

PACS numbers: 62.23.Pq, 81.05.Lg, 81.05.Rm, 81.07.Pr, 81.16.Dn, 81.70.Pg, 83.80.Sg

Вплив кремнезему з різною природою поверхні на структуроутворення в системі поліпропілен–співполіамід

О. О. Сап'яненко, Л. С. Дзюбенко, П. П. Горбик, М. В. Цебренько*

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

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

Методами віскозиметрії, оптичної мікроскопії з використанням статистичної аналізи мікроструктур, диференціальної термічної аналізи вивчено вплив кремнезему нанорозмірного діпазону з гідроксильованою та метильованою поверхнями на реологічні властивості та на структуроутворення впродовж течії розтопу суміші поліпропілен–співполіамід. Встановлено, що нанорозмірні кремнеземи впливають на параметри процесів топлення та кристалізації екструдатів сумішей полімерів. Показано, що нанорозмірний кремнезем з щепленими до поверхні диметильними групами більш ефективно впливає на процес волокнутворення в сумішах поліпропілен–співполіамід за рахунок спорідненості його поверхні до поліпропілену. Знайдено оптимальний склад сумішей та умови екструзії для одержання поліпропіленових мікрОВОЛОКОН з поліпшеними характеристиками. Зроблено висновок, що введення нанорозмірних кремнеземів у суміш поліпропілен–спів поліамід є дієвим способом регулювання волокнутворення.

Using techniques of viscosimetry, optical microscopy with statistical analysis of microstructures and differential thermal analysis, influence of nanoscale silica of hydroxylated and methylated surfaces on rheological properties and structure-forming processes is studied. As revealed, the nanoscale silica influences parameters of melting and crystallization in extrudates of polymer mixtures. As shown, the nanoscale silica with surface-grafted dimethyl groups makes greater impact on fibre-forming in polypropylene–copolyamide mixtures due to affinity of its surface for polypropylene. For fabrication of polypropylene fibres with improved characteristics, optimal content of mixtures and extrusion conditions are determined. As inferred, the introduction of nanoscale silicas into polypropylene–copolyamide mixture is effective way to regulate fibre-forming process.

С помощью методов вискозиметрии, оптической микроскопии с использованием статистического анализа микроструктур и дифференциального термического анализа изучено влияние кремнезема наноразмерного диапазона с гидроксильной и метилированной поверхностями на реологические свойства и структурообразование при течении смеси полипропилен–сополиамид. Установлено, что наноразмерные кремнеземы влияют на параметры процессов плавления и кристаллизации экструдатов смесей полимеров. 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. Найден оптимальный состав смесей и условия экструзии для получения полипропиленовых микроволокон с улучшенными характеристиками. Сделан вывод, что введение наноразмерных кремнеземов в смесь полипропилен–сополиамид является эффективным способом регулирования волокнообразования.

Ключові слова: метода вискозиметрії, метода оптичної мікроскопії, суміш поліпропілен/співполіамід, нанорозмірний кремнезем.

(Отримано 27 листопада 2007 р.)

1. ВСТУП

Матеріали на основі ультратонких синтетичних волокон (мікроволокон) знаходять широке застосування в промисловості для прецизійного очищення газових та рідких середовищ, одержання тканин, синтетичної шкіри та ін. Технологія виготовлення мікроволокон (МВ) базується на так званому явищі специфічного волокноутворення в процесі перероблення розтопів сумішей полімерів. Суть його полягає в тому, що за умови течії розтопу полімерів під дією реологічних сил один із компонентів (волокноутворювальний) утворює в масі іншого (матричного) полімеру безліч МВ, строго орієнтованих у напрямку екструзії. МВ вилучають із композиційного екструдату екстракцією матричного полімеру відповідним розчинником [1]. Процеси структуроутворення в розтопах сумішей полімерів можна регулювати шляхом додавання різних домішок: пластифікаторів, поверхнево-активних речовин, компатибілізаторів [2]. Одним із важливих способів регулювання структури полімерів, а також сумішей полімерів є введення в них твердих дисперсних домішок [3, 4].

Для розроблення технології одержання ультратонких наноповерхончатих волокон необхідними є знання закономірностей структуроутворення в розтопах сумішей полімерів за присутності твердих нанорозмірних домішок. Особливості структуроутворення, зокрема волокноутворення, в розтопах полімерних сумішей за присутності твердих домішок залишаються на даний час невивченими. Відомо, що структура полімерних екструдатів визначається не лише мікро-

реологічними процесами на стадії перероблення, але й значною мірою — здатністю полімерів дисперсної фази і дисперсійного середовища кристалізуватись, а також умовами, за яких відбувається процес кристалізації. Для розроблення технології одержання МВ, наповнених нанорозмірними домішками, шляхом перероблення розтопів сумішей полімерів необхідні знання про вплив твердих нанодомішок на реологічні властивості розтопів суміші полімерів на структуру та фазові переходи в полімерних композитах.

Мета роботи — вивчення закономірностей впливу високодисперсного кремнезему з різною хемічною природою поверхні на волокнутоутворення за течії розтопу суміші полімерів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Об'єктами дослідження були суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) зі співвідношенням компонентів 30%:70% мас. Вивчали вплив домішок кремнезему з різною хемічною природою поверхні на реологічні властивості та процеси структуроутворення в розтопах сумішей ПП/СПА. Співполіамід являв собою співполімер ϵ -капролактаму та солі АГ складу 50:50. Використовували поліпропілен марки 21060 (ТУ 6-05-1756-78) та співполімер марки ПА-6/66 (ОСТ 6-005-438-78). Як тверді високодисперсні домішки нанорозмірного діяпазону застосовували пірогенні кремнеземи з гідроксильованою та метильованою поверхнями: кремнезем з питомою поверхнею 300 м²/г та 240 м²/г (А-300 та А-240, ТУ У 24.6-05540209-003-2003) та кремнезем зі щепленими до поверхні диметильними групами з питомою поверхнею 242 м²/г (МАС-200 М, ТУ 251-30-91 ОП) виробництва Калуського експериментального заводу ІХП НАН України. Вміст кремнезему у волокнутоутворюючому полімері ПП складав 0,5, 1,0, 3,0 та 5,0% мас. Перед введенням у ПП кремнезем гідроксильовані кремнеземи А-300 та А-240 прожарювали в муфельній печі за температури 400°C впродовж 2 год., а кремнезем МАС-200 М висушували в сушильній шафі за температури 130°C протягом 2 год. Змішування полімерів та введення домішок здійснювали за допомогою комбінованого червяково-дискового екструдера марки ЛГП-25, що забезпечувало рівномірний розподіл домішки.

Необхідність вивчення закономірностей течії розтопу сумішей полімерів зумовлена тим, що одержання МВ базується на мікро- та макрореологічних процесах за деформації розтопу суміші полімерів. Визначали в'язкість розтопів, використовуючи капілярний віскозиметр постійних тисків. Еластичність розтопів оцінювали за величиною розбухання екструдатів сумішей (В), підданих відпалюванню за спеціальною методикою. Вплив домішок на прядомість розтопів суміші ПП/СПА характеризували величиною максимально можливої фільтрної витяжки (Φ_{\max}), яку визначали за відношенням швидкості

прийому затверділого струменю до швидкості витікання розтопу з формувального отвору. Процеси структуроутворення за течії розтопів сумішей вивчали методом оптичної мікроскопії, проводячи кількісну аналізу всіх типів структур у залишку після екстракції СПА із екструдатів. Результати обробляли методом математичної статистики, визначаючи середній діаметер довгих волокон, коротких волокон, частинок та плівок, їх числову та масову частку.

Для ідентифікації груп на поверхні кремнезему реєстрували ІЧ-спектри на спектрофотометрі Thermo Nicolet NEXUS в діапазоні 400–4000 см^{-1} .

З метою вивчення закономірностей фазових переходів полімерів у композитах записували термограми топлення та кристалізації за допомогою дериватографа Q-1500D фірми MOM (Будапешт). Використовували платинові тиглі, як еталон брали порошок Al_2O_3 . Зразки подрібнювали, досліджувана проба складала приблизно 190 мг. Термограми процесу топлення реєстрували при швидкості нагрівання 5 град/хв. в інтервалі температур від кімнатної до 200°C, а потім записували криві кристалізації розтопу при швидкості охолодження 1,5 град/хв. З термограм визначали для ПП температури початку топлення (T_1), топлення ($T_{\text{пл}}$), температури початку кристалізації (T_3), кристалізації ($T_{\text{кр}}$) а також температуру завершення процесів топлення та кристалізації (T_2 та T_4 відповідно). Точність визначення температур топлення та кристалізації складала 2°C.

За відомою методикою визначали ентальпію топлення (ΔH). Для її розрахунку проводили калібрування площі піків за *n*-амінобензойною кислотою, ентальпія топлення якої складає 36,3 кал/г. Ступінь кристалічності (СК, %) розраховували, виходячи з ентальпії топлення повністю кристалічного полімеру за рівнянням:

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

де $\Delta H_{\text{кр}}$ — теплота топлення повністю кристалічного полімеру, яка

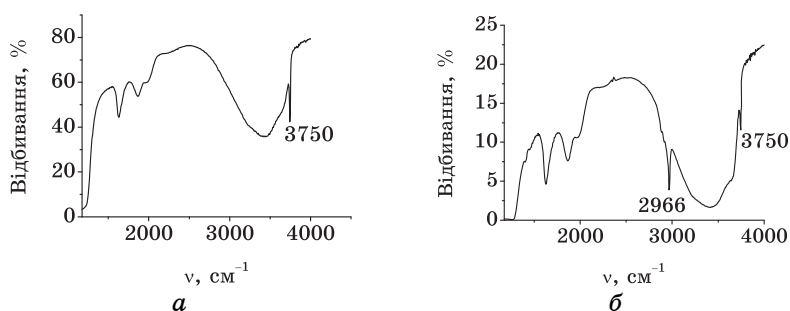


Рис. 1. ІЧ-спектри відбивання кремнеземів: (а) вихідного А-300 та (б) модифікованого метильними групами МАС-242.

складає для ПП 62 кал/г; ΔH — теплота топлення даного зразка, кал/г.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

ІЧ-спектри кремнеземів, що вводили в полімерні суміші, наведено на рис. 1. Як видно з рис 1, *а*, в спектрі кремнезему А-300 присутня інтенсивна смуга вбирання за 3750 см^{-1} , що відноситься до валентних коливань зв'язку вільних силанольних груп. Для кремнезему, модифікованого щепленням до поверхні диметильних груп, в спектрі присутні смуги вбирання в області $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, що відповідають валентним коливанням С-Н-зв'язків і засвідчують наявність вуглеводневих радикалів (рис 1, *б*). Слід зауважити, що на поверхні частинок метилкремнезему (МАС) присутня також певна частка силанольних груп, на що вказує малоінтенсивна смуга вбирання за 3750 см^{-1} .

Дослідження реологічних властивостей потрійних сумішей ПП/СПА/А-300 показали, що за високих напруг зсуву τ в'язкість наповнених кремнеземом сумішей майже не змінюється (рис. 2, *а*). За низьких напруг зсуву проявляється структуруюча роль водневих зв'язків між силанольними групами поверхні частинок кремнезему та амідними групами СПА на міжфазній границі ПП/СПА, і, як результат, в'язкість суміші має тенденцію до зростання. В умовах перероблення розтопу суміші ($\tau \geq 5,69 \cdot 10^4$ Па) спостерігається незначне зростання в'язкості розтопу.

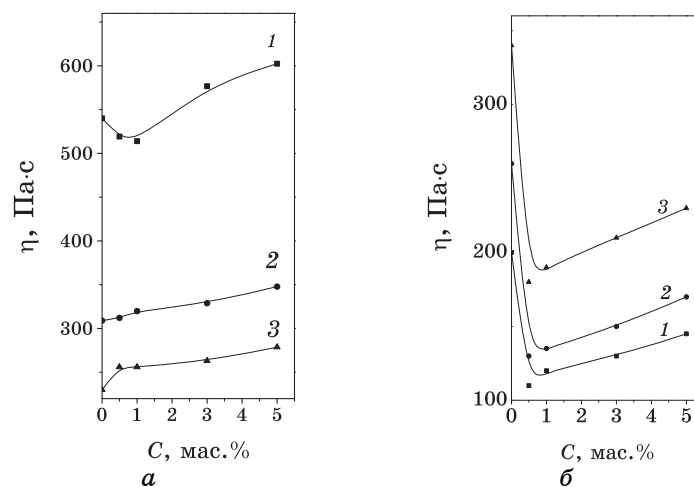


Рис. 2. Залежність в'язкості від концентрації кремнезему в екструдатах ПП/СПА/А-300 (*а*) й ПП/СПА/МАС (*б*) за величини щілини 4,8 мм і різних напругах зсуву τ : 1 — $1,62 \cdot 10^{-4}$ Па; 2 — $3,47 \cdot 10^{-4}$ Па; 3 — $5,69 \cdot 10^{-4}$ Па.

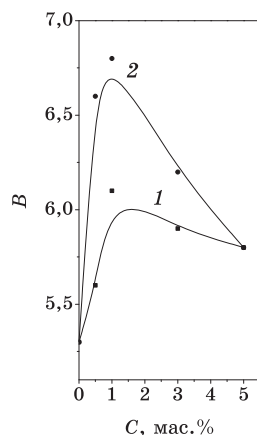


Рис. 3. Залежність величини розбухання від вмісту кремнеземів в екструдатах: 1 — ПП/СПА/А-300; 2 — ПП/СПА/МАС.

Заміна силанольних груп поверхні частинок кремнезему на метильні забезпечує спорідненість поверхні останнього до ПП. В цьому випадку можна чекати більш рівномірного розподілу наночастинок метильованого кремнезему в ПП, що повинно поліпшувати волокноутворення ПП в матриці СПА. Як видно з рис. 2, б, для розтопів сумішей ПП/СПА/МАС характер залежності $\eta = f(c)$ різко змінюється порівняно із залежністю ПП/СПА/А-300: за вмісту МАС 0,5% мас. має місце зменшення в'язкості в 1,8–2 рази. В подальшому в'язкість розтопу зі збільшенням вмісту МАС повільно зростає, залишаючись нижчою за останню для вихідної суміші ПП/СПА, тобто виявляється загусний вплив нанодомішки. Отже, одержані результати дають підставу стверджувати, що хемічна природа груп на поверхні наночастинок кремнезему значно впливає на реологічні властивості розтопів сумішей ПП/СПА.

Суттєві відмінності мають місце також і для залежності таких показників, як величини розбухання екструдатів та максимально можливої фільтрної витяжки від вмісту нанодомішки (рис. 3 та 4 відповідно). Залежності величини розбухання «В» для потрійних систем з гідроксильованим та метильованим кремнеземами проходять через максимум за вмісту останніх 1% мас., але з гідроксильованим кремнеземом значення величини «В» нижчі, ніж для потрійної системи ПП/СПА/МАС за вмісту 0,5–3,0% мас. В раніше виконаних дослідженнях [1] було показано, що величина розбухання екструдатів є непрямою характеристикою волокноутворення: чим більша кількість МВ і чим вони тонші, тим більша величина «В». З цієї точки зору можна стверджувати, що МАС має переваги над А-300, і що оптимальним вмістом його в ПП є 1% мас. Зазначене підтверджується результатами прямих мікроскопічних досліджень (табл. 1).

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристика мікроструктури екструдатів поліпропілен/співполіамід, що містять гідроксилуваний або метильований кремнезем.

| Склад суміші, мас. % | <i>h</i> , мм | Довгі волокна | | | Короткі волокна | | | Частинки | | | Плівки | | | Волокниста оболонка | | |
|---------------------------|---------------|--------------------------------|------------|-----------|-----------------|-------------------|------------|-----------|-------------------|------------|-----------|------------|-----------|---------------------|-----------|--|
| | | <i>d</i> , мкм | % числ. | % мас. | δ^2 | <i>d</i> , мкм | % числ. | % мас. | <i>d</i> , мкм | % числ. | % мас. | % числ. | % мас. | % числ. | % мас. | |
| 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 | Переважають плівкові структури | | | | | | | | | | | | | | |
| 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 | |

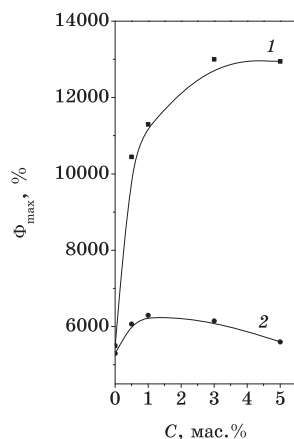


Рис. 4. Залежність максимально можливої фільтрної витяжки від вмісту кремнеземів в екструдатах: 1 — ПП/СПА/А-300; 2 — ПП/СПА/МАС.

Величина максимально можливої фільтрної витяжки екструдатів характеризує спроможність розтопу до повздовжнього деформування, тобто прядомість. Із рисунка 4 випливає, що залежності $\Phi_{\max} = f(c)$ для гідроксильованого та метильованого кремнеземів суттєво відрізняються. Значення Φ_{\max} для екструдатів з МАС майже в два рази менші за значення для екструдатів, що містять А-300. Це означає, що в повздовжньому полі міцність струменю суміші, що містить А-300, значно більша за рахунок специфічних взаємодій в міжфазному шарі силанольних груп поверхні кремнезему з амідними групами макромолекул СПА. У випадку з МАС утворюються слабкі Ван дер Ваальсові зв'язки між метильними групами поверхні кремнезему, метиленовими групами макромолекул СПА та макромолекулами ПП. Крім того, менша міцність (менша Φ_{\max}) струменю ПП/СПА/МАС зумовлена також значно нижчою в'язкістю його розтопу (рис. 2).

В процесі екструзії в щілині між рухомим та нерухомим дисками екструдера виникають розтягувальні та зсувові напруги, значення яких зростають зі зменшенням щілини. Чим менша величина щілини, тим вищий ступінь диспергування, і тим ймовірніше досягнення критичного ступеню диспергування, коли краплі полімеру дисперсної фази стійкі до розтягу та зсуву. Крім того, в результаті тепловиділення в дисковій зоні можуть посилюватись деструктивні процеси. Всі вказані явища послаблюються за умови збільшення величини щілини. Результати структуроутворення (табл. 1) засвідчують, що із трьох досліджених величин щілин оптимальною для нанонаповнених сумішей полімерів є 9,0 мм, в той час, як для вихідної суміші ПП/СПА для цієї величини щілини переважною структурою є плівки з екструдатів. З причини термодинамічної несумісності ПП та

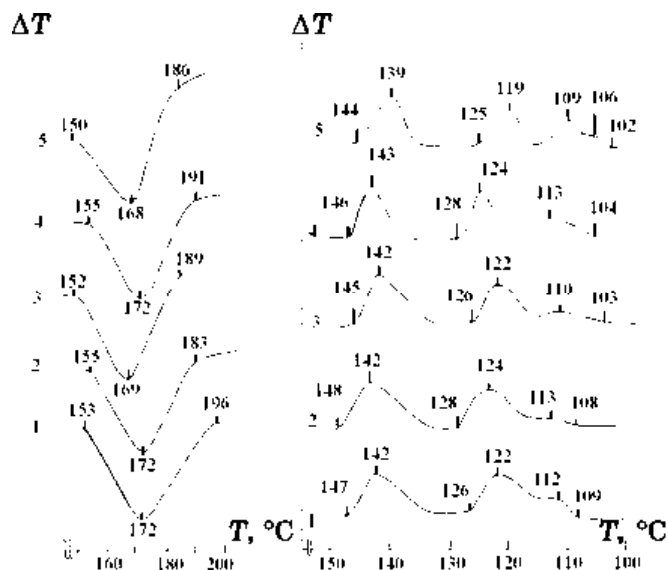


Рис. 5. Термограми топлення та кристалізації екструдатів: 1 — ПП/СПА 30/70, $h = 4,8$ мм; 2 — ПП/СПА/А-240 30/70/(1,0), $h = 4,8$ мм; 3 — ПП/СПА/МАС-242 30/70/(1,0), $h = 4,8$ мм; 4 — ПП/СПА/МАС-242 30/70/(1,0), $h = 6,0$ мм; 5 — ПП/СПА/МАС-242 30/70/(1,0), $h = 9,0$ мм.

СПА між цими полімерами в розтопі суміші не утворюється протяжний міжфазний шар, і в ньому має місце слабка взаємодія між компонентами. Тому напруги, що виникають в матриці за течії розтопу суміші полімерів, не передаються повною мірою краплям полімеру дисперсної фази і не деформують їх до струменів. Тоді для реалізації волокнуутворення необхідні більш високі напруги зсуву та розтягу, які можливі за малих величин щілин. Оптимальною величиною щілин для вихідної суміші ПП/СПА є 4,8 мм.

Кількісні дані з мікроструктури екструдатів (табл. 1) свідчать про значний вплив домішок як гідроксильованого, так і метильованого кремнеземів на процеси структуроутворення за течії розтопів суміші ПП/СПА. Так, за присутності 0,5–5,0% мас. нанодомішок у бінарній суміші спостерігається збільшення масової частки ПП, що витрачається на утворення довгих МВ, зменшується середній діаметер МВ, кількість плівок та частинок, з'являється зовнішня тонковолокниста оболонка в результаті міграційних процесів. Наприклад, введення 1% мас. А-240 за екструзії із щілиною 4,8 мм збільшує масову частку волокон від 50,4% до 63,6%, зменшує масову частку плівок від 49,5 до 21,4% мас, а середній діаметер довгих волокон понижується від 4,0 до 3,6 мкм. Порівняння даних для мікроструктури екструдатів з МАС-242 та А-240 підтверджує переваги першого над останнім.

ТАБЛИЦЯ 2. Характеристики процесів топлення й кристалізації екструдатів поліпропілен/співполіамід/кремнезем.

| Склад суміші, % мас. | Зазор, h , мм | Топлення, $T, ^\circ\text{C}$ | | | | Кристалізація, $T, ^\circ\text{C}$ | | | | |
|--------------------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------|-------|------------------------|------------------------------------|-----------------|-------|------------------------|-------|
| | | T_1 | $T_{\text{пл}}$ | T_2 | $\Delta T_{\text{пл}}$ | T_3 | $T_{\text{кр}}$ | T_4 | $\Delta T_{\text{кр}}$ | 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 | 109 | 17 | 38,0 |
| ПП/СПА 30/70 | 9,0 | 150 | 171 | 190 | 40 | 127 | 121 | 109 | 18 | 60,1 |
| ПП/СПА/А-240 30/70/ (1,0) | 4,8 | 155 | 169 | 189 | 44 | 128 | 124 | 108 | 20 | 56,7 |
| ПП/СПА/МАС-242 30/70/ (1,0) | 4,8 | 152 | 172 | 189 | 37 | 126 | 122 | 103 | 23 | 40,1 |
| ПП/СПА 30/70 | 6,0 | 152 | 170 | 188 | 36 | 127 | 123 | 106 | 21 | 46,5 |
| ПП/СПА/А-240 30/70/ (1,0) | 6,0 | 153 | 170 | 190 | 37 | 126 | 121 | 106 | 20 | 44,2 |
| ПП/СПА/А-240 30/70/ (1,0) | 9,0 | 153 | 171 | 192 | 41 | 128 | 123 | 106 | 22 | 40,4 |
| ПП/СПА/МАС-242 30/70/ (1,0) | 9,0 | 150 | 168 | 186 | 34 | 125 | 119 | 102 | 23 | 41,2 |
| | | | | | | | 106 | | | |

Так, для екструдатів, що містять МАС-242, одержаних за величини щілини 9,0 мм, середній діаметер МВ складає 1,5 мкм. Це нано-наповнені МВ з найменшим середнім діаметром, які вдалось одержати в наших експериментах. Поліпшення волокнутворення для сумішей, що містять МАС, пояснюється спорідненістю МАС до ПП за рахунок метильних груп, щеплених до поверхні кремнезему. В такому разі частинки МАС, ймовірно, будуть розташовані у міжфазному шарі на поверхні крапель ПП і, фактично, відіграватимуть роль міжфазного шару.

Відомо, що структура полімерних екструдатів визначається не лише мікрореологічними процесами на стадії перероблення, але й, значною мірою, здатністю полімерів дисперсної фази і дисперсійного середовища кристалізуватись, а також умовами, за яких відбувається процес кристалізації. Тому знання закономірностей фазових переходів в розтопах сумішей полімерів за присутності твердих нанорозмірних домішок є необхідним для розробки технології одержання ультратонких нанокompatитних волокон. На рисунку 5 наведено термограми топлення та кристалізації екструдатів подвійної та потрійної сумішей полімерів. Піки топлення відносяться до топлення обох полімерів: ПП та СПА. Вони слабкоінтенсивні, бо екструдати одержані за різкого охолодження у воді, а кристалізація за умови швидкого охолодження веде до невисокого ступеню кристалічності композиту.

Характерним для термограм кристалізації як бінарних, так і потрійних сумішей є поява додаткових низькотемпературних піків кристалізації ПП. Встановлена закономірність пояснюється дисперсним станом ПП (мікрволокна різного діаметра). Більш тонкі струмені ПП кристалізуються за значно нижчих температур, ніж струмені більшого діаметра. Поява третього, низькотемпературного піку кристалізації ПП (рис. 5), може бути віднесена до тієї частки ПП, що знаходиться у міжфазному шарі. Аналіза даних ДТА також засвідчує про значне звуження інтервалу топлення ПП в сумішах ПП/СПА (особливо нано-наповнених) за рахунок зростання температури початку кристалізації. Причиною останнього є кристалізація ПП за присутності уже твердого закристиалізованого СПА в процесі одержання зразків сумішей екструзійним способом. ΔT слабо залежить від величини щілини, а найменші значення досягаються для композицій з МАС 242.

Має місце підвищення $T_{кр}$ ПП тому, що останній кристалізується після того, як СПА перейшов у твердий кристалічний стан. Природа поверхні та величини щілин не впливають на $T_{кр}$ ПП. Інтервал кристалізації ПП в трикомпонентних сумішах розширюється порівняно з бінарною сумішшю ПП/СПА. Останнє можна пояснити більш тонким диспергуванням ПП за присутності кремнеземів, тобто поліпшеним волокнутворенням ПП в матриці СПА.

Ступінь кристалічності ПП в бінарній суміші ПП/СПА нижчий

за СК вихідного полімеру, що пов'язане з дисперсним станом ПП в суміші.

За умови використання щілини 9 мм, коли волокноутворення практично відсутнє, та коли ПП не перебуває в дисперсному стані, СК зростає до 60% і є значно вищим, ніж для вихідного ПП. На нашу думку, така закономірність може бути пояснена тим, що в цьому випадку має місце орієнтаційна кристалізація. Із введенням в бінарну суміш кремнеземів поліпшується волокноутворення, більша частка ПП припадає на перехідний шар. Ці фактори ведуть до зменшення СК. З іншого боку, нанодомішки виступають в ролі центрів кристалізації, що зумовлює зростання СК. Відіграють також свою роль і орієнтаційні процеси за деформації крапель ПП в рідинні струмені. Чим менша величина щілини, тим сильніше виражені орієнтаційні процеси, що призводять до зростання СК. Так, СК поліпропілену в композиції ПП/СПА/А-240 за умови використання щілини 4,8 мм складає 56,7%, а за збільшення величини щілини до 6,0 та 9,0 мм (послаблення орієнтації) СК знижується до 44,2 та 40,4% відповідно.

4. ВИСНОВКИ

Вивчено вплив кремнезему нанорозмірного діяпазону з гідроксильованою та метильованою поверхнями на реологічні властивості розтопу суміші поліпропілен/співполіамід.

Встановлено, що нанорозмірні кремнеземи впливають на параметри процесів топлення та кристалізації екструдатів сумішей полімерів.

Доведено, що введення нанорозмірних кремнеземів є дієвим способом регулювання волокноутворення за течії розтопів сумішей поліпропілен/співполіамід.

Показано, що нанорозмірний кремнезем зі щепленими до поверхні диметильними групами більш ефективно впливає на процес волокноутворення в сумішах поліпропілен/співполіамід за рахунок спорідненості його поверхні до поліпропілену.

Знайдено оптимальний склад сумішей та умови екструзії для одержання поліпропіленових мікрОВОЛОКОН з поліпшеними характеристиками.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. В. Цебренко, *Ультратонкие синтетические волокна* (Москва: Химия: 1991).
2. М. V. Tsebrenko, N. M. Resanova, A. P. Nikolaeva, I. A. Tsebrenko, and I. A. Lesar, *Polymer Eng. Sci.*, **39**, No. 6: 1014 (1999).
3. В. П. Соломко, *Наполненные кристаллизующиеся полимеры* (Киев: Наукова думка: 1980).
4. М. Ф. Галиханов, А. Е. Заикин, *Пластические массы*, № 3: 9 (1999).