

УДК 677-19.001.5

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕЧІЇ ТА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В РОЗПЛАВАХ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН/ПОЛІВІНІЛОВИЙ СПИРТ/ КРЕМНЕЗЕМ

Н.М. Резанова, М.В. Цебренко, І.А. Мельник, А.В. Коршун, Г.П. Данилова

Київський національний університет технологій та дизайну
01011, м. Київ, вул. Немировича-Данченка, 2

Досліджено вплив концентрації та способу введення нанорозмірного метилкремнезему на міжфазні явища в розплавах сумішей поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт (ПП/ПВС). Показана можливість регулювання процесів структуроутворення при течії розплавів цих сумішей за рахунок зменшення величини поверхневого натягу на межі поділу фаз та підвищення термодинамічної стабільності рідких струменів полімеру дисперсної фази. Встановлено покращення процесу волокноутворення ПП в матриці ПВС. Додатки метилкремнезему підвищують здатність розплавів до поздовжньої деформації та майже не впливають на їх реологічні властивості. Особливістю нанопоповнених композицій є низькі величини рівноважної розбухання. Дія нанододатку обумовлена її впливом на міжфазні явища в даній багатокомпонентній системі, враховуючи як розмір частинок, так і наявність метильних груп на їх поверхні. ПВС не втрачає своєї розчинності у воді при повторних екструзіях і може бути використаний для одержання ПП мікрОВОЛОКОН і тонковолокнистих матеріалів на їх основі.

Ключові слова : суміші, нанододаток, розплави, структуроутворення, в'язкість

Створення нових матеріалів з необхідними та регульованими характеристиками за рахунок комбінації полімерних матриць з нанопоповнювачами різної хімічної природи, геометричної форми та розмірів є одним із ключових напрямків розвитку сучасної науки і техніки. Давно відомо, що кремнеземи (білі сажі) забезпечують суттєве покращення механічних властивостей наповнених полімерів. При цьому армуючий ефект корелює з величиною питомої поверхні ($S_{\text{пт}}$) кремнезему: модуль підвищується, коли $S_{\text{пт}} \geq 50 \text{ м}^2/\text{г}$, а ступінь підсилення збільшується з ростом питомої поверхні. На сьогодні діоксид кремнію займає перше місце в загальному світовому виробництві



серед нанопорошків оксидів (51 %). Широке застосування він знайшов завдяки надзвичайно розвиненій поверхні, високим адсорбційним, стабілізуючим та бактерицидним характеристикам [1,2]. Введення нанодобавок в розплави сумішей полімерів дозволяє не тільки поєднати властивості вихідних компонентів, але й одержати комплекс унікальних показників виробів за рахунок формування мікрогетерогенних структур, які сполучають нано-, мікро- та макрофази. Полімери, як правило, термодинамічно несумісні між собою у розплаві, але їх розділу на окремі фази перешкоджає висока в'язкість компонентів. Зсувова течія, яка має місце при переробці, сприяє формуванню дисперсного потоку: компонент дисперсної фази утворює різні типи структур (рідкі струмені, шари, краплі тощо) в безперервній матриці. Процес структуроутворення залежить від об'ємної концентрації полімерів, співвідношення ефективних в'язкостей і еластичностей їх розплавів, складу суміші та ступеню взаємодії компонентів на межі поділу фаз. При контакті двох полімерів відбувається часткова взаємодія сегментів макромолекул, що приводить до утворення перехідного шару, розміри якого залежать від хімічної природи компонентів. Розвинений перехідний шар значною мірою впливає на мікрореологічні процеси в розплавах сумішей полімерів, а саме: на деформацію крапель, злиття рідких струменів в напрямку течії, їх розпад на краплі, міграцію дисперсної фази по радіусу формуючого отвору. В нанонаповнених розплавах полімерів навколо наночастинки також утворюється міжфазний шар на межі поділу наповнювач/полімер, властивості якого різко відрізняються від аналогічних характеристик розплаву в об'ємі. Експериментально визначена товщина перехідного шару коливається в межах (0,0004÷0,16) нм і залежить від спорідненості між полімером і частинками нанодобавки, а також від їх об'ємної концентрації [3]. Так, при вмісті добавки 15 об. % з частинками діаметром 10 нм відстань між ними складає 5 нм. В цьому випадку вся полімерна матриця в нанокompозиті може вести себе як перехідний шар [4]. Таким чином очевидно, що введення нанодобавок в суміш полімерів дозволить регулювати процеси на межі поділу фаз. Використання нанонаповнювачів з високою питомою поверхнею та достатньою сумісністю між добавкою і полімерами суміші є особливо привабливим.

Мета роботи – дослідження впливу концентрації та способу введення нанодобавки на закономірності течії і процеси структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт (ПП/ПВС).



Для дослідження були використані: поліпропілен марки А-7 виробництва Лисичанського хімічного заводу, полівініловий спирт марки «Moviol 4-88» фірми «Kuraray» та суміш ПП/ПВС складу 30/70 мас. %. Для переробки ПВС через розплав його пластифікували гліцерином, який вводили в кількості 7,0 мас. %. Характеристики ПП і ПВС наведені в роботі [5]. Як нанодобавку вибрали пірогенний кремнезем з привитими до поверхні його частинок метильними групами (МК), розмір частинок – (4÷7) нм; концентрація нанонаповнювача складала 0,1; 0,5; 1,0 мас. % від маси ПП. Змішування компонентів здійснювали на черв'ячно-дисковому екструдері, в зазорі між рухомим та нерухомим дисками якого виникають інтенсивні зсувові та розтягуючі напруги, що забезпечує тонке однорідне диспергування. З метою оцінки впливу нанорозмірної добавки на процеси деформації крапель полімеру дисперсної фази в струмені були проведені дослідження мікроструктури екструдатів сумішей ПП/ПВС/МК складу 30/70/1 мас. %, одержаних трьома способами. В першому методі метилкремнезем попередньо диспергували в розплаві компоненту дисперсної фази (ПП), а потім одержані гранули ПП/МК змішували з матричним полімером (ПВС); в другому – нанодобавку вводили в розплав пластифікованого ПВС, а одержані гранули ПВС/МК змішували з ПП; в третьому – всі три компоненти змішували в розплаві одночасно. Реологічні властивості розплавів – в'язкість (η) та режим течії (n) досліджували за допомогою капілярного мікровіскозиметра МВ-2 за температури 190 °С в діапазоні напруг зсуву τ (0,10÷5,69) 10^4 Па. Еластичність розплавів визначали за величиною рівноважного розбухання екструдатів «В» [6]. Здатність розплавів до поздовжньої деформації характеризували величиною максимальної фільтрної витяжки (Φ_{\max}), яку визначали як співвідношення швидкостей прийому та витікання розплаву з отвору фільтри, виражену у відсотках. Характеристики процесів структуроутворення в екструдатах досліджували шляхом підрахунку під мікроскопом МБД-15 кількості всіх типів структур та визначення їх розмірів у залишку після екстракції матричного полімеру. Одержані дані обробляли методами математичної статистики, в результаті чого визначали середній діаметр мікрОВОЛОКОН (d), дисперсію їх розподілу за діаметрами (σ^2) та масову долю кожного типу структури. Для дослідження впливу добавок метилкремнезему на процеси розпаду струменів ПП в матриці ПВС робили поздовжні зрізи екструдатів сумішей, розміщували їх на нагрівальному столику мікроскопа, підвищували температуру і фотографували різні стадії процесу розпаду. При відповідній температурі струмені стають «варикозними», а потім по закінченні «часу життя» (часу розпаду) розпадаються на ланцюжок крапель. З мікрофотографій



вимірювали радіуси струменів (R) і крапель (r), що утворилися, та відстань між їх центрами. Одержані результати обробляли за теорією Томотіки та визначали довжину хвилі руйнівного збурення, хвильове число, табульовану функцію – залежність між хвильовим числом і співвідношенням в'язкостей компонентів [7]. На основі даних кінетики розпаду мікрОВОЛОКОН розраховували коефіцієнт нестабільності (q), «час життя» (розпаду) струменів ($t_{ж}$), приведений час розпаду ($t_{ж}/R$) та величину міжфазного натягу ($\gamma_{\alpha\beta}$).

Із фундаментальних співвідношень, які описують термодинамічну рівновагу в дисперсних системах, витікає, що найбільш дієвим фактором, що дозволяє регулювати параметри фазової структури, є спорідненість компонентів. Дисперсійне середовище при течії діє на дисперговану в ньому краплю з силою T_{η} , яка зможе передатися краплі і деформувати її, якщо є достатня взаємодія між двома полімерами суміші в перехідному шарі. Сила T_{η} пропорційна градієнту швидкості зсуву dV_x/dy , в'язкості середовища (μ) та є функцією співвідношення в'язкостей компонентів [8]:

$$T_{\eta} = C (dV_x/dy) \mu f (\mu/\eta) \quad (1)$$

де η – в'язкість полімеру дисперсної фази; C – стала величина

Крапля полімеру дисперсної фази протидіє деформації з силою:

$$T_{\gamma} = 2 \gamma_{\alpha\beta} / r \quad (2)$$

де $\gamma_{\alpha\beta}$ – міжфазний натяг; r – радіус краплі

За умови рівноваги, коли $T_{\eta} = T_{\gamma}$, радіус краплі, а отже і струменя, визначається залежністю:

$$r = [C \gamma_{\alpha\beta}] / [(dV_x/dy) \mu f (\mu/\eta)] \quad (3)$$

Із рівняння (3) витікає, що струмені будуть тим тонші, чим вища в'язкість матричного полімеру, більший градієнт швидкості зсуву та нижчі в'язкість дисперсної фази і поверхневий натяг.

Відомо, що рідкий струмінь (циліндр) є термодинамічно нестійким через не вигідне співвідношення поверхні до об'єму і з часом розпадається на ланцюжок крапель. Тому одним із важливих мікрореологічних процесів, що формує структуру полімерних дисперсій, є руйнування рідких струменів, утворених при течії їх розплавів. Причина розпаду циліндра – виникнення на його поверхні збурень хвильового характеру, амплітуда яких зростає експоненціально в часі [8]:

$$a = a_0 \exp(qt_{ж}), \quad (4)$$

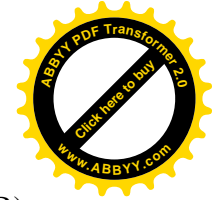
де a_0 – початкова амплітуда збурення, q – коефіцієнт нестабільності, $t_{ж}$ – час життя циліндра



Струмінь стає нестабільним і розпадається на краплі за умови, коли величина амплітуди збурення стає рівною його радіусу (R). Знання закономірностей розпаду одного полімеру в матриці іншого дозволяє керувати процесами структуроутворення.

Експериментальні результати щодо впливу метилкремнезему на розпад рідких циліндрів поліпропілену в матриці ПВС свідчать про зменшення величини міжфазного натягу в усьому діапазоні досліджених концентрацій (табл.1). Компатибілізуюча дія добавок аеросилу в сумішах лінійних полімерів, сформованих *in situ*, раніше була показана Ліпатовим [9]. Зміну протяжності міжфазного шару автори пов'язують з адсорбцією макромолекул компонентів суміші на наночастинках наповнювача та з утворенням нової фази. Із табл.5 видно, що значення поверхневого натягу залежать також від способу введення наночастинок в розплав суміші. Максимальне зниження γ_{af} має місце, коли компоненти суміші змішуються одночасно. Це обумовлено однорідністю диспергування та розподілу наночастинок в об'ємі композиції і зменшенням долі МК, капсульованого в струменях ПП. Відомо, що можливість досягнення гомогенізації наповнювача в розплаві полімеру багаторазово ускладнюється зі зниженням розмірів його частинок, оскільки при цьому збільшується їх кількість та питома поверхня при однаковому об'ємному вмісті, зменшується відстань між частинками і зростає здатність до утворення агломератів. На закономірності розпаду струменів впливає ступінь взаємодії полімерів на межі поділу всіх фаз. Спорідненість наповнювача до одного чи обох компонентів суміші сприяє розміщенню наночастинок в об'ємі одного із компонентів або на межі поділу фаз. Авторами [10] показано, що в сумішах поліпропілен/поліамід наночастинок добавки знаходяться переважно в матричному полімері. В сумішах співполімер бутадієну з акрилонітрилом/поліетилен наночастинок кремнезему (А-175) розташовані на межі поділу фаз. На ці частинки міцно адсорбовані макромолекули обох полімерів суміші, які з'єднують фази між собою та підвищують адгезію між ними. При цьому присутність кремнезему практично не впливає на дуже низьку розчинність полімерів один в одному [11]. У досліджуваних нами сумішах, одержаних одночасним змішуванням компонентів, найбільша частка метилкремнезему бере участь у формуванні міжфазного шару. Посилення взаємодії у перехідному шарі за рахунок спорідненості між метильними групами на поверхні наночастинок кремнезему та макромолекулами ПП може суттєво збільшити його щільність і протяжність та зменшити величину поверхневого натягу.

Аналіз даних табл. 1 показує, що механізм розпаду рідких струменів ПП в матриці ПВС однаковий для вихідної і нанопоповнених сумішей. Це витікає з того, що

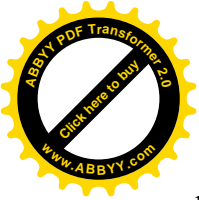


величини співвідношення радіусів крапель, які утворилися, та вихідного циліндра (r/R) є практично сталими величинами і складають $1,4 \div 1,5$. Добавки метилкремнезему підвищують стабільність рідкого струменя, про що свідчить збільшення часу життя ($t_{ж}$), приведенного часу життя ($t_{ж}/R$) та зменшення коефіцієнта нестабільності (q). Стійкість циліндрів залежить від концентрації нанодобавки: приведений час максимальний, коли вміст МК складає $0,5$ мас. %. Час розпаду (час життя) рідкого струменя прямо пропорційний в'язкості розплаву (η), його радіусу (R) і обернено пропорційний міжфазному поверхневому натягу [12]:

$$t_{ж} = \eta R / \gamma_{\alpha\beta} \quad (5)$$

Отже, за інших однакових умов, зменшення $\gamma_{\alpha\beta}$ сприяє зниженню радіуса циліндра ПП в матриці ПВС та підвищенню його стабільності.

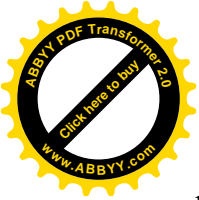
Мікроскопічні дослідження залишків дисперсної фази після екстракції матричного полімеру із екструдатів вихідної та модифікованих сумішей свідчать про утворення різних типів структур поліпропілену: циліндри (мікрОВОлокна), частинки, плівки (табл. 2). Зміна концентрації нанодобавки та способу її введення дозволяє регулювати мікроструктуру екструдатів сумішей ПП/ПВС. Важливим чинником впливу метилкремнезему є зниження у $(2,0 \div 2,7)$ рази середнього діаметра мікрОВОлокон, підвищення однорідності розподілу, судячи з величини (σ^2) та збільшення їх загальної кількості. Як і слід було очікувати, метод введення МК також впливає на процеси структуроутворення при течії розплавів сумішей ПП/ПВС: середній діаметр і дисперсія розподілу мікрОВОлокон мінімальні, а масова доля ПП, витрачена на їх утворення – максимальна, за умови одночасного змішування компонентів. Це обумовлено досягненням найбільш рівномірного розподілу наночастинок в об'ємі розплавів волокноутворюючого і матричного полімерів, а також зменшення долі МК, екранованого розплавом ПП в струменях. При цьому імовірність знаходження добавки на межі поділу фаз ПП і ПВС значно більша, ніж при інших способах введення метилкремнезему. Покращення процесу волокноутворення пов'язане, перш за все, зі зниженням величини міжфазного натягу в нанонаповнених сумішах. Термодимічно поверхневий натяг – це робота, яка необхідна для утворення одиниці площі нової поверхні шляхом розтягнення старої. Таким чином, зниження $\gamma_{\alpha\beta}$ на межі поділу фаз поліпропілен/полівініловий спирт дозволяє зменшити затрати енергії на утворення нових поверхонь дисперсної фази, тобто полегшити диспергування ПП в матриці ПВС. В той же час вчені допускають можливість виникнення великої кількості різних типів фізичних зв'язків між частинками наповнювача і ланцюгами макромолекул завдяки



формуванню перехідного шару на межі наночастинка/полімер. Десять таких зв'язків за своєю міцністю дорівнюють одному первинному хімічному зв'язку. З точки зору статистики імовірність розриву всіх десяти зв'язків одночасно дуже мала, тому порівняно слабкі фізичні сили забезпечують міцну адгезію між макромолекулами полімеру і наповнювача [1,11]. Зростання ступеня взаємодії на межі поділу ПП/ПВС сприяє передачі напруг від полімеру матриці до крапель дисперсної фази, підвищує величину їх поздовжньої деформації та забезпечує формування тонших ПП мікрОВОЛОКОН. При цьому зростання кількості коротких мікрОВОЛОКОН в екструдатах нанонаповнених сумішей може бути результатом розпаду тонких струменів ПП як термодинамічно більш нестійких (табл. 2).

Про вплив концентрації та способу введення метилкремнезему на макрореологічні властивості розплавів ПП/ПВС свідчать дані рис, табл. 3. Результати показали, що ефективна в'язкість розплавів модифікованих сумішей (як і вихідної) зменшується у (2,1÷2,5) рази порівняно з η розплавів ПП і ПВС. Спосіб введення нанодобавки не змінює загальну закономірність різкого падіння в'язкості трикомпонентних сумішей. При цьому величини ефективної в'язкості нанонаповнених композицій як правило нижчі η бінарної суміші, що пов'язано зі зміною мікрореологічних процесів під впливом наночастинок метилкремнезему. Значне падіння в'язкості характерне для розплавів сумішей, при течії яких полімер дисперсної фази утворює рідкі струмені (мікрОВОЛОКНА) в матричному компоненті. Це обумовлено тим, що для забезпечення течії розплаву суміші з краплями, які деформуються, потрібен менший перепад тиску (що відповідає нижчій в'язкості), ніж при течії індивідуальних полімерів [13]. Розплави, що містять (0,1-1,0) мас. % метилкремнезему, та нанонаповнені композиції, одержані різними способами, є неньютонівськими рідинами, як і вихідна суміш (табл.3, рис.).

Характерною особливістю, що має місце при витіканні розплавів полімерів та їх сумішей із формуючого отвору з будь-яким профілем, є збільшення поперечного перетину струменю і екструдату (розбухання) в порівнянні з розмірами фільєри. Основною причиною останнього є релаксація високоеластичних деформацій, накопичених в розплаві під час течії по каналу, і особливо у вхідній зоні. Відомо, що ці деформації не релаксують миттєво. Опосередковано їх можна оцінити за показником розбухання екструдатів «В», відпалених у вільному стані [6]. Рівноважні значення «В» екструдатів сумішей полімерів, для яких реалізується волокноутворення, в декілька разів вищі, ніж індивідуальних полімерів [14]. Рідкі струмені полімеру дисперсної



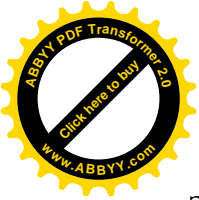
фази накопичують значні деформації і вносять основний вклад в загальну еластичність їх розплавів. Авторами [14] показано, що для сумішей поліпропілен/співполіамід величини розбухання опосередковано характеризують процес структуроутворення компоненту дисперсної фази: максимальні значення «В» досягаються, коли рідкі струмені (мікрОВОлокна) є єдиним або основним типом структури в екструдаті, а їх діаметри мінімальні. Відмінною особливістю розплавів сумішей ПП/ПВС та ПП/ПВС/МК є дуже низькі величини рівноважного розбухання, хоча для них чітко реалізується волокноутворення ПП в матриці ПВС. Це може бути пов'язано з утворенням густої сітки фізичних (водневих) зв'язків між функціональними групами компонентів суміші.

Важливою характеристикою розплавів є здатність до поздовжньої деформації при переробці у волокна і плівки. Прядомість розплаву суміші ПП/ПВС різко падає в порівнянні з вихідними компонентами, судячи з величини максимальної фільєрної витяжки (Φ_{\max}). Це обумовлено значним зменшенням в'язкості розплаву суміші, ростом його структурної неоднорідності, а також утворенням густої сітки міжмолекулярних зв'язків. Введення нанодобавки полегшує деформацію струменів розплавів у розтягуючому полі. Вміст метилкремнезему та спосіб змішування компонентів майже не впливають на здатність до переробки (табл. 3). Зростання величини Φ_{\max} розплавів нанонаповнених сумішей є результатом зміни процесів структуроутворення ПП в матриці ПВС під дією наночастинок метилкремнезему. Відомо, що утворення анізотропних структур підвищує здатність розплаву до поздовжньої деформації [15].

Нанонаповнені суміші ПП/ПВС стабільно переробляються у волокна і плівки на традиційному екструзійному обладнанні. Добавки метилкремнезему та повторні екструзії не погіршують розчинність ПВС у холодній і гарячій воді. Це дозволяє використовувати пластифікований ПВС як матричний полімер при формуванні поліпропіленових мікрОВОлокон та проводити процес екстракції водою.

Висновки

Виконані дослідження показали можливість регулювання властивостей розплавів сумішей поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт за рахунок зміни концентрації метилкремнезему та способу його введення в розплав. Встановлено, що нанодобавка сприяє підвищенню термодинамічної стабільності рідких струменів поліпропілену меншого діаметра за рахунок зниження величини поверхневого натягу на межі поділу фаз, коефіцієнту нестабільності та збільшення часу життя струменів.



Завдяки цьому суттєво покращується процес волокнутворення ПП в матриці ПВС: в (2,0÷2,7) рази зменшується середній діаметр мікрволокон, майже на порядок падає кількість плівок, зростає однорідність розподілу мікрволокон за діаметрами. Найбільш ефективним є одночасне змішування всіх трьох компонентів в розплаві на екструзійному обладнанні.

Показано, що добавки метилкремнезему позитивно впливають на реологічні властивості та здатність до деформації розплавів модифікованих композицій ПП/ПВС, що дозволяє переробляти їх у вироби на традиційному технологічному обладнанні. ПВС не втрачає своєї розчинності у воді при повторних екструзіях та може бути використаний при одержанні ПП мікрволокон і тонковолокнистих матеріалів на їх основі.

Література

1. Менсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. – М.: Химия. – 1979. – 469 с.
2. Бамбуров В.Г. Наноматериалы. Тенденции промышленного производства. – Тезисы докладов VIII Международной конференции. – 2008. – Кисловодск-Ставрополь. – С. 458.
3. Pukanszky B. // European Polymer Journal. – 2005. – 41, N4. – P. 645 - 662.
4. Suresh G. Advani. Processing and Properties of Nanocomposites. – Toh Tuck Link: World Scientific Publishing Co., 2007. – 548 p.
5. Резанова Н.М., Мельник І.А., Цебренько М.В., Петренко О.О., Овдійчук Г.В. // Хімічна промисловість України. – 2013. – № 2. – С. 62-67.
6. Utracki L.A., Bakerdjiane Z., Kamal M.R. // J. Appl. Polymer Sci. – 1975. – 19, N 2. – P. 481-501.
7. Tomotika S. // Proc. Roy. Soc. (London) – 1935. - Vol.A150. - P.322-337.
8. Taylor G.I. // Proc. Roy. Soc. – London. – 1934. – Vol.A, 146. – P. 501 - 526.
9. Липатов Ю.С., Косинчук Л.Ф., Яровая Н.В. Мезфазная область в смесях линейных полимеров, полученных «in situ» / Доклады НАН Украины. – 2003. – № 2. – С.151-155.
10. Michler G.H., Balta-Calleja F.J. Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology . – Boca Raton: Taylor & Francis Group. – 2005. – 250 p.
11. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Зверев А.В., Архиреев В.П. // Высокомолекулярные соединения. – 1998. Сер.А, Т.40, №5. – С. 647-652.
12. Папков С.П. // Хим. волокна. – 1964. – №3. – С. 36-40.



13. *Han C.D.* Multiphase flow in polymer processing. – New York: Academic Press, 1981. – 459 p.

14. *Глубіш П.А., Ірклєй В.М., Клейнер Ю.Я., Резанова Н.М., Цебрєнко М.В., Кернер С.М., Омєльченко В.Д., Турчанєнко Ю.Т.* Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них. – Київ.: Арістей, 2007. – 263 с.

15. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. – Москва: Химия, 1980. – 304 с.



Таблиця 1. Характеристики кінетики розпаду ПП мікроволокон в матриці ПВС

Спосіб змішування	Вміст МК, мас. %	$\gamma_{\alpha\beta}$, мН/м	q	$t_{ж}$, с	$t_{ж}/R$ с/МКМ	r/R
ПП+ПВС	0	0,73	0,0375	317	259	1,4
ПП/МК+ПВС	0,1	0,57	0,0225	394	374	1,4
ПП/МК+ПВС	0,5	0,36	0,0189	446	415	1,4
ПП/МК+ПВС	1,0	0,47	0,0198	390	378	1,4
ПВС/МК+ ПП	1,0	0,50	0,0205	363	301	1,5
ПП+ПВС+МК	1,0	0,17	0,0156	468	452	1,5



Таблиця 2. Характеристики мікроструктури екструдатів сумішей ПП/ПВС/МК*

Спосіб змішування	Вміст МК, мас %.	Безперервні волокна			Типи структур, мас. %		
		d, мкм	σ^2 , мкм ²	мас. %	короткі, мас. %	частинки, мас. %	плівки, мас. %
ПП+ПВС	0	3,5	1,5	66,0	20,5	3,8	9,7
ПП/МК+ПВС	0,1	1,5	1,0	66,5	27,7	0,3	5,5
ПП/МК+ПВС	0,5	1,3	0,9	70,0	27,9	1,0	1,1
ПП/МК +ПВС	1,0	1,7	1,3	46,5	45,5	0,7	2,7
ПВС/МК+ПП	1,0	2,3	1,6	66,8	30,2	0,1	2,9
ПП+ПВС+МК	1,0	1,3	1,1	73,5	24,0	0,8	3,1

* при напрузі зсуву $5,69 \cdot 10^4$ Па



Таблиця 3. Вплив концентрації та способу введення добавок метилкремнезему на реологічні властивості розплавів ПП/ПВС*

Назва полімерів, спосіб змішування	Вміст МК, мас %	η , Па·с	n	B	Φ_{\max} , %
ПП	-	290	2,0	1,8	38800
ПВС	-	350	1,4	1,6	23500
ПП+ПВС	0	140	2,1	2,0	7200
ПП/МК+ПВС	0,1	130	1,8	2,0	8200
ПП/МК+ПВС	0,5	130	1,9	2,1	8300
ПП/МК+ПВС	1,0	120	2,0	2,1	8300
ПВС/МК+ПВС	1,0	170	1,8	2,1	8100
ПП+ПВС+МК	1,0	130	1,7	2,0	8300

* при напрузі зсуву $5,69 \cdot 10^4$ Па

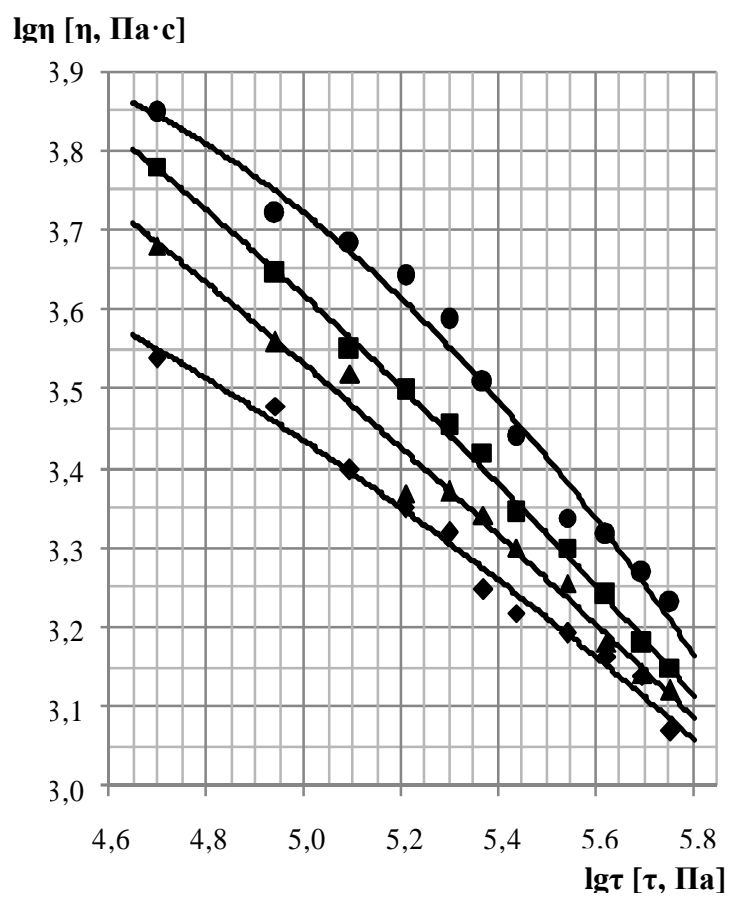


Рис. Залежність в'язкості розплавів від напруги зсуву суміші ПП/ПВС (◆) та сумішей ПП/ПВС/МК, одержаних різними методами: спосіб 1 (■); спосіб 2 (●); спосіб 3 (▲)



Закономерности течения и структурообразования в расплавах смесей полипропилен/поливиниловый спирт/кремнезем

Н.М. Резанова, М.В. Цебренько, И.А. Мельник, А.В. Коршун, Г.П. Данилова

Киевский национальный университет технологий и дизайна

01011, г. Киев, ул. Немировича-Данченко, 2

Исследовано влияние концентрации и способа введения наноразмерного метилкремнезема на межфазные явления в расплавах смесей полипропилен/пластифицированный поливиниловый спирт (ПП/ПВС). Показана возможность регулирования процессов структурообразования при течении расплавов этих смесей за счет уменьшения величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз и повышения термодинамической стабильности жидких струй полимера дисперсной фазы. Установлено улучшение процесса волокнообразования ПП в матрице ПВС. Добавки метилкремнезема повышают способность расплавов к продольной деформации и практически не влияют на их реологические свойства. Особенностью нанонаполненных композиций являются низкие величины равновесного разбухания. Действие нанодобавки обусловлено ее влиянием на межфазные явления в данной многокомпонентной системе, учитывая как размер частиц, так и наличие метильных групп на их поверхности. ПВС не теряет своей растворимости в воде при повторных экструзиях и может быть использован для получения ПП микроволокон и тонковолокнистых материалов на их основе.

Ключевые слова: смеси, нанодобавка, расплавы, структурообразование, вязкость



Regularity of flowing and structure-formation in polypropylene/polyvinylalcohol/silica mixture melts

N.M. Rezanova, M.V. Tsebrenko, I.A. Melnik, A.V. Korshyn, G.P. Danilova

Kyiv national university technology and design

01011, s. Kyiv, st. Nemirovitha-Danchenko, 2

Influence of content and method of mixing of nanosized methylsilica on interphase phenomena in polypropylene/plasticized polyvinylalcohol mixture melts (PP/PVS) has been investigated. The possibility of regulation of structure-formation processes under flowing of these mixture melts at the expense of the interphase tension decreasing and increasing of thermodynamical stability of polymer dispersed phase liquid stream has been shown/ Improving of PP fiberforming in PVS matrix has been found. The methyl silica additives increase the ability of melts to longitudinal deformation and in most cases have no influence on their rheological properties. The lower of swelling extrudates is a peculiarity of nanofilled composites. Action of nanoadditive is likely in its influence on interphase phenomena in this multicomponent system taken into account the sizes of particles and methyl groups on their surface. PVS is soluble in water after repeated extrusions and can used at obtaining of PP microfibers and thin fibrous materials on their basis.

Keywords: blends, nanoadditive, melts, structure-formation, viscosity