тростинний цукор	-	2	4	-	-	-	-	-
Структура волокон								
Середня площа пори, мкм ²	32.04	32.39	27.84	30.18	31.24	29.57	32.54	27.89
Затримуюча здатність								
0.3 мкм	60.23	60.44	62.15	59.31	58.42	57.81	59.12	60.13
0.5 мкм	65.08	64.44	67.85	63.86	65.49	65.76	68.01	69.98
0.7 мкм	81.93	79.52	82.44	79.67	80.73	76.77	79.81	80.94
1.0 мкм	100.00	100.00	100.00	97.66	100.00	100.00	99.19	100.00
2.5 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
5.0 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
10.0 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Проникність								
Проникність, (см ³ /с)/(см ² *Па)	0.015	0.017	0.014	0.015	0.016	0.014	0.016	0.016

Зразки ПЛА 19–23, у яких вміст ПБАТ становить від 2 % до 10 %, загалом демонструють рівень затримуючої здатності порівнянний із PLA без домішок або з незначно зниженою ефективністю у діапазоні 0.3–0.7 мкм. Оскільки ПБАТ підвищує еластичність волокон і може зменшувати їх середній діаметр, певна частка дрібних пор збільшується. Утім, якщо зразок має водночас і дещо більш відкриту структуру, його середній розмір пори (29–32 мкм²) або їхня неоднорідність можуть допустити дещо вищий рівень проникнення часток. Для прикладу, у ПЛА 21 із 6 % ПБАТ середня площа пори становить 29.57 мкм², а затримуюча здатність для 0.3 мкм – 57.81 %, що помітно нижче, ніж у зразка з 2 % тростинного цукру (60.44 %) за подібного або навіть більшого середнього розміру пор.

Щодо проникності, різниця між модифікованими й базовим ПЛА не є значущою. Наприклад, у ПЛА 16 і ПЛА 17 вона коливається у діапазоні 0.015–0.017 (см³/с)/(см²*Па), тоді як у ПЛА 6 – 0.017 (см³/с)/(см²*Па). Матеріали з ПБАТ мають показники 0.014–0.016 (см³/с)/(см²*Па), що свідчить про збереження загальної пропускної здатності волоконного шару.

Висновки:

1. У ході експериментальних досліджень встановлено, що введення бурякового та тростинного цукру (2–4 %) та/або ПБАТ (2–10 %) до складу PLA дає змогу суттєво модифікувати структуру волокон волокнистих матеріалів. Цукровмісні композиції сприяють утворенню тонших волокон із підвищеною пористістю, а також забезпечують додаткові адгезивні властивості, що збільшують ефективність фільтрування найдрібніших аерозольних часток.
2. Аналіз механічних характеристик показав, що додавання цукру підвищує видовження волокнистих полотен при розриві на незначному рівні (до 2–3 %), проте за вищих доз (4 % тростинного цукру) можливе додаткове зниження міцності. Уведення ПБАТ (від 2 % до 10 %) суттєво збільшує еластичність матеріалу, даючи змогу отримувати зразки з видовженням при розриві до 19–20 % за збереження відносно стабільних показників міцності (0.4–0.75 МПа).
3. Дослідження затримуючої здатності встановило, що композиції з цукром перевищують очікувану ефективність затримання субмікронних часток, яку можна було б передбачити, виходячи виключно з розмірів пор. Імовірною причиною є часткова міграція цукру до поверхні волокон, що створює додаткові адгезивні ділянки, здатні утримувати найменші частки.
4. Отримані результати щодо дозування цукру та ПБАТ у PLA можуть бути використані при промисловому виготовленні біорозкладних волокнистих матеріалів із підвищеним видовженням при розриві та збереженою ефективністю фільтрування, зокрема для застосувань у фільтрувальних системах та упаковці.

5. Розроблені температурні режими перероблювання дозволяють уникнути надмірного гідролізу композитних матеріалів на основі полілактиду, забезпечуючи стабільний процес екструзії й аеродинамічного розпилення.
6. Встановлено, що ефективність застосування бурякового або тростинного цукру в полілактиді зумовлено ймовірно наявністю у цукру значної кількості гідроксильних ($-OH$) груп, здатних формувати водневі зв'язки з карбоксильними та естерними групами PLA. Така взаємодія може впливати на внутрішню когезію полімерної матриці: макроланцюги PLA частково втрачають здатність до щільного міжланцюгового впорядкування, що дає змогу знизити міжмолекулярні сили й модуль пружності матеріалу.
7. Виявлено, що, ймовірніше за все, зниження температури плавлення композиції на основі ПЛА з цукром пояснюється порушенням міжланцюгової взаємодії в PLA через водневі зв'язки з цукром і присутність карамелізованих компонентів із низькою молекулярною масою. Ці компоненти діють як пластифікатори й знижують енергію, необхідну для переходу полімеру у в'язкоплинний стан. Тож порівняно з немодифікованим PLA, де температура перероблення може сягати $200\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$, у системах із цукром технологічно припустимим виявляється значно нижчий діапазон ($140\text{--}175\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.3.4 – Одержання композитних волокнистих матеріалів з полілактиду, модифікованого за допомогою полібутилен адипат терефталату та наповненого карбонатом кальцію

У даному розділі розглядається подальше вдосконалення полілактидних волокнистих матеріалів шляхом поєднання двох підходів до модифікації: введення до складу полілактиду біорозкладного полібутилен адипат терефталату (ПБАТ) та наповнення його карбонатом кальцію.

Модифікація волокнистих матеріалів на основі полілактиду вже засвідчила ефективність помірної кількості ПБАТ для збільшення еластичності волокнистих матеріалів, однак перевищення певного порога додавання цього співполімеру

ускладнює перероблення через його меншу термостійкість порівняно з полілактидом. Тож було обрано рівень вмісту ПБАТ (6%), що забезпечує помітне покращення деформаційних властивостей, водночас дає змогу уникнути надмірного зниження робочих температур перероблювання та надмірного зростання в'язкості. Завдяки цьому постає можливість дослідити наступний вектор модифікації — введення мінерального наповнювача на основі карбонату кальцію.

Волокнисті матеріали на основі PLA Luminy L130 з 6 % ПБАТ Bioplast 110/01 та різним вмістом карбонату кальцію Omya Smartfill 50 (15, 20, 40 і 60 %) отримували методом аеродинамічного розпилення розплаву при попередньому одностадійному змішуванні компонентів. Сировину перед переробленням висушували: гранули PLA – при 80 °C протягом 12 годин (до вмісту води не більше 0,03 %), ПБАТ – при 70 °C протягом 12 годин, а 60% концентрат карбонату кальцію Omya Smartfill 50 – при 80 °C протягом 12 годин. Такий режим сушіння запобігав гідролізу PLA та гарантував мінімальний вміст води в мінеральному наповнювачі, що забезпечувало стабільний процес екструзії.

Для збереження безперервності перероблення й однорідного розподілу наповнювача на основі карбонату кальцію у матриці ПЛА+ПБАТ було встановлено температурний профіль аналогічний до того, що застосовувався для ненаповнених композицій ПЛА з ПБАТ.

При введенні наповнювача на основі карбонату кальцію потребувалося збільшувати частоту обертання турбіни, оскільки підвищена теплопровідність мінеральних частинок зумовлювала швидше охолодження розплаву полімерної суміші (Табл. 3.36). Якщо для 15–20 % наповнювача на основі карбонату кальцію швидкість повітря в межах 37–42 м/с та частота обертання турбіни 50 Гц були достатніми для рівномірного розтягнення волокон, то за 40–60 % наповнювача доводилося підвищувати швидкість повітря (до 54–55 м/с) і його тиск за рахунку зменшення відстані до приймального барабана і прикриття сопла, щоб уникнути передчасного застигання розплаву.

Таблиця 3.36 – умови отримання композитних волокнистих матеріалів на основі полілактиду

Зразок	ПЛА 24	ПЛА 25	ПЛА 26	ПЛА 27
Композиція				
PLA Luminy L130, %	79	74	54	34
Omya Smartfill 50, %	15	20	40	60
ПБАТ Bioplast 110/01, %	6	6	6	6
Зразок волокнистого полотна				
Частота обертання основного двигуна, Гц	5	5	5	5
Продуктивність екструдера, г/год	341	352	431	505
Частота обертання турбіни, Гц	50	50	50	50
Відстань до приймального барабана, см	8.9	8.9	6.6	5.0
Відкриття сопла, см	3.7	3.7	3.5	2.7
Швидкість повітря, м/с	37.54	37.54	42.31	54.51
Тиск повітря, мбар	9.64	9.64	11.84	24.80
Витрата повітря, см ³ /с	16.32	16.32	19.05	25.37
Товщина зразка, мкм	325	336	359	458

Введення карбонату кальцію Omya Smartfill 50 в полілактид Luminy L130 із попередньо доданим 6 % ПБАТ Bioplast 110/01 суттєво впливає на формування волокон у процесі аеродинамічного розпилення розплаву, зокрема на їхній діаметр, ступінь орієнтації та рівномірність структури. Експериментальні дані підтверджують, що збільшення вмісту наповнювача послідовно змінює властивості полімерного розплаву, що відбивається на величинах середнього й максимального діаметра волокон, а також на пористості та кількості перехрещень.

За відносно невеликого вмісту наповнювача на основі карбонату кальцію (15–20 %) у зразках ПЛА 24 та ПЛА 25 середній діаметр волокна (4.20–4.62 мкм) є нижчим або порівняним з аналогічним показником у ПЛА 21 (4.91 мкм), що містить тільки 6% ПБАТ та не містить карбонату кальцію. Такий ефект пояснюється підвищенням теплопровідності системи через введення наповнювача на основі карбонату кальцію. Поєднання ПБАТ, який дещо знижує модуль пружності, і помірних концентрацій Наповнювач на основі карбонату кальцію формує відносно тонкі волокна, що успішно розтягуються у турбулентному потоці гарячого повітря. У цих умовах спостерігається й збільшення кількості перехрещень (до 5390 у ПЛА 24), що свідчить про більш рівномірне укладання волокон в процесі формування.

Подальше підвищення вмісту карбонату кальцію (40–60 % у ПЛА 26 та ПЛА 27) змінює ситуацію. Зразок ПЛА 26 із 40 % наповнювача на основі карбонату кальцію демонструє підвищення середнього діаметра до 6.46 мкм, а ПЛА 27 із 60 % – аж до 10.17 мкм (Табл. 3.37).

Таблиця 3.37 – структура волокон композитних волокнистих матеріалів на основі полілактиду

Зразок	ПЛА 24	ПЛА 25	ПЛА 26	ПЛА 27
Композиція				
PLA Luminy L130, %	79	74	54	34
Omya Smartfill 50, %	15	20	40	60
ПБАТ Bioplast 110/01, %	6	6	6	6
Структура волокон				
Середній діаметр волокна, мкм	4.19	4.62	6.45	10.16
Мода діаметрів волокон, мкм	3.59	3.94	5.30	8.54
Медіанний діаметр волокна, мкм	4.72	5.31	7.34	12.12
Мінімальний діаметр волокна, мкм	0.45	0.50	0.70	1.12
Максимальний діаметр волокна, мкм	63.11	66.52	93.19	128.12
Середня площа пори, мкм ²	19.34	23.99	56.00	158.48
Мінімальна площа пори, мкм ²	2.92	2.87	3.10	3.42
Максимальна площа пори, мкм ²	7149	8411	3392	9677
Пористість	0.23	0.32	0.13	0.12
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	5390	4970	3660	2400

При такому високому рівні неорганічного наповнювача відведення тепла від розплаву стає настільки швидким, що розплав ПЛА + ПБАТ + CaCO₃ швидко починає кристалізуватися, не встигаючи повноцінно розтягнутися для формування тонкого волокна, для компенсації такого впливу наповнювача доводилося коригувати параметри повітряного потоку. У результаті середній діаметр волокна та середня площа пори суттєво зростають, а кількість перехрещень волокон спадає (з 4795 до 3660 і 2400 відповідно), що вказує на більш гетерогенну структуру полотна з меншою щільністю переплетення волокон.

Введення карбонату кальцію у модифікований полілактид також суттєво впливає на механічні показники волокнистих матеріалів (Табл. 3.38). По-перше, присутність мінеральних частинок значно впливає на структурну цілісність полімерної матриці. За низьких і помірних дозувань (15–20 %) карбонат кальцію

поводиться як жорсткий дисперсний компонент, що може підвищувати міцнісні показники (зокрема зростання міцності у ПЛА 24 і ПЛА 25 порівняно з ПЛА 21).

Таблиця 3.38 – фізико-механічні властивості композитних волокнистих матеріалів на основі полілактиду

Зразок	ПЛА 21	ПЛА 24	ПЛА 25	ПЛА 26	ПЛА 27
Композиція					
PLA Luminy L130, %	94	79	74	54	34
Omya Smartfill 50, %	0	15	20	40	60
ПБАТ Bioplast 110/01, %	6	6	6	6	6
Фізико-механічні властивості					
MD видовження при розриві, %	14.82	15.40	12.30	3.00	4.92
TD видовження при розриві, %	15.09	15.00	12.60	3.30	7.83
MD міцність при розриві, МПа	0.72	0.34	0.31	1.09	0.68
TD міцність при розриві, МПа	0.46	0.25	0.22	0.72	0.43

Однак на стадії деформації подальше витягування волокон обмежується локалізованими зонами напружень біля частинок наповнювача, тому видовження в деяких випадках різко зменшується.

По-друге, зі зростанням вмісту карбонату кальцію до 60 % у поєднанні з 6 % ПБАТ спостерігається різке збільшення середнього діаметра волокон, що безпосередньо впливає на зростання міцності волокнистого матеріалу. Основним чинником підвищеної міцності у цьому випадку слід вважати саме збільшену товщину волокон, оскільки за великих діаметрів волокна краще протистоять руйнуванню під час розтягування. На відміну від припущень про визначну роль ПБАТ у формуванні додаткової еластичності, показники механічних випробувань свідчать, що на стадії високого вмісту карбонату кальцію внесок еластичної компоненти відносно невеликий, а зумовлене неорганічним наповнювачем потовщення волокон має вирішальне значення для кінцевих значень міцності.

Зі збільшенням вмісту карбонату кальцію в матриці ПЛА/ПБАТ, як було показано раніше, змінюється структура волокон, що безпосередньо позначається на затримуючій здатності та проникності (Табл. 3.39). Основним параметром, який визначає ефективність захоплення аерозольних часток у діапазоні від 0,3 до 10 мкм,

є розмір пор, оскільки фільтрування в цьому випадку має переважно фізичний характер.

Таблиця 3.39 – затримуюча здатність та проникність композитних волокнистих матеріалів на основі полілактиду

Зразок	ПЛА 24	ПЛА 25	ПЛА 26	ПЛА 27
Композиція				
PLA Luminy L130	79	74	54	34
Omya Smartfill 50	15	20	40	60
ПБАТ Bioplast 110/01	6	6	6	6
Затримуюча здатність				
0.3 мкм	67.93	65.97	36.78	36.05
0.5 мкм	85.85	85.60	57.67	56.53
0.7 мкм	92.68	91.76	70.36	68.96
1.0 мкм	100.00	98.40	75.66	74.15
2.5 мкм	100.00	95.90	93.51	91.65
5.0 мкм	100.00	95.40	96.84	94.91
10.0 мкм	100.00	97.40	100.00	100.00
Проникність				
Проникність, (см ³ /с)/(см ² *Па)	0.013	0.014	0.024	0.029

За помірного рівня вмісту наповнювача на основі карбонату кальцію (15–20 %) середня площа пори знижується (19–24 мкм²), що сприяє підвищенню затримуючої здатності. Саме тому зразки ПЛА 24 і ПЛА 25 з відносно невеликою пористістю демонструють ефективність фільтрування у діапазоні 65–86 % для часток 0,5–0,7 мкм і перевищують 90 % для 1,0 мкм.

У зразках із високим (40–60 %) вмістом карбонату кальцію (ПЛА 26 і ПЛА 27) відбувається суттєве збільшення середнього діаметра волокон і, як наслідок, зростання середньої площі пори (56–158 мкм²). Така зміна структури зумовлює зниження затримуючої здатності відносно найдрібніших часток: наприклад, при 0,3 мкм затримуюча здатність у ПЛА 26 та ПЛА 27 не перевищує 37 %.

Аналіз проникності підтверджує цю закономірність. За 40–60 % наповнювача на основі карбонату кальцію вона зростає (0,024–0,029 (см³/с)/(см² · Па)), оскільки великі пори в шарі волокон спрощують проходження повітряного потоку. При 15–20 % наповнювача на основі карбонату кальцію середній розмір пори, навпаки, менший (19–24 мкм²), що сприяє ефективнішому затриманню найдрібніших

аерозольних частинок, проте спричинює зниження проникності до $0,013\text{--}0,014\text{ (см}^3\text{/с)}/(\text{см}^2 \cdot \text{Па})$.

3.3.5 – Дослідження властивостей діелектричних композитних волокнистих матеріалів на основі полілактиду

Для створення електретних волокнистих матеріалів на основі полілактиду (PLA Luminy L130) використовували каолін як функціональний наповнювач. Застосування стеарату літію, як для поліпропілену, для полілактиду не було можливим через хімічну деструкцію полілактиду під дією стеарин-вмісних сполук.

Досліджували вплив концентрації каоліну в межах від 1 до 5% на затримуючу здатність сформованих волокнистих матеріалів. В процесі виготовлення параметри екструзії та повітряного потоку залишалися постійними, аналогічними до умов перероблення ненаповненого полілактиду (зразок ПЛА 6): швидкість повітря становила $29,75\text{ м/с}$, тиск – $5,31\text{ мбар}$, витрата повітря – $14,021\text{ см}^3\text{/с}$, відстань до приймального барабана – 10 см , відкриття сопла – $3,7\text{ см}$, а товщина отриманих зразків складала 306 мкм . Єдиною змінною була концентрація каоліну, яка також впливала на продуктивність екструдера, що незначно збільшувалася з 244 г/год (ПЛА 6) до 262 г/год (ПЛА 32).

Електретні властивості волокнистим полотнам надавалися за допомогою охолодження волокнистого матеріалу з каоліном в електричному полі з напругою 35 кВ , що забезпечувало формування стабільного поверхневого заряду. Каолін виступав агентом, який завдяки своїй полярності сприяв ефективному формуванню стабільних дипольних структур у волокнах, що зберігали електретні властивості протягом тривалого часу.

Результати досліджень підтверджують позитивний вплив введення каоліну на затримуючу здатність матеріалів (табл. 3.40). Починаючи з концентрації каоліну 1% (ПЛА 28), відбувається незначне покращення затримуючої здатності для найдрібніших часток розміром $0,3\text{ мкм}$ – з $59,99\%$ для ненаповненого зразка (ПЛА 6) до $61,44\%$ (Рис. 3.31). Подальше підвищення концентрації каоліну до 5% (ПЛА 32) супроводжується значним зростанням ефективності утримання субмікронних

часток: до 83,54% для часток 0,3 мкм, 88,36% для 0,5 мкм і 99,14% для 0,7 мкм. Для часток діаметром від 1 мкм та вище вже з концентрації каоліну у 2% (ПЛА 29) ефективність досягає 100%.

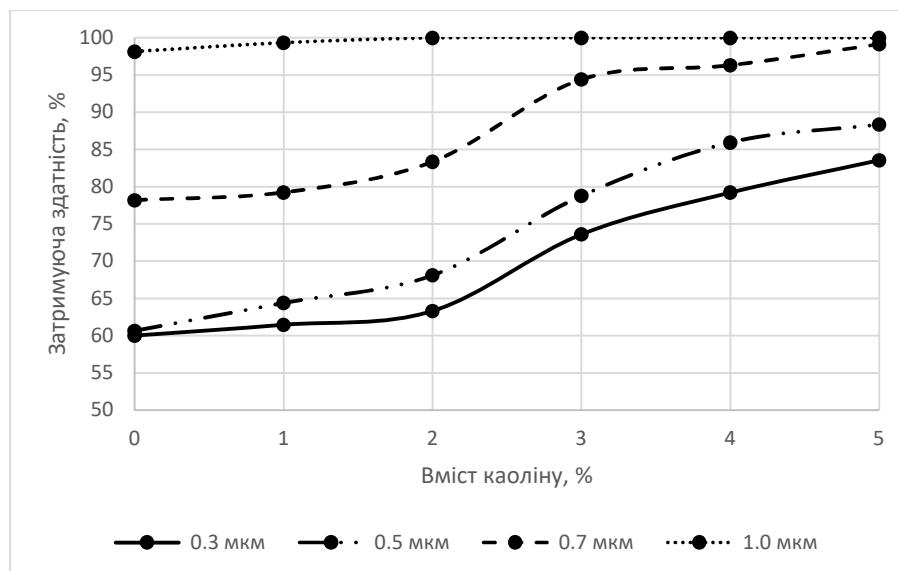


Рисунок 3.31 – залежність затримуючої здатності електретних волокнистих матеріалів на основі ПЛА від вмісту каоліну.

Залежність затримуючої здатності від концентрації каоліну має чітко виражений позитивний характер зі значним покращенням ефективності фільтрації при збільшенні вмісту наповнювача від 2 до 5%. Підвищення вмісту каоліну понад 3% забезпечує додатковий приріст затримуючої здатності, особливо щодо найдрібніших часток.

Одночасно зі зростанням ефективності затримання часток спостерігалось помітне зниження питомого електричного опору волоконних матеріалів, що свідчить про утворення стійкої дипольної структури на поверхні волокон (рис. 3.32). Питомий опір падав з $3,07 \cdot 10^{15}$ Ом/□ (ненаповнений ПЛА 6) до $1,83 \cdot 10^{13}$ Ом/□ (ПЛА 32 з 5% каоліну).

ч

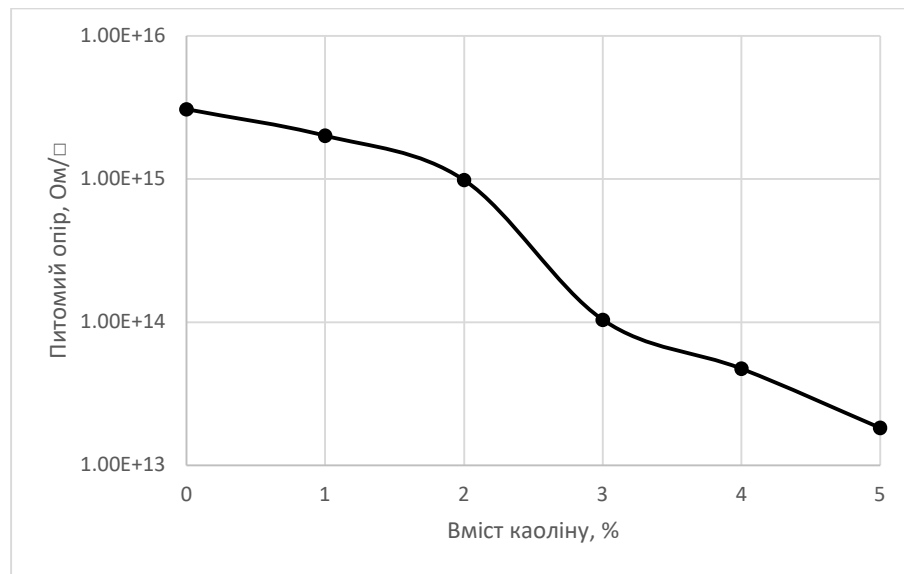


Рисунок 3.32 – залежність питомого поверхневого опору електретних волокнистих матеріалів на основі ПЛА від вмісту каоліну.

Фізико-механічні властивості, а також проникність сформованих електретних матеріалів суттєво не змінювались порівняно з вихідним зразком. Так, середній діаметр волокон знаходився в межах 5,56–6,23 мкм, кількість перехрещень волокон варіювалася незначно (3910–4205 на мм²), а міцність і видовження при розриві залишалися практично незмінними. Це підтверджує можливість ефективного використання каоліну як наповнювача для створення електретних волокнистих матеріалів без погіршення загальних експлуатаційних характеристик.

Таблиця 3.40 – характеристики електретних волокнистих матеріалів на основі полілактиду

Зразок	ПЛА 28	ПЛА 29	ПЛА 30	ПЛА 31	ПЛА 32
Композиція					
PLA Luminy L130, %	99	98	97	96	95
Каолін, %	1	2	3	4	5
Зразок волокнистого полотна					
Частота обертання основного двигуна, Гц	5	5	5	5	5
Частота обертання турбіни, Гц	40	40	40	40	40
Відстань до приймального барабана, см	10	10	10	10	10
Відкриття сопла, см	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
Швидкість повітря, м/с	29.75	29.75	29.75	29.75	29.75
Тиск повітря, мбар	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31
Витрата повітря, см ³ /с	14.021	14.021	14.021	14.021	14.021
Структура волокон					
Середній діаметр волокна, мкм	5.64	5.81	5.89	6.02	6.23
Медіанний діаметр волокна, мкм	6.69	6.60	6.68	6.88	7.14
Середня площа пори, мкм ²	38.47	46.26	48.38	50.64	47.65
Кількість перехресть волокон, 1/мм ²	4205	4170	4070	4060	3910
Фізико-механічні властивості					
MD видовження при розриві, %	1.39	1.45	1.51	1.59	1.77
TD видовження при розриві, %	1.38	1.50	1.58	1.70	1.9
MD міцність при розриві, МПа	0.60	0.65	0.71	0.76	0.88
TD міцність при розриві, МПа	0.43	0.46	0.50	0.55	0.62
Затримуюча здатність					
0.3 мкм	61.44	63.29	73.60	79.21	83.54
0.5 мкм	64.38	68.10	78.77	85.95	88.36
0.7 мкм	79.24	83.36	94.41	96.32	99.14
1.0 мкм	99.35	100.00	100.00	100.00	100.00
2.5 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
5.0 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
10.0 мкм	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Проникність					
Проникність, (см ³ /с)/(см ² *Па)	0.016	0.018	0.018	0.018	0.018
Питомий опір, Ом/□	2.01×10 ¹⁵	9.84×10 ¹⁴	1.04×10 ¹⁴	4.74×10 ¹³	1.83×10 ¹³

3.4 – Порівняльний аналіз фільтрувальних композитних волокнистих матеріалів

У цьому розділі проведено комплексний порівняльний аналіз фільтрувальних композитних волокнистих матеріалів, що отримані в результаті понад 80

комплексних експериментальних досліджень. Ретельний аналіз структурних, фізико-механічних та фільтрувальних властивостей досліджуваних зразків дозволив виділити найбільш показові представники композитних систем, здатних забезпечувати високий рівень утримання аерозольних часток при збереженні необхідної міцності та еластичності. З метою об'єктивного порівняння властивостей нових біорозкладних матеріалів із традиційними волокнистими матеріалами, представленими на ринку України, було проведено детальне дослідження їх морфологічних характеристик, реологічних параметрів, а також показників затримання часток. Такий міжсерійний аналіз дозволяє не лише встановити кореляції між технологічними параметрами виробництва та кінцевими властивостями матеріалів, але й визначити переваги композитних систем на основі полілактиду у порівнянні з усталеними аналогами.

Результати випробувань засвідчують істотні відмінності у видовженні при розриві як між поліпропіленовими зразками, так і порівняно з полілактидними композиціями (Табл 3.41). Найвищі показники деформаційної здатності демонструє зразок ПП 37 (50 % PP Sabic 519A + 50 % Vistamaxx 8880), де видовження у напрямку потоку розплаву (MD) сягає 442 %, а у поперечному (TD) – 464,8 %. Дещо нижче, але все ще суттєво високі показники має ПП 42 (60 % PP Sabic 519A + 15 % Omyafiber 800 + 25 % Vistamaxx 8880) із 164,4 % (MD) та 175,5 % (TD).

Серед полілактидних волокнистих матеріалів найбільшим видовженням при розриві володіє ПЛА 23 (90 % PLA Luminy L130 + 10 % PBAT Bioplast 110/01) – 18,71 % (MD) та 19,62 % (TD) (Рис. 3.33). На другому місці за еластичністю виявляється ПЛА 24 (79 % PLA Luminy L130 + 15 % Omya Smartfill 50 + 6 % PBAT Bioplast 110/01) із показниками 15,4 % (MD) і 15,0 % (TD). У зразку ПЛА 26 (54 % PLA + 40 % Omya Smartfill 50 + 6 % PBAT) видовження при розриві вже суттєво менше – 3,0 % (MD) і 3,3 % (TD). При цьому в ненаповненого ПЛА 6 (100 % PLA Luminy L130) ці значення складають усього 1,99 % та 2,32 %. Отже, введення PBAT справляє визначальний вплив на підвищення пластичності композицій на основі ПЛА, тоді як наявність карбонату кальцію, навпаки, здебільшого знижує їхню деформаційну здатність.

*Таблиця 3.41 – композиції та умови виготовлення композитних
волокнистих матеріалів*

Зразок	ПП 6	ПП 21	ПП 37	ПП 42	ПП 44	ПЛА 6	ПЛА 8	ПЛА 23	ПЛА 24	ПЛА 26
Композиція										
PP Sabic 519A, %	100	85	50	60	35	-	-	-	-	-
Omyafiber 800, %	-	15	-	15	40	-	-	-	-	-
Vistamaxx 8880, %	-	-	50	25	25	-	-	-	-	-
PLA Luminy L130, %	-	-	-	-	-	100	85	90	79	54
Omya Smartfill 50, %	-	-	-	-	-	-	15	-	15	40
ПБАТ Bioplast 110/01, %	-	-	-	-	-	-	-	10	6	6
Зразок волокнистого полотна										
Продуктивність екструдера, г/год	177	209	177	214	296	244	348	231	341	431
Відстань до приймального барабана, см	10	9.2	10	10	8.2	10	8.9	10	8.9	6.6
Відкриття сопла, см	3.7	3.7	3.7	3.7	3.6	3.7	3.7	3.7	3.7	3.5
Швидкість повітря, м/с	29.7	36.8	29.7	32.3	38.7	29.7	37.5	29.7	37.5	42.3
Тиск повітря, мбар	5.31	9.04	5.31	6.27	10.15	5.31	9.64	5.31	9.64	11.84
Витрата повітря, см ³ /с	14.0	15.4	14.0	15.2	16.7	14.0	16.3	14.0	16.3	19.1

Таким чином, порівняльний аналіз свідчить, що найвищий рівень видовження при розриві у ПП зумовлюється вмістом еластомерів (Vistamaxx 8880), тоді як у ПЛА–системах ключову роль відіграє РВАТ, який суттєво підвищує еластичність. Натомість наповнювач на основі карбонату кальцію, що ефективно модифікує структуру та жорсткість волокон, переважно негативно впливає на видовження, особливо за відсутності РВАТ. Це демонструє різні підходи до покращення механічних властивостей ПП і ПЛА: якщо в першому випадку достатньо впровадити пропіленові еластомери, то для біополімеру необхідне поєднання еластичної фази РВАТ і раціонально дібраного рівня мінерального наповнювача.

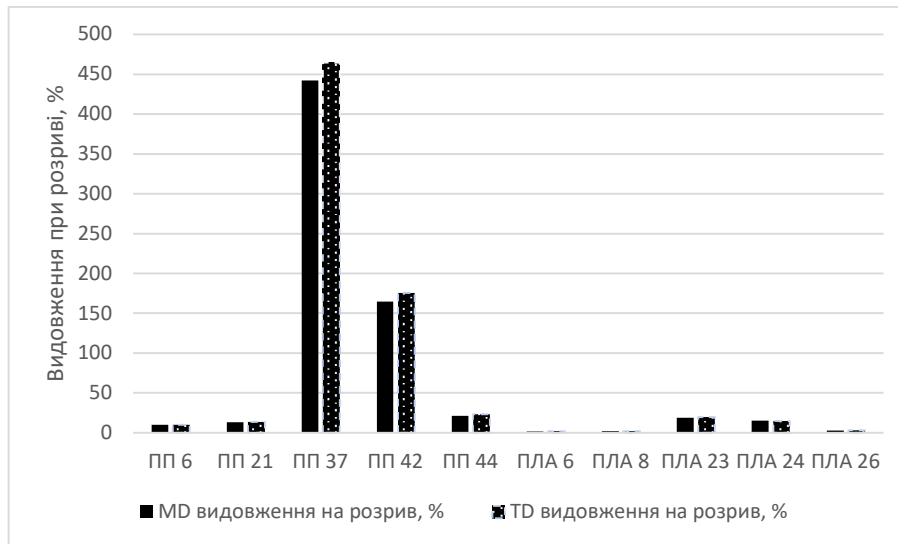


Рисунок 3.33 – видовження при розриві композитних волокнистих матеріалів

Порівняння міцності при розриві свідчить, що базовий зразок ПП 6 (100 % PP Sabic 519A), який можна вважати типовим для ринку України, має 0,12 МПа у машинному напрямку (MD) та 0,05 МПа у поперечному (TD). При додаванні до поліпропілену неорганічного наповнювача або еластомерів відбувається помітна зміна механічної поведінки (Рис. 3.34). Наприклад, зразок ПП 21 (85 % PP Sabic + 15 % Omyafiber 800) демонструє близькі до контрольного ПП 6 показники (0,11 МПа MD і 0,07 МПа TD), тоді як ПП 37 (50 % PP Sabic + 50 % Vistamaxx 8880) через високу частку еластомеру втрачає міцність (0,03 МПа MD і 0,02 МПа TD).

На противагу цьому, полілактидні волокнисті матеріали мають суттєво вищі значення міцності. Зокрема, навіть без модифікацій ПЛА 6 (100 % PLA Luminy L130) сягає 0,56 МПа (MD) і 0,40 МПа (TD), що у декілька разів перевищує показники поліпропіленових зразків. Введення 15 % карбонату кальцію в ПЛА 8 (85 % PLA + 15 % Omya Smartfill 50) дає дещо нижчу міцність – 0,36 МПа (MD) і 0,26 МПа (TD), однак усе ще помітно вищу за ПП 6 у TD-напрямку.

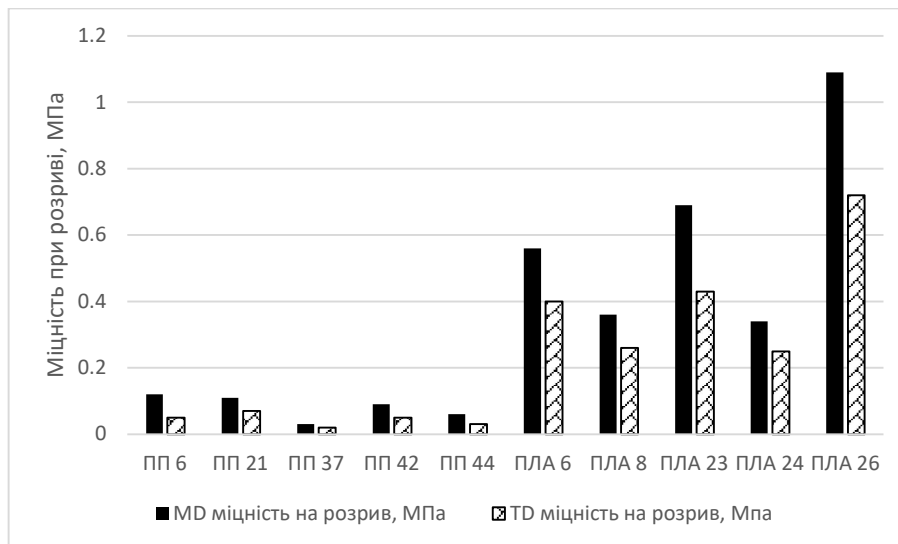


Рисунок 3.34 – міцність при розриві композитних волокнистих матеріалів

Таким чином, поліпропіленові композиції зазвичай не перевищують міцності при розриві 0,12–0,15 МПа у MD-напрямку, тоді як у матеріалів на основі ПЛА цей показник може варіюватися від 0,34 до 1,09 МПа залежно від рецептури та діаметра волокон. У контексті промислових застосувань це означає, що PLA-композиції здатні забезпечувати суттєво кращі механічні характеристики за умови ретельного підбору складу та контролю діаметра волокон, порівняно з контрольним зразком ПП 6, що переважно представлений на ринку України.

Порівняльний аналіз проникності та затримуючої здатності волокнистих матеріалів свідчить, що базовий зразок ПП 6 демонструє проникність $0.020 \text{ (см}^3\text{/с)/(\text{см}^2\text{*Па)}$ і затримує близько 46.8 % часток розміром 0.3 мкм. У серії поліпропіленових композицій найбільшу фільтрувальну ефективність при 0.3 мкм має ПП 42 (60 % PP Sabic + 15 % Omyafiber 800 + 25 % Vistamaxx 8880), що досягає 61.0 % затримання за проникності $0.016 \text{ (см}^3\text{/с)/(\text{см}^2\text{*Па)}$, а ПП 44 (35 % PP Sabic + 40 % Omyafiber 800 + 25 % Vistamaxx 8880) з проникністю 0.019 затримує 46.1 %, що порівняно з контрольним ПП 6 (Рис. 3.35, 3.36).

Серед не електретних зразків найкращу затримуючу здатність продемонстрував ПЛА 24 (79 % PLA + 15 % Omya Smartfill 50 + 6 % PBAT). Його проникність 0.013 є найнижчою з усіх досліджених матеріалів, проте ефективність утримання часток діаметром 0.3 мкм сягає 67.9 %.

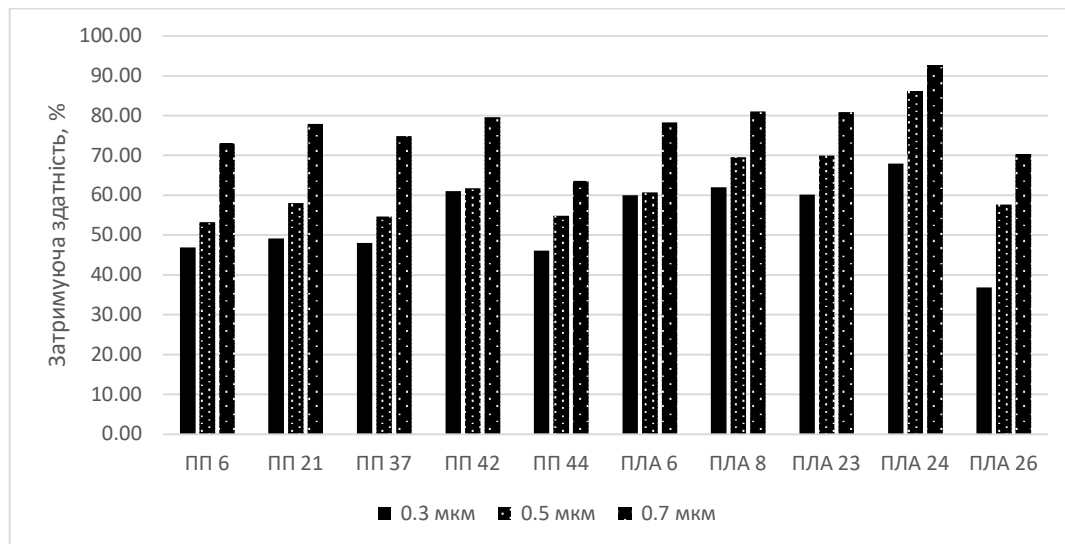


Рисунок 3.35 – затримуюча здатність композитних волокнистих матеріалів

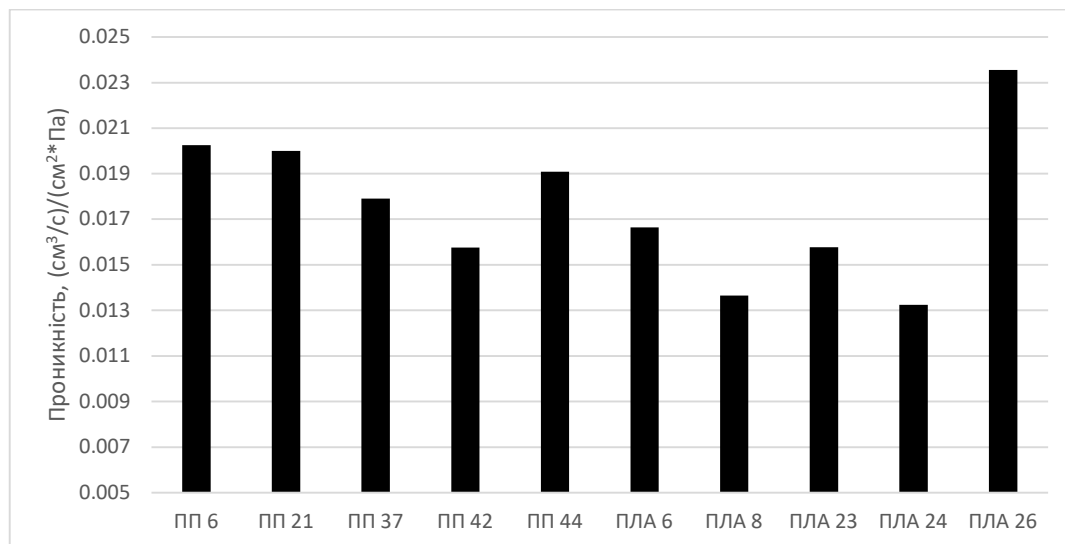


Рисунок 3.36 – проникність композитних волокнистих матеріалів

Чистий полілактид ПЛА 6 (100 % PLA Luminy L130) з проникністю 0.017 затримує близько 60 % часток розміром 0.3 мкм, а введення 15 % карбонату кальцію (ПЛА 8) підвищує цей показник до 62.0 %, одночасно зменшуючи проникність до 0.014. Додавання 10 % РВАТ (ПЛА 23) дає схожі результати (приблизно 60 % при 0.3 мкм і проникність 0.016), тоді як комбіноване введення РВАТ і наповнювача на основі карбонату кальцію (ПЛА 24) забезпечує ще краще фільтрування в субмікронному діапазоні.

Отже, матеріали на основі PLA загалом перевершують поліпропіленові зразки за здатністю затримувати дрібні частки, що можна пояснити додатковими ефектами

затримання часток, зумовленими наявністю полярних груп в структурі полілактиду і більш однорідною мікроструктурою волокон. Серед полілактидних композицій найвищу ефективність і найнижчу проникність має ПЛА 24, тоді як у ПЛА 26 (40 % наповнювача на основі карбонату кальцію) через більший діаметр волокон і збільшені міжволоконні отвори фільтрувальні показники суттєво погіршуються.

З електретних наповнювачів для волокнистих матеріалів набагато вищу затримуючу здатність забезпечує стеарат літію. Не зважаючи на вищу затримуючу здатність полілактидних волокнистих матеріалів порівняно з поліпропіленовими, електретні волокнисті матеріали на основі поліпропілену зі стеаратом літію мають вищу затримуючу здатність відносно субмікронних часток, на відміну від композитних волокнистих матеріалів на основі полілактиду з каоліном (Рис. 3.37).

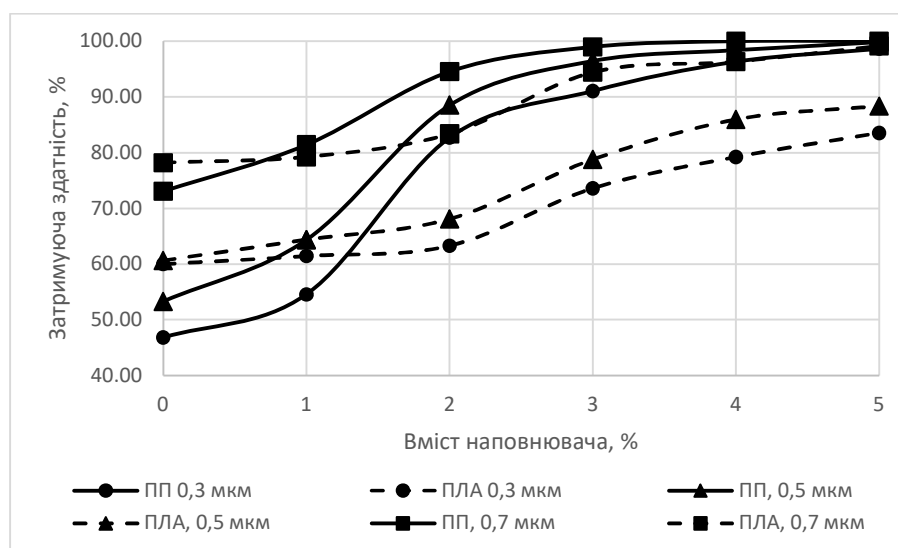


Рисунок 3.37 – затримуюча здатність електретних композитних волокнистих матеріалів

З погляду забезпечення найменшого поверхневого опору найбільш ефективним наповнювачем виступають вуглецеві нанотрубки. Так, поліпропіленові волокнисті матеріали з 3% вуглецевих нанотрубок та 25% пропіленового еластомеру забезпечують поверхневий опір матеріалу на рівні 6-го порядку, в той час, як електретні матеріали не знижуються далі 13-го порядку, а поверхневий опір волокнистих матеріалів на основі ненаповнених поліпропілену та полілактиду досягає значень 14-15 порядку (Рис. 3.38).

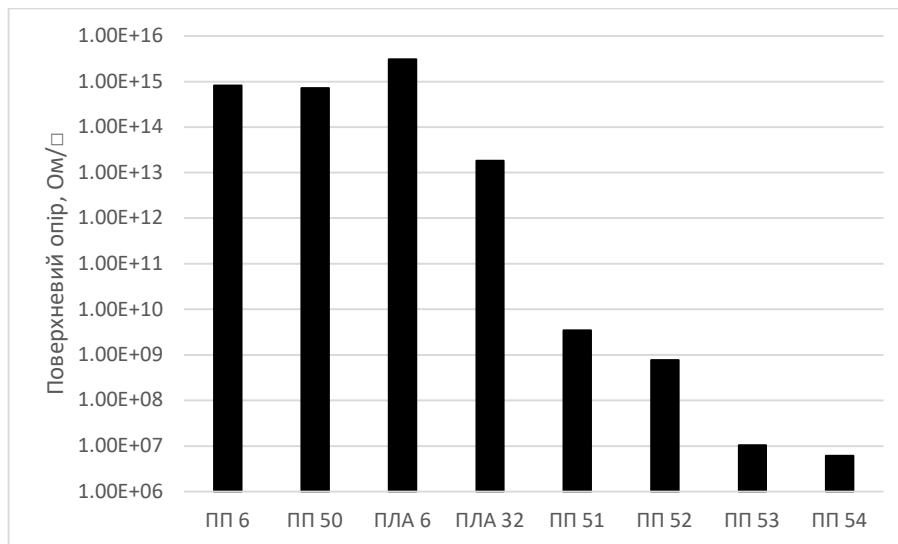


Рисунок 3.38 – поверхневий опір композитних волокнистих матеріалів

Висновки до розділу 3

Висновки:

1. Дослідження показало, що діаметр волокон волокнистих матеріалів суттєво залежить від технологічних параметрів. При збільшенні продуктивності екструдера від 177 г/год до 1770 г/год середній діаметр волокон поліпропіленових зразків збільшувався з 6.28 мкм до 10.02 мкм, а пористість зростала від 0.19 до 0.35. Зменшення частоти обертання повітряної турбіни (зменшення витрати повітря, швидкості та тиску повітряного потоку) сприяло збільшенню діаметра волокон (до 15.21 мкм при 25 Гц) та зменшенню кількості перехресть волокон на одиницю площі (до 1595 на мм²). Збільшення відкриття сопла головки екструдера та, відповідно, збільшення турбулентності повітряного потоку (збільшення поперечного тиску повітря на розплав) призводило до формування тонших волокон (від 6.52 до 4.84 мкм).
2. Встановлено, що збільшення діаметра волокон підвищує видовження при розриві: у поздовжньому напрямку (MD) воно зросло з 10.04% до 56.4%, а у поперечному (TD) – з 10.21% до 60.4% за збільшення середнього діаметра волокна з 6,28 до 10,02 мкм. Міцність при розриві також збільшувалася за збільшення середнього діаметра волокна: у MD – від 0.12 МПа до 0.28 МПа,

у TD – від 0.05 МПа до 0.13 МПа. Водночас надмірне зменшення діаметра волокон (<6 мкм) спричиняло різке зниження фізико-механічних характеристик волокнистих матеріалів через підвищену локальну концентрацію напруги.

3. Виявлено, що додавання карбонату кальцію сприяє підвищенню затримуючої здатності та механічних характеристик волокнистих матеріалів. При введенні 15% карбонату кальцію середній діаметр волокон ПЛА зменшувався на 13% (до 4,26 мкм), що покращувало його затримуючу здатність. Для поліпропіленових волокнистих матеріалів при помірному вмісті карбонату кальцію (до 15 %) діаметр волокон також зменшується (до 4,8 мкм), що сприяє зростанню затримуючої здатності дрібних часток (для 1,0 мкм до 94,78 % у зразка ПП 21).
4. Встановлено, що комбіноване введення пропіленового еластомеру та карбонату кальцію дозволяє не лише скоротити вміст синтетичного полімеру, а й компенсувати негативний вплив мінерального наповнювача на механічні характеристики волокнистих матеріалів. Зокрема, у зразках ПП-21 – ПП-26, що містять 15–20% наповнювача на основі карбонату кальцію та 10–25% пропіленового еластомеру, спостерігалось формування волокон із середнім діаметром 4,8–5,5 мкм, підвищена затримуюча здатність відносно дрібнодисперсних частинок (до 60–80% для частинок розміром 0,3–0,5 мкм) і значне видовження при розриві, яке у деяких випадках перевищувало 100–120%. Найбільш збалансовані характеристики виявлено у зразка ПП 25, що містить 40% карбонату кальцію та 25% пропіленового еластомеру. Цей матеріал демонструє затримуючу здатність і фізико-механічні властивості, практично аналогічні стандартним поліпропіленовим волокнистим матеріалам, хоча водночас містить на 40% менше синтетичного полімеру. Такий підхід відкриває можливість для розробки більш екологічних волокнистих матеріалів без суттєвого погіршення їх експлуатаційних характеристик.

5. Дослідження показало, що волокнисті матеріали на основі PLA демонструють у 7–30 разів вищу міцність при розриві та в 7–10 разів менше видовження порівняно з поліпропіленовими аналогами. При цьому ПЛА волокна характеризувалися вищою кількістю перехрещень, меншою середньою пористістю та наявністю полярних груп в полімерній матриці, що позитивно позначалося на їх показниках затримуючої здатності.
6. Встановлено закономірності впливу структури волокон на фізико-механічні властивості та затримуючу здатність волокнистих матеріалів. Виявлено квадратичну (наближену до кубічної) залежність між збільшенням середнього діаметра волокна та зростанням міцності при розриві, а також нелінійну залежність між діаметром волокна й ефективністю затримання дрібнодисперсних аерозольних часток. Таким чином, уточнено та доповнено відомі раніше уявлення про роль волоконної структури в механізмах фільтрування та деформації волокнистих поліпропіленових матеріалів.

РОЗДІЛ 4 – ТЕХНОЛОГІЇ КОМПАУНДУВАННЯ ТА ФОРМУВАННЯ ВОЛОКНИСТИХ КОМПОЗИТІВ ІЗ РОЗШИРЕНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

В умовах сучасних військових конфліктів та інтенсифікації військових дій дедалі актуальнішою стає проблема створення ефективних маскувальних матеріалів, які здатні не тільки знижувати візуальну помітність військових об'єктів, але й маскувати їх у радіолокаційному та інфрачервоному діапазонах. На сьогодні найбільш поширеними матеріалами для таких застосувань залишаються текстильні тканини, покриті спеціальними радіопоглинальними композиціями або металізованими покриттями, які, проте, мають низку суттєвих недоліків. Серед них — значна маса, низька повітропроникність, складність технологічного процесу виробництва та недостатні експлуатаційні характеристики за умов тривалого носіння або контакту зі шкірою.

У розділі 3 цієї дисертації вже було продемонстровано потенціал використання волокнистих матеріалів, отриманих методом аеродинамічного розпилення розплаву, для виготовлення фільтрувальних і захисних виробів на основі поліпропілену та полілактиду, модифікованих еластомерами або іншими полімерами та наповнених карбонатом кальцію. В результаті виконаних експериментальних досліджень було встановлено, що попри високі фільтрувальні властивості поліпропілену та полілактиду, ці полімери мають певні обмеження у використанні для виготовлення маскувальних матеріалів. Так, поліпропіленові волокнисті матеріали мають недостатні фізико-механічні характеристики та низький комфорт при тривалому контакті зі шкірою, а полілактидні полотна — недостатню еластичність та підвищену жорсткість, що може викликати дискомфорт при тривалому носінні, як описано у попередніх розділах (див. розділ 3).

Враховуючи зазначені вище недоліки, науково-технічною гіпотезою цього етапу досліджень стала можливість використання альтернативної полімерної матриці на основі термопластичного поліуретану (ТПУ), який завдяки унікальному поєднанню високої еластичності, відмінних волокноутворюючих властивостей,

стійкості до гідролізу, ультрафіолетового випромінювання та високої стійкості до впливу мікроорганізмів, може стати оптимальним рішенням для створення комфортних і ефективних маскувальних волокнистих матеріалів.

Таким чином, цей розділ дисертаційної роботи спрямований на розв'язання науково-технічної задачі щодо створення нових видів комфортних волокнистих полімерних матеріалів спеціального призначення з покращеними фізико-механічними, маскувальними та експлуатаційними характеристиками шляхом оптимального підбору полімерної матриці та наповнювачів з різними функціональними властивостями.

Метою четвертого розділу є розробка та оптимізація технології отримання волокнистих поліуретанових матеріалів спеціального призначення з покращеними маскувальними, фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками шляхом раціонального вибору функціональних нанонаповнювачів (вуглецевих нанотрубок, карбонільного заліза, алюмінієвого порошку, графіту та технічного вуглецю), а також комплексне дослідження впливу їх концентрації та комбінацій на ефективність поглинання електромагнітного випромінювання, зниження коефіцієнта теплової емісії, технологічність процесу виготовлення та комфортність при експлуатації.

4.1 – Оцінка можливості використання термопластичного поліуретану для виготовлення волокнистих матеріалів методом аеродинамічного розпилення розплаву

У процесі створення волокнистих матеріалів спеціального призначення однією з ключових передумов досягнення необхідних функціональних характеристик є правильний вибір полімерної матриці та наповнювачів, які забезпечуватимуть комплексну відповідність вимогам цільового застосування. Оскільки предметом дослідження є розробка нових ефективних та комфортних композиційних волокнистих матеріалів з підвищеними маскувальними властивостями, зокрема здатністю до поглинання електромагнітного випромінювання та зниження

коефіцієнта теплової емісії, необхідним є ретельне обґрунтування вибору полімерної основи та наповнювачів, які відповідатимуть цим вимогам.

Попередні дослідження волокнистих матеріалів, виготовлених з поліпропілену Sabic PP 519A та полілактиду Luminy L130, описані у розділі 3 цієї дисертації, показали їхні позитивні аспекти, такі як високий рівень затримуючої здатності для аерозолів та можливість модифікації композиційними добавками. Однак у процесі досліджень було встановлено низку обмежень: волокнисті матеріали на основі поліпропілену мають недостатні фізико-механічні характеристики, а полілактид, попри кращі фільтрувальні властивості, характеризується обмеженою еластичністю. Це суттєво обмежує їх практичне застосування, особливо у сфері військового спорядження, де комфорт і довговічність мають вирішальне значення.

Таким чином, актуальним є пошук альтернативного полімеру, який забезпечував би необхідний рівень фізико-механічних та експлуатаційних властивостей, одночасно забезпечуючи комфорт при використанні. У зв'язку з цим особливий інтерес представляє застосування термопластичних поліуретанів (ТПУ), які володіють відмінною еластичністю, високою міцністю, потенційними волокноутворюючими властивостями та низьким рівнем подразнення шкіри навіть при тривалому контакті.

У процесі попереднього вибору полімерної матриці для створення волокнистих матеріалів спеціального призначення було проведено низку скринінгових експериментів з використанням декількох марок термопластичних поліуретанів, зокрема Desmopan 3385A (виробництва Covestro), Laripur 5925 та Laripur 9025 (виробництва C.O.I.M.). Попри те, що зазначені марки характеризуються привабливими механічними властивостями (наприклад, Desmopan 3385A має високу міцність при розриві – до 35 МПа, а Laripur 9025 демонструє відмінну стійкість до гідролізу та низькотемпературну гнучкість), вони не продемонстрували задовільних результатів у процесі виготовлення волокон методом аеродинамічного розпилення розплаву.

Недостатні волокноутворюючі властивості поліуретанів Desmopan 3385A та Laripur 5925 і Laripur 9025 проявлялися у значних складнощах при формуванні

стабільних волокон малого діаметра, через занадто високу в'язкість розплаву цих матеріалів у заданих температурних умовах екструзії, що підтверджується низькими значеннями показника текучості розплаву (ПТР): для Desmopan 3385A — 4,34 г/10 хв (190°C/2,16 кг), для Laripur 5925 — 5,14 г/10 хв (190°C/2,16 кг), для Laripur 9025 — 8,14 г/10 хв (190°C/2,16 кг), у порівнянні з Elastollan 1170 A 10 U 000, який має значно вищий показник текучості розплаву — 31,4 г/10 хв (190°C/2,16 кг). Ця висока в'язкість унеможлиблювала отримання стабільного волокна заданої товщини, що призводило до утворення волокон із широким діапазоном розмірів, численними дефектами, а також агломерацією волокон на поверхні приймального барабана. Крім того, виявлена неоднорідність товщини сформованих волокон знижувала передбачуваність та повторюваність властивостей отриманих матеріалів, що є критичним недоліком для створення матеріалів спеціального призначення з високими експлуатаційними вимогами.

На противагу цьому, термопластичний поліуретан Elastollan 1170 A 10 U 000 продемонстрував принципово кращі волокноутворюючі характеристики, зокрема завдяки своїй низькій в'язкості в розплавленому стані при температурах екструзії, стабільному формуванню волокон малого діаметра та їх однорідному розподілу у волокнистому полотні. Саме ці властивості дозволили успішно отримувати стабільні зразки волокнистих матеріалів, які надалі можна ефективно модифікувати різноманітними функціональними наповнювачами для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей.

Таким чином, остаточний вибір на користь Elastollan 1170 A 10 U 000 (BASF) обґрунтований його найкращою придатністю до процесу волокноутворення методом аеродинамічного розпилення розплаву, що відкриває перспективу для створення матеріалів з унікальними властивостями для спеціалізованих застосувань, зокрема у сфері маскування та захисту.

Для створення волокнистих полімерних матеріалів спеціального призначення важливим завданням є вибір ефективних функціональних наповнювачів, які дозволяють надати полімерній матриці додаткових необхідних властивостей, таких як здатність поглинати електромагнітне випромінювання, знижувати коефіцієнт

теплової емісії, а також покращувати електропровідність та антистатичні характеристики. З урахуванням поставлених завдань було вибрано наступні наповнювачі: багатостінні вуглецеві нанотрубки NanoCyl NC7000 (Nanocyl S.A.), карбонільне залізо марки ВК-3 (ТОВ «Гранд Лада»), алюмінієвий порошок марки ПА-3 (ТОВ «ВТОРТЕХ»), графіт марки С-0 (ТОВ «Завалівський графіт») та електропровідний технічний вуглець Cabot Vulcan XC72R (див. розділ 2.1).

4.2 – Розробка технології компаундування термопластичного поліуретану з різними типами наповнювачів

Важливим етапом створення волокнистих матеріалів спеціального призначення є підготовка полімерної композиції (компаунду), що включає рівномірне диспергування функціональних наповнювачів у полімерній матриці. Високий ступінь однорідності та стабільності дисперсії наповнювачів у полімері суттєво впливає на стабільність технологічного процесу виготовлення волокнистих полотен методом аеродинамічного розпилення розплаву, а також визначає стабільність та відтворюваність властивостей отриманих матеріалів.

З урахуванням вищезазначеного, було розроблено технологію компаундування термопластичного поліуретану Elastollan 1170 A 10 U 000 з наповнювачами NanoCyl 7000, карбонільним залізом ВК-3, алюмінієвим порошком ПА-3, графітом С-0 та технічним вуглецем Vulcan XC72R. Всі композиції виготовлялись методом екструзії на лабораторному двошнековому екструдері з наступною грануляцією отриманих концентратів для подальшого виготовлення волокнистих матеріалів.

Для досягнення максимальної однорідності диспергування наповнювачів у полімерній матриці та стабільності технологічного процесу компаундування, було підібрано раціональні режими температурної обробки та екструзії. На основі серії попередніх експериментів було визначено оптимальні температурні режими екструзії, які забезпечували належну дисперсію наповнювачів у ТПУ без агломерації часток та мінімізацію деградації полімеру.

Технологічні параметри компаундування різних наповнювачів наведені у таблиці 4.1

Таблиця 4.1 – параметри компаундування Elastollan 1170A 10 U 000

Параметр	Значення					Од. вимірювання
	NanoCyl 7000	ВК-3	ПА-3	С-0	ХС72	
Наповнювач						
Вміст наповнювача	5	50	20	50	25	%
Температура зони завантаження	45	45	45	45	45	°С
Температура 1 зони	165	165	165	165	165	°С
Температура 2 зони	190	190	190	190	190	°С
Температура 3 зони	180	180	180	180	180	°С
Температура 4 зони	180	180	180	180	180	°С
Температура голови екструдера	195	195	195	195	195	°С
Тиск на фільтрі розплаву	31	17	24	15	22	бар
Температура розплаву	192	190	193	191	192	°С
Частота обертання тягнучого пристрою	6	18	9	10	10	Гц
Частота обертання шнека	4	11	5	6	6	Гц
Температура ванни охолодження	18	18	18	18	18	°С
ПТР отриманого концентрату (190 °С, 2.16 кг)	5.2	12.4	17.6	6.6	9.1	г/10 хв

Температурні умови процесу було підібрано таким чином, щоб забезпечити достатню текучість полімерного розплаву, високу ефективність змішування з наповнювачами та запобігти термічній деструкції полімеру та наповнювачів. Встановлено, що оптимальний температурний профіль передбачав температуру у зоні завантаження 45 °С, поступове підвищення температури до 190 °С у другій зоні з наступним деяким зниженням температури у третій та четвертій зонах (до 180 °С). Температура голови екструдера підтримувалась на рівні 195 °С, що забезпечувало необхідну стабільність формування полімерної стренги та її рівномірне охолодження у водяній ванні при температурі 18 °С.

Важливим показником якості отриманих концентратів є тиск на фільтрі розплаву, значення якого демонструє ступінь диспергування наповнювача та рівномірність розподілу частинок. Виявлено, що найвищий тиск (31 бар) спостерігався при введенні багатостінних вуглецевих нанотрубок NanoCyl NC7000, що пояснюється їх надзвичайно високою питомою поверхнею та схильністю до утворення агломератів. Найнижчий тиск (15 бар) було зафіксовано при

компаундуванні графіту марки С-0, що свідчить про його добру сумісність із полімерною матрицею та простоту процесу диспергування.

Значення показників текучості розплаву (ПТР) отриманих концентратів свідчать про суттєвий вплив типу та концентрації наповнювачів на реологічні властивості матеріалів. Найнижче значення ПТР (5,2 г/10 хв) продемонстрував концентрат з багатостінними нанотрубками, а найвище (9,1 г/10 хв) — концентрат із технічним вуглецем Vulcan XC72R, що корелює зі значеннями тиску на фільтрі розплаву і свідчить про різну складність процесу диспергування зазначених наповнювачів у полімерній матриці.

Таким чином, підібрані параметри компаундування забезпечили виготовлення концентратів термопластичного поліуретану з різними наповнювачами із заданими характеристиками, що створює необхідні умови для стабільного виробництва волокнистих матеріалів спеціального призначення з прогнозованими фізико-механічними, маскувальними та експлуатаційними властивостями.

4.3 – Розробка технології отримання волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану

Дослідження технологічних умов отримання волокнистих поліуретанових матеріалів проводилися на лабораторному обладнанні — екструзійній лінії з одношнековим екструдером, яка була описана у розділі 2 дисертації. Основним завданням цього етапу стало визначення технологічних параметрів процесу (температурних режимів, швидкостей обертання обладнання, відстаней та інших умов), які дозволяли отримати однорідні та стабільні за структурою і товщиною волокнисті полотна з необхідними властивостями.

У процесі досліджень були отримані зразки волокнистих матеріалів на основі чистого (ненаповненого) термопластичного поліуретану. Після встановлення експериментальним шляхом раціональних параметрів температурних режимів перероблювання (температури зон 1, 2, 3 та голови екструдера становили 195, 205, 215 та 210 °С відповідно, температура повітря – 300 °С) та повітряного потоку (Табл 4.2), застосовувалися три основні режими виготовлення, які відрізнялися

лише продуктивністю екструдера (896, 642 та 354 г/год), тоді як інші технологічні параметри (температура розплаву, швидкість повітря, тиск повітря, витрата повітря, відкриття сопла тощо) залишалися незмінними. Варто зазначити, що зниження продуктивності екструдера призводило до часткової вулканізації поліуретану та зменшення стабільності потоку розплаву, що пов'язано зі збільшенням часу перебування матеріалу в матеріальному циліндрі екструдера. Спроби зменшення робочих температур не призвели до покращення технологічності за низьких значень продуктивності екструдера через нелінійну залежність в'язкості термопластичних поліуретанів від навантаження зсуву.

Аналіз отриманої структури волокнистих матеріалів показав, що зменшення продуктивності екструдера сприяло закономірному зменшенню середнього діаметра волокон з 10,59 мкм (зразок ТПУ 1) до 5,69 мкм (зразок ТПУ 3), а медіанного діаметра — з 11,57 до 6,44 мкм відповідно. Також спостерігалось зростання кількості перехрещень волокон на одиницю площі (з 2746 до 3258 на $1/\text{мм}^2$), що зумовило зменшення середньої площі пор від $154,00 \text{ мкм}^2$ до $39,19 \text{ мкм}^2$.

Таблиця 4.2 – умови отримання та структура волокон поліуретанових волокнистих матеріалів

Зразок	ТПУ 1	ТПУ 2	ТПУ 3
Зразок волокнистого полотна			
Частота обертання основного двигуна, Гц	60	30	10
Продуктивність екструдера, г/год	896	642	354
Частота обертання турбіни, Гц	50	50	50
Відстань до приймального барабана, см	10	10	10
Відкриття сопла, см	3.7	3.7	3.7
Швидкість повітря, м/с	29.75	29.75	29.75
Тиск повітря, мбар	5.31	5.31	5.31
Витрата повітря, $\text{см}^3/\text{с}$	14.021	14.021	14.021
Товщина зразка, мкм	438	331	321
Структура волокон			
Середній діаметр волокна, мкм	10.59	7.13	5.69
Медіанний діаметр волокна, мкм	11.57	8.57	6.44
Середня площа пори, мкм^2	154.00	107.61	39.19
Пористість	0.25	0.23	0.21
Кількість перехрещень волокон, $1/\text{мм}^2$	2746	2981	3258

Порівняння фізико-механічних характеристик волокнистих матеріалів з ТПУ, ПП та ПЛА за подібних середніх діаметрів волокон показало значні переваги термопластичного поліуретану (Рис. 4.1, 4.2). Зокрема, при близькому середньому діаметрі волокон (~5,7 мкм) матеріал на основі ТПУ продемонстрував значно вищі показники міцності та видовження при розриві порівняно з аналогічними матеріалами на основі ПП Sabic 519A та ПЛА Luminy L130. Так, міцність при розриві у напрямку MD для зразків ТПУ становила 4,97 МПа, тоді як для ПП — 0,1 МПа, а для ПЛА — 0,56 МПа. Відповідно, показники видовження при розриві у MD напрямку для ТПУ склали 204,2%, у той час, як для ПП лише 7,84%, а для ПЛА — 1,99%. Вища міцність і особливо видовження при розриві ТПУ пояснюються його хімічною структурою, яка забезпечує високу еластичність, гнучкість волокон і здатність до значних деформацій без руйнування.

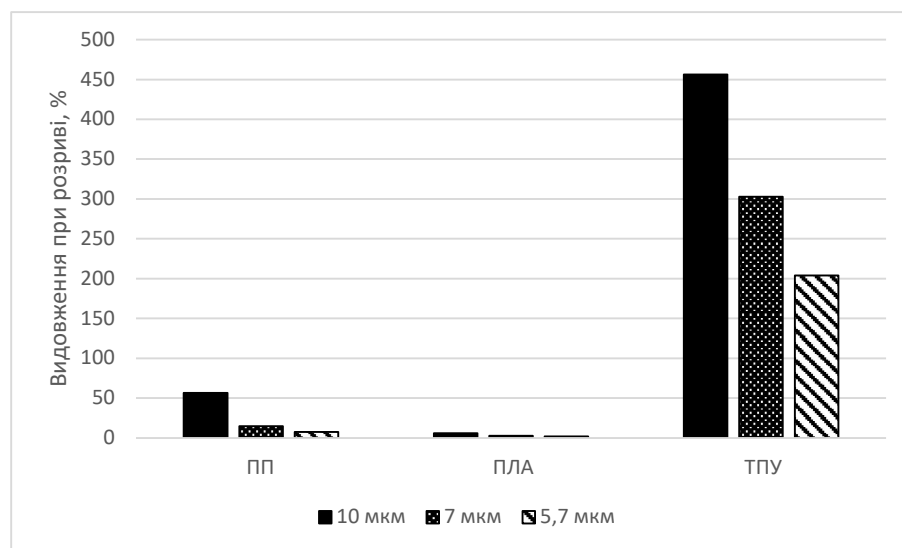


Рисунок 4.1 – видовження при розриві в напрямку потоку розплаву поліуретанових, поліпропіленових та полілактидних волокнистих матеріалів за середнього діаметра волокон 5,7, 7 та 10 мкм.

Крім того, дослідження затримуючої здатності волокнистих матеріалів на основі ТПУ виявили її вищий рівень порівняно з аналогічними матеріалами з ПП та ПЛА (Рис. 4.3) за схожих середніх діаметрів волокон (близько 5,7 мкм). Так, матеріали з ТПУ демонструють вищі показники затримування частинок різних розмірів (від 0,3 до 10 мкм). Це, ймовірно, може бути пояснено адгезивними

властивостями ТПУ, обумовленими його хімічною структурою, що містить полярні групи (ефірні $-C-O-C-$ та уретанові $-NH-COO-$). Завдяки наявності таких полярних функціональних груп поверхня волокон ТПУ набуває гідрофільних та адгезивних властивостей, що дозволяє ефективніше захоплювати й утримувати дрібнодисперсні частинки забруднень та аерозолів. У порівнянні з неполярними поліпропіленовими волокнами, які не мають здатності до утворення водневих зв'язків, та полілактидом, який містить лише окремі полярні групи естерного типу, ТПУ забезпечує значно кращу адгезію до поверхні частинок. Це призводить до збільшення ймовірності уловлювання частинок на волокнах та підвищує ефективність затримуючої здатності матеріалу. Крім того, зазначені властивості сприяють рівномірному розподілу захоплених частинок на поверхні волокон, що додатково покращує стабільність і тривалість функціонування волокнистого матеріалу під час експлуатації.

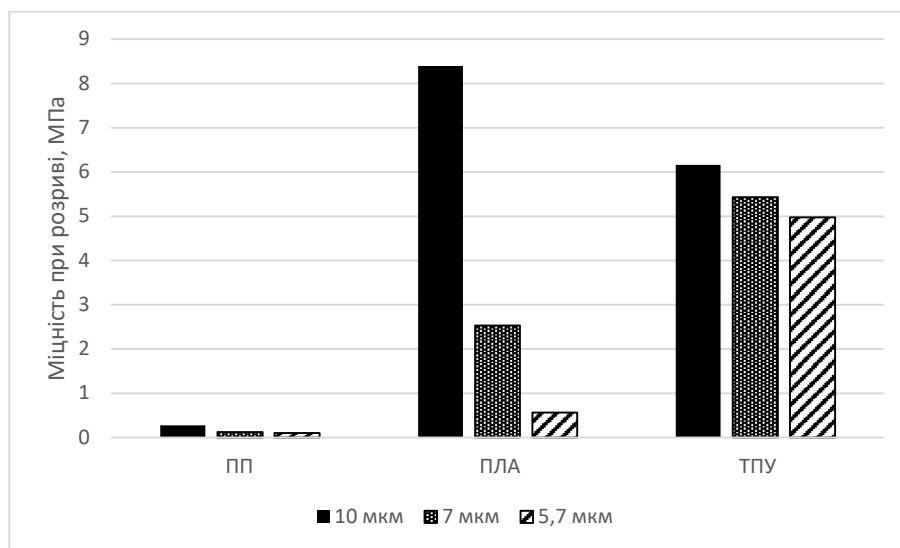


Рисунок 4.2 – міцність при розриві в напрямку потоку розплаву поліуретанових, поліпропіленових та полілактидних волокнистих матеріалів за середнього діаметра волокон 5,7, 7 та 10 мкм.

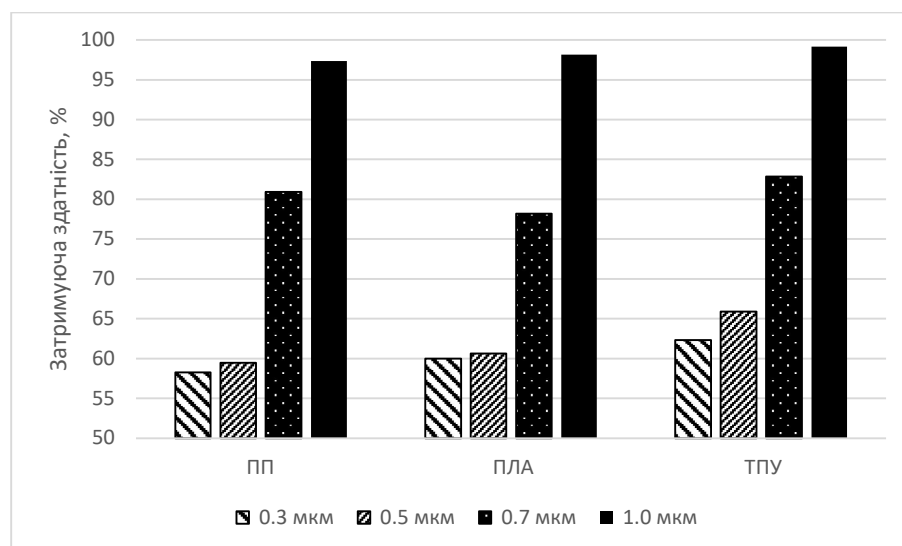


Рисунок 4.3 – затримуюча здатність поліуретанових, поліпропіленових та полілактидних волокнистих матеріалів за середнього діаметра волокон 5,7 мкм відносно частот 0,3, 0,5, 0,7 та 1,0 мкм.

4.4 – Розробка волокнистих композиційних матеріалів на основі термопластичного поліуретану, наповненого вуглецевими нанотрубками

Даний етап роботи був присвячений розробці волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану Elastollan 1170 A 10 U 000 (виробництва BASF), наповненого багатостінними вуглецевими нанотрубками NanoCyl 7000.

Додавання нанотрубок суттєво впливало на реологічні властивості полімерного розплаву. Зокрема, введення нанотрубок призводило до значного підвищення в'язкості розплаву, що було пов'язано з високою питомою поверхнею нанотрубок та їх схильністю до утворення структурованих тривимірних агрегатів всередині полімерної матриці. Це спричиняло необхідність підвищення температур екструзії (205 °C, 215 °C, 225 °C для зон 1-3, 220 °C для голови екструдера та 300 °C для повітря) та зміни параметрів повітряного потоку, щоб забезпечити стабільний процес формування волокон (Табл. 4.3).

Додавання нанотрубок дозволило суттєво підвищити електропровідні властивості полімерних волокон, знизивши питомий опір матеріалу до $6,7 \cdot 10^4$ Ом/□ (за 5% вмісту нанотрубок), що є значно меншим значенням поверхневого опору, порівняно з ненаповненим поліуретаном ($7,97 \cdot 10^{12}$ Ом/□)

*Таблиця 4.3 – характеристики антистатичних поліуретанових
волоknистих матеріалів*

Зразок	ТПУ 4	ТПУ 5	ТПУ 6	ТПУ 7	ТПУ 8
Композиція					
ТПУ Elastollan 1170A, %	99	98	97	96	95
Вуглецеві нанотрубки NanoCyl 7000, %	1	2	3	4	5
Зразок волоknистого полотна					
Частота обертання основного двигуна, Гц	8	8	8	8	8
Продуктивність екструдера, г/год	281	281	281	281	281
Частота обертання турбіни, Гц	40	50	40	50	50
Відстань до приймального барабана, см	5	5	5	5	5
Відкриття сопла, см	3.7	2.7	3.7	2.7	2.7
Швидкість повітря, м/с	48.21	54.51	48.21	54.51	54.51
Тиск повітря, мбар	22.79	24.80	22.79	24.80	24.80
Витрата повітря, см ³ /с	22.95	25.37	22.95	25.37	25.37
Товщина зразка, мкм	862	945	1057	1036	1059
Структура волоkn					
Середній діаметр волоkn, мкм	7.34	8.22	8.41	9.32	9.62
Медіанний діаметр волоkn, мкм	10.85	11.18	11.39	12.84	13.10
Середня площа пори, мкм ²	81.94	85.12	86.18	95.20	99.12
Кількість перехрещень волоkn, 1/мм ²	974	712	682	567	465
Фізико-механічні властивості					
MD видовження при розриві, %	142.64	122.51	116.85	56.91	52.10
TD видовження при розриві, %	157.11	136.73	121.24	59.82	55.40
MD міцність при розриві, МПа	5.32	5.19	5.24	5.57	6.50
TD міцність при розриві, МПа	4.90	4.88	5.01	5.40	6.10
Експлуатаційні характеристики					
Проникність, (см ³ /с)/(см ² *Па)	0.024	0.026	0.029	0.033	0.036
Питомий опір, Ω/□	8.16·10 ¹¹	6.27·10 ¹⁰	3.96·10 ⁶	5.43·10 ⁵	6.73·10 ⁴
Питома провідність, См/м	1.23·10 ⁻¹²	1.59·10 ⁻¹¹	2.53·10 ⁻⁷	1.84·10 ⁻⁶	1.49·10 ⁻⁵
Коефіцієнт теплової емісії	0.94	0.95	0.96	0.96	0.97

Введення вуглецевих нанотрубок до термопластичного поліуретану призводить до значних змін показників міцності та видовження при розриві. На початковому етапі наповнення (до 2%) спостерігається виражене зниження показника видовження при розриві як у поздовжньому (MD), так і в поперечному (TD) напрямках: з приблизно 300% до 100% у MD-напрямку та з близько 100% до 50% у TD-напрямку. Це свідчить про суттєве зниження еластичності матеріалів шляхом формування жорсткої перколяційної структури, що обмежує рухливість полімерних ланцюгів.

При подальшому збільшенні концентрації нанотрубок (від 2 до 3%) спостерігається стабілізація показників видовження при розриві, що вказує на досягнення певної рівноваги між матрицею і наповнювачем та формування стабільної структури композиту. Починаючи з концентрації 3%, відбувається поступове зростання міцності при розриві як у MD, так і у TD напрямках, досягаючи максимальних значень при 5% нанотрубок – приблизно 6,5–7,0 МПа, проте видовження волокнистого матеріалу при розриві починає стрімко знижуватись (Рис. 4.4).

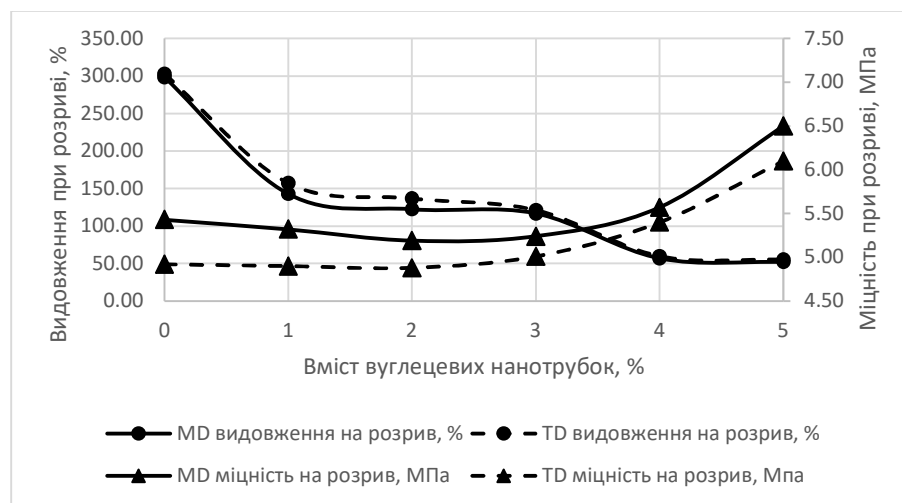


Рисунок 4.4 – залежність міцності та видовження при розриві поліуретанових волокнистих матеріалів від вмісту вуглецевих нанотрубок

Дослідження залежності поверхневого опору від вмісту вуглецевих нанотрубок (ВНТ) для волокнистих композиційних матеріалів на основі термопластичного поліуретану (ТПУ) свідчить про суттєве зменшення питомого поверхневого опору зі збільшенням концентрації нанонаповнювача (Рис. 4.5).

В початковому стані (без додавання нанотрубок) поверхневий опір ТПУ становить близько 10^{13} Ом/□, що відповідає типовим значенням для ізоляційних полімерних матеріалів. При введенні нанотрубок у кількості 1–2 % опір різко знижується до значень близько 10^{11} Ом/□, що свідчить про початок формування перколяційної структури нанотрубок, які утворюють електропровідну мережу. Це зниження ймовірно пояснюється наближенням концентрації ВНТ до перколяційного порогу.

Подальше збільшення вмісту ВНТ з 2 до 4 % викликає ще більш різке падіння поверхневого опору до рівня 10^7 Ом/□, що відповідає вираженим антистатичним властивостям матеріалу. При досягненні 5% наповнювача спостерігається встановлення стабільної та добре сформованої електропровідної мережі з нанотрубок, а поверхневий опір досягає значень менш як 10^5 Ом/□. Це дозволяє використовувати такі матеріали для виготовлення елементів електричних фільтрів, екранів і антистатичних покриттів, що відповідає поставленій меті дослідження.



Рисунок 4.5 – залежність поверхневого опору поліуретанових волокнистих матеріалів від вмісту вуглецевих нанотрубок

Таким чином, встановлено раціональний діапазон концентрацій нанотрубок у ТПУ-композитах (3–5 %), який забезпечує високі електропровідні та антистатичні властивості завдяки формуванню стабільної перколяційної мережі нанотрубок.

Результати випробувань поглинальної здатності волокнистих матеріалів відносно електромагнітного випромінювання показали високі результати (Рис. 4.6). Введення вуглецевих нанотрубок у поліуретанову матрицю значно покращує радіопоглинальні характеристики матеріалів. Найкращі результати отримані для зразків із вмістом нанотрубок 5% (зразок ТПУ 8), для якого втрата потужності сигналу досягає найвищого значення близько -25 дБ у нижній частині діапазону (3–5 ГГц) і поступово знижується до -40 дБ у верхній частині діапазону (12–14 ГГц). Це наближається до показників комерційного зразка, який демонструє втрату близько -45 дБ по всьому діапазону.

Найменш ефективним серед досліджених матеріалів виявився зразок із мінімальним вмістом нанотрубок (1%, зразок ТПУ 4), його показники втрати потужності сигналу складають приблизно від -20 до -15 дБ, що є недостатнім для практичного застосування. Починаючи з концентрації нанотрубок 3% (ТПУ 6), спостерігається виражене покращення характеристик: втрата сигналу становить від -5 до -15 дБ, що вже забезпечує достатній рівень екранування для ряду практичних задач.

Таким чином, оптимальним за співвідношенням електрофізичних та екранувальних властивостей можна вважати композит на основі ТПУ Elastollan 1170A із вмістом вуглецевих нанотрубок NanoCyl 7000 у діапазоні від 3% до 5%, що дозволяє створювати ефективні волокнисті матеріали для застосування як антистатичних покриттів і поглиначів електромагнітних хвиль у спеціалізованих засобах захисту.

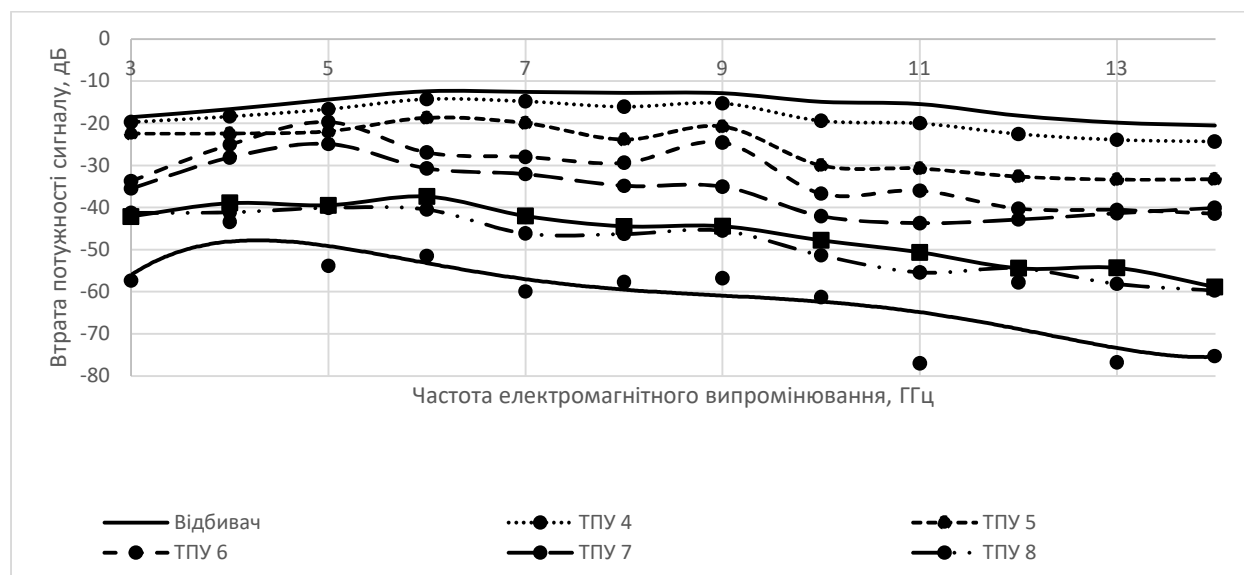


Рисунок 4.6 – залежність втрати інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання поліуретанових волокнистих матеріалів від частоти електромагнітного випромінювання

Високі поглинальні характеристики матеріалів з нанотрубками пояснюються їх здатністю до утворення розвиненої електропровідної мережі всередині полімерної матриці, що призводить до ефективного поглинання електромагнітного

випромінювання через механізм багаторазового внутрішнього відбивання та перетворення електромагнітної енергії у теплову.

Таким чином, отримані результати підтверджують перспективність використання волокнистих матеріалів на основі ТПУ, модифікованих вуглецевими нанотрубками, у якості ефективних маскувальних засобів для захисту від електромагнітного випромінювання.

4.5 – Дослідження властивостей волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану, наповненого карбонільним залізом

Наступний етап дослідження був спрямований на вивчення впливу карбонільного заліза як функціонального наповнювача на властивості волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану Elastollan 1170 A 10 U 000. Карбонільне залізо було обрано з огляду на його унікальні електромагнітні властивості, зокрема потенційну здатність до зниження коефіцієнта теплової емісії полімерних матеріалів.

Для всебічного вивчення впливу карбонільного заліза на властивості матеріалів було заплановано два послідовні підрозділи. У першому підрозділі будуть наведені результати та аналіз впливу карбонільного заліза ВК-3 на фізико-механічні та теплові властивості волокнистих матеріалів на основі ТПУ. У другому підрозділі розглядаються результати комплексного використання карбонільного заліза разом із вуглецевими нанотрубками NanoCyl 7000 з метою створення синергійного ефекту для досягнення оптимальних фізико-механічних, електромагнітних та теплових характеристик матеріалу.

4.5.1 – Дослідження властивостей волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану, наповненого карбонільним залізом

У ході експериментів було отримано серію волокнистих матеріалів з ТПУ, наповненого карбонільним залізом ВК-3 у різних концентраціях (5, 10, 25, 50 мас.%). Температурні режими перероблення залишалися незмінними порівняно з ненаповненим поліуретаном. Однак під час досліджень встановлено, що при вмісті

карбонільного заліза понад 25% значно ускладнювалась технологічність процесу перероблювання. Зокрема, виникали труднощі у формуванні волокон через утворення агломератів карбонільного заліза у структурі волокон, що призводило до їх частого обриву. Для розв'язання цієї проблеми були внесені зміни до параметрів повітряного потоку, що забезпечило формування стабільних волокон з більшим діаметром (Табл 4.4).

Таблиця 4.4 – умови отримання та структура волокон поліуретанових волокнистих матеріалів, наповнених карбонільним залізом

Зразок	ТПУ 9	ТПУ 10	ТПУ 11	ТПУ 12
Композиція				
ТПУ Elastollan 1170A, %	95	90	75	50
Карбонільне залізо ВК-3, %	5	10	25	50
Зразок волокнистого полотна				
Частота обертання основного двигуна, Гц	8	8	8	8
Продуктивність екструдера, г/год	281	281	281	281
Частота обертання турбіни, Гц	40	40	50	40
Відстань до приймального барабана, см	10.0	10.0	6.3	5.0
Відкриття сопла, см	3.7	3.7	3.1	5.0
Швидкість повітря, м/с	29.75	29.75	51.73	81.92
Тиск повітря, мбар	5.31	5.31	19.36	36.84
Витрата повітря, см ³ /с	14.02	14.02	21.96	47.37
Товщина зразка, мкм	1028	1102	1085	1114
Структура волокон				
Середній діаметр волокна, мкм	7.89	8.42	8.84	9.08
Медіанний діаметр волокна, мкм	10.96	11.69	12.07	12.41
Середня площа пори, мкм ²	80.95	86.69	93.44	94.19
Пористість	0.42	0.45	0.48	0.49
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	706	711	682	673

При концентраціях наповнювача на рівні 5 та 15% технологічність перероблювання була задовільною, що дозволило отримувати матеріали зі стабільними фізико-механічними характеристиками.

Аналіз отриманих результатів показав, що введення карбонільного заліза негативно впливало на фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів: зі збільшенням вмісту наповнювача знижувалися як видовження, так і міцність при розриві (Рис. 4.7). Проте навіть при концентрації наповнювача до 25% фізико-механічні властивості залишалися вищими, ніж для аналогічних зразків з нанотрубками.

Дані, представлені на Рис. 4.8 демонструють, що збільшення вмісту карбонільного заліза призводить до суттєвого зниження питомого опору та коефіцієнта теплової емісії матеріалів. Питомий опір значно зменшується зі збільшенням вмісту наповнювача, проте поглинання електромагнітного випромінювання залишалося незадовільним. Це пояснюється тим, що частинки карбонільного заліза рівномірно розподіляються у матриці та не утворюють достатньо ефективної електропровідної мережі (перколяційних шляхів), необхідної для значного поглинання електромагнітного випромінювання, що підтверджується результатами електронної мікроскопії (Рис. 4.9).

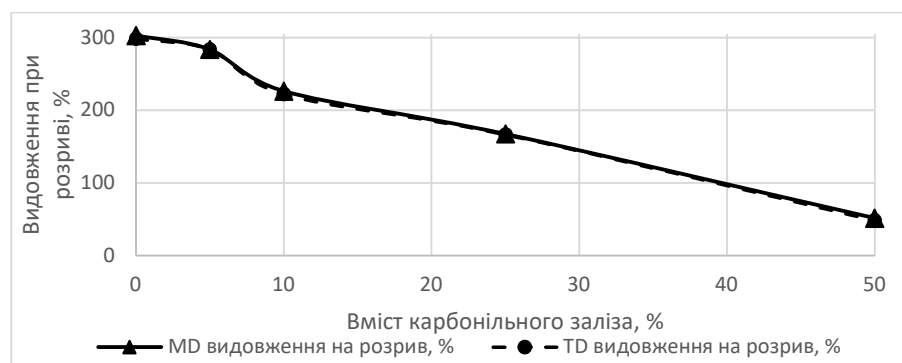


Рисунок 4.7 – залежність видовження при розриві поліуретанових волокнистих матеріалів від вмісту карбонільного заліза

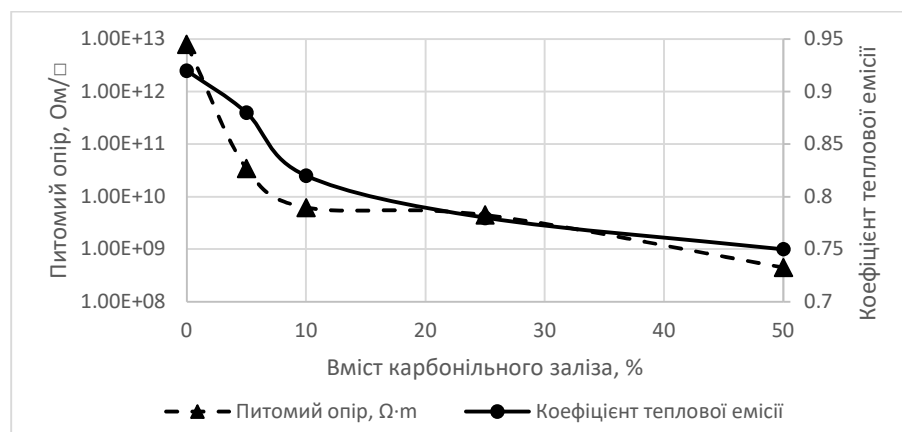


Рисунок 4.8 – залежність питомого опору та коефіцієнту теплової емісії поліуретанових волокнистих матеріалів від вмісту карбонільного заліза

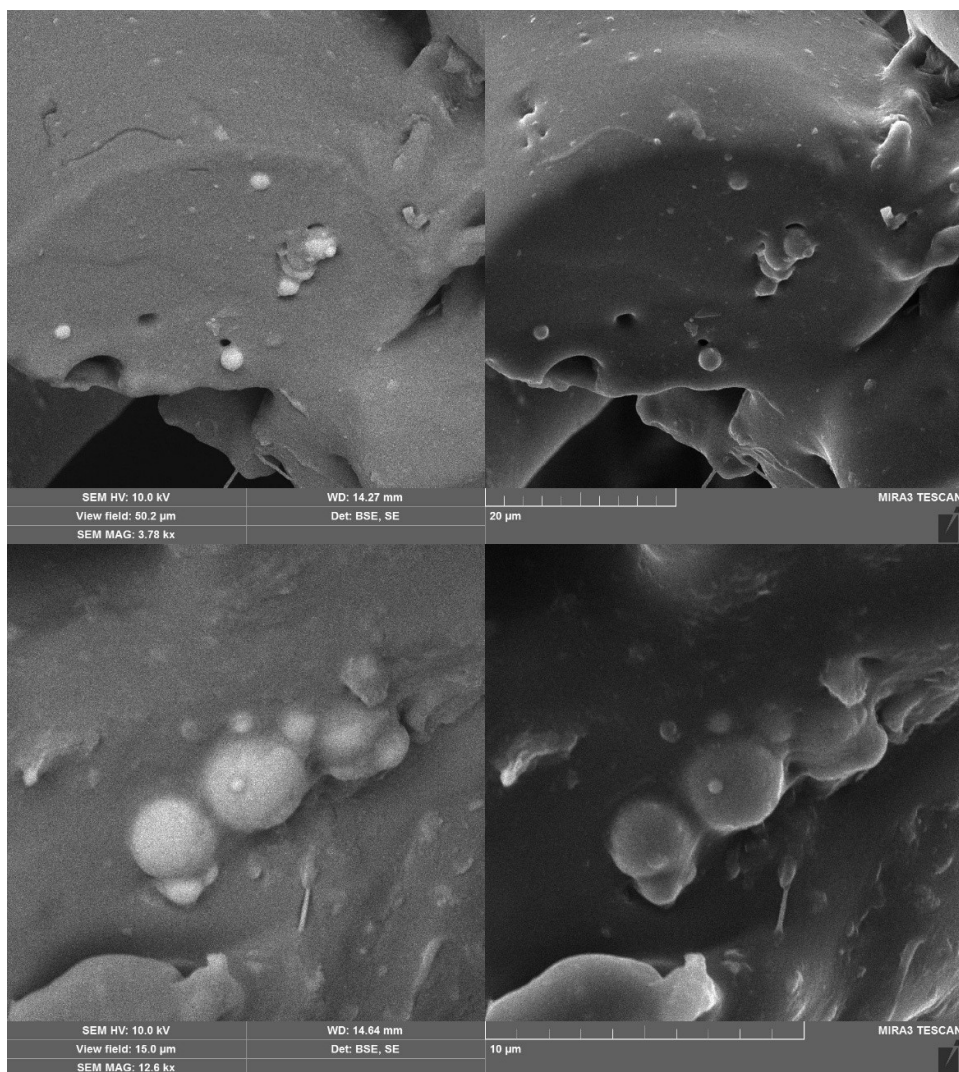


Рисунок 4.9 – Включення карбонільного заліза в поліуретановій матриці. Зображення отримані внаслідок електронної мікроскопії зразка ТПУ 10 за допомогою електронного мікроскопа TESCAN MIRA 3.

Проте, саме наявність цих частинок сприяє суттєвому зниженню коефіцієнта теплової емісії, що відкриває перспективи використання таких матеріалів у сфері маскування.

4.5.2 – Дослідження комбінованого наповнення термопластичного поліуретану карбонільним залізом та вуглецевими нанотрубками

У цьому підрозділі досліджено вплив комбінованого наповнення термопластичного поліуретану Elastollan 1170 A 10 U 000 карбонільним залізом ВК-3 та багатостінними вуглецевими нанотрубками NanoCyl 7000 на властивості

отриманих волокнистих матеріалів. Дослідження спрямоване на виявлення синергетичних ефектів, що можуть забезпечити оптимальні фізико-механічні, електричні та радіопоглинальні властивості.

У ході дослідження було виготовлено зразок ТПУ 10, що містив одночасно 3% вуглецевих нанотрубок та 5% карбонільного заліза. Температурні режими перероблення було адаптовано порівняно з наповненням 3% вуглецевих нанотрубок поліуретаном, зокрема температури зон 1, 2, 3, голови та повітря становили 205, 215, 225, 220 та 300 °C відповідно. Зміна температурного режиму була зумовлена суттєвим підвищенням в'язкості розплаву через присутність нанотрубок.

Отриманий комбінований матеріал характеризувався задовільною технологічністю процесу, стабільністю формування волокон та їх достатньо однорідним розподілом. Середній діаметр волокон у зразку ТПУ 13 становив 8,03 мкм, а медіанний — 11,39 мкм. Порівняно зі зразком тільки з ВНТ (ТПУ 5), фізико-механічні властивості практично не погіршилися (міцність при розриві за MD — 5,28 МПа, TD — 5,28 МПа, видовження — 112,31% та 114,86% відповідно), що свідчить про позитивний вплив карбонільного заліза на перерозподіл напружень у структурі матеріалу та зменшення негативного впливу нанотрубок на міцність та еластичність.

Додавання карбонільного заліза до композиції суттєво зменшило питомий опір матеріалу до рівня $8,08 \cdot 10^5$ Ом/□, що є значно меншим у порівнянні з матеріалом, що містив лише нанотрубки у концентрації 3% ($3,96 \cdot 10^6$ Ом/□). Це свідчить про покращення електропровідності внаслідок формування більш ефективної перколяційної мережі нанотрубок завдяки наявності частинок карбонільного заліза, які сприяли їх рівномірнішому розподілу (Рис. 4.11).

Комплексний ефект від поєднання цих двох наповнювачів виявився найбільш яскравим у здатності матеріалу поглинати електромагнітне випромінювання в діапазоні 3–14 ГГц (Рис. 4.10). Матеріал із комбінованим наповненням продемонстрував вищу ефективність порівняно з матеріалами, що містили лише карбонільне залізо, через ймовірну комбіновану дію: нанотрубки ефективно

розсіювали електричну компоненту електромагнітного випромінювання, в той час, як карбонільне залізо більше впливало на магнітну компоненту.

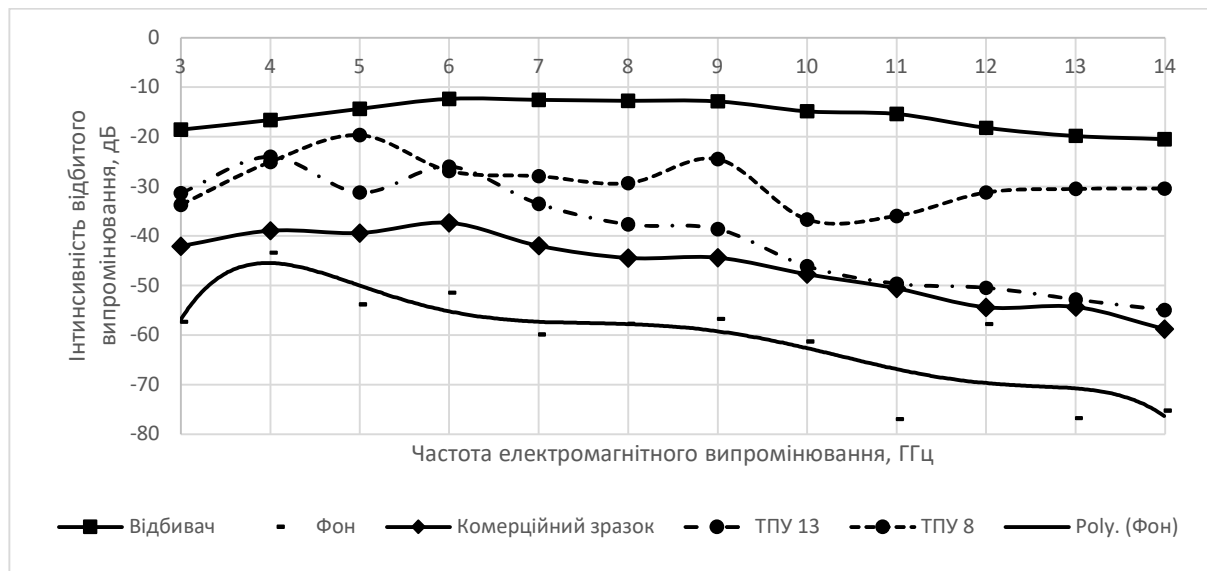
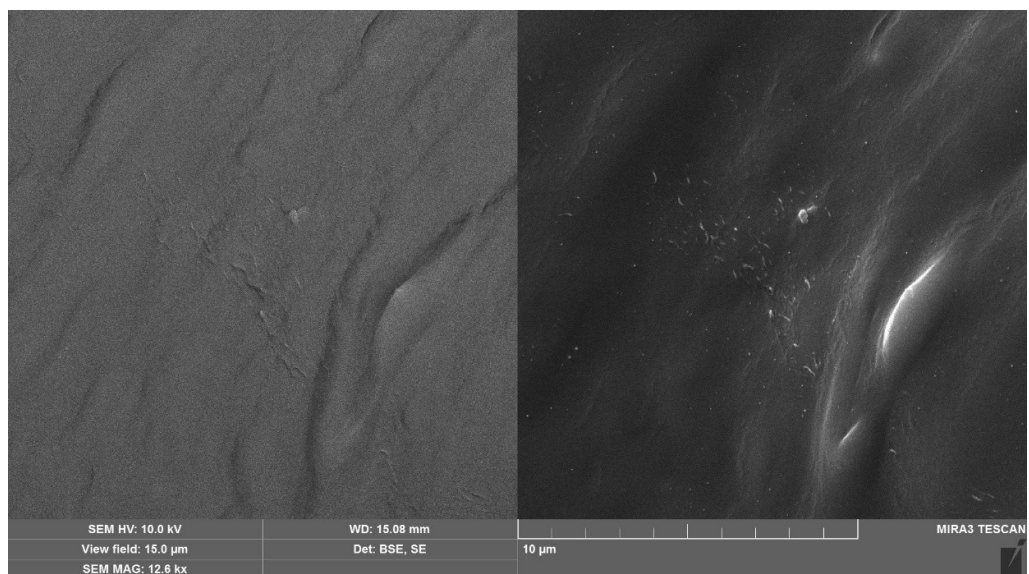
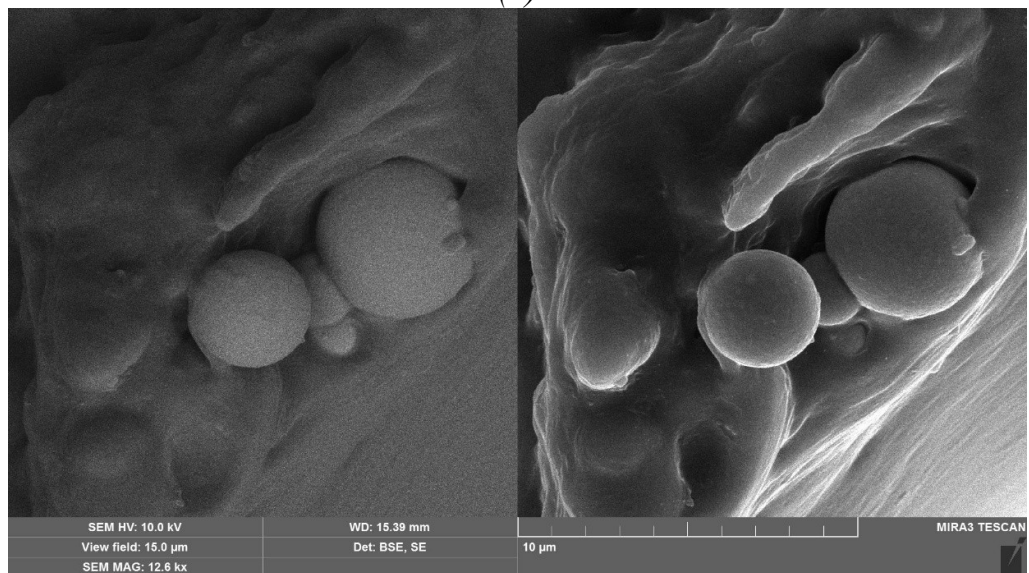


Рисунок 4.10 – залежність втрати інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання поліуретанових волокнистих матеріалів від частоти електромагнітного випромінювання

Таким чином, зразок ТПУ 13 з комбінованим наповненням нанотрубками та карбонільним залізом характеризується збалансованим поєднанням фізико-механічних, електричних та технологічних властивостей, що відкриває перспективу використання таких композицій у спеціальних матеріалах із радіопоглинальними властивостями.



(1)



(2)

Рисунок 4.11 – Включення вуглецевих нанотрубок (1) та карбонільного заліза (2) в поліуретановій матриці. Зображення отримані внаслідок електронної мікроскопії зразка ТПУ 13 за допомогою електронного мікроскопа TESCAN MIRA 3.

Особливо привертає увагу той факт, що карбонільне залізо в якості наповнювача для поліуретану не демонструє суттєвого впливу як на радіопоглинальні, так і на електропровідні властивості волокнистих матеріалів навіть за вмісту 25%.

4.6 – Дослідження впливу алюмінієвого порошку на коефіцієнт теплової емісії волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану

У даному розділі представлено результати досліджень впливу додавання алюмінієвого порошку марки ПА-3 на коефіцієнт теплової емісії та фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану Elastollan 1170 A 10 U 000. В рамках цієї роботи був виготовлений та досліджений один зразок з концентрацією алюмінієвого порошку 5 % (зразок ТПУ 14).

Слід зазначити, що спроби отримати волокнисті матеріали з більшим вмістом алюмінієвого порошку (10 та 20%) не мали успіху. Волокноутворення у цих випадках повністю порушувалося через низьку сумісність алюмінієвих частинок з полімерною матрицею, а сам алюмінієвий порошок під час процесу екструзії та аеродинамічного розпилення зависав у повітрі, що створювало додаткові технічні складнощі.

Попри зазначені технологічні складнощі, зразок з 5% алюмінієвого порошку продемонстрував значне зниження коефіцієнта теплової емісії до значення 0,78 (Рис. 4.12), що можна порівняти з результатами зразків, що містили значно більшу концентрацію карбонільного заліза (до 50%).

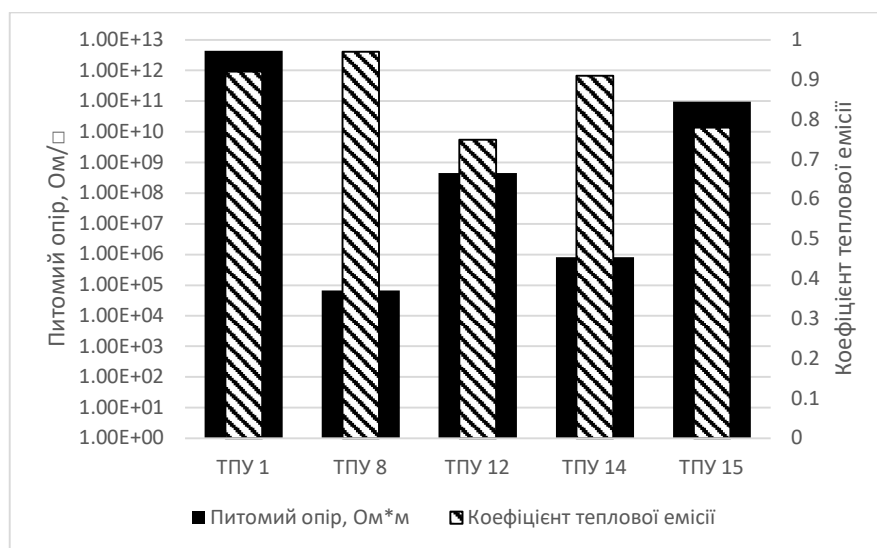


Рисунок 4.12 – питомий опір та коефіцієнт теплової емісії зразків композитних поліуретанових волокнистих матеріалів

Важливим є те, що зразок з алюмінієвим порошком мав суттєво кращі фізико-механічні властивості порівняно з аналогічним зразком з високим вмістом карбонільного заліза (ТПУ 12). Зокрема, видовження при розриві в MD і TD напрямках становило 161,96% та 162,48% відповідно, тоді як для зразка з 50% карбонільного заліза ці показники становили лише 51,36% та 48,61% відповідно.

З іншого боку, слід відзначити, що алюмінієвий порошок у концентрації 5% практично не впливав на електропровідність матеріалу: питомий опір зразка ТПУ 14 становив $9,56 \cdot 10^{10}$ Ом/□, що значно вище за питомий опір зразків з нанотрубками чи карбонільним залізом. Це свідчить про те, що алюмінієві частинки не формують перколяційної мережі, а отже, не можуть ефективно сприяти дисипації електромагнітного випромінювання.

Аналіз SEM-зображень показав, що частки алюмінію в полімерній матриці розподілені досить нерівномірно, з чітко вираженими агломератами частинок розміром від 2 до 20 мкм (Рис. 4.13). Це свідчить про недостатню сумісність порошку з полімерною матрицею. На високих збільшеннях добре видно, що алюмінієві частинки не формують суцільної мережі, а представлені окремими острівцями, що пояснює високий питомий опір та низький рівень поглинання електромагнітного випромінювання. На менших збільшеннях видно, що поверхня волокон зберігає гладку структуру, хоча присутність порошку частково знижує їх однорідність, впливаючи на технологічність перероблення матеріалу.

Отже, алюмінієвий порошок марки ПА-3 у концентрації 5% є перспективним наповнювачем для зниження коефіцієнта теплової емісії волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану, дозволяючи при цьому зберегти задовільні фізико-механічні характеристики. Проте, через низький внесок у покращення електропровідності та складність технологічного процесу, доцільність його використання слід визначати, виходячи з конкретних умов застосування.

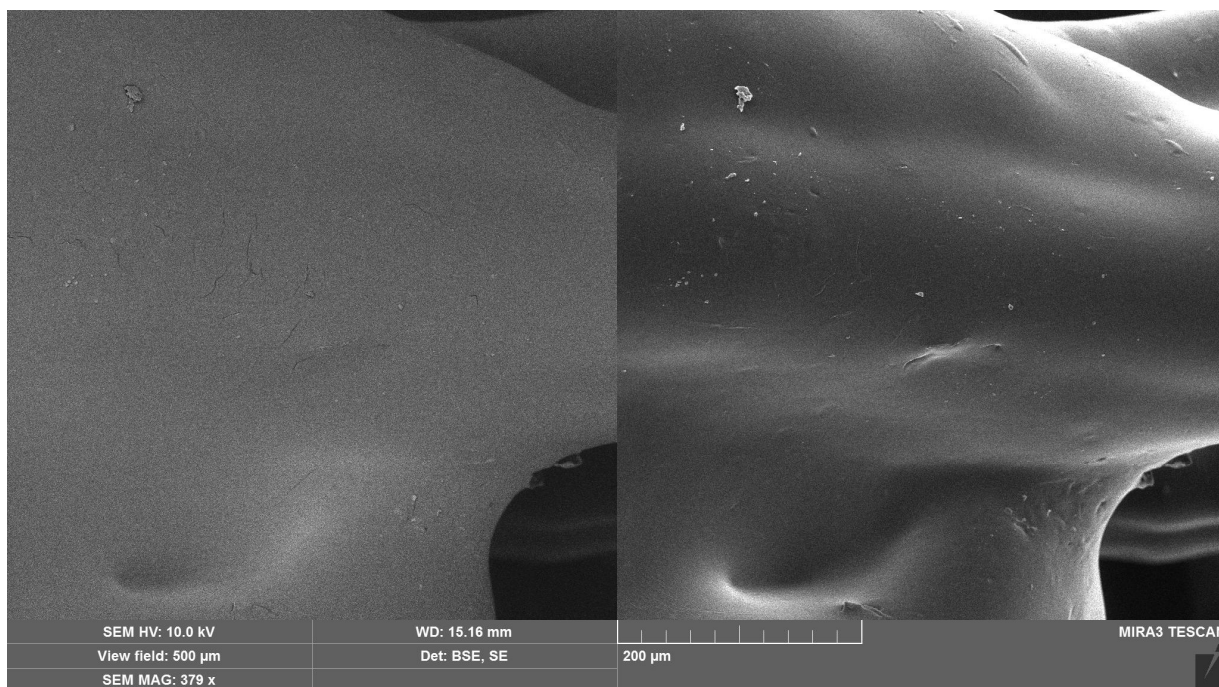


Рисунок 4.13 – Включення алюмінієвого порошку в поліуретановій матриці. Зображення отримані внаслідок електронної мікроскопії зразка ТПУ 14 за допомогою електронного мікроскопа TESCAN MIRA 3.

З огляду на вищесказане, можна стверджувати, що процес компаундування та вибору полімерної матриці для композитів з алюмінієвим порошком потребують подальшого дослідження.

4.7 – Дослідження вуглецевих наповнювачів для одержання маскувальних волокнистих матеріалів

З огляду на високу вартість вуглецевих нанотрубок, які раніше використовувалися для надання волокнистим матеріалам здатності екранувати та поглинати електромагнітне випромінювання, постало питання про можливість зниження собівартості таких матеріалів. Для цього були досліджені два альтернативні типи наповнювачів – електропровідний технічний вуглець та графіт, які характеризуються значно нижчою вартістю, високою дисперсністю та наявністю електропровідних властивостей.

Основна мета цього розділу полягала в оцінці впливу зазначених наповнювачів на фізико-механічні властивості та електромагнітні характеристики волокнистих

матеріалів, а також у визначенні їх ефективності у створенні маскувальних покриттів із заданими властивостями.

Дослідження проводилися у двох напрямках:

1. Розробка волокнистих матеріалів на основі ТПУ, наповненого електропровідним технічним вуглецем – оцінювався вплив додавання технічного вуглецю на провідність, поглинання електромагнітного випромінювання та фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів.
2. Розробка волокнистих матеріалів на основі ТПУ, наповненого графітом – досліджувалися особливості використання графітового наповнювача, його розподіл у полімерній матриці та вплив на технологічність перероблення, механічні характеристики та електромагнітні властивості.

Ці дослідження дозволяють визначити доцільність використання технічного вуглецю та графіту як дешевших альтернатив дорогим електропровідним наповнювачам, а також їхню ефективність у створенні матеріалів із заданими маскувальними властивостями.

4.7.1 – Розробка волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану, наповненого електропровідним технічним вуглецем

Введення електропровідного технічного вуглецю (Vulcan XC72) у поліуретанові волокнисті матеріали дозволило знизити їхній питомий опір та покращити поглинальні властивості щодо електромагнітного випромінювання. Однак ці ефекти не були настільки вираженими, як у випадку наповнення вуглецевими нанотрубками. Водночас фізико-механічні властивості матеріалів з технічним вуглецем залишались на вищому рівні, а технологічність перероблення була значно кращою. Усі досліджувані зразки виготовлялися при тих самих температурних режимах, що і ненаповнені зразки поліуретану (Табл. 4.5).

Аналіз отриманих експериментальних даних свідчить, що зі збільшенням вмісту технічного вуглецю питомий опір матеріалу суттєво знижувався. Так, якщо для зразка ТПУ 2 (без наповнення) питомий опір становив 7.97×10^{12} Ом/□, то для

зразка ТПУ 15 з 3% вуглецю він знизився до 5.23×10^{10} Ом/□, а для ТПУ 17 (10% вуглецю) - до 9.23×10^8 Ом/□.

Зміни в структурі волокон призводили до певного зменшення механічної міцності матеріалів. Наприклад, MD міцність при розриві знизилася з 5.43 МПа (ТПУ 2) до 4.90 МПа (ТПУ 15) та 4.44 МПа (ТПУ 17). Видовження при розриві також демонструвало аналогічну закономірність – зі зростанням концентрації наповнювача значення цього параметра зменшувалося.

Щодо коефіцієнта теплової емісії, то введення Vulcan XC72 не сприяло значному його зниженню. Навпаки, матеріали з вмістом 3–10% технічного вуглецю мали значення коефіцієнта емісії на рівні 0.91–0.96, що подібно до ненаповненого поліуретану (0.92).

Таблиця 4.5 – характеристики композитних волокнистих матеріалів на основі термoplastичного поліуретану, наповненого технічним вуглецем

Зразок	ТПУ 15	ТПУ 16	ТПУ 17
Композиція			
ТПУ Elastollan 1170A, %	97	95	90
Технічний вуглець Vulcan XC72, %	3	5	10
Зразок волокнистого полотна			
Продуктивність екструдера, г/год	281	281	281
Відстань до приймального барабана, см	10.0	10.0	6.3
Відкриття сопла, см	3.7	3.7	3.1
Швидкість повітря, м/с	29.75	29.75	51.73
Тиск повітря, мбар	5.31	5.31	19.36
Витрата повітря, см ³ /с	14.02	14.02	21.96
Товщина зразка, мкм	1037	1009	1150
Структура волокон			
Середній діаметр волокна, мкм	6.86	8.21	8.97
Середня площа пори, мкм ²	70.95	86.02	94.47
Фізико-механічні властивості			
MD видовження при розриві, %	278.68	264.19	246.75
TD видовження при розриві, %	279.31	263.95	246.00
MD міцність при розриві, МПа	4.90	4.67	4.44
TD міцність при розриві, МПа	4.43	4.16	3.94
Проникність, електричні та емісійні властивості			
Проникність, (см ³ /с)/(см ² *Па)	0.200	0.247	0.331
Питомий опір, Ом/□	$5.23 \cdot 10^{10}$	$3.95 \cdot 10^{10}$	$9.23 \cdot 10^8$
Питома провідність, См/м	$1.91 \cdot 10^{-11}$	$2.53 \cdot 10^{-11}$	$1.08 \cdot 10^{-9}$
Коефіцієнт теплової емісії	0.94	0.95	0.96

Аналіз втрати інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання показав, що електропровідний технічний вуглець має позитивний вплив на здатність композитних волокнистих матеріалів поглинати та розсіювати електромагнітне випромінювання, проте цей вплив незначний, порівняно з вуглецевими нанотрубками (Рис. 4.14).

Підсумовуючи, можна зазначити, що введення електропровідного технічного вуглецю в поліуретанові волокнисті матеріали дозволяє знизити питомий опір та покращити поглинання електромагнітного випромінювання при збереженні задовільних фізико-механічних властивостей, проте його маскувальні властивості залишаються обмеженими, порівняно з використанням вуглецевих нанотрубок.

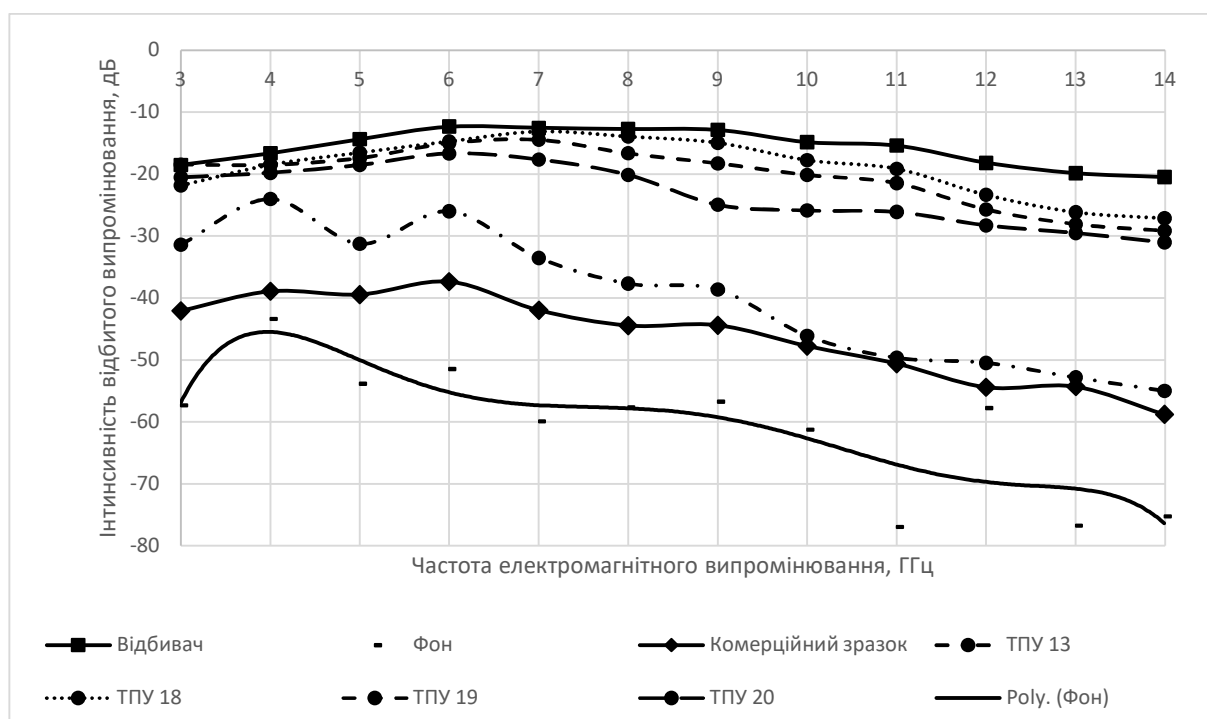


Рисунок 4.14 – залежність втрати інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання поліуретанових волокнистих матеріалів від частоти електромагнітного випромінювання

Перевищення концентрації 10% Vulcan XC72 призводило до різкого погіршення волокноутворюючої здатності, що унеможливлювало подальше підвищення електропровідності без втрати технологічності процесу.

4.7.2 – Розробка волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану, наповненого графітом

У цьому підрозділі досліджено вплив введення графіту С-0 у термопластичний поліуретан (ТПУ) на фізико-механічні характеристики, поверхневий опір і здатність до поглинання електромагнітного випромінювання волокнистими матеріалами.

Процес отримання зразків із графітом проходив без значних ускладнень до 15% наповнення, використовуючи той самий температурний профіль, що й для ненаповненого поліуретану. Однак для збереження стабільності процесу було необхідно коригувати параметри повітряного потоку та зменшувати відстань від екструдера до приймального барабана. При 20% наповненні технологічність перероблення значно знижувалась, тому подальше збільшення вмісту наповнювача не мало сенсу (Табл 4.6).

Аналіз фізико-механічних показників показав, що введення графіту до поліуретанової матриці призводило до зниження видовження при розриві та міцності при розриві у порівнянні з чистим ТПУ. Для зразка ТПУ 18 (5% графіту) MD видовження при розриві склало 297.71%, а TD – 303.84%, що свідчить про збереження достатньої еластичності матеріалу. При збільшенні вмісту графіту до 10% (ТПУ 19) видовження знизилось до 273.48% (MD) та 274.64% (TD), а при 15% (ТПУ 20) – до 252.42% (MD) та 259.26% (TD).

Міцність при розриві також поступово знижувалась зі збільшенням концентрації наповнювача. Для зразка ТПУ 15 MD міцність при розриві становила 5.47 МПа, а TD – 4.98 МПа. У ТПУ 20 ці значення знизились до 4.69 МПа (MD) та 4.24 МПа (TD). Водночас міцність залишалася на вищому рівні, ніж у зразків із нанотрубками, що може пояснюватися меншою негативною дією графіту на однорідність полімерної матриці внаслідок кращої його дисперсії.

Аналіз питомого електричного опору продемонстрував, що графіт значно покращує електропровідність поліуретану, проте його ефективність нижча, ніж у технічного вуглецю. Наприклад, питомий опір ТПУ 18 (5% графіту) становив

2.18×10^{11} Ом/□, тоді як ТПУ 19 (10%) – 5.95×10^{10} Ом/□, а ТПУ 20 (15%) – 1.67×10^{10} Ом/□. Для порівняння, ТПУ 17 (10% технічного вуглецю) мав значно нижчий питомий опір – 9.23×10^8 Ом/□, що свідчить про кращу провідність технічного вуглецю.

Таблиця 4.6 – характеристики композитних волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану, наповненого графітом

Зразок	ТПУ 18	ТПУ 19	ТПУ 20
Композиція			
ТПУ Elastollan 1170A, %	95	90	85
Графіт С-0, %	5	10	15
Зразок волокнистого полотна			
Частота обертання основного двигуна, Гц	10	10	10
Продуктивність екструдера, г/год	354	354	354
Частота обертання турбіни, Гц	50	40	50
Відстань до приймального барабана, см	6.3	5.0	5.0
Відкриття сопла, см	3.1	3.7	2.7
Швидкість повітря, м/с	51.73	48.21	54.51
Тиск повітря, мбар	19.36	22.79	24.80
Витрата повітря, см ³ /с	21.96	22.95	25.37
Товщина зразка, мкм	1062	1054	1127
Структура волокон			
Середній діаметр волокна, мкм	7.21	7.98	8.36
Медіанний діаметр волокна, мкм	9.86	10.99	11.23
Середня площа пори, мкм ²	74.55	84.02	87.03
Пористість	0.33	0.43	0.44
Кількість перехрещень волокон, 1/мм ²	794	692	651
Фізико-механічні властивості			
MD видовження при розриві, %	297.71	273.48	252.42
TD видовження при розриві, %	303.84	274.64	259.26
MD міцність при розриві, МПа	5.47	4.94	4.69
TD міцність при розриві, МПа	4.98	4.50	4.24
Проникність, електричні та емісійні властивості			
Проникність, (см ³ /с)/(см ² *Па)	0.241	0.253	0.263
Питомий опір, Ом/□	$2.18 \cdot 10^{11}$	$5.95 \cdot 10^{10}$	$1.67 \cdot 10^{10}$
Питома провідність, См/м	$4.60 \cdot 10^{-11}$	$1.68 \cdot 10^{-10}$	$2.72 \cdot 10^{-9}$
Коефіцієнт теплової емісії	0.93	0.94	0.96

Також було проведено дослідження здатності волокнистого матеріалу на основі термопластичного поліуретану з графітом розсіювати електромагнітне випромінювання (Рис. 4.15).

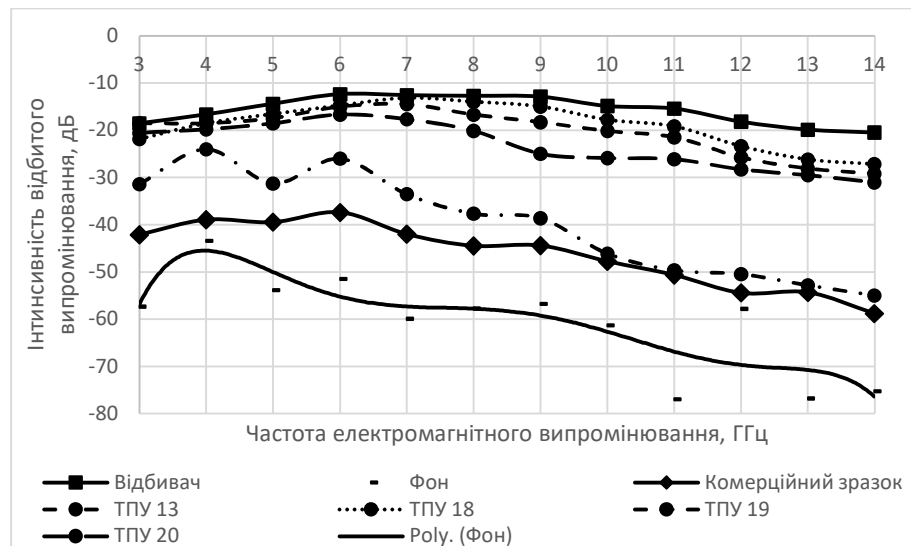


Рисунок 4.15 – залежність втрати інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання поліуретанових волокнистих матеріалів від частоти електромагнітного випромінювання

Результати показали, що здатність до розсіювання електромагнітного випромінювання також була вищою у зразків із технічним вуглецем. Графіт має більші частинки, які менш ефективно створюють провідні шляхи, що впливає на здатність матеріалу екранувати електромагнітні хвилі. Це підтверджується графіком інтенсивності відбитого випромінювання, де зразки з графітом демонструють гірші результати поглинання в порівнянні з аналогами, наповненими технічним вуглецем.

Дослідження коефіцієнта теплової емісії показало, що зразки з графітом зберігали високі значення цієї характеристики: 0.93 для ТПУ 15 (5%), 0.94 для ТПУ 16 (10%) та 0.96 для ТПУ 17 (15%). Це означає, що на відміну від карбонільного заліза та алюмінієвого порошку, графіт незначною мірою впливає на зниження випромінюваної теплової енергії.

Висновки до розділу 4

В ході дослідження властивостей композитних волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану було зроблено наступні висновки:

1. Встановлено, що волокнисті матеріали з термопластичного поліуретану мають виразно вищі фізико-механічні властивості та затримуючу здатність

за схожих діаметрів волокон. Наприклад, за середнього діаметра близько 5,7 мкм, міцність при розриві ТПУ (4,97 МПа) суттєво перевищує показники ПП (0,1 МПа) і ПЛА (0,56 МПа), а видовження при розриві (204,2%) приблизно у 25–100 разів вище, ніж у ПП та ПЛА відповідно.

2. У ході порівняльних експериментів встановлено, що введення багатостінних нанотрубок NanoCyl 7000 (3–5%) істотно підвищує в'язкість розплаву, у зв'язку з чим для забезпечення стабільного волокноутворення вимагало підвищення температур у зонах екструдера (до 225 °C) та зміни параметрів повітряного потоку. Попри це, вдалось забезпечити рівномірне диспергування нанотрубок і отримати волокнисті матеріали зі значним зниженням питомого опору (до $6,7 \cdot 10^4$ Ом/□ при 5% нанотрубок, зразок ТПУ 8) і високою здатністю до поглинання електромагнітного випромінювання.
3. Зразок ТПУ 8 (5% нанотрубок) продемонстрував найвищу поглинальну здатність серед усіх досліджуваних матеріалів: інтенсивність відбитого випромінювання у діапазоні 3–14 ГГц була найнижчою (мінус 40–55 дБ залежно від частоти), перевершуючи навіть деякі комерційні матеріали-аналоги.
4. Показано, що введення карбонільного заліза ВК-3 (від 5 до 50%) знижувало коефіцієнт теплової емісії (до 0,75 при 50% наповнення, зразок ТПУ 12). При цьому фізико-механічні властивості й технологічність процесу помітно погіршувалися за концентрації понад 25%. Зразки з 5% та 15% (наприклад, ТПУ 9 і ТПУ 10) зберігають прийнятні характеристики при суттєвому зменшенні теплової сигнатури.
5. Виявлено синергетичний ефект поєднання карбонільного заліза з вуглецевими нанотрубками як наповнювачів для термопластичного поліуретану (зразок ТПУ 13, 3% нанотрубок та 5% заліза): зниження питомого опору до $8,08 \cdot 10^5$ Ом/□ та поглинання електромагнітного випромінювання, що майже наближалось до зразка з 5% нанотрубок, при

збереженні задовільних фізико-механічних характеристик (видовження ~112–115%, міцність 5,13–5,28 МПа).

6. Встановлено, що алюмінієвий порошок забезпечує найнижчий коефіцієнт теплової емісії (0,78) за відносно невеликої концентрації наповнювача (зразок ТПУ 14). При цьому видовження при розриві (161,96% MD і 162,48% TD) та міцність (4,43 МПа MD, 4,02 МПа TD) залишилися на досить високому рівні. Збільшення ж вмісту алюмінію до 10–20% призводило до повного порушення волокноутворення і неприйнятної технологічності.
7. Продемонстровано, що графіт у концентраціях до 15% (зразки ТПУ 18–20) та технічний вуглець (3–10%, зразки ТПУ 15–17) забезпечували значне зниження питомого опору і поліпшували поглинання електромагнітного випромінювання, однак за цими показниками поступалися нанотрубкам. При цьому технологічність перероблення та фізико-механічні властивості при введенні графіту чи технічного вуглецю виявились кращими, ніж за використання нанотрубок, а економічна вартість такого наповнення значно нижча.

Загалом, усі досліджені типи наповнювачів (нанотрубки, карбонільне залізо, алюміній, графіт, технічний вуглець) сприяли зниженню поверхневого опору матеріалів, однак найвищий рівень електропровідності та ефективності екранування електромагнітного випромінювання продемонстрували вуглецеві нанотрубки. Карбонільне залізо та алюміній більше впливали на теплову сигнатуру (коефіцієнт емісії), а технічний вуглець і графіт — економічно привабливий спосіб надання матеріалам певного рівня електропровідності та помірних антистатичних властивостей.

Найвищі показники поглинання випромінювання досягали зразки з вуглецевими нанотрубками (3–5%, ТПУ 6, ТПУ 10) та комбіновані (3% нанотрубок + 5% карбонільного заліза, ТПУ 13). Для суттєвого зниження коефіцієнта теплової емісії найефективнішими виявились алюміній (5%, ТПУ 14) та високі концентрації карбонільного заліза (до 50%, ТПУ 12), проте останні суттєво погіршували механічні властивості.

Результати досліджень свідчать про доцільність використання термопластичного поліуретану у поєднанні з різними наповнювачами для створення маскувальних волокнистих матеріалів з регульованими електричними, тепловими та механічними властивостями. При виборі рецептури слід урахувати економічні фактори (висока вартість нанотрубок чи карбонільного заліза), а також вимоги до конкретних експлуатаційних властивостей (радіопоглинання, тепломаскування, повітропроникність, механічна міцність, комфорт використання тощо).

РОЗДІЛ 5 – ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

У цьому розділі викладено способи реалізації основних наукових здобутків роботи в конкретних технологічних процесах та сферах промисловості. Значна увага приділена методам інтеграції розроблених композиційних волокнистих матеріалів у вже наявні виробничі лінії, що дає змогу оперативно адаптувати нові рецептури під потреби різних галузей. Також розглянуто приклади використання результатів досліджень у біорозкладних матеріалах фільтрувального призначення, демпферних виробках та антистатичних полотнах для захисту електронних компонентів від небажаного впливу радіоперешкод. На додаток, тут наведено відомості про впровадження теоретичних та експериментальних напрацювань в освітньо-науковий процес, що сприяє підготовці фахівців з компетенціями у сфері створення та використання композитних волокнистих матеріалів.

5.1 – Технологія одержання волокнистих матеріалів із застосуванням мінеральних наповнювачів

Процес виготовлення волокнистих матеріалів із введенням мінеральних наповнювачів передбачає поєднання кількох послідовних етапів: підготовки сировини, екструзії полімеру з наповнювачем, формування волокон у гарячому повітряному потоці та утворення полотна волокнистого матеріалу. На рисунку 5.1 зображено узагальнену схему такого процесу.

Спочатку полімерна сировина з вихідної ємності (1) та мінеральний наповнювач проходять етап сушіння та попереднього компаундування. Сушка полімерної сировини відбувається у бункері (2), після чого осушена сировина надходить до гравіметричного дозатора (4), що подає матеріал у зону завантаження двошнекового екструдера (3). У перших зонах двошнекового екструдера відбувається плавлення полімерної компоненти, в яку в 5 зоні за допомогою бічного дозатора (7) відбувається подача мінерального наповнювача.

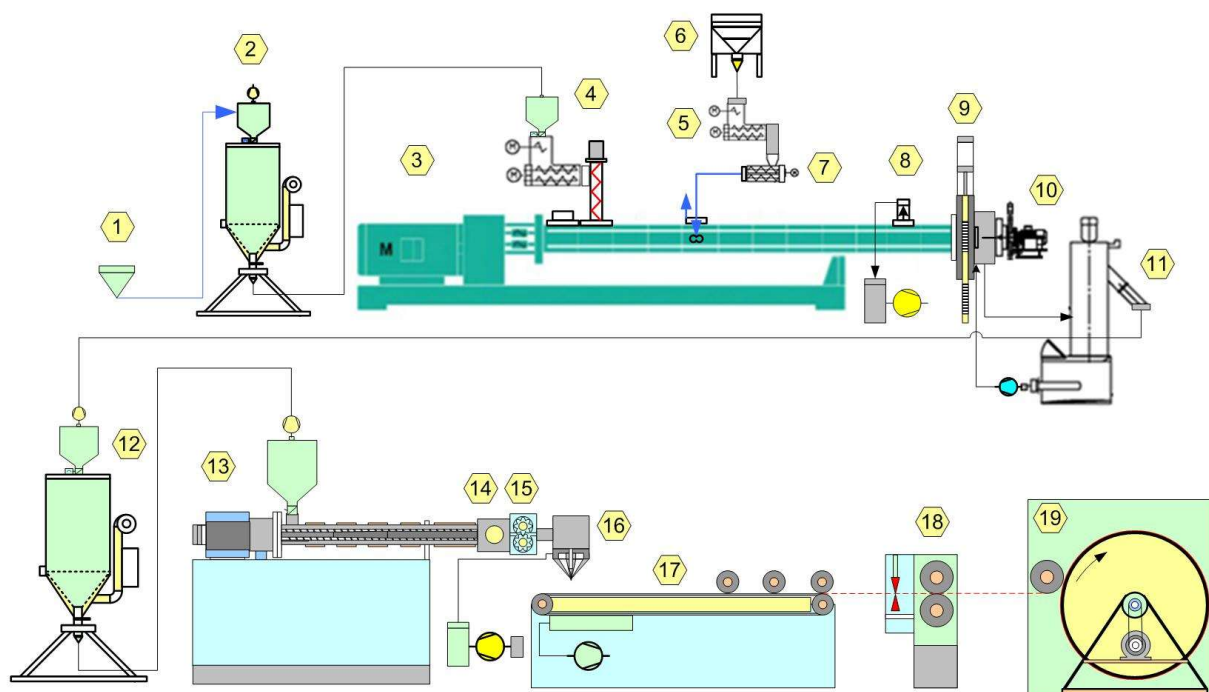


Рисунок 5.1 – Технологічна схема отримання композитних волокнистих матеріалів. Позначення: 1 – вихідна сировина; 2 – сушильний бункер; 3 – двошнековий екструдер; 4 – основний вузол дозування сировини; 5 – вузол подачі наповнювача; 6 – розтворювач; 7 – бічний вузол дозування наповнювача; 8 – зона дегазації з вакуумним насосом; 9 – фільтр розплаву; 10 – гранулятор; 11 – центрифуга; 12 – бункерна сушка компаунду; 13 – одношнековий екструдер; 14 – фільтр розплаву; 15 – насос розплаву; 16 – формувальна голівка; 17 – приймальна лінія; 18 – тягнучий пристрій; 19 – вузол намотки.

Після чого суміш полімеру з мінеральним наповнювачем продовжує свій хід вздовж шнеку, проходячи стадію інтенсивного змішування у зонах 6-11. У зоні 11 передбачено встановлення вакуумного насоса для відведення утворених в процесі компаундування летких речовин (8). Після цього розплав проходить через фільтр розплаву (9) та гранулюється та охолоджується на грануляторі (10). Для видалення поверхневої вологи отримана гранула проходить через центрифугу (11) та подається в сушильний бункер компаунду (12). Після осушування компаунд подається на одношнековий екструдер, в якому передбачено фільтр розплаву (14) та насос розплаву (15), що рівномірно подає матеріал на формувальну голівку (16), що напилує волокна на сітчасту приймальну лінію (17). Обрізання бічної крайки полотна відбувається за допомогою бічних ножів, встановлених перед тягнучим

пристроєм (18), після якого готове полотно подається на намотчик (19) для формування його в рулони для подальшого використання.

Рекомендовані параметри обладнання та режими перероблення наведено в таблицях 5.1 та 5.2.

Таблиця 5.1 – Рекомендовані параметри обладнання для одержання волокнистих матеріалів із застосуванням мінеральних наповнювачів

Назва обладнання	Рекомендовані параметри
Вихідна місткість для полімеру	Об'єм 500 дм ³
Сушильний бункер полімерної сировини	Температура сушіння 80 °С, час 6+ годин
Двошнековий екструдер	Діаметр шнеків: 72 мм, L/D = 48, основний двигун 250 кВт, кількість зон нагріву – 14, швидкість обертання шнека 200-300 об/хв
Основний гравіметричний дозатор сировини	Продуктивність дозування 50-300 кг/год, точність ±0,5%
Бічний дозатор мінерального наповнювача	Двошнековий, діаметр 40 мм, продуктивність 5-200 кг/год, точність ±1%
Розтарювач для наповнювача	Об'єм бункера – 1250 л
Вакуумний насос для дегазації	Вакуум до 0,5 бар, продуктивність 80 м ³ /год
Фільтр розплаву	Сітка 72 меш
Гранулятор	Продуктивність до 400 кг/год, діаметр гранул 2-3 мм
Центрифуга для видалення вологи	Швидкість обертання 1400 об/хв, продуктивність до 400 кг/год
Бункерна сушка компаунду	Температура сушіння 70 °С, об'єм бункера 500 дм ³
Одношнековий екструдер	Діаметр шнека: 45 мм, L/D = 30, основний двигун 55 кВт, швидкість обертання 30-120 об/хв, 5 зон нагріву
Насос розплаву	Продуктивність до 150 кг/год, тиск до 120 бар
Формувальна головка для одержання волокна	Кількість отворів до 400 шт., діаметр отворів 0,1-0,4 мм
Сітчаста приймальна лінія	Швидкість руху полотна до 2-20 м/хв, ширина полотна до 1600 мм
Тягнучий пристрій	Швидкість тягнення 1-25 м/хв, натяг полотна до 200 Н
Намотчик полотна	Діаметр рулону до 1200 мм, вага рулону до 500 кг

На основі наданих параметрів можна отримувати композитні поліуретанові, полілактидні або поліпропіленові волокнисті матеріали для різних застосувань із середнім діаметром волокон в діапазоні 4-20 мкм та регулювати їх фізико-механічні та функціональні властивості в широкому діапазоні.

Таблиця 5.2 – Рекомендовані технологічні параметри для одержання волокнистих матеріалів із застосуванням мінеральних наповнювачів

Технологічний етап	Параметр	Значення параметра
Підготовка сировини	Температура сушіння полімерної сировини	80 °С
	Час сушіння полімерної сировини	4+ годин
	Вологість полімерної сировини після сушіння	≤ 0,05 %
Компаундування на двошнековому екструдері	Температура в зонах 1–3 (зона подачі полімеру)	170–190 °С
	Температура в зонах 4–6 (зона введення наповнювача)	190–210 °С
	Температура в зонах 7–11 (зона гомогенізації)	200–220 °С
	Температура в зоні дегазації (12–13)	210–220 °С
	Температура в зоні фільтра розплаву (зона 14)	210–220 °С
	Швидкість обертання шнеків	300–500 об/хв
	Тиск розплаву перед фільтром	до 80 бар
Грануляція і сушіння компаунду	Температура охолодження гранул	15–30 °С (вода)
	Діаметр гранул	2–3 мм
	Залишкова вологість гранул після сушіння	≤ 0,05 %
Екструзія на одношнековому екструдері	Температура зони завантаження (1–2)	180–200 °С
	Температура зони плавлення (3–4)	200–220 °С
	Температура зони гомогенізації та насосу розплаву (5)	210–230 °С
	Швидкість обертання шнека	30–120 об/хв
Формування волокон	Температура формувальної головки	220–240 °С
	Тиск гарячого повітря (роторний газонагнітач)	0,8 бар
	Температура гарячого повітря	260–290 °С
	Відстань від головки до сітчастої лінії	200–500 мм
Формування полотна	Швидкість приймальної сітчастої лінії	2–15 м/хв
	Тиск притискних валків у вузлі намотки полотна	50–200 Н

Така технологія може застосовуватись для створення волокнистих матеріалів дуже широкого спектра практичних застосувань: від одноразових захисних масок до антивібраційних підкладок автомобільного призначення.

5.2 – Сфери застосування розроблених композитних волокнистих матеріалів

Застосування створених у межах дослідження композитних волокнистих матеріалів охоплює низку галузей, де важливі поєднання високої міцності, затримуючої здатності, здатності до біорозкладу або специфічні функціональні характеристики (антистатичність, радіопоглинання, «дихаючі» властивості). У

цьому розділі розглянуто приклади впровадження нових композицій як у традиційних напрямках, так і в спеціалізованих сферах, що потребують нетипових експлуатаційних характеристик. Особливу увагу зосереджено на технологічних адаптаціях, які дозволяють інтегрувати розроблені композити у вже наявні виробничі лінії, та на вигодах від застосування таких матеріалів — від підвищення безпеки й надійності до зменшення екологічного навантаження.

5.2.1 – Технологія одержання біорозкладних волокнистих матеріалів фільтрувального призначення

Процес виготовлення біорозкладних волокнистих матеріалів, які застосовуються безпосередньо для фільтрування води у свердловинах, базується на використанні полімерних композицій (передусім полілактиду, за необхідності з додаванням полібутилен адипат-ко-терефталату) і спеціальних органічних та мінеральних компонентів. Для такого застосування розроблено спеціальну схему отримання волокнистих матеріалів фільтрувального призначення для водних середовищ (Рис. 5.2). Спочатку гранульований полімер, а також додаткові добавки проходять етап підготовки, який полягає в їхньому висушуванні та можливому змішуванні на призначеному для цього міксері (1). Завданням цього кроку є мінімізація вмісту вологи, оскільки вона впливає на реологічні властивості розплаву та підсумкову структуру волокна.

Процес компаундування відбувається за допомогою двошнекового екструдера (Табл. 5.3) (5), в зону завантаження якого (7) подається попередньо осушена сировина за допомогою гравіметричного дозатора (6). Після плавлення полімеру у зонах 2-4, у зонах 5 та 8 відбувається видалення летких продуктів дегазації (8,9) та подача додаткових модифікаторів та/або наповнювачів. Для отримання високого ступеня введення наповнювача (понад 50%), обидва бічних гравіметричних дозатори (10, 11) можна використовувати для подачі наповнювача в розплав. В 11 зоні двошнекового екструдера передбачено зону дегазації з вакуумним насосом, після якої розплав проходить через фільтр (13), гранулюється на грануляторі (14),

надходить до центрифуги з метою видалення поверхневої вологи (15), та усереднюється в спеціально призначеному резервуарі (16).

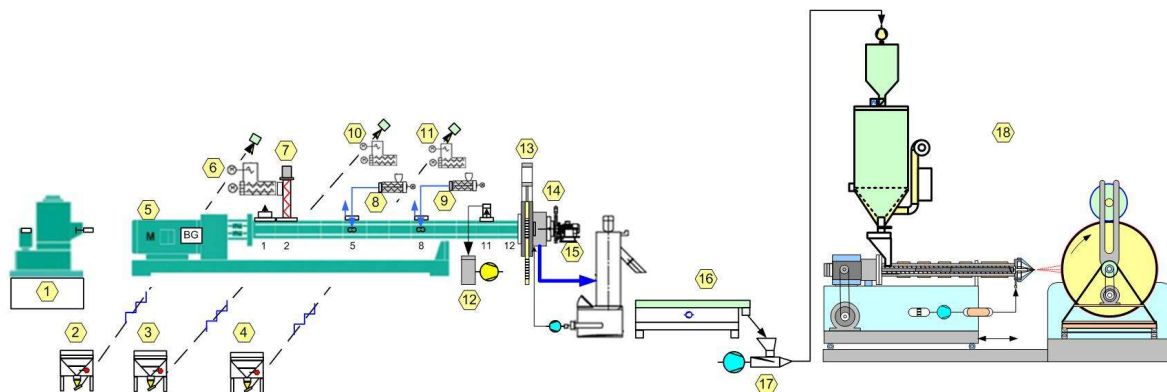


Рисунок 5.2 – Технологічна схема отримання композитних волокнистих матеріалів фільтрувального призначення для водних середовищ. Позначення: 1 – змішувач порошкоподібних компонентів; 2 – бункер основної сировини; 3 – бункер модифікатора; 4 – бункер наповнювача; 5 – двошнековий екструдер; 6 – вузол дозування основної сировини; 7 – зона завантаження основної сировини; 8, 9 – зони дегазації; 10 – бічний вузол дозування модифікатора; 11 – бічний вузол дозування наповнювача; 12 – зона дегазації з вакуумним насосом; 13 – фільтр розплаву, 14 – гранулятор; 15 – центрифуга; 16 – усереднювальний резервуар; 17 – вакуумний насос подачі компаунду; 18 – вузол аеродинамічного розпилення розплаву.

Після виготовлення та усереднення, за допомогою вакуумного насоса, отриманий компаунд подається в блок отримання волокнистого полотна (18) в якому передбачено живильний бункер, в якому відбувається додаткове видалення вологи з компаунду за допомогою нагрітого повітря, одношнековий екструдер, що переміщується вздовж приймальної перфорованої труби, та блок подачі нагрітого повітря для наплення волокна на приймальну перфоровану трубу.

Налаштування швидкості обертання та розміру перфорацій у трубі дає змогу регулювати щільність і товщину фільтрувального шару, а також запобігти надмірному накопиченню волокон у певній зоні (Табл. 5.4). Якщо до полімеру додається цукор чи інші органічні речовини, вони можуть слугувати для посилення біорозкладних властивостей волокон або дещо впливати на їх кристалічність.

Таблиця 5.3 – Рекомендовані параметри обладнання для отримання композитних волокнистих матеріалів фільтрувального призначення для водних середовищ

№	Назва обладнання	Рекомендовані параметри
1	Змішувач порошкоподібних компонентів	Об'єм 100 л, частота обертання 30–60 об/хв
2	Бункер основної сировини (PLA Luminy L130)	Об'єм бункера 200 дм ³
3	Бункер модифікатора (PBAT Bioplast 110/01)	Об'єм бункера 100 дм ³
4	Бункер наповнювача (Omya fiber 800)	Об'єм бункера 150 дм ³
5	Двошнековий екструдер	Діаметр шнеків 72 мм, L/D = 48, потужність двигуна 250 кВт, 12 зон нагріву, швидкість 300–500 об/хв
6	Основний гравіметричний дозатор сировини	Продуктивність 50–200 кг/год, точність $\pm 0,5\%$
7	Зона завантаження двошнекового екструдера	Температура завантаження 170–180 °С
10	Бічний гравіметричний дозатор модифікатора	Продуктивність дозування 5–50 кг/год, точність $\pm 1\%$
11	Бічний гравіметричний дозатор наповнювача	Продуктивність дозування 20–100 кг/год, точність $\pm 1\%$
12	Зона дегазації з вакуумним насосом	Вакуум 0,3–0,5 бар, продуктивність 100 м ³ /год
13	Фільтр розплаву	Сітка 80–100 меш, площа фільтрації 500 см ²
14	Гранулятор	Продуктивність 200 кг/год, діаметр гранул 2–3 мм
15	Центрифуга для видалення поверхневої вологи	Швидкість обертання 1400 об/хв, продуктивність до 200 кг/год
16	Усереднювальний резервуар компаунду	Об'єм резервуара 200 дм ³
17	Вакуумний насос для подачі компаунду	Вакуум 0,5 бар, продуктивність до 200 кг/год
18	Вузол аеродинамічного розпилення розплаву (волокнуутворення)	Одношнековий екструдер: Діаметр 45 мм, L/D=30, двигун 55 кВт, температура головки 220–240 °С, тиск повітря 0,8 бар, швидкість руху формувального блока 1–10 м/хв, температура повітря 230–260 °С, відстань до перфорованої труби 100–300 мм

Важливим етапом є охолодження сформованих волокон. Залежно від конструкції установки передбачають або природне охолодження, або спрямований потік повітря навколо зони формування. Це дозволяє волокнам стабілізуватися в такому вигляді, який забезпечує необхідні фізико-механічні властивості та проникність. У разі потреби застосовується додаткове закріплення, наприклад, легке термічне каландрування, щоб волокна краще зчіплювалися між собою (хоча

у фільтрувальних матеріалах це часто не потрібно, аби не зменшувати загальну проникність).

Таблиця 5.4 – Рекомендовані параметри перероблення для отримання композитних волокнистих матеріалів фільтрувального призначення для водних середовищ

Технологічний етап	Параметр	Значення параметра
Підготовка полімерної сировини та добавок	Температура сушіння	70–90 °С
	Час сушіння	4–6 годин
	Залишкова вологість після сушіння	≤ 0,02%
Компаундування на двошнековому екструдері	Температура зони завантаження (зона 1–2)	170–180 °С
	Температура зони плавлення (зони 3–4)	180–200 °С
	Температура зони введення модифікатора (зона 5)	190–210 °С
	Температура зон введення наповнювача (зони 6–8)	200–220 °С
	Температура зони гомогенізації (зони 9–10)	210–220 °С
	Температура зони дегазації (зони 11–12)	220–230 °С
	Швидкість обертання шнеків	300–500 об/хв
Грануляція підготовка компаунду	Тиск розплаву перед фільтром	до 100 бар
	Температура охолодження гранул	25–35 °С
	Діаметр гранул	2–3 мм
	Залишкова вологість гранул після центрифуги	≤ 0,05%
Одержання волокон методом аеродинамічного розпилення	Температура бункера попереднього сушіння компаунду	80–100 °С
	Температура зони завантаження одношнекового екструдера	190–210 °С
	Температура зони гомогенізації та насоса розплаву	210–230 °С
	Температура формувальної головки	220–240 °С
	Температура гарячого повітря для розпилення волокон	230–260 °С
	Тиск гарячого повітря (роторний газонагнітач)	0,8 бар
	Відстань між головкою розпилення та приймальною перфорованою трубою	100–300 мм
	Швидкість переміщення одношнекового екструдера вздовж труби	1–10 м/хв
Формування охолодження волокон	Швидкість обертання приймальної перфорованої труби	5–20 об/хв
	Час стабілізації волокон	3–5 хв
	Температура спрямованого потоку повітря для охолодження волокон	18–25 °С
Додаткове закріплення полотна (за потреби)	Температура каландрування (за необхідності)	80–100 °С
	Тиск каландрування (за необхідності)	50–150 Н
Контроль якості полотна	Товщина волокнистого шару на перфорованій трубі	1–5 мм
	Проникність полотна	200–600 дм ³ /(м ² ·год)

Після завершення формування охолодження труба з нанесеним шаром волокон знімається з механізму обертання. Далі проводиться візуальна або інструментальна перевірка якості одержаного фільтрувального матеріалу, аби пересвідчитися, що немає зон із надмірною чи надто малою товщиною шару. Залежно від типу водної свердловини та вимог до пропускної спроможності може бути застосований нерозривний ряд додаткових операцій, як-от локальне спікання поверхні волокон або укладання додаткової зовнішньої сітки для попереднього захисту.

Результатом процесу є перфорована труба, вкрита волокнистим біорозкладним шаром із достатнім запасом механічної міцності та оптимізованою проникністю для вилучення механічних домішок з води. Така конструкція легко монтується у свердловину та здатна забезпечити задані фільтрувальні властивості без створення значного гідравлічного опору. Завдяки використанню полілактиду, збагаченого органічними або мінеральними добавками, строк служби фільтра відповідає реальним умовам експлуатації, а після вичерпання ресурсу частина матеріалу може розкладатися під впливом біологічних агентів. Цей підхід дозволяє водночас підвищити екологічну безпеку та ефективність систем водопідготовки.

5.2.2 – Застосування волокнистих матеріалів на основі термопластичного поліуретану як демпферних підкладок

Волокнисті матеріали з термопластичного поліуретану (ТПУ) демонструють високу гнучкість і пружність, а також забезпечують належний повітрообмін завдяки пористій структурі полотна. Завдяки цим якостям вони стають перспективними для використання у виробках, де важливі комфорт і захист від механічних навантажень. Одним із прикладів такого застосування є демпферні підкладки під бронежилети, що компенсують силу удару й водночас не перешкоджають вентиляції (Рис. 5.3).

Практичним прикладом стала виготовлена серія підкладок шляхом вирізання з волокнистого полотна, отриманого з ненаповненого поліуретану. Перевагою використання саме поліуретанової матриці в такій конструкції виявилась здатність волокнистої структури до помірного стиснення і швидкого відновлення форми, що надзвичайно важливо для розподілу локальних навантажень на тіло. При цьому

збереження повітропроникності стало ключовим чинником для зручності в ношенні в теплу пору, коли військові традиційно відчують дискомфорт від надлишкової парниковості у бронежилетах.



Рисунок 5.3 – Демпферні підкладки під бронепластили бронежилетів на основі термопластичного поліуретану.

Отримані демпферні підкладки в реальних умовах підтвердили ефективність при захисті від натирань і надмірного потовиділення. Завдяки повітропроникній структурі і відсутності великих частинок-наповнювачів, поліуретанові волокна створюють «дихаючий» прошарок між тілом і жорсткими елементами екіпірування. зворотний зв'язок від користувачів засвідчив, що матеріал виявився м'яким, не викликав натирань навіть при тривалому носінні й сприяв відведенню тепла, що є важливим фактом підвищення загального рівня комфорту в польових умовах.

Такі підкладки з демпферним ефектом можуть знайти застосування не лише у військових бронежилетах, а й у спортивному захисті та спеціалізованих засобах індивідуального захисту. У поєднанні з іншими функціональними елементами на

базі ТПУ можна створювати багатофункціональні рішення, які суттєво розширюють спектр використання волокнистих матеріалів спеціального призначення.

5.2.3 – Використання антистатичних композитних волокнистих матеріалів для захисту чутливих компонентів електроніки від радіоелектронного придушення

Розроблені антистатичні композитні матеріали на основі термопластичного поліуретану в поєднанні з 5 % карбонільного заліза та 3 % вуглецевих нанотрубок продемонстрували здатність до ефективного захисту чутливих електронних плат від радіоелектронного придушення. Завдяки вмісту вуглецевих нанотрубок у композиції та особливим властивостям карбонільного заліза, волокнистий матеріал набуває одночасно підвищеної електропровідності й магнітних характеристик, що забезпечує екранувальний ефект від широкого спектра високочастотних сигналів.

З попередньо виготовлених зразків полотна було сформовано укривні елементи для плат блоку керування безпілотним літальним апаратом, які потрібно було захистити від ворожих засобів радіолокаційного виявлення та придушення. Укривальні компоненти вирізали з волокнистого матеріалу й закріпили навколо основних електронних вузлів БПЛА. За відгуками військових фахівців, тестування показало, що такі накладки забезпечують помітне зниження рівня радіоперешкод, підвищуючи надійність роботи бортових систем у польових умовах.

Основним чинником успіху цієї технології стала здатність модифікованої волоконної матриці розсіювати та екранувати електромагнітне випромінювання, одночасно запобігаючи накопиченню статичного заряду. Таке поєднання механічної гнучкості, антистатичності та поглинання високочастотного сигналу забезпечує надійний захист безпілотного апарата під час виконання складних бойових чи розвідувальних завдань. У перспективі аналогічні композитні волокнисті матеріали можуть знайти використання в інших додатках із захисту електроніки, де важливо гарантувати працездатність приладів за умов високої інтенсивності електромагнітних перешкод.

5.3 – Впровадження результатів науково-дослідної роботи в освітньо-наукову діяльність

Під час виконання дослідницького проєкту було вдосконалено лабораторну установку для формування волокнистих полотен з полімерних матеріалів, а також розроблено стенд для визначення фільтрувальних властивостей волокнистих виробів різного складу та структури. Створене обладнання ввели в практику навчального процесу при підготовці магістрів спеціальності «Хімічні технології та інженерія». Завдяки оновленій лабораторній установці студенти здобувають навички роботи з інноваційними методами формування волокон і можливістю оцінювати їхні властивості в режимі реальних випробувань.

Під час лабораторних занять з дисциплін «Інноваційні полімерні матеріали», «Функціональні полімерні композити» та «Полімерні матеріали спеціального призначення» магістранти одержують практичний досвід виготовлення композитних волокнистих полотен, досліджують вплив технологічних параметрів на формування структури й опановують основні принципи вимірювання фільтрувальних характеристик. Така інтеграція наукових розробок у навчальний процес не лише підвищує рівень підготовки фахівців у галузі полімерних матеріалів, а й сприяє формуванню у них комплексного уявлення про сучасні підходи до проєктування, виробництва та випробувань новітніх волокнистих полімерних систем.

Висновки до розділу 5

Результати, викладені в п'ятому розділі, підтверджують широкі можливості впровадження запропонованих композиційних волокнистих матеріалів у різні виробничі процеси. Насамперед було розроблено комплексну технологію застосування мінеральних наповнювачів у поєднанні з різними полімерними матрицями, що дало змогу зменшити витрати вихідного полімеру на 15–40% без істотного погіршення фізико-механічних і фільтраційних характеристик. Шляхом ретельно дібраних параметрів аеродинамічного розпилення розплаву та

попереднього двошнекового компаундування, описаних у розділах 3 і 4, вдалося досягти середнього діаметра волокон на 20–25% меншого, ніж у ненаповнених аналогів, що суттєво підвищило затримуючу здатність відносно дрібнодисперсних частинок.

Експерименти з використанням термопластичного поліуретану Elastollan 1170A 11 U 000 продемонстрували, що отримані неткані матеріали можуть слугувати дихаючими демпферними підкладками з коефіцієнтом пружного відновлення близько 80–85%. Завдяки включенню вуглецевих нанотрубок NanoCyl NC7000 до складу полімерних композитів на основі термопластичного поліуретану стала можливою реалізація багатофункціональних ефектів, зокрема антистатичної дії, поєднаної з 20–40 дБ послабленням електромагнітного відбиття в діапазоні 3–14 ГГц. Таким чином, дослідні зразки виявилися перспективними для захисту електронних приладів від радіоелектронного придушення та створення маскувальних систем, що підтверджено результатами випробувань.

Випробування розробленої технології отримання волокнистих матеріалів на основі полілактиду, модифікованого ПБАТ та наповненого наповнювачем на основі карбонату кальцію підтвердили придатність розроблених композитів до масштабного промислового виробництва, а також сумісність із комерційно доступним обладнанням, описаним у попередніх розділах.

ВИСНОВКИ

В процесі виконання науково-дослідної роботи було вирішено важливе науково-прикладне завдання, що полягало у створенні нових композиційних волокнистих матеріалів фільтрувального та маскувального призначення.

1. Встановлено кореляційні залежності між технологічними параметрами процесу аеродинамічного розпилення розплаву, структурою волокон, затримувальною здатністю та фізико-механічними властивостями волокнистих матеріалів. Так, показано можливість зміни середнього діаметра волокон поліпропіленових волокнистих матеріалів в межах 4,81-15,21 мкм, затримуючої здатності відносно часток діаметром 0,3 мкм в межах 9,5-60%, а видовження при розриві з 5 до 120% виключно шляхом регулювання технологічних параметрів процесу.
2. Виявлено, що поліпропіленові неткані матеріали з 15% наповнювача на основі карбонату кальцію демонструють підвищену ефективність затримання часток (до 94,78% для 1,0 мкм) внаслідок зменшення діаметра волокон та ущільнення їхньої структури. Це дає можливість створювати більш ефективні фільтрувальні матеріали для засобів індивідуального захисту та систем очищення повітря.
3. Виявлено, що використання модифікаторів на основі пропіленових еластомерів дозволяє суттєво підвищити видовження при розриві поліпропіленових волокнистих матеріалів, що особливо важливо для матеріалів, які піддаються деформаціям у процесі експлуатації. Так, зразки, що містять 50% пропіленового еластомеру демонструють зростання видовження при розриві до 442%, що в 40 разів перевищує показники стандартних поліпропіленових матеріалів подібної структури волокон.
4. Встановлено, що введення бурякового та тростинного цукру (2–4 %) до складу полілактидного волокнистого матеріалу дає змогу суттєво модифікувати структуру волокон нетканих матеріалів. Цукровмісні композиції сприяють утворенню волокон меншого діаметра (до 4.74 мкм), а

також забезпечують додаткові адгезивні властивості, що збільшують ефективність затримування аерозольних часток субмікронного діаметра (до 82%).

5. Встановлено, що використання ПБАТ як модифікатора для полілактиду дозволяє суттєво підвищити видовження при розриві полілактидних волокнистих матеріалів. Так, зразки, що містять 10% ПБАТ демонструють зростання видовження при розриві до 19%, що в 10 разів перевищує показники полілактидних волокнистих матеріалів подібної структури волокон.
6. Створено волокнисті матеріали на основі термопластичного поліуретану, що демонструють на 9-16% вищу затримуючу здатність відносно аерозольних часток субмікронного діаметра, у 20 разів вище видовження при розриві та в 10 разів вищу міцність при розриві, порівняно з традиційними волокнистими матеріалами із застосуванням обладнання, призначеного для перероблення поліпропілену.
7. Досліджено вплив вуглецевих нанотрубок на питомий опір та здатність до розсіювання електромагнітного випромінювання волокнистих матеріалів. Виявлено, що за вмісту нанотрубок від 3% спостерігається різке зниження питомого опору волокнистих матеріалів (до $3,96 \cdot 10^6$ Ом/□, при $6,27 \cdot 10^8$ Ом/□ для 2% вмісту вуглецевих нанотрубок), а також поява виражених радіопоглинальних властивостей (до 20 дБ втрати потужності відбитого випромінювання). Збільшення вмісту вуглецевих нанотрубок до 5% призводить до зниження питомого опору поліуретанових волокнистих матеріалів до $6,73 \cdot 10^4$ Ом/□, а втрати інтенсивності відбитого сигналу до 39 дБ.
8. Виявлено вплив карбонільного заліза на питомий опір та радіопоглинальні властивості композиційних волокнистих матеріалів з поліуретану, що містять у своєму складі вуглецеві нанотрубки. Встановлено, що додавання 5% карбонільного заліза до волокнистого матеріалу з 3% вуглецевих нанотрубок дозволяє знизити питомий опір на $3,15 \cdot 10^6$ Ом/□, а

інтенсивність відбитого електромагнітного випромінювання до 14 дБ, порівняно зі зразком, що містить тільки 3% вуглецевих нанотрубок. При цьому композиційні волокнисті матеріали на основі термопластичного поліуретану, що містять у своєму складі 5-50% карбонільного заліза не продемонстрували суттєвого впливу на провідність та радіопоглинальні властивості волокнистих матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Handbook of technical textiles / editors: A. R. Horrocks, S. C. Anand. Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, 2000. 659 p.
2. Tronci G., Russell S. J. Raw materials and polymer science for nonwovens. Handbook of Nonwovens. Woodhead Publishing, 2022. P. 49–88. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818912-2.00005-7>.
3. Bhat G. S., Malkan S. R. Extruded continuous filament nonwovens: Advances in scientific aspects. Journal of applied polymer science. 2002. № 83 (3). P. 572–585. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.2259>.
4. Malkan S. R. Improving the use of polyolefins in nonwovens. Polyolefin fibres. 2nd ed. Woodhead Publishing, 2017. P. 285–311. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101132-4.00009-6>.
5. Karthik T. C. P. K., Rathinamoorthy R. (eds.). Nonwovens: process, structure, properties and applications. 1st ed. WPI Publishing, 2017. 358 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315365022>.
6. Wilhelm A., Fuchs H., Kittelmann W. (eds.) Nonwoven fabrics: raw materials, manufacture, applications, characteristics, testing processes. John Wiley & Sons, 2006. 772 p.
7. Velde K., Kiekens P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. Polymer testing. 2002. № 21 (4). P. 433–442. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00107-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00107-6)
8. Rao M. G., Bharathi P., Akila R. M. A comprehensive review on biopolymers. Scientific Reviews and Chemical Communications. 2014. № 4 (2) P. 61–68. URL: <https://www.tsijournals.com/articles/a-comprehensive-review-on-biopolymers.pdf> (date of access: 29.03.2025).
9. Niaounakis M. Biopolymers: applications and trends. 1st ed. William Andrew, 2015. 604 p.

10. Kaplan D. L. Introduction to biopolymers from renewable resources. Biopolymers from renewable resources. Macromolecular Systems — Materials Approach. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998. P. 1–29. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-662-03680-8_1
11. Kalia S., Avérous L. Biopolymers: biomedical and environmental applications. John Wiley & Sons, 2011. 642 p.
12. Yarin A. L., Pourdeyhimi B., Ramakrishna S. Melt- and solution blowing. Fundamentals and Applications of Micro- and Nanofibers. Cambridge University Press, 2014. P. 89–178. DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107446830.005>.
13. Bresee R. R., Ko W. Fiber formation during melt blowing. International Nonwovens Journal. 2003. № 12 (2). P. 21–28. DOI: <https://doi.org/10.1177/1558925003os-1200209>.
14. Rao R. S., Shambaugh R. L. Vibration and stability in the melt blowing process. Industrial & Engineering Chemistry Research. 1993. № 32 (12). P. 3100—3111. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00024a020>.
15. Schmidt J., Usgaonkar S. S., Kumar S., Lozano K., Ellison C. J. Advances in Melt Blowing Process Simulations. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2022. № 61 (1). P. 65-85. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03444>.
16. Han W., Xie S., Shi J., Wang X. Study on airflow field and fiber motion with new melt blowing die. Polymer Engineering and Science. 2019. № 59 (6). P. 1182–1189. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.25098>.
17. Drabek J., Zatloukal M. Influence of long chain branching on fiber diameter distribution for polypropylene nonwovens produced by melt blown process. Journal of Rheology. 2019. № 63 (4). P. 519–532. DOI: <https://doi.org/10.1122/1.5048585>.
18. Hutten I. M. Processes for nonwoven filter media. Handbook of Nonwoven Filter Media. 2nd ed. Elsevier Science, 2015. P. 276–342.

19. Greiner A., Wendorff J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007. № 46 (30). P. 5670–5703. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200604646>
20. Dror Y., Salalha W., Avrahami R., Zussman E., Yarin A. L., Dersch R., Greiner A., Wendorff J. H. One-step production of polymeric micro-tubes via co-electrospinning. *Small*. 2007. № 3 (6). P. 1064—1073. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.200600536>.
21. Xing C., Guan J., Chen Z., Zhu Y., Zhang B., Li Y., Li J. Novel multifunctional nanofibers based on thermoplastic polyurethane and ionic liquid: towards antibacterial, anti-electrostatic and hydrophilic nonwovens by electrospinning. *Nanotechnology*. 2015. № 26 (10). 105704. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/10/105704>.
22. Wilson A. The formation of dry, wet, spunlaid and other types of nonwovens. *Applications of nonwovens in technical textiles*. Woodhead Publishing, 2010. P. 3-17. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845699741.1.3>.
23. Grafe T., Graham K. Polymeric nanofibers and nanofiber webs: a new class of nonwovens. *International Nonwovens Journal*. 2003. № 12 (1). P. 51–55. DOI: <https://doi.org/10.1177/1558925003os-1200113>.
24. Yarin A. L., Pourdeyhimi B., Ramakrishna S. *Fundamentals and Applications of Micro- and Nanofibers*. Cambridge University Press, 2014. 443 p. DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107446830>.
25. Hoda N., Mert F., Kara F., Atasagun H. G., Bhat G. S. Effect of Process Parameters on Fiber Diameter and Fiber Distribution of Melt-Blown Polypropylene Microfibers Produced by Biax Line. *Fibers and Polymers*. 2021. № 22 (1). P. 285–293. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12221-021-9155-5>.
26. Булгаков Є. С., Савченко Б. М., Іскандаров Р. Ш., Свістільнік Р. Ф., Пушкар'єв Д. В. Застосування біорозкладних полімерів при виготовленні нектаних фільтрувальних матеріалів. *Технології та інжиніринг*. 2023. № 3 (14). С. 60–70. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.3.4>.

27. Pratumpong P., Cholprecha T., Roungpaisan N., Srisawat N., Toommee S., Pechyen C., Parcharoen Y. Effects of Melt-Blown Processing Conditions on Nonwoven Polylactic Acid and Polybutylene Succinate. *Polymers*. 2023. № 15 (20). 4189. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15204189>.
28. Liu Y., Cheng B., Wang N., Kang W., Zhang W., Xing K., Yang W. Development and performance study of polypropylene/polyester bicomponent melt-blowns for filtration. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. № 124 (1). P. 296–301. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.34861>.
29. Peng M., Jia H., Jiang L., Zhou Y., Ma J. Study on structure and property of PP/TPU melt-blown nonwovens. *The Journal of The Textile Institute*. 2018. № 110 (3). P. 468–475. DOI: <https://doi.org/10.1080/00405000.2018.1485461>.
30. Greene J. Biodegradation of compostable plastics in green yard-waste compost environment. *Journal of Polymers and the Environment*. 2007. № 15. P. 269–273. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0068-1>.
31. Hammonds R. L., Gazzola W. H., Benson R. S. Physical and thermal characterization of polylactic acid meltblown nonwovens. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. № 131 (15). 40593. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.40593>.
32. Dzierzkowska E., Scisłowska-Czarnecka A., Kudzin M., Boguń M., Szatkowski P., Gajek M., Kornaś K., Chadzinska M., Stodolak-Zych E. Effects of Process Parameters on Structure and Properties of Melt-Blown Poly(Lactic Acid) Nonwovens for Skin Regeneration. *Journal of Functional Biomaterials*. 2021. № 12 (1). 16. DOI: <https://doi.org/10.3390/jfb12010016>.
33. Булгаков Є. С., Пушкарьов Д. В., Савченко Б. М., Б. М. Н. В. Сова, Слепцов О. О. Дослідження фізико-механічних властивостей волокнистих матеріалів на основі полілактиду. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 2. С. 96–105. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.2.9>
34. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world.

- Journal of Polymers and the Environment. 2002. № 10 (1-2). P. 19–26. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1021013921916>.
35. Bhat, G., and D. V. Parikh. "Biodegradable materials for nonwovens." Applications of nonwovens in technical textiles. Woodhead Publishing, 2010. 46-62.
 36. Meister, John. Polymer modification: principles, techniques, and applications. CRC Press, 2000.
 37. Avdeeva, Ekaterina, et al. "Modification of nonwoven polymer materials for increasing of their filtration and antibacterial properties." *Polymer Engineering & Science* 63.11 (2023): 3831-3842.
 38. Ikada Y. Surface modification of polymers for medical applications. Biomaterials. 1993. № 15 (10). P. 725–736. DOI: [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(94\)90025-6](https://doi.org/10.1016/0142-9612(94)90025-6).
 39. Graziano A., Jaffer S., Sain M. Review on modification strategies of polyethylene/polypropylene immiscible thermoplastic polymer blends for enhancing their mechanical behavior. Journal of Elastomers & Plastics. 2018. № 51 (4). P. 291–336. DOI: <https://doi.org/10.1177/0095244318783806> .
 40. Neděla O., Slepíčka P., Švorčík V. Surface Modification of Polymer Substrates for Biomedical Applications. Materials. 2017. № 10 (10). 1115. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10101115> .
 41. Jasso-Gastinel C. F., Kenny J. M. (eds.). Modification of polymer properties. 1st ed. William Andrew, 2016. 232 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02434-3> .
 42. Курта С. А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання : навч. посіб. Івано-Франківськ : Прикарпат. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2012. 295 с.
 43. Савченко Б. М., Слєпцов О. О., Булгаков Є. С. Ринкові аспекти використання карбонату кальцію в якості наповнювача для поліетилену. Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання : колективна монографія за матеріалами

- Всеукраїнської наукової конференції, м. Київ, 18 жовтня 2023 року / за ред. В. П. Плаван, А. О. Касич, О. О. Бутенко. Київ : КНУТД, 2023. С. 71–74.
44. Mobley G., Boutelle T., Garrett S., Joiner L. Effect of calcium carbonate on the abrasive wear of melt processing equipment in filled systems. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2002. № 8 (4). P. 271–277. DOI: <https://doi.org/10.1002/vnl.10374>.
45. Ebadi-Dehaghani H., Reiszadeh M., Chavoshi A., Nazempour M., Vakili M. H. The Effect of Zinc Oxide and Calcium Carbonate Nanoparticles on the Thermal Conductivity of Polypropylene. *Journal of Macromolecular Science*. 2014. № 53. P. 93–107. DOI: <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.810032>.
46. Choy C. L. Thermal conductivity of polymers. *Polymer*. 1977. № 18 (10). P. 984–1004. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(77\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(77)90002-7)
47. Булгаков Є.С., Розвора Л. В., Савченко Б.М., Сова Н.В., Слєпцов О.О. Техніко-економічна оцінка застосування мінерального наповнювача у виробництві плівки з поліетилену. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 5. С. 37–44. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.5.4>.
48. Суховій А. В., Чурсіна Л. А., Тіхосова Г. А., Нежлукченко Н. В. Нові наповнювачі для полімерних композиційних матеріалів. *Вісник ХНТУ*. 2020. № 2 (73). С. 61–68. DOI: <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2020.2.7>.
49. Mineral Fillers in Thermoplastics I / editor J. Jancar. *Advances in Polymer Science*. № 139. Springer Berlin, Heidelberg, 1999. 233 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/3-540-69220-7>
50. Mineral Fillers in Thermoplastics II: Examples and Applications / editor Dr. H. R. Kricheldorf. *Advances in Polymer Science*. № 140. Springer, 1999. 370 p.
51. Martelli F. G. *Twin screw extruders: A basic understanding*. Springer New York, 1983. 137 p.
52. Lewandowski A., Wilczyński K. Modeling of Twin Screw Extrusion of Polymeric Materials. *Polymers*. 2022. № 14 (2). P. 274. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14020274>.

53. Thiele W. Twin-screw extrusion and screw design. Pharmaceutical extrusion technology. 2nd ed. CRC Press, 2018. P. 71–94. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781351129015>.
54. Carneiro O. S., Covas J. A., Vergnes B. Experimental and theoretical study of twin-screw extrusion of polypropylene. Journal of applied polymer science. 2000. № 78 (7). P. 1419–1430. DOI: [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001114\)78:7<1419::AID-APP130>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001114)78:7<1419::AID-APP130>3.0.CO;2-B).
55. Maldonado M. P., Pinto G. M., Costa L. C., Fachine G. J. M. Enhanced thermally conductive TPU/graphene filaments for 3D printing produced by melt compounding. Journal of Applied Polymer Science. 2022. № 139 (25). 52405. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.52405>.
56. Andersen P. Twin screw compounding in the production chain for TPEs. TPE Magazine. 2013. № 1. P. 116–119.
57. Handbook of Polymer Nanocomposites for Industrial Applications / editor M. H. Chaudhery. Elsevier, 2021. 768 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2018-0-05276-7>.
58. Mittal G., Dhand V., Rhee K. Y., Park S.-J., Lee W. R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. Journal of industrial and engineering chemistry. 2015. № 21. P. 11–25. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.022>.
59. Wang X., Wang L., Su Q., Zheng J. Use of unmodified SiO₂ as nanofiller to improve mechanical properties of polymer-based nanocomposites. Composites Science and Technology. 2013. № 89. P. 52–60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.09.018>.
60. Grossiord N., Loos J., Laak L., Maugey M., Zakri C., Koning C. E., Hart A. J. High-conductivity polymer nanocomposites obtained by tailoring the characteristics of carbon nanotube fillers. Advanced Functional Materials. 2008. № 18 (20). P. 3226–3234. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200800528>

61. Sun Y., Xian H.-D., Guo Z. X., Yu J. Modeling of the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer-based composites. *Macromolecules*. 2009. № 42 (1). P. 459–463. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma8023188> .
62. Hristov V. N., Vasileva ST., Krumova M., Lach R., Michler G. H. Deformation mechanisms and mechanical properties of modified polypropylene/wood fiber composites. *Polymer Composites*. 2004. № 25 (5). P. 521–526. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.20045> .
63. Moustafa H., Youssef A. M., Darwish N. A., Abou-Kandil A. I. Eco-friendly polymer composites for green packaging: Future vision and challenges. *Composites. Part B-Engineering*. 2019. № 172. P. 16–25. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2019.05.048>.
64. Roumeli E., Bonanomi L., Hendrickx R., Rinaldi K., Daraio C. Plant cells-based biological matrix composites. *arXiv preprint arXiv:1909.01926*. 2019. URL: <https://arxiv.org/abs/1909.01926>.
65. Azani M. R., Hassanpour A. High-performance polymer nanocomposites: advanced fabrication methods and critical insights. *Journal of Polymer Research*. 2024. № 31. 168. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-024-04025-0>.
66. Njuguna J. (ed.). *Structural nanocomposites : Perspectives for Future Applications* Berlin, Germany: Springer, 2013. 269 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-40322-4>.
67. Kellie G. (Ed.) *Advances in Technical Nonwovens*. 1st Edition. Woodhead Publishing, 2024. 528 p.
68. Ghosh S. Composite nonwovens in medical applications. *Composite non-woven materials : Structure, Properties and Applications* / editors: D. Das, B. Pourdeyhimi. Woodhead Publishing, 2014. P. 211–224. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857097750.211>.
69. Das D., Pradhan A. K., Chattopadhyay R., Singh S. N. Composite Nonwovens. *Textile Progress*. 2012. № 44 (1). P. 1–84. DOI: <https://doi.org/10.1080/00405167.2012.670014>.

70. Das D., Pourdeyhimi B. Composite Nonwoven Materials: Structure, Properties and Applications. 1st ed. Woodhead Publishing, 2014. 233 p.
71. Elmardi O. M. Advances in polymer composites. 2019. 19 p. URL: https://www.academia.edu/39779947/Advances_in_Polymer_Composites (дата звернення: 30.03.2025).
72. Xie F. Sustainable polymer composites: functionality and applications. Functional Composite Materials. 2021. № 2. 15. DOI: <https://doi.org/10.1186/s42252-021-00027-z>.
73. Савченко Б. М., Слепцов О. О., Булгаков Є. С., Педченко Р. Р. Створення волокнистих матеріалів на основі полімерних композитів. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2023): матеріали тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.) : у 2 т. Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2023. Т. 1. С. 340. URL: <https://conference-chernihiv-polytechnik.com/wp-content/uploads/2023/06/Tezy-2023-Part-1.pdf> (дата звернення: 29.03.2025).
74. Савченко Б. М., Слепцов О. О., Булгаков Є. С. Створення композиційних волокнистих полімерних матеріалів. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач: Л. І. Мельник. Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. С 77-79
75. Reich S., Burgard M., Langner M. et al. Polymer nanofibre composite nonwovens with metal-like electrical conductivity. npj Flexible Electronics. 2018. № 2. 5. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41528-017-0018-5>.
76. Pan Q., Shim E., Pourdeyhimi B., Gao W. Highly Conductive Polypropylene-Graphene Nonwoven Composite via Interface Engineering. Langmuir. 2017. № 33 (30). P. 7452–7458. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01508>.
77. Pan, Q., Shim, E., Pourdeyhimi, B., Gao W. Nylon-Graphene Composite Nonwovens as Monolithic Conductive or Capacitive Fabrics. ACS Applied

- Materials & Interfaces. 2017. № 9 (9). P. 8308–8316. DOI: <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.7B00471>.
78. Maity S., Arobindo C. Conductive polymer-based electro-conductive textile composites for electromagnetic interference shielding: A review. *Journal of Industrial Textiles*. 2022. № 47 (8). P. 2228–2252. DOI: <https://doi.org/10.1177/15280837166703>.
79. Pakdel E., Kashi S., Baum T., Usman K. A. S., Razal J. M., Varley R., Wang X. Carbon fibre waste recycling into hybrid nonwovens for electromagnetic interference shielding and sound absorption. *Journal of Cleaner Production*. 2021. № 315. 128196. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128196>.
80. Gareev K. G., et al. Producing and investigation of radiation-absorbent coatings based on conductive polymers. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. № 1281 (1). 012018. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1281/1/012018>.
81. Karaszewska A., Kamińska I., Nejman A., Gajdzicki B., Fortuniak W., Chojnowski J., Slomkowski S., Sowiński P. Thermal-regulation of nonwoven fabrics by microcapsules of n-eicosane coated with a polysiloxane elastomer. *Materials Chemistry and Physics*. 2019. № 226 (19). P. 204–213. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.029>.
82. Liu Y., Zhang H., Porwal H., Busfield J. J. C., Peijs T., Bilotti E. Pyroresistivity in conductive polymer composites: a perspective on recent advances and new applications. *Polymer International*. 2019. № 68 (3). P. 299–305. DOI: <https://doi.org/10.1002/PI.5735>.
83. Wei Q., Yu L., Hou D., Huang F. Surface characterization and properties of functionalized nonwoven. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. № 107 (1). P. 132–137. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.26940>.
84. Wei Q., Li Q., Wang X., Huang F., Gao W. D. Dynamic water adsorption behaviour of plasma-treated polypropylene nonwovens. *Polymer Testing*. 2006. № 25 (5). P. 717–722. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.03.001>.

85. Motyl E., Lowkis B. Effect of air humidity on charge decay and lifetime of PP electret nonwovens. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. 2006. № 14 (5). P. 39–42.
86. Савченко Б., Сова Н., Хоменко В., Слєпцов О., Булгаков Є., Слєпченко Р. Застосування адитивних технологій при створенні метаматеріалів з регульованими діелектричними властивостями. *Технології та Інжиніринг*. 2023. № 6. С. 89–100.
87. Latko-Durałek P., Dydek K., Bolimowski P., Golonko E., Durałek P., Kozera R., Boczkowska A. Nonwoven fabrics with carbon nanotubes used as interleaves in CFRP. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. № 406 (1). 012033. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/406/1/012033>.
88. Venkataraman D., Shabani E., Park J. H. Advancement of Nonwoven Fabrics in Personal Protective Equipment. *Materials (Basel)*. 2023. № 16 (11). 3964. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16113964>.
89. Song X., Melro L., Padrão J., Ribeiro A. I., Yu L., Zille A. Nonwoven materials and technologies for medical applications. *Medical Textiles from Natural Resources*. Woodhead Publishing, 2022. P. 605–661. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90479-7.00008-7>
90. Revaiah R. G., Kotresh T. M., Kandasubramanian B. Technical textiles for military applications. *The Journal of The Textile Institute*. 2019. № 111 (2). P. 273–308. DOI: <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1627987>.
91. Azami A. A., Payvandy P., Jalili M. M. Simulation of the compression and recovery behavior of nonwoven fabrics under dynamic loading for automotive floor-covering application. *Journal of Industrial Textiles*. 2022. № 51 (5 _suppl). P. 7900S–7919S. DOI: <https://doi.org/10.1177/1528083720944616>.
92. Thilagavathi G., Pradeep E., Kannaian T., Sasikala L. Development of natural fiber nonwovens for application as car interiors for noise control. *Journal of Industrial Textiles*. 2010. № 39 (3). P. 267–278. DOI: <https://doi.org/10.1177/1528083709347124>.

93. Venkataraman D., Shabani E., Park J. H. Advancement of Nonwoven Fabrics in Personal Protective Equipment. *Materials*. 2023. № 16 (11). 3964. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16113964>.
94. Kopitar D., Marasovic P., Jugov N., Schwarz I. Biodegradable Nonwoven Agrotexile and Films-A Review. *Polymers (Basel)*. 2022. № 14 (11). 2272. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14112272>.
95. Goswami P., O'Haire T. Developments in the use of green (biodegradable), recycled and biopolymer materials in technical nonwovens. *Advances in Technical Nonwovens*. Woodhead Publishing, 2016. P. 97–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100575-0.00003-6>.
96. Pandit A. P., Avachat A. M. Chapter 12 - Nonwoven textiles in smart and wearable technologies. *Smart Textiles from Natural Resources* / editor: Md. I. H. Mondal. Woodhead Publishing, 2024. P. 367–394. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15471-3.00004-2>.
97. Gupta B. S., Smith D. K. Nonwovens in absorbent materials. *Textile Science and Technology*. № 13. Elsevier, 2002. P. 349–388. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-4083\(02\)80013-5](https://doi.org/10.1016/S0920-4083(02)80013-5).
98. Rengasamy R. S., Kothari V. K., Bele V. S., Khanna R. Liquid sorption behaviour of nonwovens. *Journal of the Textile Institute*. 2011. № 102 (12). P. 1019–1030. DOI: <https://doi.org/10.1080/00405000.2010.529285>.
99. Chen H.-L., Burns L. D. Environmental analysis of textile products. *Clothing and Textiles Research Journal*. 2006. № 24 (3). C. 248–261. DOI: <https://doi.org/10.1177/0887302X06293065>.
100. Yilmaz K. B., Sabuncuoglu B., Yildirim B., Silberschmidt V. V. A brief review on the mechanical behavior of nonwoven fabrics. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2020. № 15. DOI: <https://doi.org/10.1177/1558925020970197>.
101. Archut J.-L., Kins R., Heider Y., Cloppenburg F., Markert B., Gries T., Corves B. A Study of the Mechanical Response of Nonwovens Excited by Plate

- Vibration. *Applied Mechanics*. 2022. № 3 (2). P. 496–516. DOI: <https://doi.org/10.3390/applmech3020029>.
102. Na Y., Cho G. Sound absorption and viscoelastic property of acoustical automotive nonwovens and their plasma treatment. *Fibers and Polymers*. 2010. № 11. P. 782–789. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0782-5>.
 103. Khan F., Hossain N., Mim J.J., Rahman S. M., Iqbal M., Billah M., Chowdhury M. Advances of composite materials in automobile applications – A review. *Journal of Engineering Research*. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jer.2024.02.017>.
 104. Madej-Kiełbik L., Gzyra-Jagięła K., Jóźwik-Pruska J., Wiśniewska-Wrona M., Dymel M. Biodegradable Nonwoven Materials with Antipathogenic Layer. *Environments*. 2022. № 9 (7). 79. DOI: <https://doi.org/10.3390/environments9070079>.
 105. Khyum M., Ramkumar S. Innovations in nonwoven textiles. *Sustainable Innovations in the Textile Industry*. Woodhead Publishing, 2024. P. 187–215. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90392-9.00012-4>.
 106. Wilson A. Development of the nonwovens industry. *Handbook of nonwovens*. 2nd ed. Woodhead Publishing, 2022. P. 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818912-2.00004-5>.
 107. Xu Y., Zhang X., Hao X., Teng D., Zhao T., Zeng Y. Micro/nanofibrous nonwovens with high filtration performance and radiative heat dissipation property for personal protective face mask. *Chemical Engineering Journal*. 2021. № 423. 130175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130175>.
 108. Sojka-Ledakowicz J., Latwinska M., Kaluzka J., Kudzin M. Polypropylene nonwovens with natural polymers addition for filtration applications. *Polimery*. 2013. № 58 (7–8). P. 557–561. DOI: <https://doi.org/10.14314/polimery.2013.557>.
 109. Cheberiachko S., Cheberiachko Y. I., Radchuk D., Pustovoi D. Experimental research of dust power of filtering materials for anti-dust respirators. *Labour*

- protection problems in Ukraine. 2020. № 36 (1). DOI: <https://doi.org/10.36804/nndipbop.36-1.2020.12-17>.
110. Rahaman T., Hossain M.I., Sathi M.A. Advanced Filtration Techniques in Environmental Engineering. American Journal of Science and Learning for Development. 2024. № 3 (2). P. 22–32. DOI: <https://www.doi.org/10.51699/ajsld.v3i2.3463>.
111. Ningtao M. Nonwoven fabric filters. Fibrous Filter Media / editors: P. J. Brown, C. L. Cox. Woodhead Publishing, 2017. P. 133–171. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100573-6.00005-8>.
112. Holinko V. I., Cheberiachko S. I., Radchuk D. I., Cheberiachko Yu. I. Study of aerodynamic breathing resistance of dust respirators. Scientific Bulletin of National Mining University. 2014. № 6. P. 131–136.
113. Zobel S., Gries T. The use of nonwovens as filtration materials. Applications of Nonwovens in technical Textiles. Woodhead Publishing, 2010. P. 160–183. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845699741.2.160>.
114. Payen J., Vroman P., Lewandowski M., Perwuelz A., Callé-Chazelet S., Thomas D. Influence of fiber diameter, fiber combinations and solid volume fraction on air filtration properties in nonwovens. Textile Research Journal. 2012. № 82 (19). P. 1948–1959. DOI: <https://doi.org/10.1177/0040517512449066>.
115. Podgórski A., Bałazy A., Gradoń L. Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters. Chemical Engineering Science. 2006. № 61 (20). C. 6804–6815. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.07.022>.
116. Булгаков Є. С., Розвора Л. В. Неткані фільтрувальні матеріали з полілактиду та поліпропілену із застосуванням мінерального наповнювача. Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving». 2025. No 1 (24). C. 84–96. DOI: 10.20535/2617-9741.1.2025.325851
117. Bulhakov Y., Savchenko B., Slietsov A., Sova N. Nonwoven filtering materials from degradable and filled polymers. Advanced polymer materials and

- technologies: recent trends and current priorities: multi-authored monograph / editors: V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda, V. Khomenko. Lviv: Lviv Polytechnic National University, 2022. P. 142–146. URL: <https://apmt.knutd.edu.ua/poster-publications/>
118. Mukhopadhyay A. Composite nonwovens in filters: applications. Composite non-woven materials. Woodhead Publishing, 2014. P. 164–210. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857097750.164>.
119. Chen K., Ghosal A., Yarin A., Pourdeyhimi B. Modeling of Spunbond Formation Process of Polymer Nonwovens. Polymer. 2019. № 187. 121902. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121902>
120. Ellison C. J., Phatak A., Giles D. W., Macosko C. W., Bates F. S. Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. Polymer. 2007. № 48 (11). P. 3306–3316. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.005>.
121. Pourdeyhimi B., Dent R. Measuring fiber diameter distribution in nonwovens. Textile Research Journal. 1999. № 69 (4). P. 233–236. DOI: <https://doi.org/10.1177/004051759906900401>.
122. Simmonds G. E., Bomberger J. D., Bryner M. A. Designing nonwovens to meet pore size specifications. Journal of Engineered Fibers and Fabrics. 2007. № 2 (1). 155892500700200101. DOI: <https://doi.org/10.1177/155892500700200101>.
123. Moyo D., Patanaik A., Anandjiwala R. D. Process control in nonwovens production. Process control in textile manufacturing. Woodhead Publishing, 2013. P. 279–299. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857095633.3.279>.
124. Савченко Б. М., Слепцов О. О., Булгаков Є. С. Використання програмного оптичного аналізу зображення для оцінки розподілу діаметрів волокон волокнистих матеріалів. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2024) : матеріали тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів,

- 23–24 травня 2024 р.) : у 2 т. Чернігів, 2024. Т. 1. С. 305-307. URI: <http://ir.stu.cn.ua/123456789/31673> (дата звернення: 29.03.2025).
125. Statistical Region Merging. ImageJ Wiki. URL: <https://imagej.net/plugins/statistical-region-merging> (date of access: 19.03.2025).
126. Nobuyuki Otsu. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. IEEE transactions on systems, man, and cybernetics. 1979. № 9 (1). P. 62–66. DOI: <https://doi.org/10.1109/TSMC.1979.4310076>.
127. Huang L.-K., Wang M.-J.J. Image thresholding by minimizing the measures of fuzziness. Pattern Recognit. 1995. № 28 (1). P. 41–51. DOI : [https://doi.org/10.1016/0031-3203\(94\)E0043-K](https://doi.org/10.1016/0031-3203(94)E0043-K).
128. Kittler J., Illingworth J. Minimum error thresholding. Pattern Recognit. 1986. № 19 (1). P. 41–47. DOI: [https://doi.org/10.1016/0031-3203\(86\)90030-0](https://doi.org/10.1016/0031-3203(86)90030-0).
129. SABIC® PP. SABIC. URL: <https://www.sabic.com/en/products/polymers/polypropylene-pp/sabic-pp> (date of access: 29.03.2025).
130. Luminy® L130 : Product Data Sheet. TotalEnergies Corbion. 3 p. URL: <https://www.totalenergies-corbion.com/media/yvmidsjgr/pds-luminy-l130-190507.pdf> (дата звернення: 29.03.2025).
131. Thermoplastic Polyurethane Elastomers (TPU) Elastollan® – Product Range. BASF – Global Home. 40 p. URL: https://www.basf.com/dam/jcr:f7c775d7-afe0-3dca-a44c-856e0853a81d/basf/www/kr/documents/ko/product/Thermoplastic%20Polyurethane_Elastollan_Product%20Range.pdf (дата звернення: 29.03.2025).
132. ExxonMobil Product Solutions. ExxonMobil Chemical. Worldwide Chemicals & Specialties Company. URL: <https://www.exxonmobilchemical.com/en/brands/signature-polymers/product-name-comparison#t=https://www.exxonmobilchemical.com/en/brands/signature-polymers/product-name-comparison> (date of access: 29.03.2025).

133. Bioplast 110/01. Biotec. URL: <https://www.biotec.de/products/bioplast-110-01/> (date of access: 29.03.2025).
134. Omya Smartfill. Omya. Minerals and specialty materials. URL: <https://www.omya.com/en/products/polymers/omya-smartfill> (date of access: 29.03.2025).
135. Omya in Fibers & Nonwovens. Omya. Minerals and specialty materials. URL: <https://www.omya.com/Pages/FibersAndNonwovens.aspx> (date of access: 29.03.2025).
136. VULCAN® XC72 carbon black: product data sheet. Cabot Corporation. Specialty Chemicals and Performance Materials. URL: <https://www.cabotcorp.com/-/media/files/product-datasheets/datasheet-vulcan-xc72-carbon-black.pdf?rev=197922109e88415f9aa69717865b31fa> (дата звернення: 29.03.2025).
137. Алюмінієві порошки ПА-0, ПА-1, ПА-2, ПА-3, ПА-4. ТОВ "Хімпостачання" Україна. URL: <https://snabhim.com.ua/uk-ua/alyuminievye-poroshki> (дата звернення: 29.03.2025).
138. Залізо карбонільне порошок. Гранд Лада – інтернет-магазин. URL: <https://grandlada.com/ua/zhelezo-karbonilnoe-poroshok/309/?srsltid=AfmBOop4Khqh63hZkiTiSPXU9qDD3Z7u-l9EDUd5d0JWNTKuzuDCmTJ5> (дата звернення: 29.03.2025).
139. Колоїдно-графітові препарати С-0 від "Заваллівський графіт". Zavalivskiy Graphite Ltd. URL: <https://zvgraphit.com.ua/goods/view/682600/all/preparati-koloyidno-grafitovi-suhi-s-0/> (дата звернення: 29.03.2025).
140. NC7000™: Industrial multiwall carbon nanotubes. Nanocyl. URL: <https://www.nanocyl.com/product/nc7000/> (date of access: 29.03.2025).
141. Каолін: сировина для металургії від "ТОВ "ТВП "БОНУСТРЕЙД"". "ТОВ "ТВП "БОНУСТРЕЙД"". URL: <https://bonustrade.com.ua/ua/p993684873-kaolin.html> (дата звернення: 29.03.2025).

142. ImageJ. ImageJ Wiki. URL: <https://imagej.net/ij/> (date of access: 29.03.2025).

ДОДАТОК А



АКТ

впровадження в освітньо-наукову діяльність
результатів дисертаційної роботи
Булгакова Євгена Сергійовича

Даний акт складено про те, що результати дисертаційної роботи Булгакова Є.С. впроваджено в навчальний процес і освітньо-наукову діяльність кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД.

Зокрема:

1. Вдосконалено лабораторну установку для формування нетканих полотен з полімерних матеріалів та створено лабораторний стенд для вимірювання фільтраційних властивостей нетканих матеріалів різних типів. Розроблене обладнання використано при проведенні лабораторних занять з дисциплін:
 - а. Інноваційні полімерні матеріали (викладається для магістрів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія).
 - б. Функціональні полімерні композити (викладається для магістрів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія).
 - в. Полімерні матеріали спеціального призначення (викладається для магістрів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія).
2. Дисертаційні дослідження виконано в рамках ініціативної тематики «Розробка технології одержання нетканих полімерних матеріалів спеціального призначення», державний реєстраційний номер 0123U100732, науковий керівник д.т.н., проф. Савченко Богдан Михайлович.

Зав. кафедри хімічних технологій
та ресурсозбереження,
д.т.н., проф.

Вікторія ПЛАВАН

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖЕНО

Директор ПП «УНІФІЛЬТР»

ПП «УНІФІЛЬТР» КТД 30043766
ВНУТРИШНЬО РОБІТНИЙ РИ
С. ПІДПИСАНО: БУЛГАКОВ Є.С.
3332/23 І СЛІД. 0459438551
РАХ. 26005010660711
П. 021 13621598
ІДН. 7001360 7 010

Троян Дмитро Олександрович

АКТ

Про застосування композитних полілактидних волокнистих матеріалів при виготовленні фільтрувальних елементів фільтрів для водних середовищ

Ми, нижче згадані: Директор ПП «УНІФІЛЬТР» Троян Дмитро Олександрович, д.т.н., проф. Савченко Богдан Михайлович, асп. Булгаков Євгеній Сергійович склали цей акт в тому, що на виробничих потужностях ПП «УНІФІЛЬТР» було виготовлено фільтраційні елементи фільтрів для води.

Виробництво здійснювалось із застосуванням сировини та технологічних режимів, рекомендованих Булгаковим Є.С.

Переробка була успішною і проходила у стабільних режимах. Характеристики процесу переробки наведено у Додатку 1.

За результатами мікроскопічних і механічних випробувань визначено, що одержані неткані полотна на основі композитного полілактиду (PLA Luminy L130), модифікованого ПБАТ (Bioplast 110/01) та наповненого карбонатом кальцію (концентрат наповнювача на основі Omya Smartfill надано КНУТД) мають рівномірну структуру, мінімальну кількість дефектів і стабільні показники щільності.

Технологію одержання випробуваних фільтраційних елементів буде включено до перспективного плану розвитку Приватного підприємства «УНІФІЛЬТР».

Надана Булгаковим Є.С. технологічна схема одержання композитних фільтрувальних елементів визнається перспективною для промислового застосування.

Директор ПП «УНІФІЛЬТР»

Троян Д.О.

д.т.н., проф., Савченко Б.М.

асп. Булгаков Є.С.

ДОДАТОК 1 – Характеристики процесу одержання композитних полілактидних
волокнистих матеріалів при виготовленні фільтрувальних елементів фільтрів для
водних середовищ

Склад композиції:

1. Полілактид Luminy L130 – 74%
2. ПБАТ Bioplast 110/01 – 6%
3. Концентрат карбонату кальцію (наданий КНУТД) – 20%

Температурні режими переробки:

- Зона 1 – 160 °C
- Зона 2 – 170 °C
- Зона 3 – 175 °C
- Зона 4 – 180 °C
- Голова екструдера – 175 °C
- Температура повітря – 250 °C

Параметри процесу:

- Продуктивність екструдера – 6,22 кг/год
- Відстань до приймального елементу – 180 мм
- Швидкість повітря – 56.42 м/с
- Тиск повітря – 12,54 мбар
- Витрата повітря – 102,87 дм³/год

