

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ

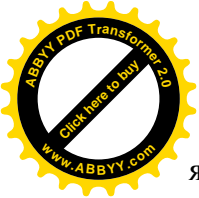
НАНОПОЛНЕННЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МИКРОВОЛОКОН

Н.М. Резанова, И.А. Мельник, М.В. Цебенко, В.А. Коршун

*Киевский национальный университет технологий и дизайна
01011, г. Киев, ул. Немировича-Данченко, 2, e-mail:mfibers@ukr.net*

Исследовано влияние углеродных нанотрубок (УНТ) и добавок УНТ/компатибилизатор на закономерности течения расплавов смесей полипропилен/сополиамид (ПП/СПА). Показано, что в нанонаполненных смесях увеличиваются эластичность расплавов и величины продольной деформации. Установлено, что сочетание УНТ с компатибилизатором улучшает волокнообразование ПП в матрице СПА. Это достигается за счет уменьшения величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз компонентов, что приводит к стабильности жидких струй ПП. Получены нанонаполненные полипропиленовые микроволокна с повышенными удельной поверхностью и гигроскопичностью.

Стремительное развитие науки и техники, повышение требований к свойствам химических волокон и расширение областей их применения обусловили поиск методов получения волокон и нитей с заданным комплексом показателей. На сегодня созданы уникальные по свойствам виды волокон и принципиально новые технологии их формования. Одно из перспективных направлений модификации нитей – это уменьшение диаметров филаментов до микро- и наноразмеров и введение в их структуру нанодобавок. Как нанонаполнители используют фуллерены, углеродные нанотрубки, кремнеземы, глиноземы, металлы, их оксиды и т.п. [1, 2]. Перспективной добавкой являются углеродные нанотрубки (УНТ), поскольку они имеют комплекс уникальных механических, теплофизических и электрических свойств. Теплопроводность нанотрубок почти вдвое превышает этот показатель для алмаза. Они характеризуются рекордными механическими свойствами: прочность при растяжении однослойных УНТ составляет 45,0 ГПа, а модуль упругости – 1,8 ТПа (для сравнения у стали эти показатели – 2,0 ГПа и 0,2 ТПа соответственно). В то же время углеродная нанотрубка очень упругая при изгибе: она гнется как соломинка, но не ломается и распрямляется без повреждений. УНТ имеют очень высокие твердость и коррозионную стойкость, они не растворяются ни в «царской водке», ни в концентрированных щелочных растворах. Большая удельная поверхность нанотрубок (до 1500 м²/г) обеспечивает им значительную адсорбционную способность. Они эффективно поглощают сероводород, диоксид серы, меркаптаны, дисульфиды, диоксины, хлор, фтор, аммиак и т.п. [3-5]. На сегодня существует множество коммерческих применений углеродных нанотрубок. Простым и эффективным методом получения микроволокон

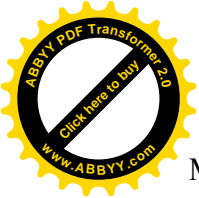


является переработка смесей полимеров, когда при переходе из широкого резервуара в узкий диспергированный компонент выделяется в виде тончайших струек, растягиваемых потоком второго компонента (матрицы). Это явление было названо нами «специфическим волокнообразованием» [6]. Однако, несмотря на применение нанотрубок для модификации синтетических нитей, использование их для создания наноуполненных микроволокон еще недостаточно изучено.

Цель работы – исследование закономерностей получения и свойств полипропиленовых микроволокон, наполненных углеродными нанотрубками.

Объекты и методы исследования

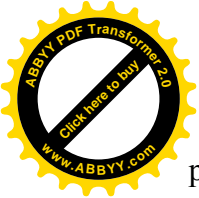
Объекты исследования – смеси полипропилен/сополиамид состава 30/70 масс. %, наполненные углеродными нанотрубками и бинарными добавками УНТ/компатибилизатор. Полипропилен (ПП) марки А-7, ТУ У 24.1-32292929-003:2007 производства Лисичанского нефтехимического завода, сополиамид (СПА) марки ПА- 6/66 – сополимер ϵ -капролактама и соли АГ в соотношении 50:50, ОСТ 6-05-438-8 производства Свердловского химического завода. Для модификации микроволокон были выбраны трехслойные углеродные нанотрубки, ТУ У 26.8-30969031-014-2007, которые выпускаются ООО «ТМСпецмаш» (г.Киев). Свойства УНТ: легкий черный порошок, внешний диаметр нанотрубок ($10 \div 20$) нм, насыпная плотность – 29 г/дм³, удельная поверхность – 340 г/м². Концентрация УНТ ($C_{УНТ}$) составляла 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 мас. % от массы полипропилена. В качестве компатибилизаторов использовали сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) и олеат натрия, которые вводили в количестве 3,0 масс.% от массы ПП. Их выбор обоснован тем, что они улучшают сродство между ПП и СПА на границе раздела фаз [7]. В работе был использован СЭВА марки FL 00714 со следующими характеристиками: содержание винилацетатных групп – 14 %, индекс расплава – 7,5 г/10 мин (производства Бельгии). Натрий олеиновокислый ($C_{18}H_{33}O_2Na$) на основе олеина «Б» ТУ 6-09-1224-83 имел такие свойства: аморфные частицы желтоватого цвета, содержание основного вещества – 98,0 %, молекулярная масса – 304, масса щелочей (в пересчете на NaOH) – 0,5%. Смешивание полимеров и введение добавок осуществляли с помощью комбинированного червячно-дискового экструдера марки ЛГП-25, на котором между подвижным и неподвижным дисками возникают значительные растягивающие напряжения, улучшающие равномерность диспергирования полимеров и добавок. Для обеспечения максимального содержания УНТ в волокнообразующем компоненте (ПП) и повышения однородности распределения их предварительно вводили в расплав полипропилена, затем полученные гранулы ПП/УНТ смешивали с СПА. Вязкость (η) расплавов ПП, СПА, исходных и модифицированных смесей определяли методом капиллярной вискозиметрии с помощью микровискозиметра



МВ-2 в диапазоне напряжений сдвига τ $(0,1 \div 5,7)10^4$ Па при температуре 190 °С. Эластичность оценивали по величине разбухания (В) экструдатов, отожденных по методике [8]. Гарантийная погрешность эксперимента составляла ± 5 %. Режим течения (n) определяли по величине тангенса угла наклона касательной к оси абсцисс в определенной точке кривой течения. Способность расплава к продольному деформированию оценивали по величине максимальной фильерной вытяжки (F_{\max}) с гарантийной погрешностью ± 7 %. О влиянии добавок на структурообразование в экструдатах смесей судили по микрофотографиям поперечных и продольных срезов, а также путем подсчета под микроскопом количества всех типов структур и определения их размеров в остатке после экстракции матричного полимера из экструдата. Исследования проводились с помощью микроскопа МБИ-15 и сканирующего электронного микроскопа марки GEOL GSM-35. Полученные данные обрабатывали методами математической статистики, в результате чего определяли средний диаметр (\bar{d}) микроволокон и массовую долю всех типов структур. Для исследования влияния УНТ на процессы распада ПП микроволокон в матрице СПА делали продольные срезы экструдатов смесей, размещали их на нагревательном столике микроскопа, повышали температуру и фотографировали различные стадии процесса распада. При соответствующей температуре ПП микроволокна становятся «варикозными», а затем по окончании «времени жизни» распадаются на цепочку капель. На микрофотографиях измеряли радиус образовавшихся капель (r) и расстояние между их центрами. Полученные результаты обрабатывали по теории Томотики. При этом определяли длину волны разрушающего возмущения, волновое число, табулированную функцию – зависимость между волновым числом и соотношением вязкостей компонентов [9]. На основании данных кинетики распада микроволокон рассчитывали коэффициент неустойчивости (q), «время жизни» (распада) струй ($t_{ж}$), приведенное время распада ($t_{ж}/R$) и величину межфазного натяжения ($\gamma_{\alpha\beta}$). Из гранул исследуемых смесей на прядильной машине экструдерного типа формовали композиционные мононити с фильерной вытяжкой 1000 % и вытягивали их с кратностью 7. Комплексные нити из ПП микроволокон получали после экстракции матричного полимера из композиционных мононитей. Прочность при разрыве и начальный модуль нитей определяли на разрывной машине марки КТ 7010 AZ. Удельную поверхность микроволокон рассчитывали по термограммам сушки термогравиметрическим методом [10].

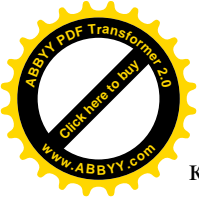
Результаты и их обсуждение

Одной из основных характеристик полимерных систем в вязкотекучем состоянии является сдвиговая вязкость. Результаты исследования реологических свойств расплава ПП, наполненного углеродными нанотрубками, свидетельствуют о повышении вязкости на (5 ÷ 50) % при увеличении содержания добавки от 0,1 до 1,0 масс. %. Известно, что на η



расплавов смесей полимеров влияет много факторов: химическая природа исходных компонентов и их соотношение, явления на границе раздела фаз, процессы структурообразования при течении, содержание и свойства нанонаполнителя и т.д.. В табл. 1 приведены данные по влиянию добавок углеродных нанотрубок на реологические свойства расплава смеси ПП/СПА. Анализ результатов свидетельствует, что введение УНТ не изменяет общую закономерность резкого падения вязкости бинарной смеси по сравнению с η расплавов исходных компонентов. Экспериментальные величины эффективной вязкости расплавов трехкомпонентных смесей в $(3,5 \div 4,2)$ раза ниже аддитивных значений ($\eta_{ад}$). При этом увеличение концентрации УНТ с 0,05 до 1,0 мас. % приводит к повышению вязкости расплава. Установленную закономерность можно объяснить конкурирующим влиянием двух противоположных факторов: твердые добавки УНТ структурируют расплав и повышают его вязкость. С другой стороны, η уменьшается за счет образования жидких струй полимера дисперсной фазы (ПП) в матрице СПА. Таким образом, можно сделать вывод о преобладающем влиянии волокнообразования, что подтверждается резким падением вязкости нанонаполненных смесей по сравнению с η исходных компонентов. Расплавы модифицированных композиций, как и исходной смеси ПП/СПА, являются неньютоновскими жидкостями. При этом степень отклонения от ньютоновского режима течения, судя по величине n , практически не зависит от количества добавки (табл. 1).

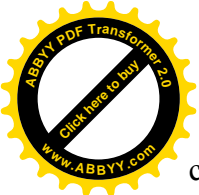
Важным условием получения желаемых показателей у волокон, наполненных УНТ, является диспергирование добавки, равномерное ее распределение и оптимальная ориентация в расплаве полимера, а также обеспечение передачи напряжений от матрицы к наполнителю. Достичь этого достаточно сложно из-за высокой избыточной поверхностной энергии углеродных нанотрубок, которая приводит к их агрегации, а также из-за значительной химической активности УНТ. Для улучшения диспергирования нанотрубок в расплав смеси дополнительно вводили компатибилизатор – вещество, которое повышает совместимость компонентов на границе раздела фаз и уменьшает межфазное натяжение. Влияние сополимера этилена с винилацетатом на вязкость расплава смеси ПП/СПА/УНТ приведено на рис.1. Из рис.1 видно, что зависимость $\eta = f(C_{УНТ})$ для четырехкомпонентной композиций имеет сложный характер – вязкость расплавов падает при содержании УНТ 0,05 масс. %, а затем увеличивается с ростом концентрации УНТ. Уменьшение вязкости может быть связано с эффектом, так называемых малых добавок, описанным в работе [11]. Экстремальное изменение реологических свойств расплавов смесей при введении десятых долей процента добавки авторы объясняют изменением термодинамических параметров системы, в первую очередь термодинамической совместимости или несовместимости



компонентов. Зависимость вязкость – состав для смесей, содержащих как компатибилизатор, так и стеарат натрия, имеет аналогичный характер.

Особенностью расплавов полимеров и их смесей является увеличение поперечного сечения экструдата (разбухание) по сравнению с размерами формующего отверстия с любым профилем. Основная причина этого – релаксация высокоэластических деформаций, накопленных в расплаве смеси при течении в канале, и особенно во входной зоне. Эластичность расплава существенно влияет на его способность к переработке и сохранению формы изделиями. Нами установлено, что величины разбухания струй после выхода из капилляра вискозиметра для бинарных и модифицированных смесей в $(1,5 \div 2,3)$ раза выше, чем у исходных компонентов, однако это не препятствует их стабильной переработке в композиционные нити. Известно, что высокоэластические деформации не релаксируют мгновенно. Косвенно их можно оценить по величине разбухания экструдатов, подвергнутых отжигу в свободном состоянии [8]. На рис.2 приведены данные по влиянию модифицирующих добавок на разбухание экструдатов смесей. Как видно из рис.2, введение твердой нанодобавки в смесь ПП/СПА способствует уменьшению эластичности расплава, что проявляется в снижении значений «В» во всем исследованном диапазоне концентраций УНТ. Для четырехкомпонентных смесей, содержащих добавки компатибилизатора, характер зависимости от содержания УНТ не меняется, но равновесные величины разбухания растут. Ранее нами было показано, что «В» является косвенной характеристикой специфического волокнообразования. Наибольшее разбухание имеет место, когда диаметр микроволокон минимален, а их количество максимально [6]. Жидкие струи полимера дисперсной фазы накапливают значительную высокоэластическую деформацию и, наряду с полимерами смеси, вносят основной вклад в общую эластичность их расплавов. Прямые микроскопические исследования показали уменьшение среднего диаметра микроволокон и рост их массовой доли в смесях с добавками УНТ. Увеличение разбухания экструдатов компатибилизированных смесей является косвенным свидетельством дальнейшего улучшения волокнообразования ПП в матрице СПА. При этом добавка СЭВА более эффективна, судя по величине «В». В то же время разбухание экструдатов падает с ростом концентрации нанотрубок. Полученный результат можно объяснить тем, что наночастицы УНТ, попадая в жидкие струи ПП, препятствуют высвобождению накопленной деформации.

Анализ микрофотографий поперечных срезов экструдатов и отмытых от СПА остатков ПП свидетельствует о том, что специфическое волокнообразование имеет место для смесей ПП/СПА/УНТ в исследованном диапазоне концентраций нанонаполнителя (табл. 2, рис.3). Добавки УНТ повышают степень диспергирования ПП в матрице СПА (рис. 3б). Количественные исследования подтверждают улучшение реализации явления



специфического волокнообразования в нанонаполненных смесях ПП/СПА. Полипропиленовые микроволокна являются преобладающим типом структуры в экструдатах, доля полипропилена, идущая на волокнообразование, увеличивается (до 96,4 масс. %), снижается средний диаметр микроволокон до 2,7 мкм против 3,8 мкм для исходной смеси (табл. 2). Добавка УНТ замедляет миграционные процессы, что приводит к уменьшению количества пленок. Известно, что введение компатибилизатора является одним из действенных факторов, позволяющих регулировать морфологию смесей ПП/СПА [7]. Полученные результаты согласуются с этим выводом и свидетельствуют, что одновременное использование нанодобавки и компатибилизатора обуславливает дальнейшее уменьшение диаметров микроволокон и количества нежелательных типов структур (частиц, пленок).

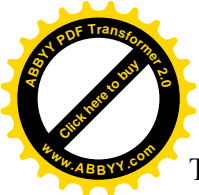
Одним из микрореологических процессов, который формирует структуру полимерных дисперсий, является разрушение жидких струй (цилиндров), образующихся при течении их расплавов. Знание закономерностей распада струй одного полимера в матрице другого позволяет управлять явлением специфического волокнообразования. Причина разрушения жидкого цилиндра заключается в возникновении на его поверхности возмущений волнового характера, амплитуда которых растет экспоненциально во времени [9]:

$$a = a_0 \exp(qt_{ж}), \quad (1)$$

где a_0 - начальная амплитуда возмущения, q - коэффициент неустойчивости, $t_{ж}$ - время жизни цилиндра.

Струя становится неустойчивой и распадается на капли при условии, что величина амплитуды возмущения равна её радиусу (R). Результаты влияния добавок УНТ на закономерности распада ПП микроволокон в матрице СПА приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что соотношение q/R является практически постоянной величиной и составляет $1,7 \div 1,8$ для исходной и нанонаполненных смесей. Это свидетельствует о том, что механизм распада жидких струй ПП в матрице СПА одинаков для всех изученных композиций. Углеродные нанотрубки повышают стабильность жидкой струи, о чем свидетельствует увеличение времени жизни ($t_{ж}$), приведенного времени жизни ($t_{ж}/R$) и уменьшение коэффициента неустойчивости. Устойчивость микроволокон зависит от концентрации нанодобавки: приведенное время максимально при содержании УНТ 0,1 масс. %.

Известно, что на закономерности распада струй влияет степень взаимодействия полимеров на границе раздела фаз, которая определяет протяженность переходного слоя. Слой полимера вокруг частицы нанодобавки имеет определенную толщину, и его свойства резко отличаются от аналогичных характеристик исходных полимеров. Экспериментально определенная толщина межфазного слоя колеблется в пределах $(0,004 \div 0,16)$ нм [1]. Теория



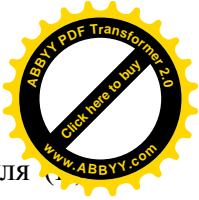
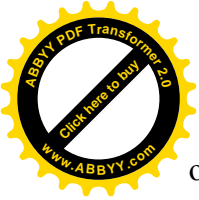
Томотики дает возможность определить величину межфазного натяжения между полимерами смеси. Данные, приведенные в табл.3, подтверждают уменьшение величины межфазного натяжения с 2,60 мН/м (для исходной смеси) до 0,28 мН/м - для смеси, содержащей 0,5 масс. % УНТ. Это свидетельствует об улучшении совместимости на границе раздела фаз компонентов, обусловленной высокой удельной поверхностью и химической активностью УНТ. Увеличение стабильности жидких цилиндров ПП подтверждается также отсутствием на электронных микрофотографиях «варикозных» микроволокон, которые являются результатом незавершенного распада струй расплава ПП (рис. 4). Время распада (время жизни - $t_{ж}$) жидкого цилиндра прямо пропорционально вязкости расплава (η), его радиусу (R) и обратно пропорционально межфазному поверхностному натяжению:

$$t_{ж} = \eta R / \gamma_{\alpha\beta} \quad (2)$$

Следовательно, при прочих равных условиях, уменьшение $\gamma_{\alpha\beta}$ способствует улучшению волокнообразования ПП в матрице СПА за счет стабилизации струй меньшего диаметра.

Важной технологической характеристикой расплавов полимеров и их смесей является способность к переработке в волокна и пленки, которая определяется величиной максимальной фильерной вытяжки (F_{max}). Полученные результаты свидетельствуют о том, что минимальную прядомость имеет расплав исходной смеси, что связано несовместимостью компонентов и слабым взаимодействием между ПП и СПА на границе раздела фаз (рис. 5). Введение нанодобавки в количестве (0,05 ÷ 0,5) масс. % сопровождается ростом F_{max} , что обусловлено как повышением вязкости расплава, так и улучшением волокнообразования ПП в матрице СПА. Известно, что анизотропные структуры увеличивают способность расплава к продольной деформации [12]. Использование бинарных добавок УНТ/компатибилизатор облегчает деформацию струй расплавов в растягивающем поле. Рост величины F_{max} расплавов компатибилизированных смесей является результатом дальнейшего изменения процессов структурообразования ПП в матрице СПА под действием добавок и укрепления струи расплава за счет образования специфических взаимодействий между компонентами на границе раздела фаз.

Важными показателями для нитей являются их механические характеристики. Результаты исследования свойств комплексных нитей из исходных ПП микроволокон и нанонаполненных углеродными нанотрубками приведены в табл. 4. Полученные данные подтверждают ранее сделанный вывод о том, что свойства комплексных нитей, сформованных из расплавов смесей полимеров, в значительной мере определяются типом структур дисперсной фазы в матрице [6]. Образование большого количества пленок (23 масс.%) снижает механические показатели нитей из ПП микроволокон. Как и следовало



ожидать, введение УНТ способствует повышению прочности (Р) и начального модуля модифицированных нитей. Добавки компатибилизатора усиливают этот эффект.

Известно, что полипропилен является гидрофобным полимером с равновесным водопоглощением $(0,1 \div 0,2)$ масс. %. Для наноуполненных ПП микроволокон гигроскопичность возрастает в $(15 \div 20)$ раз, что обусловлено увеличением их удельной поверхности (табл. 5).

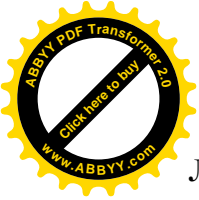
Выводы

Впервые исследованы физико-химические закономерности получения полипропиленовых микроволокон, наполненных углеродными нанотрубками. Показано, что наночастицы УНТ в количестве $(0,05 \div 1,0)$ масс.% не препятствуют реализации явления специфического волокнообразования при течении расплавов смесей полипропилен/сополиамид, а улучшают его. Это подтверждается увеличением доли полипропилена, который образует микроволокна, уменьшением их диаметра и количества пленок. Волокнообразованию ПП в матрице СПА способствует повышение термодинамической стабильности жидких струй (микроволокон) меньшего диаметра. Это обусловлено как уменьшением поверхностного натяжения на границе раздела фаз, так и тем, что на частицах УНТ гасится амплитуда волны разрушающего возмущения.

Впервые для предотвращения процесса агрегации наночастиц и для улучшения однородности их распределения в расплаве смесей предложено вводить как компатибилизаторы олеат натрия и сополимер этилена с винилацетатом.

Установлено, что добавки углеродных нанотрубок не ухудшают реологические свойства расплавов смесей ПП/СПА. Эффект наполнения (повышение вязкости) проявляется незначительно; имеет место уменьшение эластичности расплавов, как и для обычных наполненных систем; увеличивается способность расплавов смесей к переработке.

Сформованы комплексные нити из ПП микроволокон, наполненных углеродными нанотрубками. Нити характеризуются высокими гигроскопичностью и удельной поверхностью, которая превышает аналогичный показатель для исходных микроволокон в $(2,1 \div 2,6)$ раза и на несколько порядков – для текстильных полипропиленовых нитей.



Литература:

1. *Anthony L.A.* Science and technology of polymer nanomer nanofibers. – Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 424 p.
2. *Мельник И.А., Цебренько М.В.* Закономерности формирования модифицированных полипропиленовых волокон // Химические волокна. – 2008. – №5. – С.15 – 18.
3. *Bianko S.* Carbon Nanotubes – From Research to Applications. – Rijeka, Croatia: InTech., 2011. – 358 p.
4. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Мир материалов и технологий. Нанотехнологии / Перевод с англ. под ред. Головина Ю.И. – М.: Техносфера, 2004. – 327 с.
5. *Харрис П.* Мир материалов и технологий. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. / Перевод с англ. под редакцией и с дополнением Чернозатонского Л.А. – М.: Техносфера, 2003. – 335 с.
6. *Цебренько М.В.* Ультратонкие синтетические волокна. – М.:Химия, 1991. – 214 с.
7. *Резанова В.Г., Цебренько М.В.* Влияние бинарных добавок компатибилизаторов на микро- и макрореологические свойства расплавов смесей полипропилен-сополиамид // Инженерно-физический журнал. – 2008. – Т.81, № 4. – С. 737 – 743.
8. *Utracki L.A., Bakerdjiane Z., Kamal M.R.* A method for the measurement of the true die swell of polymer melts // J. Appl. Polymer Sci. – 1975. – Vol. 19, №2. – P.481 – 501.
9. *Tomotika S.* On the stability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid // Proc. Roy. Soc. – 1935. – Vol. A 150. – P. 322 – 337.
10. *Луцик Р.В., Малкин Э.С., Абаржи И.И.* Тепло- и массообмен при обработке текстильных материалов. – К.: Наукова думка, 1993. – 343 с.
11. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Игнатова Т.Д.* Термодинамические и реологические свойства расплавов смесей полимеров // Высокомолекул. соедин. – 1982. – Т.24, №3. – С. 549 – 554.
12. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. – 304 с.

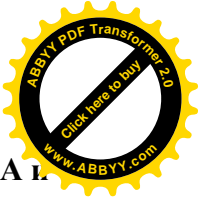


Таблица 1. Влияние добавок УНТ на реологические свойства расплавов ПП, СПА и смеси ПП/СПА

Состав смеси ПП/СПА/УНТ, масс. %	η , Па·с		n
	$\eta_{\text{эксп.}}$	$\eta_{\text{ад.}}$	
100/0/0	300	-	1,8
0/100/0	840	-	1,2
30/70/0	160	680	1,8
30/70/0,05	170	683	1,7
30/70/0,1	180	693	1,7
30/70/0,5	190	723	1,7
30/70/1,0	210	732	1,6

Таблица 2. Влияние добавок УНТ и компатибилизаторов на характеристики процессов структурообразования в расплавах смесями ПП/СПА

Добавка		Средний диаметр микроволокон, мкм	Типы структур, масс. %		
название	количество, масс. %		микроволокна	частицы	пленки
без добавки		3,8	72,7	4,3	23,0
УНТ	0,05	2,7	90,4	4,3	5,3
УНТ	0,1	2,7	91,7	2,6	5,7
УНТ	0,5	3,0	96,4	2,3	1,1
УНТ	1,0	3,2	93,4	1,2	5,4
УНТ/СЭВА	0,1/3,0	1,8	96,8	0,4	2,8
УНТ/олеат Na	0,1/3,0	2,0	94,5	0,2	5,3

Таблица 3. Характеристики кинетики распада ПП микроволокон в матрице СПА

Содержание добавки, масс. %	r/R	q	$t_{\text{ж}}, \text{с}$	$t_{\text{ж}}/R, \text{с/мкм}$	$\gamma_{\text{эф}}, \text{мН/м}$
без добавки	1,7	0,0348	32,6	24,5	2,60
0,05	1,8	0,0220	42,3	35,7	0,53
0,1	1,7	0,0181	71,7	55,3	0,27
0,5	1,7	1,0180	67,4	50,7	0,28
1,0	1,8	1,0186	52,4	46,3	0,32



Таблица 4. Влияние добавок УНТ и УНТ/компатибилизатор на механические свойства комплексных нитей

Добавка		Текс	Р, МПа	Е, МПа	ε, %
название	содержание, масс. %				
без добавок		4,2	170	2800	13,3
УНТ	0,1	4,0	230	3500	10,7
УНТ/СЭВА	0,1/3,0	3,3	260	3800	13.6
УНТ/ол.На	0,1/3,0	3,1	280	4500	12,7

Таблица 5. Влияние добавок УНТ и УНТ/компатибилизатор на удельную поверхность и пористость ПП микроволокон

Добавка		Объем пор, м ³ /г·10 ⁻³			Удельная поверхность, м ² /г	
название	содержание, масс. %	макропоры	микропоры	ультрапоры		
				полишар	моношар	
без добавок		1,4	1,04	0,42	0,58	84,0
УНТ	0,1	4,5	6,0	0.53	0.52	180,0
УНТ/СЭВА	0,1/3,0	3,9	7,3	0,43	0,49	190,0
УНТ/ол.На	0,1/3,0	2,7	8,2	0,42	0,59	220,0

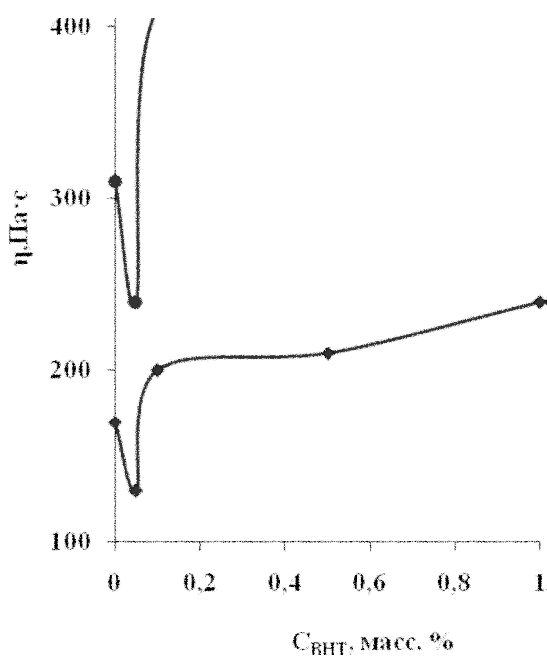


Рис.1. Зависимость вязкости расплавов смесей полимеров ПП/СПА/ УНТ/ СЭВА от концентрации УНТ, точки соответствуют $\tau \cdot 10^{-4}$, Па: 5,69; (◆) 1,62 (●)

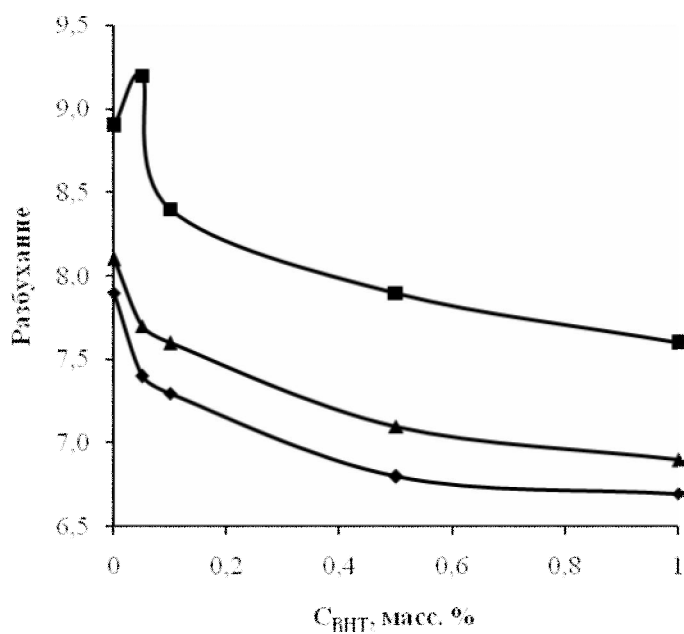


Рис. 2. Зависимость величины разбухания экструдатов смесей от концентрации УНТ: ◆ - ПП /СПА/УНТ; ▲ - ПП/СПА/УНТ/ олеат натрия; ■ - ПП/СПА/УНТ/СЭВА

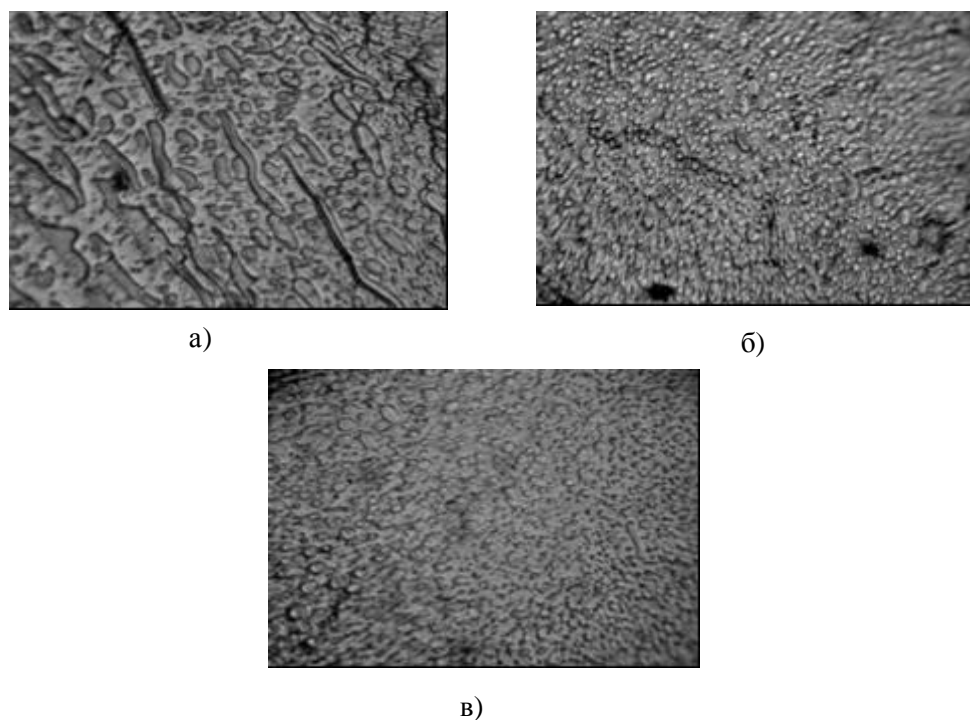


Рис. 3. Микрофотографии поперечных срезов экструдатов смесей ПП/СПА/УНТ/СЭВА состава, масс. %: 30/70/0/0 (а); 30/70/0,1/0 (б); 30/70/0,1/3 (в). Увеличение x 400 раз

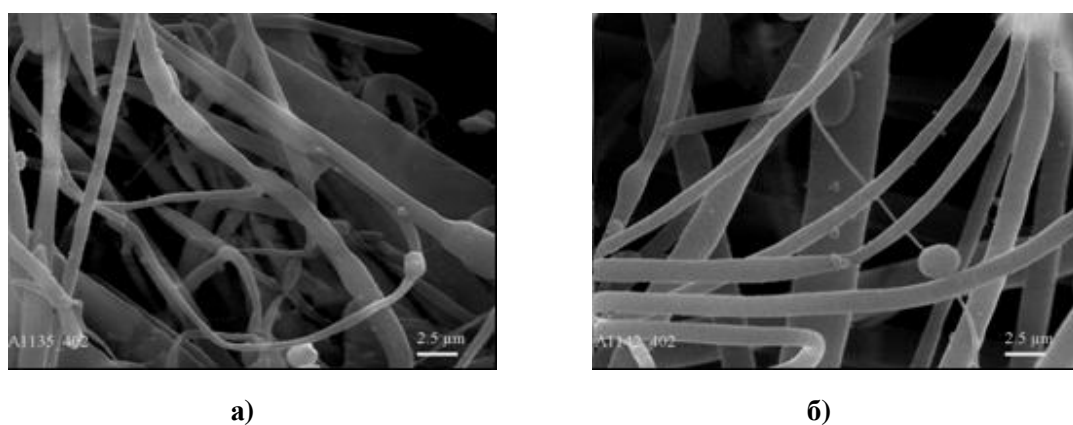


Рис. 4. Электронные микрофотографии полипропиленовых микроволокон из смесей ПП/СПА/УНТ состава, масс. %: 30/70/0 (а); 30/70/0,5 (б)

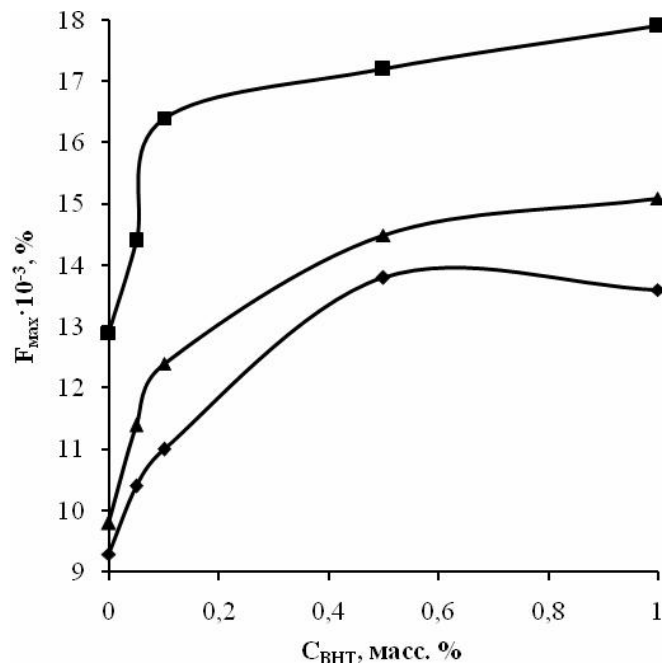


Рис. 5. Зависимость максимальной фильерной вытяжки расплавов смесей полимеров от концентрации УНТ: ◆ - ПП/СПА/УНТ; ▲ - ПП/СПА/УНТ/олеат натрия; ■ - ПП/СПА/ УНТ/СЭВА