

Влияние добавок кремнезема с различной природой поверхности на структурообразование в системе полипропилен-сополиамид

А.А. Сапьяненко, Л.С. Дзюбенко, П.П. Горбик, М.В. Цебренко²

*Институт химии поверхности им. О.О. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев – 164, Украина*

*²Киевский национальный университет технологий и дизайна,
ул. Немировича-Данченко, 2, 01011, Киев – 11, Украина*

Методами вискозиметрии, оптической микроскопии с использованием статистической обработки изображений микроструктур, а также дифференциального термического анализа изучено влияние кремнезема наноразмерного диапазона с гидроксильной и метилированной поверхностями на реологические свойства и на структурообразование при течении расплава смеси полипропилен/сополиамид. Установлено, что наноразмерные кремнеземы влияют на параметры плавления и кристаллизации экструдатов смесей полимеров. Показано, что наноразмерный кремнезем с привитыми к поверхности диметильными группами более эффективен, чем немодифицированный, в процессе волокнообразования в смесях полипропилен/сополиамид за счет сродства его поверхности к полипропилену. Найдены оптимальные составы смесей и условия экструзии при получении полипропиленовых микроволокон с улучшенными характеристиками. Сделан вывод, что введение наноразмерных кремнеземов в смесь полипропилен/сополиамид – эффективный способ регулирования волокнообразования.

Using viscosimetry, optical microscopy with statistical treatment of images of microstructures and differential thermal analysis techniques, influence of nanodimensional silica of modified surface with hydroxyl and methyl groups on rheological properties and structure-forming processes at melt flow of polypropylene/copolyamide blend were studying. It is established, that nanodimensional silicas having influence on parameters of melting and crystallization of extrudates of polymer blends. It is shown, that nanodimensional silica with surface grafted dimethyl groups is more effective, than non – modifying one, in fiber-forming processes at the expense of his surface affinity with polypropylene. The optimal compositions of blends and conditions of extrusion at production of polypropylene microfibers with improved characteristics were founded. One concluded, that introduction of nanodimensional silicas in blend of polypropylene/copolyamide is effective method of fiber – forming process regulation.

Введение

Материалы на основе ультратонких синтетических волокон (микроволокон) находят широкое применение в промышленности для прецизионной очистки газов и жидкостей, для получения тканей, синтетической кожи и др. Технология получения микроволокон (МВ) базируется на так называемом явлении специфического волокнообразования в процессе переработки расплавов смесей полимеров. Сущность его состоит

в том, что при течении расплава смеси полимеров под действием реологических сил один из компонентов (волокнуобразующий) образует в массе другого (матричного) полимера большое количество МВ, строго ориентированных в направлении экструзии. МВ извлекают из композиционного экструдата экстракцией матричного полимера соответствующим растворителем [1]. Процессы структурообразования в расплавах смесей полимеров можно регулировать введением различных добавок: пластификаторов, поверхностноактивных веществ и компатибилизаторов [2]. Одним из важных способов регулирования структуры полимеров, а также смесей полимеров, есть введение в них твердых дисперсных добавок [3, 4]. Известно, что структура полимерных экструдатов определяется не только микрореологическими процессами на стадии переработки, но и в значительной мере способностью полимеров дисперсной фазы и дисперсионной среды кристаллизоваться, а также условиями, в которых происходит процесс кристаллизации. Для разработки технологии получения МВ, наполненных наноразмерными добавками, путем переработки расплавов смесей полимеров необходимы знания о влиянии твердых нанодобавок на реологические свойства расплавов смеси полимеров, на структуру и фазовые переходы в полимерных композитах.

Цель работы – изучение закономерностей влияния высокодисперсного кремнезема с различной химической природой поверхности на волокнуобразование при течении расплава смеси полимеров.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были смеси полипропилен/сополиамид (ПП/СПА) с соотношением компонентов 30/70 масс. %. Сополиамид представлял собой сополимер ϵ -капролактама и соли АГ состава 50:50. Использовали ПП марки 21060 (ТУ 6-05–1756–78) и сополимер марки ПА–6/66 (ОСТ 6-05–438–78). Изучали влияние добавок кремнезема с различной химической природой поверхности на реологические свойства и процессы структурообразования в расплавах смесей ПП/СПА. Как твердые высокодисперсные добавки наноразмерного диапазона вводили пирогенные кремнеземы с гидроксильной и метилированной поверхностями: кремнезем с удельной поверхностью 300 м²/г и 240 м²/г (А-300 и А-240, ТУ В 24.6–05540209–003–2003) и кремнезем с привитыми к поверхности диметильными группами с удельной поверхностью 242 м²/г (МАС-200 М, ТУ 251-30-91 ОП) производства Калушского экспериментального завода ИХП НАН Украины. Содержание последних в волокнуобразующем полимере ПП составляло 0,5; 1,0; 3,0 и 5,0 масс. %. Перед введением в ПП кремнезем А-300 прожаривали в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 2 ч, а кремнезем МАС-200 М высушивали в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 2 ч. Смешивание полимеров и введение добавок осуществляли с помощью комбинированного червячно-дискового экструдера марки ЛПП-25, что обеспечивало равномерное распределение добавок. Определяли вязкость расплавов, используя капиллярный вискозиметр постоянных давлений. Эластичность расплавов оценивали по величине разбухания экструдатов смесей (В), подвергнутых отжигу по специальной методике. Влияние добавок на прядомость расплавов смеси ПП/СПА характеризовали величиной максимально возможной фильерной вытяжки (Φ_{\max}), которую определяли как отношение скорости приема затвердевшей струи к скорости истечения расплава из формовочного отверстия. Процессы структурообразования при течении расплавов смесей изучали методом оптической микроскопии, проводя количественный анализ всех типов структур в остатке после экстракции СПА из экструдатов. Результаты обрабатывали методом математической статистики, определяя средний диаметр длинных волокон, коротких волокон, частиц и пленок, их числовую и массовую долю.

Для идентификации групп на поверхности кремнезема регистрировали ИК спектры на спектрофотометре Thermo Nicolet NEXUS в диапазоне 400 – 4000 см⁻¹.

С целью изучения закономерностей фазовых переходов полимеров в композитах записывали термограммы плавления и кристаллизации с помощью дериватографа Q-1500 D фирмы MOM, Будапешт. Использовали платиновые тигли, в качестве эталона брали порошок Al₂O₃. Образцы измельчали, исследуемая проба составляла около 190 мг. Термограммы процесса плавления регистрировали при скорости нагревания 5 °С/мин в интервале температур от комнатной до 200 °С, а потом записывали кривые кристаллизации расплава при скорости охлаждения 1,5 °С/мин. По термограммам определяли для ПП температуры начала плавления (Т₁), плавления (Т_{пл}), температуры начала кристаллизации (Т₃), кристаллизации (Т_{кр}) а также температуру окончания процессов плавления и кристаллизации (Т₂ и Т₄ соответственно). Точность определения температуры составляла 2 °С.

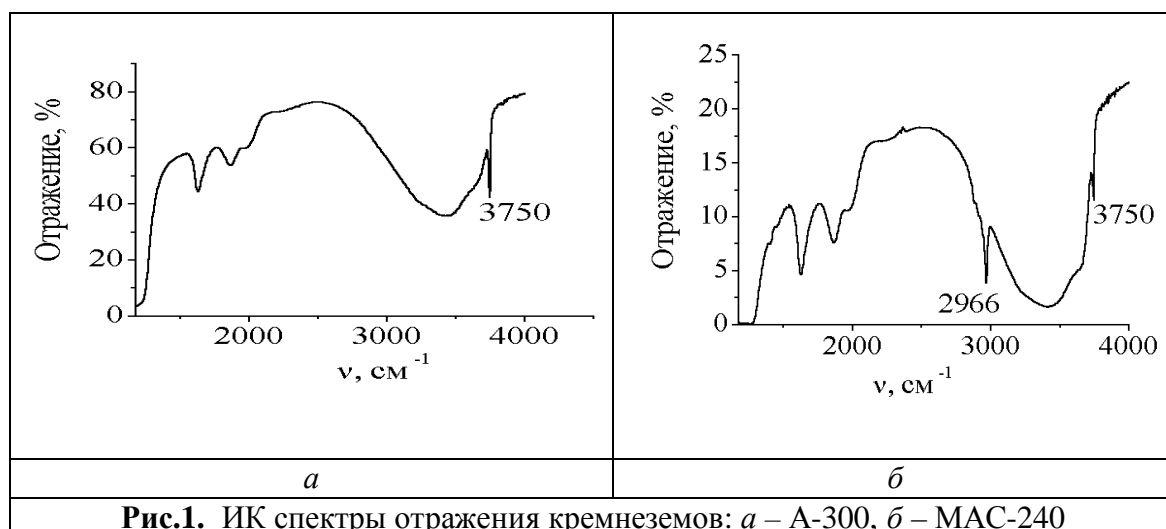
По известной методике определяли энтальпию плавления (ΔН). Для ее расчета проводили калибрование площади пиков по *n*-аминобензойной кислоте, энтальпия плавления которой равна 36,3 кал/г. Степень кристалличности (СК, %) рассчитывали, исходя из энтальпии плавления полностью кристаллического полимера по уравнению:

$$\alpha = \Delta H / \Delta H_{кр} \cdot 100,$$

где ΔН_{кр} – теплота плавления полностью кристаллического полимера, которая составляет для ПП 62 кал/г; ΔН – теплота плавления данного образца.

Результаты и их обсуждение

ИК спектры кремнеземов, вводимых в полимерные смеси, приведены на рис. 1, из которых, видно, что в спектре кремнезема А-300 (1, *a*) присутствует интенсивная полоса поглощения 3743 см⁻¹, которая относится к валентным колебаниям связи О–Н свободных силанольных групп. Для кремнезема, модифицированного прививкой к поверхности диметильных групп, в спектре присутствуют полосы поглощения в области 2800 – 3000 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям С–Н связей и свидетельствуют о наличии углеводородных радикалов. Следует отметить, что на поверхности частиц метилкремнезема (МАС) присутствует также определенное количество силанольных групп, на что указывает присутствие в спектре малоинтенсивной полосы поглощения 3743 см⁻¹ (рис. 1, *б*).



Исследования реологических свойств тройных смесей ПП/СПА/А-300 показали, что при высоких напряжениях сдвига τ вязкость нанонаполненных смесей почти не

изменяется (рис. 2, а). При низких напряжениях сдвига проявляется структурирующая роль водородных связей между силанольными группами поверхности частиц кремнезема и амидными группами СПА на межфазной границе ПП/СПА, и в результате вязкость смеси имеет тенденцию к увеличению. В условиях переработки расплавов смеси ($\tau \geq 5,69 \cdot 10^4$ Па) наблюдается незначительное увеличение вязкости расплавов.

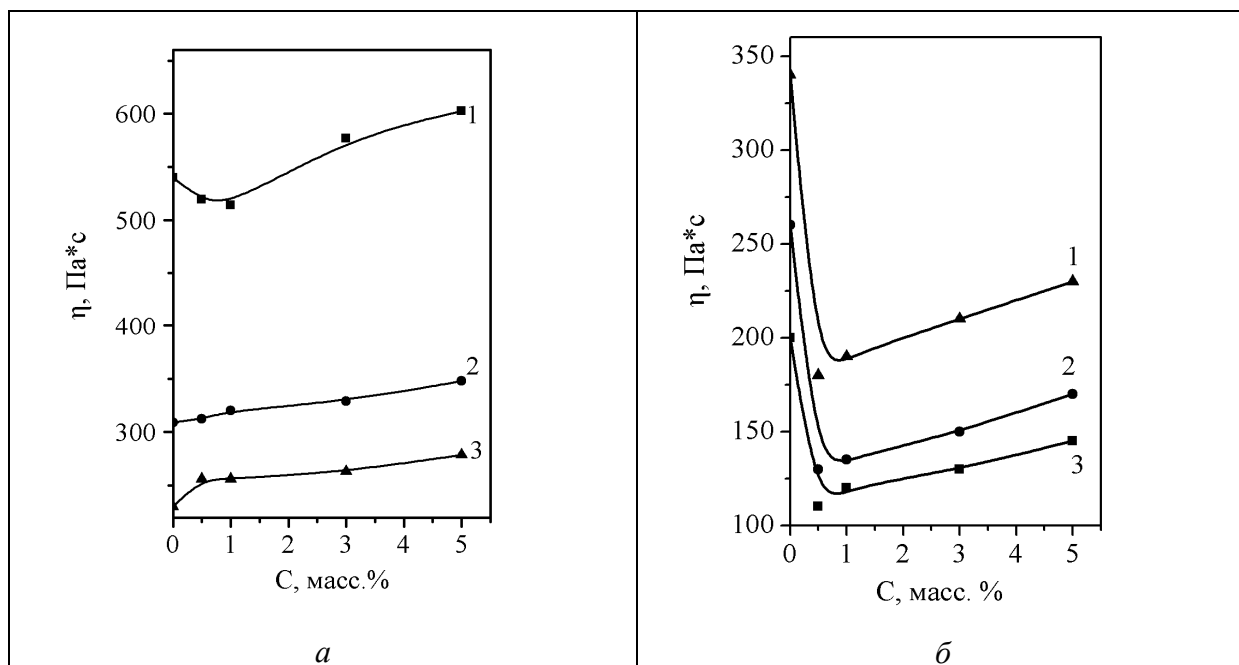


Рис. 2. Зависимость вязкости от концентрации кремнезема в экструдатах ПП/СПА/А-00 (а) и ПП/СПА/МАС (б) при зазоре 4,8 мм и разных напряжениях сдвига τ 1 – $1,62 \cdot 10^{-4}$ Па; 2 – $3,47 \cdot 10^{-4}$ Па; 3 – $5,69 \cdot 10^{-4}$ Па

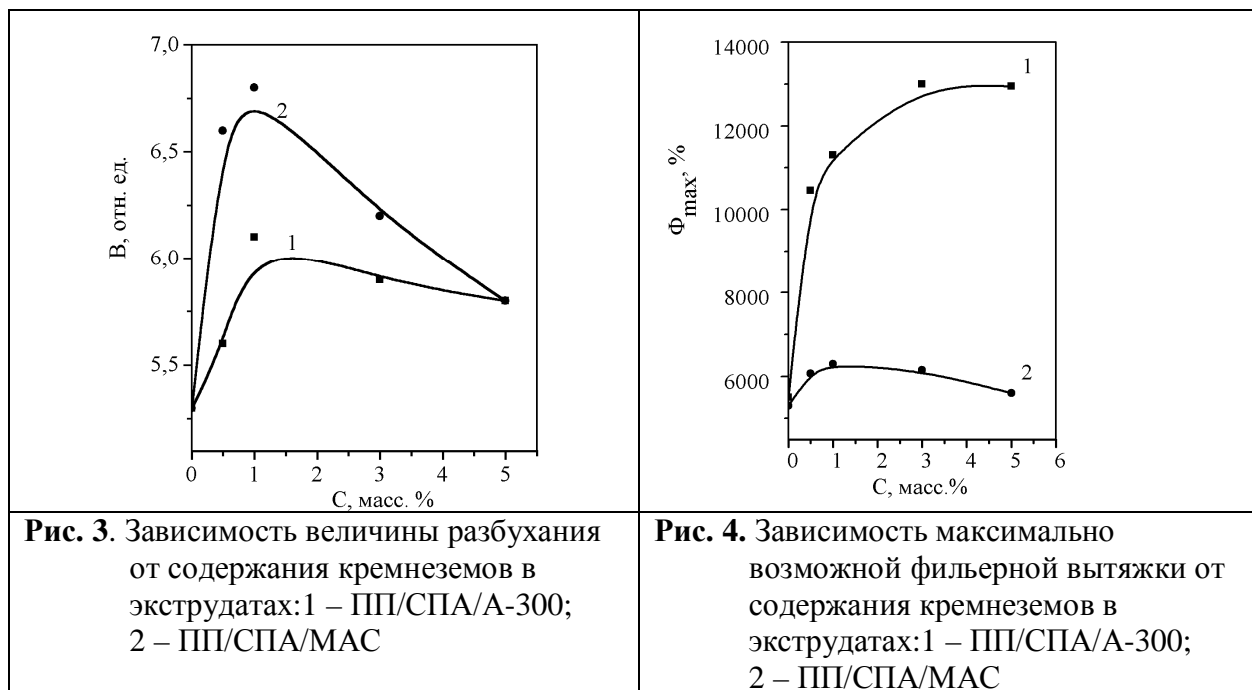
Замена силанольных групп поверхности частиц кремнезема на метильные обеспечивает сродство поверхности последнего к ПП. В этом случае можно ожидать более равномерного распределения наночастиц метилированного кремнезема в ПП, что должно улучшать волокнообразование ПП в матрице СПА. Как видно из рис. 2, б, для расплавов смесей ПП/СПА/МАС характер зависимости $\eta=f(c)$ резко изменяется по сравнению с зависимостью для ПП/СПА/А-300: при содержании МАС 0,5 масс. % имеет место уменьшение вязкости в 1,8 – 2 раза. В дальнейшем вязкость расплава с увеличением содержания МАС медленно возрастает, оставаясь ниже последней для исходной смеси ПП/СПА, то есть, проявляется загущающее влияние нанодобавки. Таким образом, полученные результаты дают основание утверждать, что химическая природа групп на поверхности наночастиц кремнезема заметно влияет на реологические свойства расплавов смесей ПП/СПА.

Существенные отличия имеют место также и для зависимости таких показателей, как величина разбухания экструдатов и максимально возможная фильерная вытяжка от содержания нанодобавки (рис. 3 и 4 соответственно).

Зависимости величины разбухания для тройных систем с гидроксिलированным и метилированным кремнеземами проходят через максимум при содержании последних 1 масс. %, но для смесей с гидроксилированным кремнеземом значения величины В ниже, чем для смесей ПП/СПА/МАС при содержании 0,5 – 3,0 масс. %.

В предыдущих исследованиях [1] было показано, что величина разбухания экструдатов – это косвенная характеристика волокнообразования: чем больше количество образующихся МВ и чем они тоньше, тем больше величина разбухания – В. С этой точки зрения можно утверждать, что МАС имеет преимущества перед А-300, и

что оптимальное содержание его в ПП составляет 1 масс.%. Факт улучшения волокнообразования в присутствии МАС подтверждается результатами прямых микроскопических исследований (табл. 1).



Величина максимально возможной фильерной вытяжки экструдатов Φ_{\max} характеризует способность расплава к продольному деформированию, то есть прядомость. Из рис. 4 следует, что зависимости $\Phi_{\max}=f(c)$ для гидроксированного и метилированного кремнезема существенно отличаются. Значение Φ_{\max} для экструдатов, содержащих МАС, почти в 2 раза меньше значений для экструдатов, содержащих А-300. Это означает, что в продольном поле прочность струи смеси, которая содержит А-300, значительно больше за счет специфических взаимодействий в межфазном слое силанольных групп поверхности кремнезема с амидными группами макромолекул СПА. В случае струи смеси, содержащей МАС, образуются слабые вандерваальсовские связи между метильными группами поверхности кремнезема, метиленовыми группами макромолекул СПА и макромолекулами ПП. Кроме этого, меньшая прочность (меньшая Φ_{\max}) струи ПП/СПАС/МАС обусловлена также значительно низшей вязкостью его расплава (рис. 2).

В процессе экструзии в зазоре между подвижным и неподвижными дисками экструдера возникают растягивающие напряжения и напряжения сдвига, значения которых возрастают с уменьшением зазора. Чем меньше величина зазора, тем выше степень диспергирования, и тем вероятнее достижение критической степени диспергирования, когда капли полимера дисперсной фазы становятся устойчивыми к растяжению и сдвигу. Кроме этого, в результате тепловыделения в дисковой зоне могут усиливаться деструктивные процессы. Все указанные явления ослабевают при увеличении зазора. Результаты структурообразования (табл. 1) свидетельствуют, что из трех исследованных величин зазоров (h) для наноуполненных смесей полимеров оптимальным является 9,0 мм, тогда как в исходной смеси ПП/СПА при этой величине зазора преобладающей структурой в экструдатах являются пленки. Вследствие термодинамической несовместимости ПП и СПА между этими полимерами в расплаве

Таблица 1. Микроструктура экструдатов полипропилен/сополиамид, содержащих гидроксированный или метилированный кремнеземы

Состав смеси, масс. %	h, мм	Длинные волокна				Короткие волокна			Частицы			Пленки		Волоконная оболочка	
		d, мкм	% числ.	% масс.	δ^2	d, мкм	% числ.	% масс.	d, мкм	% числ.	% масс.	% числ.	% масс.	% числ.	% масс.
ПП/СПА 30/70	4.8	4,0	62,0	57,6	1,9	3,2	12,0	2,8	4,1	16,0	0,1	10,0	49,5	-	-
ПП/СПА/А-240 30/70 / (1)	4.8	3,6	65,6	60,8	1,8	3,2	15,2	7,2	4,7	13,5	2,8	5,6	21,4	0,1	7,6
ПП/СПА/МАС 30/70/ (1)	4.8	2,6	75,8	69,3	1,9	2,6	10,0	2,0	4,0	7,6	2,1	6,0	13,5	0,6	13,1
ПП/СПА 30/70	6,0	3,9	79,0	69,4	1,8	3,1	5,0	14,0	4,05	8,0	0,7	8,0	15,9	-	-
ПП/СПА/А-240 30/70 / (1)	6,0	2,6	77,0	74,1	1,8	2,3	9,1	2,9	3,1	10,8	0,8	2,8	14,5	0,3	7,7
ПП/СПА/МАС 30/70/ (1)	6,0	2,5	80,9	72,4	1,9	2,8	8,3	4,2	2,6	8,7	4,1	1,9	2,9	0,2	11,4
ПП/СПА 30/70	9.0	Преобладают пленочные структуры													
ПП/СПА/МАС 30/70/ (1)	9.0	1,5	83,0	80,0	1,2	2,1	6,0	5,0	2,1	8,8	1,0	2,0	6,0	0,2	8,0

смеси не образуется протяженный межфазный слой. В данном случае в образовавшемся межфазном слое имеет место слабое взаимодействие между компонентами.

Поэтому напряжения, которые возникают в матрице при течении расплава смеси полимеров, не передаются в полной мере каплям полимера дисперсной фазы и не деформируют их в струи. Тогда для реализации волокнообразования необходимы более высокие напряжения сдвига и растяжения, которые возможны при малых величинах зазоров. Оптимальной величиной зазора для исходной смеси ПП/СПА есть 4,8 мм.

Количественные данные по микроструктуре экструдатов (табл. 1) свидетельствуют о значительном влиянии добавок как гидроксिलированного, так и метилированного кремнезема на процессы структурообразования при течении расплавов смеси ПП/СПА. Так, в присутствии 0,5 – 5,0 масс. % нанодобавок в бинарной смеси наблюдается увеличение массовой доли ПП, которая расходуется на образование длинных МВ, уменьшается средний диаметр МВ, количество пленок и частиц, появляется внешняя тонковолокнистая оболочка в результате миграционных процессов. Например, введение 1 масс. % А-240 при экструзии с зазором 4,8 мм увеличивает массовую долю волокон от 50,4 % до 63,6 %, уменьшает массовую долю пленок от 49,5 до 21,4 масс. %, а средний диаметр длинных волокон снижается от 4,0 до 3,6 мкм. Сравнение данных по микроструктуре экструдатов, содержащих МАС-242 с таковыми, содержащими А-240, подтверждает преимущества первого над последним по эффективности влияния на волокнообразование. Так, в экструдатах, содержащих МАС-242, полученных при экструзии с зазором 9,0 мм, средний диаметр МВ составляет 1,5 мкм. Это нанонаполненные МВ с наименьшим средним диаметром, которые удалось получить в наших экспериментах. Улучшение волокнообразования для смесей, которые содержат МАС, объясняется сродством МАС к ПП за счет метильных групп, привитых к поверхности кремнезема. В таком случае частицы МАС, вероятно, будут расположены в межфазном слое на поверхности капель ПП и, фактически, будут исполнять роль межфазного слоя.

Известно, что структура полимерных экструдатов определяется не только микро-реологическими процессами на стадии переработки, но и, в значительной степени, – способностью полимеров дисперсной фазы и дисперсионной среды кристаллизоваться, а также условиями, при которых происходит процесс кристаллизации. На рис. 5 приведены термограммы плавления и кристаллизации экструдатов двойной и тройных смесей полимеров. Пики плавления относятся к плавлению обоих полимеров: ПП и СПА. Они слабоинтенсивные, так как экструдаты получены при резком охлаждении в воде, а кристаллизация в условиях быстрого охлаждения приводит к невысокой степени кристалличности композита. Следует отметить, что для термограмм кристаллизации, как бинарных, так и тройных смесей характерно появление дополнительных низкотемпературных пиков кристаллизации ПП. Установленная закономерность объясняется дисперсным состоянием ПП (микроволокна с разным диаметром). Более тонкие струи ПП кристаллизуются при низших температурах, чем струи большего диаметра. Появление третьего низкотемпературного пика кристаллизации ПП (рис. 5) может быть отнесено к той части ПП, которая находится в межфазном слое. Анализ данных ДТА также свидетельствуют о значительном сужении интервала плавления ПП в смесях ПП/СПА (в частности, нанонаполненных) за счет повышения температуры начала кристаллизации.

Причина последнего – кристаллизация ПП в присутствии твердого СПА, который закристаллизовался при более высокой температуре, чем начинает кристаллизоваться ПП при получении композитов ПП/СПА экструзионным способом. ΔT слабо зависит от величины зазора, а наименьшие значения достигаются для композиций с МАС-242 (табл. 2). Вследствие термодинамической несовместимости ПП и СПА между этими полимерами в расплаве смеси не образуется протяженный межфазный слой. В данном

случае в образовавшемся межфазном слое имеет место слабое взаимодействие между компонентами.

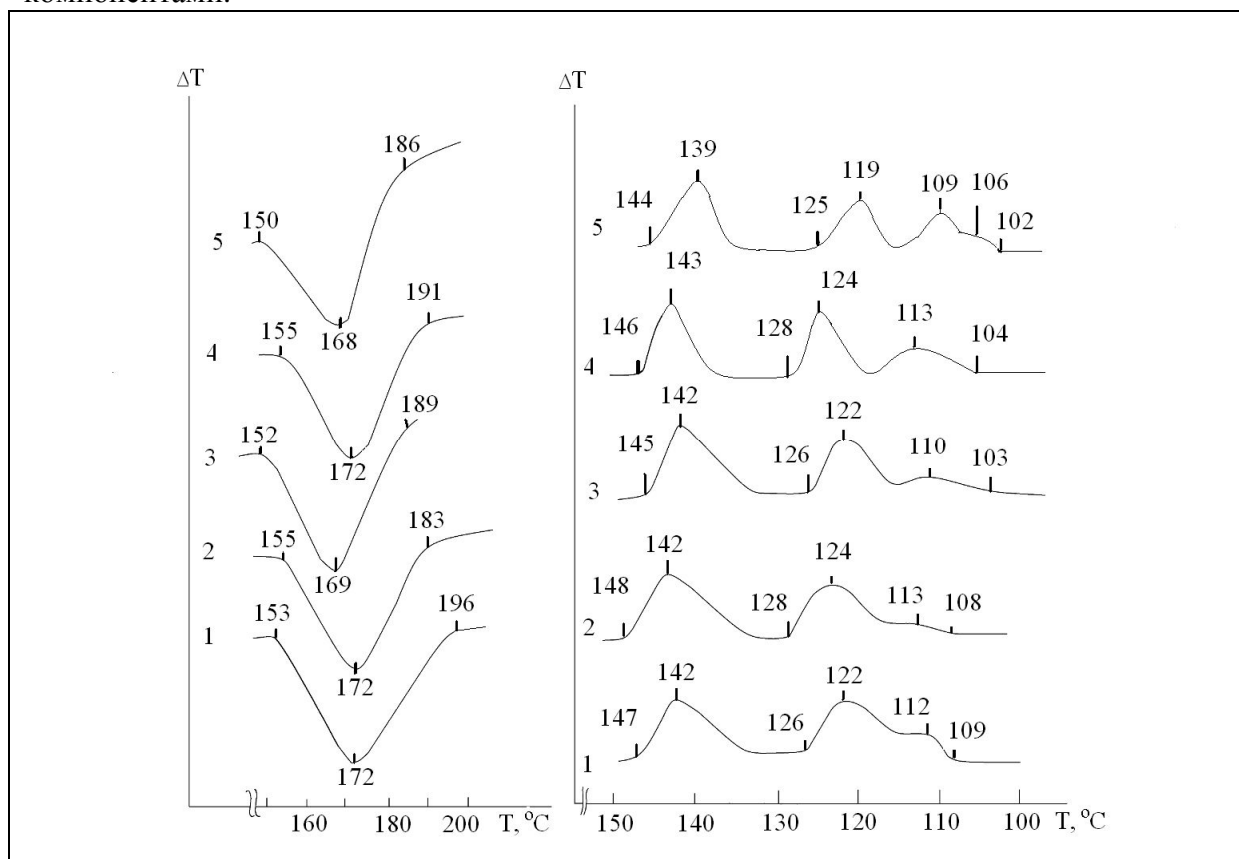


Рис.5. Термogramмы плавления и кристаллизации экструдатов: 1 – ПП/СПА 30/70,), $h=4,8$ мм; 2 – ПП/СПА/А-240 30 / 70 / (1,0), $h=4,8$ мм; 3 – ПП/СПА/МАС-242 30 / 70 / (1,0), $h=4,8$ мм; 4 – ПП/СПА/МАС-242 30 / 70 / (1,0), $h=6,0$ мм; 5 – ПП/СПА/МАС-242 30 / 70 / (1,0), $h=9,0$ мм

Имеет место повышение $T_{кр}$ ПП за счет того, что последний кристаллизуется после того, как для СПА осуществился переход в твердое кристаллическое состояние. Природа поверхности и величина зазора не влияют на $T_{кр}$ ПП. Интервал кристаллизации ПП в трехкомпонентных смесях расширяется по сравнению с бинарной смесью. Последнее можно объяснить более тонким диспергированием ПП в присутствии кремнеземов, то есть улучшением волокнообразования ПП в матрице СПА.

Степень кристалличности ПП в бинарной смеси ниже от СК исходного полимера, которая связана с дисперсным состоянием ПП в смеси 9 (табл. 2). При использовании зазора 9 мм, когда волокнообразование практически отсутствует, и ПП не находится в дисперсном состоянии, СК возрастает до 60% и значительно выше, чем для исходного ПП. По нашему мнению, такая закономерность может быть объяснена тем, что в случае бинарной смеси ПП/СПА имеет место ориентационная кристаллизация. При введении в бинарную смесь наноразмерных кремнеземов улучшается волокнообразование, и большая доля ПП приходится на переходной слой. Эти факторы ведут к уменьшению СК. С другой стороны, нанодобавки выступают центрами кристаллизации, что предопределяет повышение СК. Играют также определенную роль и ориентационные процессы при деформации капель ПП в жидкостные струи. Так, СК полипропилена в композите ПП/СПА/А-240 при экструзии с зазором 4,8 мм равна 56,7 %, при увеличении

зазора до 6,0 и 9,0 мм (ослабление ориентации) СК снижается до 44,2 и 40,4 % соответственно.

Таблица 2. Характеристика процессов плавления и кристаллизации экструдатов полипропилен/сополиамид/кремнезем

Состав смеси, масс. %	Зазор, h, мм	Плавление, T °С				Кристаллизация, T °С				
		T ₁	T _{пл}	T ₂	ΔT _{пл}	T ₃	T _{кр}	T ₄	ΔT _{кр}	СК, %
ПП	4,8	142	169	188	46	124	114	103	21	43,1
ПП/СПА 30/70	4,8	153	172	196	43	126	122 112	109	17	38,0
ПП/СПА 30/70	9,0	150	171	190	40	127	121 112	109	18	60,1
ПП/СПА/А-240 30 / 70 / (1,0)	4,8	155	169	189	44	128	124 113	108	20	56,7
ПП/СПА/МАС-242 30/ 70 / (1,0)	4,8	152	172	189	37	126	122 110	103	23	40,1
ПП/СПА 30/70	6,0	152	170	188	36	127	123 111	106	21	46,5
ПП/СПА/А-240 30 / 70 / (1,0)	6,0	153	170	190	37	126	121 110	106	20	44,2
ПП/СПА/А-240 30 / 70 / (1,0)	9.0	153	171	192	41	128	123 109	106	22	40,4
ПП/СПА/МАС-242 30/ 70 / (1,0)	9,0	150	168	186	34	125	119 109 106	102	23	41,2

Выводы

Изучено влияние кремнезема наноразмерного диапазона с гидроксильной и метилированной поверхностями на реологические свойства расплава смеси полипропилен/сополиамид. Установлено, что наноразмерные кремнеземы влияют на параметры процессов плавления и кристаллизации экструдатов смесей полимеров. Доказано, что введение наноразмерных кремнеземов – действенный способ регулирования волокнообразования при течении расплавов смесей полипропилен/сополиамид. Показано, что наноразмерный кремнезем с привитыми к поверхности диметильными группами более эффективно влияет на процесс волокнообразования в смесях полипропилен/сополиамид за счет сродства его поверхности к полипропилену. Найдены оптимальные составы смесей и условия экструзии для получения полипропиленовых микроволокон с улучшенными характеристиками.

Литература

1. Цебренько М.В. Ультратонкие синтетические волокна. М.:Химия, 1991. – 216 с.
2. Effect of sodium oleate addition on the morphology of polypropylene-polyamide blends M.V. Tsebrenko, N.M. Resanova, A.P. Nikolaeva., I.A. Tsebrenko. and I.A. Lesar // Polymer Eng. Sci. – 1999. – V. 39, № 6. – С. 1014–1021.
3. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наук. думка, 1980. – 264 с.
4. Галиханов М.Ф., Зайкин А.Е. Усиление смеси полимеров порошкообразным наполнителем // Пластические массы. – 1999, №3. – С.9 – 11.