

УДК 677.072.6

## ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИХ МІКРОВОЛОКОН, НАПОВНЕНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ ТА ЇХ КОМПОЗИЦІЯМИ З КОМПАТИБІЛІЗАТОРОМ

Цебренко М.В.<sup>1\*</sup>, Резанова В.Г.<sup>1</sup>, Картель М.Т.<sup>2</sup>, Мельник І.А.<sup>1</sup>, Приходько Г.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет технологій та дизайну

вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна, [mfibers@ukr.net](mailto:mfibers@ukr.net)

<sup>2</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України

вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Досліджено вплив вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та добавок ВНТ/компатибілізатор на закономірності течії розплавів поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА). Для наповнених сумішей зростають еластичність розплавів та величини поздовжньої деформації. Поєднання ВНТ з компатибілізатором сприяє покращенню волокнутворення ПП в матриці СПА за рахунок зменшення величини поверхневого натягу на межі розділу фаз компонентів, що приводить до підвищення стабільності рідких струменів ПП. Одержано наповнені поліпропіленові мікрОВОЛОНА з високою питомою поверхнею та гігроскопічністю.

### ВСТУП

Провідною світовою тенденцією галузі хімічних волокон є розробка технологій, що дозволяють формувати тонкі комплексні нитки. Зниження діаметрів філаментів до мікро- і нанорозмірів та введення в їх структуру нанодобавок докорінно змінює властивості волокон і ниток та сприяє створенню якісно нових матеріалів з регульованими характеристиками. Як наповнювачі використовують фуллерени, вуглецеві нанотрубки, кремнеземи, глиноземи, метали, їх оксиди тощо [1, 2]. Перспективною добавкою є вуглецеві нанотрубки (ВНТ), оскільки їм притаманний комплекс унікальних механічних, теплофізичних та електричних властивостей. Теплопровідність нанотрубок майже вдвічі перевищує цей показник для алмазу. Вони характеризуються рекордними механічними властивостями: міцність при розтягненні одношарових ВНТ складає 45 ГПа, в той час як сталеві сплави руйнуються при навантаженні у 2 ГПа. Модуль пружності при їх розтягненні складає 1.28÷1.80 ТПа (для порівняння, для сталі цей показник – 0.21 ТПа). Вуглецева нанотрубка дуже пружна при згині: вона гнеться як соломину, але не ламається і розпрямляється без ушкоджень. ВНТ мають високу твердість та корозійну стійкість, вони не розчиняються ні в

«царській горілці», ні в концентрованих лужних розчинах. Висока питома поверхня нанотрубок 500÷1500 м<sup>2</sup>/г забезпечує їм адсорбційну здатність. Вони ефективно поглинають сірководень, діоксид сірки, меркаптани, дисульфід, діоксини, хлор, фтор, амоніак. На сьогодні існує безліч комерційних застосувань вуглецевих нанотрубок. Створені різноманітні наноконізити на основі поліпропілену, поліетилену, їх сумішей та співполімерів, які мають високу механічну міцність, стійкість до дії багатьох агресивних реагентів та відкритого вогню, підвищені тепло- і електропровідність, здатність розсіювати і поглинати лазерне випромінювання тощо [3–5]. В літературі відсутні відомості про закономірності та технології формування наповнених наночастинками мікрОВОЛОН шляхом переробки розплавів сумішей полімерів. Тому однією з ключових задач галузі хімічних волокон є розробка методів одержання таких мікрОВОЛОН.

Мета роботи – дослідження закономірностей одержання та властивостей поліпропіленових мікрОВОЛОН, наповнених ВНТ.

### ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єкти дослідження – суміші поліпропілен/співполіамід складу 30/70 мас. %, наповнені вуглецевими нанотрубками та

\* контактний автор [mfibers@ukr.net](mailto:mfibers@ukr.net)  
ХФТП 2013. Т. 4. № 3

бінарними добавками ВНТ/компатибілізатор. Вихідні полімери: поліпропілен марки А-7, ТУ У 24.1-32292929-003:2007 виробництва Лисичанського хімічного заводу, співполіамід – співполімер  $\epsilon$ -капролактаму та солі АГ у співвідношенні 50 : 50 марки ПА-6/66, ОСТ 6-05-438-78 виробництва Свердловського хімічного заводу. Для модифікації властивостей ПП мікрОВОЛОКОН були вибрані тришарові вуглецеві нанотрубки, ТУ У 26.8-30969031-014-2007. Властивості ВНТ: легкий чорний порошок, зовнішній діаметр нанотрубок –  $10 \div 20$  нм, насипна густина –  $29 \text{ г/дм}^3$ , питома поверхня –  $340 \text{ г/м}^2$ . Концентрація ВНТ ( $C_{\text{ВНТ}}$ ) складала 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас. % від маси поліпропілену. Як компатибілізатори використовували співполімер етилену з вінілацетатом (СЕВА) та олеат натрію, які вводили в суміш в кількості 3.0 мас. % від маси ПП. Їх вибір обґрунтований тим, що вони покращують спорідненість між ПП і СПА на межі поділу фаз [6]. В роботі був використаний СЕВА марки FL 00714, вміст вінілацетатних груп – 14 %, індекс розплаву –  $7.5 \text{ г/10 хв}$ , виробництва Бельгії. Натрій олеїновокислий ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ ) на основі олеїну «Б» ТУ 6-09-1224-83 мав такі характеристики: аморфні частинки жовтуватого кольору, вміст основної речовини – 98.0 %; молекулярна маса – 304; кислотність – відсутня; маса лугів (в перерахунку на NaOH) – 0.5 %.

Змішування полімерів та введення добавок здійснювали за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера марки ЛПП-25, на якому між рухомим та нерухомим дисками виникають значні розтягуючі напруження, що покращує рівномірність змішування полімерів та добавок. Для забезпечення максимального вмісту ВНТ у волокноутворюючому компоненті (ПП) та підвищення однорідності розподілу їх попередньо вводили у розплав поліпропілену, потім одержані гранули ПП/ВНТ змішували з СПА. В'язкість ( $\eta$ ) розплавів вихідних ПП, СПА та бінарних і трикомпонентних сумішей визначали методом капілярної віскозиметрії за допомогою мікрОВІСКОЗИМЕТРА МВ-2 в діапазоні напруг зсуву  $\tau = (0.1-5.7) \cdot 10^4 \text{ Па}$  при  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ . Еластичні властивості оцінювали за величиною розбухання ( $B$ ) екструдатів, відпалених за методикою [7]. Гарантійна похибка експерименту складала  $\pm 5 \%$ . Режим

течії ( $n$ ) визначали за величиною тангенса кута нахилу дотичної до осі абсцис у певній точці кривої течії. Здатність розплаву до поздовжнього деформування оцінювали за величиною максимальної фільтрної витяжки ( $F_{\text{max}}$ ) з гарантійною похибкою  $\pm 7 \%$ . Про вплив добавок на структуроутворення в екструдатах сумішей судили за мікрофотографіями поперечних і поздовжніх зрізів, а також шляхом підрахунку під мікроскопом кількості всіх типів структур та визначення їх розмірів у залишку після екстракції матричного полімеру з екструдату. Дослідження проводили за допомогою мікроскопа МБД-15 та скануючого електронного мікроскопа марки GEOL GSM-35. Отримані дані обробляли методами математичної статистики, у результаті чого визначали середній діаметр ( $d$ ) мікрОВОЛОКОН та масову частку всіх типів структур. Для дослідження впливу ВНТ на процеси розпаду ПП мікрОВОЛОКОН в матриці СПА робили поздовжні зрізи екструдатів сумішей, розміщували їх на нагрівальному столику мікроскопа, підвищували температуру і фотографували різні стадії процесу розпаду. При відповідній температурі ПП мікрОВОЛОКОН стають «варикозними», а потім по закінченні «часу життя» розпадаються на ланцюжок крапель. З мікрофотографій вимірювали радіус 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 [8]. По даним кінетики розпаду мікрОВОЛОКОН розраховували коефіцієнт нестабільності ( $q$ ), «час життя» (розпаду) струменів ( $t_{\text{ж}}$ ), приведений час розпаду ( $t_{\text{ж}}/R$ ) та величину міжфазного натягу ( $\gamma_{\text{ф}}$ ). Із гранул досліджуваних сумішей на прядильній машині екструдерного типу формували композиційні мононитки з фільтрною витяжкою 1000 % і витягували їх з кратністю 7. Комплексні нитки із ПП мікрОВОЛОКОН одержували після екстракції матричного полімеру з композиційних монониток. Міцність при розриві та початковий модуль ниток визначали на розривній машині марки КТ 7010 AZ. Питому поверхню мікрОВОЛОКОН розраховували з

термограм сушки термогравіметричним методом [9].

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Однією з основних характеристик полімерних систем у в'язкотекучому стані є зсувова в'язкість. Раніше одержані результати досліджень [10] реологічних властивостей розплаву ПП, наповненого вуглецевими нанотрубками, свідчать про підвищення в'язкості на 5÷50 % за умови збільшення вмісту добавки від 0.1 до 1.0 мас. %. Відомо, що на  $\eta$  розплавів сумішей полімерів впливає багато факторів: хімічна природа вихідних компонентів та їх співвідношення, явища на межі поділу фаз, процеси структуроутворення при течії, вміст та властивості наповнювача тощо. Аналіз табл. 1 свідчить, що введення ВНТ не змінює загальну закономірність різкого падіння в'язкості бінарної суміші порівняно з  $\eta$  розплавів вихідних компонентів. Експериментальні величини ефективної в'язкості розплавів трикомпонентних сумішей у 3.5÷4.2 рази нижчі від адитивних значень ( $\eta_{ад}$ ). При цьому збільшення концентрації ВНТ з 0.05 до 1.0 мас. % приводить до підвищення в'язкості розплаву.

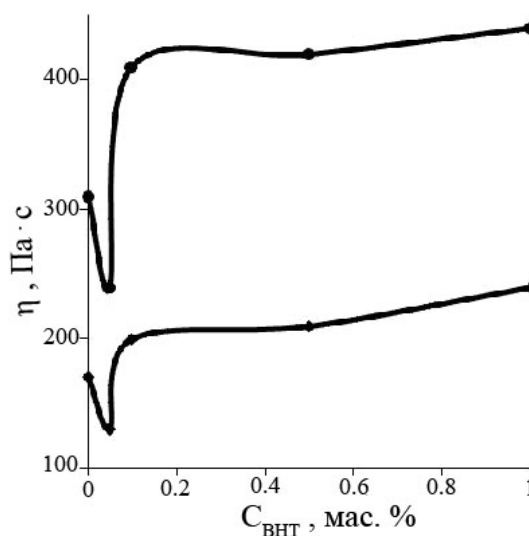
**Таблиця 1.** Вплив добавок ВНТ на реологічні властивості розплаву суміші ПП/СПА

Склад суміші ПП/СПА/ ВНТ, мас. %	$\eta$ , Па·с		n
	$\eta_{експ.}$	$\eta_{ад.}$	
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

Встановлену закономірність можна пояснити конкуруючим впливом двох протилежних чинників: тверді добавки ВНТ структурують розплав та підвищують його в'язкість. З іншого боку,  $\eta$  зменшується за рахунок утворення рідких струменів полімеру дисперсної фази (ПП) у матриці СПА. Таким чином, можна зробити висновок про домінуючий вплив волокнутворення, що підтверджується різким падінням в'язкості наповнених сумішей порівняно з  $\eta$  вихідних компонентів. Розплав модифікованих компо-

зицій, як і вихідної суміші ПП/СПА, є неньютонівськими рідинами. При цьому ступінь відхилення від ньютонівського режиму течії, судячи з величини n, практично не залежить від кількості добавки (табл. 1).

Важливою умовою одержання необхідних показників у волокон, наповнених ВНТ, є диспергування добавки, рівномірного її розподілу та оптимальної орієнтації в розплаві полімеру, а також забезпечення передачі напруг від матриці до наповнювача. Досягнути цього досить складно через високу надлишкову поверхневу енергію вуглецевих нанотрОбок, яка зумовлює їх агрегацію, а також через значну хімічну активність ВНТ, обумовлену наявністю на їх поверхні гідроксильних і карбоксильних функціональних груп, які утворюються при їх очищенні від домішок мінеральними кислотами. Для покращення диспергування нанотрОбок в розплав суміші додатково вводили компатибілізатор – речовину, що підвищує сумісність компонентів на межі поділу фаз та зменшує міжфазний натяг. Вплив співполімеру етилену з вінілацетатом на в'язкість розплаву суміші ПП/СПА/ВНТ демонструє рис. 1.



**Рис. 1.** Залежність в'язкості розплавів сумішей полімерів ПП/СПА/ВНТ/СЕВА від концентрації ВНТ, точки відповідають  $\tau \cdot 10^{-4}$ , Па: 5.69(♦); 1.62(●)

Залежність  $\eta = f(C_{ВНТ})$  для чотирикомпонентних композицій має складний характер – в'язкість розплавів спадає, коли вміст ВНТ становить 0.05 мас. %. Остання закономірність істотніше проявляється для

сумішей, що містять як компатибілізатор СЕВА, та при зменшенні напруг зсуву. Це може бути пов'язане з ефектом так званих малих концентрацій, описаним в роботі [11]. Екстремальну зміну реологічних властивостей розплавів сумішей при введенні десятих долей відсотка добавки автори пояснюють зміною термодинамічних параметрів системи, в першу чергу термодинамічної сумісності чи несумісності компонентів. З рис. 1 видно, що подальше підвищення концентрації ВНТ в суміші приводить до росту  $\eta$  її розплаву.

Характерною особливістю, що має місце при витіканні розплавів полімерів та їх сумішей з формуючого отвору з будь-яким профілем, є збільшення поперечного перетину екструдату (розбухання) в порівнянні з розмірами фільтри. Основною причиною останнього є релаксація високоеластичних деформацій, накопичених в розплаві суміші під час течії по каналу, і особливо у вхідній зоні. Еластичність розплаву суттєво впливає на його здатність до переробки та збереження форми виробами. В даній роботі встановлено, що величини розбухання струменів після виходу із капіляра віскозиметра для бінарних та модифікованих сумішей в 1.5÷2.3 рази вищі, ніж у вихідних компонентів, проте це не перешкоджає їх стабільній переробці у композиційні нитки. Відомо, що високоеластичні деформації не релаксують миттєво. Опосередковано їх можна оцінити за величиною розбухання екструдатів "В", відпалених у вільному стані [7].

Як видно з рис. 2, введення твердої добавки в суміш ПП/СПА зумовлює зменшення еластичності розплаву, що проявляється в зниженні значень «В» в усьому дослідженому діапазоні концентрацій ВНТ. Для чотирикомпонентних сумішей, що містять добавки компатибілізаторів, характер залежності від вмісту ВНТ не змінюється, але рівноважні величини розбухання зростають. Раніше нами було показано, що «В» є непрямою характеристикою специфічного волокноутворення [12]. Рідкі струмені полімеру дисперсної фази накопичують значні величини високоеластичної деформації і, поряд з полімерами суміші, вносять основний вклад в загальну еластичність їх розплавів. Прямі мікроскопічні дослідження показали зменшення середнього діаметра мікрволокон та зростання їх масової частки в сумішах з добавками ВНТ. Збільшення розбухання

екструдатів компатибілізованих сумішей є непрямим свідченням подальшого покращення волокноутворення ПП в матриці СПА. При цьому добавка СЕВА є більш ефективною, судячи з величин «В». В той же час розбухання екструдатів спадає з ростом концентрації нанотрубок. Одержаний результат можна пояснити тим, що наночастинки ВНТ, потрапляючи в рідкі струмені ПП, перешкоджають вивільненню накопиченої деформації.

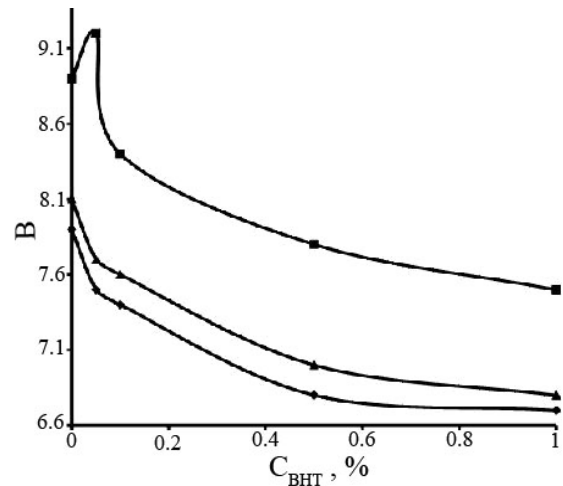
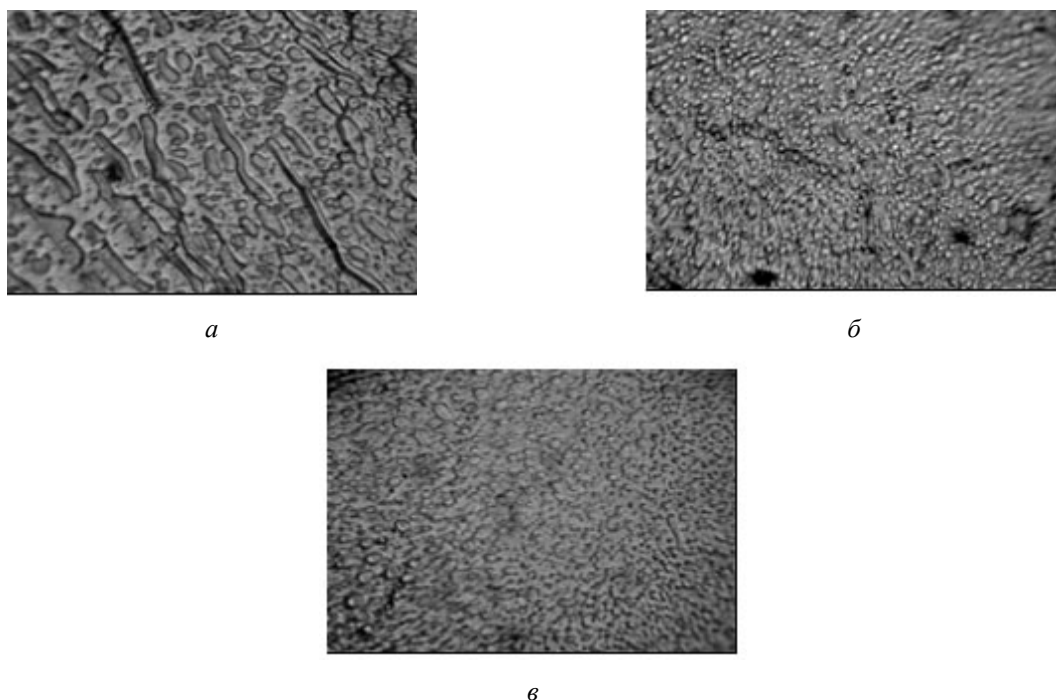


Рис. 2. Залежність величини розбухання екструдатів сумішей від концентрації ВНТ: ◆ – ПП/СПА/ВНТ; ▲ – ПП/СПА/ВНТ/олеат натрію; ■ – ПП/СПА/ВНТ/СЕВА

Аналіз мікрофотографій поперечних зрізів та відмитих від СПА залишків ПП свідчить, що специфічне волокноутворення має місце для сумішей ПП/СПА/ВНТ в дослідженому діапазоні концентрацій нанонаповнювача (табл. 2. рис. 3). Добавки ВНТ підвищують ступінь диспергування ПП в матриці СПА (рис. 3 б).

Детальні кількісні мікроскопічні дослідження підтверджують покращення реалізації явища специфічного волокноутворення в наповнених сумішах ПП/СПА: поліпропіленові мікрволокна є переважаючим типом структури в екструдатах, частка поліпропілену, що витрачається на волокноутворення, зростає (до 96.4 мас. %), знижується середній діаметр мікрволокон до 2.7 мкм проти 3.8 мкм для вихідної суміші. Введення ВНТ уповільнює міграційні процеси, що приводить до зменшення кількості плівок (табл. 2).



**Рис. 3.** Мікрофотографії поперечних зрізів екструдатів сумішей ПП/СПА/ВНТ/СЕВА складу: 30/70/0/0 (а); 30/70/0.1/0 (б); 30/70/0.1/3 (в). Збільшення  $\times 400$

**Таблиця 2.** Вплив добавок ВНТ та компатибілізаторів на характеристики процесів структуроутворення в розплавах сумішей ПП/СПА

Добавка		Середній діаметр мікрОВОЛОКОН, мкм	Типи структур, мас. %		
назва	кількість, мас. %		мікрОВОЛОКНА	частинки	плівки
без добавки		3.8	72.7	4.3	23.0
ВНТ	0.05	2.7	90.4	4.3	5.3
ВНТ	0.1	2.7	91.7	2.6	5.7
ВНТ	0.5	3.0	96.4	2.3	1.1
ВНТ	1.0	3.2	93.4	1.2	5.4
ВНТ/СЕВА	0.1/3.0	1.8	96.8	0.4	2.8
ВНТ/олеат Na	0.1/3.0	2.0	94.5	0.2	5.3

Відомо, що введення компатибілізаторів є одним із дієвих чинників, які дозволяють регулювати морфологію сумішей ПП/СПА [6]. Одержані результати узгоджуються з цим висновком і свідчать, що одночасне використання нанодобавки і компатибілізатора обумовлює подальше зменшення діаметрів мікрОВОЛОКОН та кількості небажаних типів структур (частинок, плівок).

Одним з мікрореологічних процесів, що формує структуру полімерних дисперсій, є руйнування рідких струменів (циліндрів), утворених при течії їх розплавів. Знання закономірностей розпаду струменів одного

полімеру в матриці іншого дозволяє керувати явищем специфічного волокноутворення. Причиною руйнування рідкого циліндру є виникнення на його поверхні збурень хвильового характеру, амплітуда яких зростає експоненціально з часом [8]:

$$a = a_0 \exp(qt_{\text{ж}}), \quad (1)$$

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

Струмінь стає нестабільним і розпадається на краплі за умови, що величина амплітуди збурення дорівнює його радіусу

(R). Результати впливу добавок ВНТ на закономірності розпаду ПП мікрОВОЛОКОН в матриці СПА наведені в табл. 3.

**Таблиця 3.** Характеристики кінетики розпаду ПП мікрОВОЛОКОН в матриці СПА

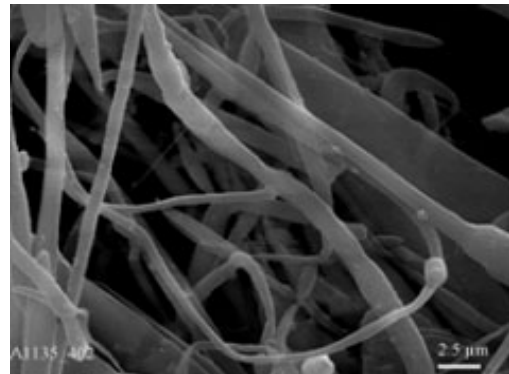
Вміст добавки, мас. %	r/R	q	$t_{ж}, c$	$t_{ж}/R,$ с/мкм	$\gamma_{af},$ мН/м
без добавки	1.7	0.0348	32.6	24.5	2.60
0.05	1.8	0.0220	42.3	35.7	0.53
0.1	1.7	0.0181	71.7	55.3	0.27
0.5	1.7	1.0180	67.4	50.7	0.28
1.0	1.8	1.0186	52.4	46.3	0.32

Вуглецеві нанотрубки підвищують стабільність рідкого струменя, про що свідчить збільшення часу життя, приведеного часу життя ( $t_{ж}/R$ ) та зменшення коефіцієнта нестабільності. Стійкість мікрОВОЛОКОН залежить від концентрації нанодобавки: приведений час максимальний, коли вміст ВНТ складає 0.1 мас. %. Відомо, що на закономірності розпаду струменів впливає ступінь взаємодії полімерів на межі поділу фаз, який визначає товщину перехідного шару. Шар полімеру навколо частинки нанодобавки має кінцеву товщину, і його властивості різко відрізняються від аналогічних характеристик вихідних полімерів. Експериментально визначена товщина міжфазного шару коливається в межах 0.004÷0.16 нм [1].

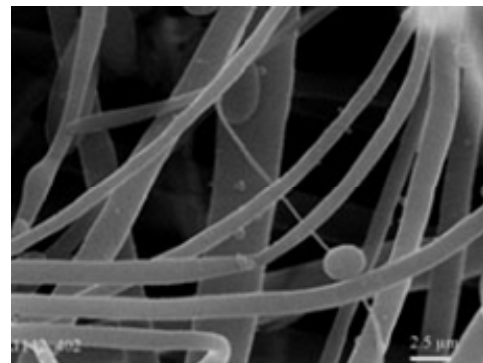
Теорія Томотіки [8] дає можливість визначити величину міжфазного натягу між полімерами суміші. Дані, наведені в табл. 3, підтверджують зменшення величини міжфазного натягу з 2.60 мН/м (для вихідної суміші) до 0.28 мН/м – для суміші, що містить 0.5 мас. % ВНТ. Це, очевидно, є результатом покращення спорідненості на межі поділу фаз, обумовленого високою питомою поверхнею та хімічною активністю ВНТ. Зростання стабільності рідких циліндрів ПП підтверджується відсутністю на електронних мікрофотографіях «варикозних» мікрОВОЛОКОН, які є результатом незавершеного розпаду струменів розплаву ПП (рис. 4). Час розпаду (час життя –  $t_{ж}$ ) рідкого циліндра прямо пропорційний в'язкості розплаву ( $\eta$ ), його радіусу (R) і обернено пропорційний міжфазному поверхневому натягу:

$$t_{ж} = \eta R / \gamma_{af}. \quad (2)$$

Отже, за інших однакових умов, зменшення  $\gamma_{af}$  сприяє покращенню волокнуутворення ПП в матриці СПА за рахунок стабілізації струменів меншого діаметра. З табл. 3 видно, що при введенні в розплав суміші ПП/СПА вуглецевих нанотрубок співвідношення r/R є практично постійною величиною і складає 1.7÷1.8. Це свідчить про те, що механізм розпаду рідких струменів ПП в матриці СПА однаковий для вихідної і модифікованих сумішей.



a



b

**Рис. 4.** Електронні мікрофотографії поліпропіленових мікрОВОЛОКОН із сумішей ПП/СПА/ВНТ складу 30/70/0 (a), 30/70/0.5 (б)

Важливою технологічною характеристикою розплавів полімерів та їх сумішей є здатність до переробки у волокна та плівки, яка визначається величиною максимальної фільтрної витяжки ( $F_{max}$ ). Одержані результати свідчать, що мінімальну прядомість ( $F_{max}$ ) має розплав вихідної суміші, що обумовлено несумісністю компонентів та слабкою взаємодією між ПП і СПА на межі поділу фаз (рис. 5). Введення добавки в кількості 0.05÷0.5 мас. % супроводжується ростом  $F_{max}$ . Це пов'язано як із підвищенням в'язкості розплаву, так і з покращенням волокнуутворення

ПП в матриці СПА. Відомо, що анізотропні структури збільшують здатність розплаву до поздовжньої деформації [13]. Використання бінарних добавок ВНТ/компатибілізатор полегшує деформацію струменів розплавів у розтягуючому полі. Зростання величини  $F_{\max}$  розплавів компатибілізованих сумішей є результатом подальшої зміни процесів структуроутворення ПП в матриці СПА під дією добавок та зміцнення струменя розплаву за рахунок утворення специфічних взаємодій між компонентами на межі поділу фаз.

Важливими показниками для ниток є їх механічні характеристики. Результати дослідження властивостей комплексних ниток із вихідних ПП мікрОВОЛОКОН та наповнених вуглецевими нанотрубками наведені в табл. 4.

Одержані дані підтверджують раніше зроблений висновок про те, що властивості комплексних ниток, сформованих із розплавів сумішей полімерів, значною мірою визначаються типом структур дисперсної фази в матриці [12]. Утворення великої кількості плівок (23 мас. %) знижує механічні показники ниток із ПП мікрОВОЛОКОН. Як і слід було очікувати, введення ВНТ сприяє підвищенню міцності ( $P$ ) і початкового модуля ( $E$ ) модифікованих ниток. Добавки компатибілізаторів підсилюють цей ефект.

Відомо, що поліпропілен є гідрофобним полімером з рівноважним водопоглинанням 0.1÷0.2 мас. %. Для наповнених ПП мікрОВОЛОКОН гігроскопічність зростає у 15÷20 разів, що обумовлено збільшенням їх питомої поверхні (табл. 5).

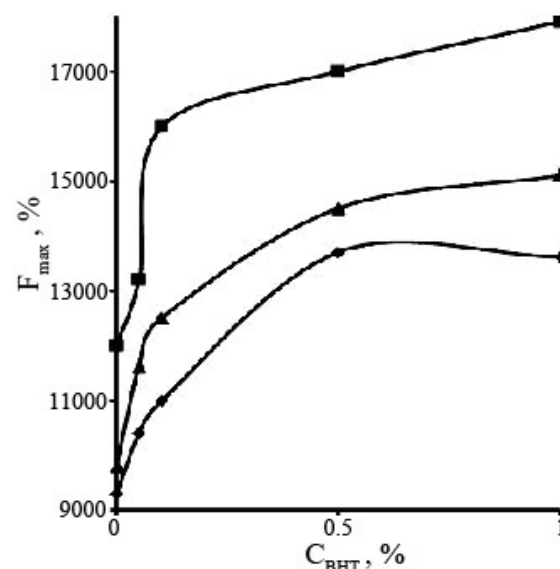


Рис. 5. Залежність максимальної фільтрної витяжки розплавів сумішей полімерів від концентрації ВНТ: ◆ – ПП/СПА/ВНТ; ▲ – ПП/СПА/ВНТ/олеат натрію; ■ – ПП/СПА/ВНТ/СЕВА

Таблиця 4. Вплив добавок ВНТ та ВНТ/компатибілізатор на механічні властивості комплексних ниток

Добавка		Текс	P, МПа	E, МПа	$\epsilon, \%$
назва	вміст, мас. %				
без добавок		4.2	170	2800	13.3
ВНТ	0.1	4.0	230	3500	10.7
ВНТ/СЕВА	0.1/3.0	3.3	260	3800	13.6
ВНТ/ол. Na	0.1/3.0	3.1	280	4500	12.7

Таблиця 5. Вплив добавок ВНТ і ВНТ/компатибілізатор на питому поверхню та пористість ПП мікрОВОЛОКОН

Добавка	назва	вміст, мас. %	Об'єм пор, $\text{м}^3/\text{г} \cdot 10^{-3}$				Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$
			макропори	мікропори	ультрапори		
					полішар	моношар	
без добавок			1.4	1.04	0.42	0.58	84.0
ВНТ		0.1	4.5	6.0	0.53	0.52	180.0
ВНТ/СЕВА		0.1/3.0	3.9	7.3	0.43	0.49	190.0
ВНТ/ол. Na		0.1/3.0	2.7	8.2	0.42	0.59	220.0

## ВИСНОВКИ

Досліджені фізико-хімічні закономірності одержання поліпропіленових мікрОВОЛОКОН, наповнених вуглецевими нанотрубками. Показано, що наночастинки ВНТ в кількості 0.05÷1.0 мас. % не перешкоджають специфічному волокнуутворенню при течії розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід, покращуючи його. Останнє підтверджується збільшенням частки поліпропілену, що утворює мікрОВОЛОКНА, зменшенням їх діаметра та кількості плівок. Волокнуутворенню ПП в матриці СПА сприяє підвищення термодинамічної стабільності рідких струменів (мікрОВОЛОКОН) меншого діаметра, обумовленої зменшенням поверхневого натягу на межі поділу фаз, а також те, що на частинках ВНТ гаситься амплітуда хвилі руйнівного збудження.

Для запобігання процесам агрегації наночастинок та для покращення однорідності

їх розподілу в сумішах запропоновано вводити олеат натрію і співполімер етилену з вінілацетатом як компатибілізатори.

Встановлено, що добавки вуглецевих нанотрубок не погіршують реологічні властивості розплавів сумішей ПП/СПА. Ефект наповнення (підвищення в'язкості) проявляється незначною мірою; має місце зменшення еластичності розплавів, як і для звичайних наповнених систем; збільшується здатність розплавів сумішей до переробки.

Сформовано комплексні нитки з ПП мікрОВОЛОКОН, наповнених вуглецевими нанотрубками. Вони характеризуються високими гігроскопічністю та питомою поверхнею. Остання перевищує аналогічний показник для вихідних мікрОВОЛОКОН у 2.1÷2.6 рази та на декілька порядків для текстильних поліпропіленових ниток.

## **Свойства полипропиленовых микроволокон, наполненных углеродными нанотрубками и их композициями с компатибилизатором**

**Цебренько М.В., Резанова В.Г., Картель Н.Т., Мельник И.А., Приходько Г.П.**

*Киевский национальный университет технологий и дизайна  
ул. Немировича-Данченко, 2, Киев, 01011, Украина, mfibers@ukr.net  
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

*Исследовано влияние углеродных нанотрубок (УНТ) и добавок УНТ/компатибилизатор на закономерности течения расплавов полипропилен/сополиамид (ПП/СПА). Для наполненных смесей растут эластичность расплавов и величины продольной деформации. Сочетание УНТ с компатибилизатором способствует улучшению волокнуобразования ПП в матрице СПА за счет уменьшения величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз компонентов, что приводит к стабильности жидких струй ПП. Получены наполненные полипропиленовые микроволокна с высокой удельной поверхностью и гигроскопичностью.*



## Properties of polypropylene microfibres filled with carbon nanotubes and their composites with compatibilizer

Tsebrenko M.V., Rezanova V.G., Kartel M.T., Melnik I.A., Prikhod'ko G.P.

*Kyiv National University of Technology and Design  
2 Nemirovich-Danchenko Str., Kyiv, 01011, Ukraine, mlfibers@ukr.net  
Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*Influence of carbon nanotubes (CNT) and additives of CNT/compatibilizer on regularities of polypropylene/copolyamide (PP/CPA) mixture melts flowing has been investigated. It has been shown that for nanofilled melts the elasticity and longitudinal deformation values increase. It has been found that addition of CNT and compatibilizer furthers PP fiberforming in CPA matrix improving. It is explained by decreasing of interfacial tension at the interface of the components. The latter leads to stabilization of PP liquid streams. The nanofilled PP microfibers with increasing specific surface and hygroscopicity have been prepared.*

**Keywords:** *polypropylene/copolyamide mixture melt, carbon nanotube, fiberforming, porosity, specific surface*

### ЛІТЕРАТУРА

1. Anthony L.A. Science and thechnology of polymer nanomer nanofibers. – Hoboken, New Jersey. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 424 p.
2. Мельник І.А., Цебрєнко М.В. Закономерности формования 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. – Москва: Техносфера, 2004. – 327 с.
5. Харрис П. Мир материалов и технологий. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века / Пер. с англ. под редакцией и с дополнением Чернозатонского Л.А. – Москва: Техносфера, 2003. – 335 с.
6. Резанова В.Г., Цебрєнко 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.
7. 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. – V. 19, N 2. – P. 481–501.
8. Tomotika S. On the stability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid // Proc. Roy. Soc. – 1935. – V. A 150. – P. 322–337.
9. Луцик Р.В., Малкин Э.С., Абаржи И.И. Тепло- и массообмен при обработке текстильных материалов. – Киев: Наукова думка, 1993. – 343 с.
10. Резанова Н.М., Мельник І.А., Цебрєнко М.В. та ін. Реологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід /вуглецеві нанотрубки // Вісник КНУТД. – 2010. – № 1. – С. 223–229.
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. Цебрєнко М.В. Ультратонкие синтетические волокна. – Москва:Химия, 1991. – 214 с.
13. Кулезнев В.Н. Смесии полимеров. – Москва: Химия, 1980. – 304 с.

*Надійшла 10.04.2013, прийнята 17.06.2013*