

УДК 677.072.6

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ НАПОВНЕНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ  
НАНОТРУБКАМИ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИХ МІКРОВОЛОКОН**

Н.М.РЕЗАНОВА, І.А.МЕЛЬНИК, А.О.ГОТФРІД, І.О.ЦЕБРЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

М.Т.КАРТЕЛЬ, Г.П.ПРИХОДЬКО

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

*Досліджено вплив добавок вуглецевих нанотрубок на закономірності течії та структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілен/співполіамід. Показано, що зміна концентрації добавки є дієвим чинником регулювання явища специфічного волокноутворення. Встановлено існування універсальної залежності в'язкості у приведених координатах щодо вмісту добавки і температури, що свідчить про подібність релаксаційних спектрів досліджених композицій*

Розробка полімерних матеріалів з наперед заданими характеристиками – ключовий напрямок сучасної науки і техніки. Найбільш перспективним є створення якісно нових нанокомпозитів та нанопоповнених волокон. Шляхом введення частинок різної хімічної природи, розміру та конфігурації в розплави промислових полімерів одержують волокна з регульованими властивостями. Як модифікатори застосовують: вуглець (фулерени, одно- та багат шарові нанотрубки), кремнеземи, глиноземи, метали, їх оксиди тощо. При цьому модифіковані волокна набувають комплекс корисних властивостей, а саме: високу механічну міцність, стійкість до дії багатьох агресивних реагентів, ультрафіолетового опромінення та відкритого вогню, підвищені тепло- і електропровідність, фотоактивність, сенсорні показники. Нанопоповнені волокна задовольняють максимальну кількість вимог щодо надійності і безпеки життєдіяльності людини [1]. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ), завдяки комплексу унікальних властивостей, є особливо привабливим наповнювачем. Вони в 100 разів міцніші за сталь і в 6 разів легші за неї, а модуль Юнга досягає терапаскалів. Введення 5 об. % ВНТ в поліпропіленові волокна підвищує їх міцність і модуль пружності майже в 3 рази. Волокна, що містять (5±20) мас. % нанотрубок, хімічно стійкі до дії багатьох реагентів. Використання ВНТ з різними властивостями дозволяє створювати як антистатичні моноволокна, так і волокна з електропровідністю, зрівнюваною з міддю [1,2].

**Постановка завдання**

Виконані нами дослідження показали, що введення в розплав суміші поліпропілен/співполіамід вуглецевих нанотрубок дозволяє регулювати процеси структуроутворення при їх течії та не проявляє негативного впливу на реологічні властивості розплавів модифікованих композицій [3,4]. Використання математичних методів для узагальнення експериментальних даних щодо в'язкісних властивостей розплавів сумішей полімерів є важливим з наукової і практичної точок зору. Так, метод, оснований на температурно-(концентраційно-) часовій або частотній суперпозиції (приведенні), дозволяє, використовуючи сучасні прилади для реологічних досліджень, розширити зміну величин швидкості зсуву до 5-ти десяткових порядків та суттєво збільшити діапазон концентрацій модифікатора [5].

Мета роботи – вивчення впливу добавок вуглецевих нанотрубок на закономірності одержання нанопоповнених поліпропіленових мікрОВОЛОКОН.

**Об'єкти дослідження**

Об'єкти дослідження – розплави сумішей поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) зі співвідношенням компонентів 30/70 мас. %. Як модифікуючу добавку вибрали тришарові вуглецеві нанотрубки, які мають меншу схильність до агрегації, ніж одношарові. Концентрація ВНТ складала  $(0,05 \div 1,0)$  мас. % від маси поліпропілену. Для запобігання агрегації нанотрубок та забезпечення однорідного їх розподілу змішування компонентів здійснювали за методикою, розробленою авторами [3]. Характеристики вихідних полімерів та ВНТ, а також методики дослідження реологічних властивостей розплавів описані в роботі [4]. Процеси структуроутворення в екструдатах сумішей оцінювали якісно – за мікрофотографіями поперечних і поздовжніх зрізів екструдатів та кількісно – шляхом підрахунку під мікроскопом числа всіх типів структур та визначення їх розмірів у залишку після екстракції матричного полімеру (СПА) з екструдату. Для обробки та узагальнення експериментальних даних щодо в'язкісних властивостей розплавів модифікованих сумішей полімерів використовували метод температурно-(концентраційно-) суперпозиції. Суть його полягає в тому, що результати залежності логарифму напруги зсуву ( $\tau$ ) від логарифму швидкості зсуву ( $\dot{\gamma}$ ), одержані при різних концентраціях (температурах), можуть бути суміщені переміщенням вздовж осі швидкості зсуву на величину  $\lg a_T$  ( $a_T$  - коефіцієнт приведення) [5].

**Результати та їх обговорення**

Аналіз мікрофотографій поперечних зрізів та відмитих від СПА залишків ПП показав, що специфічне волокнуутворення має місце для сумішей ПП/СПА/ВНТ в дослідженому діапазоні концентрацій нанонаповнювача. Добавки ВНТ підвищують ступінь диспергування ПП в матриці СПА (рис.1).

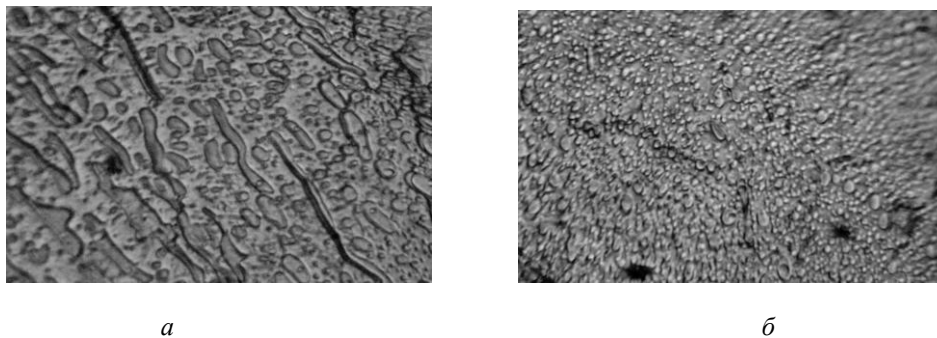


Рис. 1. Мікрофотографії поперечних зрізів екструдатів сумішей ПП/СПА/ВНТ складу:  
30/70/0 (а); 30/70/0,1 (б). Збільшення у 400 раз

Детальні кількісні мікроскопічні дослідження підтверджують можливість чіткої реалізації явища специфічного волокнуутворення для модифікованих сумішей ПП/СПА з добавками  $(0,05 \div 1,0)$  мас. % вуглецевих нанотрубок (табл.). Переважаючим типом структури в екструдатах з нанодобавками є поліпропіленові мікрОВОлокна, масова частка яких більша ніж для вихідної суміші. Вміст ВНТ суттєво впливає на процеси структуроутворення при течії розплавів ПП/СПА. Так, як видно з табл., в екстудатах трикомпонентних сумішей, що містять  $(0,05 \div 0,5)$  мас. % ВНТ, зростає доля поліпропілену, що витрачається на волокнуутворення (до 96,4 мас.%), зменшується середній діаметр мікрОВОлокон ( $\bar{d}$ ) та покращується їх однорідність. Про останнє свідчить зниження величини дисперсії розподілу мікрОВОлокон за діаметрами ( $\sigma^2$ ) для трикомпонентних сумішей.

Таблиця. Вплив добавок ВНТ на процеси структуроутворення в суміші ПП/СПА

Вміст ВНТ, мас. %	Типи структур				
	мікрОВОЛОКНА			частинки мас. %	плівки мас. %
	д, мкм	мас. %	$\sigma^2$ , мкм <sup>2</sup>		
0	3,3	72,7	1,6	4,3	23,0
0,05	2,7	90,4	1,2	4,3	5,3
0,1	2,7	91,7	1,0	2,6	5,7
0,5	3,0	96,4	0,8	2,3	1,1
1,0	3,2	93,4	1,9	1,2	5,4

При підвищенні концентрації добавки до 1,0 мас. % волокноутворення дещо погіршується, залишаючись кращим в порівнянні з бікомпонентною сумішшю. Показано, що введення нанонаповнювача уповільнює міграційні процеси, що призводить до падіння кількості плівок та зникнення зовнішньої тонковолокнистої оболонки (рис.1, табл.). Встановлене покращення специфічного волокноутворення в нанонаповнених сумішах можна пояснити стабілізуючою дією наночастинок ВНТ на рідкі струмені поліпропілену, що запобігає розпаду термодинамічно нестійких струменів (мікрОВОЛОКОН) на краплі.

Узагальнення даних щодо в'язкості методом температурно-концентраційної суперпозиції (приведення) ґрунтується на тому, що зміна ефективної в'язкості розплаву зумовлюється комплексом релаксаційних властивостей системи в початковому стані, тобто найбільшою ньютонівською в'язкістю ( $\eta_n$ ). Метод може бути використаний, коли релаксаційні спектри полімерних систем подібні при різних температурах та концентраціях [5]. Відомо, що для багатьох бінарних сумішей полімерів існують досить широкі області, де залежність в'язкості від швидкості зсуву в приведених координатах є інваріантною по відношенню до складу. При цьому суперпозиція завжди має місце для того дисперсійного середовища, розплав якого характеризується більшою аномалією в'язкості і еластичністю [6]. Щодо можливості концентраційної суперпозиції у багатокомпонентних композиціях відомості обмежені. Так, автори [7] показали відсутність інваріантності для сумішей ПП/СПА, компатибілізованих олеатом натрію, за різного вмісту солі. Це пояснюється змінами релаксаційного спектру розплавів модифікованих сумішей, обумовленими поверхневою активністю та пластифікуючою дією компатибілізатора. В той же час для сумішей ПП/СПА складу 30/70 мас. % встановлена інваріантність в'язкості щодо концентрації добавок силоксанової рідини (ПЕС-5) і бінарних композицій компатибілізаторів ПЕС-5/співполімер етилену з вінілацетатом [8].

Обробку в'язкісних даних розплавів нанонаповнених сумішей ПП/СПА виконано у приведених координатах Виноградова - Малкіна:

$$\eta_{np} = \eta / \eta_n \qquad \dot{\gamma}_{np} = \eta_n \cdot \dot{\gamma}$$

де  $\eta_n$  – найбільша ньютонівська в'язкість;  $\dot{\gamma}$  – градієнт швидкості зсуву;  $\eta_{np}$  – приведена в'язкість;  $\dot{\gamma}_{np}$  – приведений градієнт швидкості зсуву

У випадках, коли ньютонівський відрізок кривої в експерименті не досягався,  $\eta_n$  знаходили методом екстраполяції залежності  $\lg \eta - \lg \tau$  при  $\lg \tau \rightarrow 0$ , як це описано в роботі [5]. Як видно із рис. 2, в

координатах  $\lg(\eta/\eta_n) - \lg(\eta_n \dot{\gamma})$  точки для сумішей ПП/СПА/ВНТ досить скупчено розташовуються біля однієї загальної кривої. Це свідчить про те, що в досліджених нанопоповнених сумішах вплив складу композиції на ефективну в'язкість розплаву цілком проявляється через найбільшу ньютонівську в'язкість, і можливість концентраційної суперпозиції в розплавах визначається різницею в чутливості компонентів до інтенсивності зсуву.

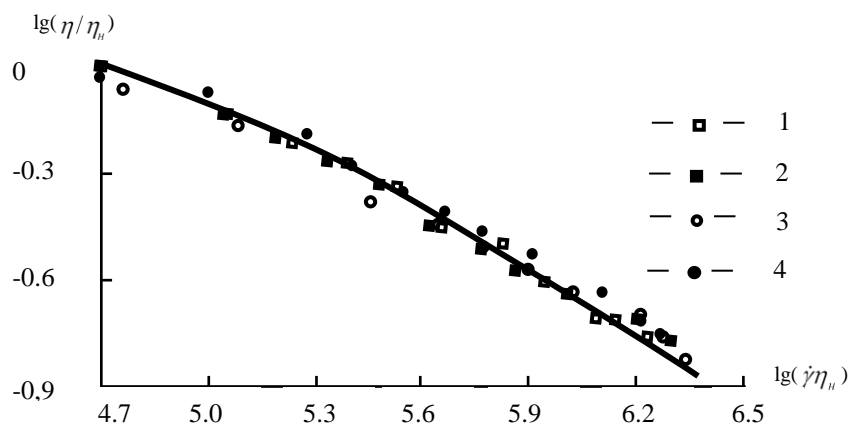


Рис. 2. Залежність в'язкості розплавів від швидкості зсуву в приведених координатах для сумішей ПП/СПА/ВНТ складу, мас.% : 30/70/0 (1) ; 30/70/0,1 (2); 30/70/0,5 (3); 30/70/1,0 (4)

У практичному плані використання методу побудови концентраційно-інваріантної характеристики в'язкості дає можливість, знаючи концентраційну залежність  $\eta_n$  і залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву при одному складі суміші, визначити значення  $\eta$  при всіх напругах зсуву для інших концентрацій.

Відомо, що залежність в'язкості розплавів і розчинів вихідних полімерів у приведених координатах інваріантна від температури [5]. Питання щодо можливості температурної суперпозиції в розплавах бінарних та модифікованих сумішей полімерів є дискусійним. У низці робіт зроблено висновок, що температурне приведення для розплавів сумішей полімерів, як правило, можливе. Так, були одержані криві в приведених координатах, інваріантні від температури для розплавів сумішей ПП/СПА з добавками олеату натрію як компатибілізатора [7]. Виконане у цій роботі узагальнення в'язкісних властивостей бі- і трикомпонентних композицій при різних температурах свідчить, що для вихідної та модифікованих сумішей при всіх досліджених концентраціях ВНТ температурна інваріантність виповнюється (рис. 3). Тим самим було підтверджено, що вуглецеві нанотрубки не змінюють характер релаксаційного спектру розплаву вихідної суміші, а вплив температури на ефективну в'язкість розплавів сумішей ПП/СПА/ВНТ, як і для вихідних полімерів, проявляється через  $\eta_n$ .

Існування універсальної залежності в'язкості від концентрації ВНТ та температури в приведених координатах доводить, що релаксаційні спектри розплавів бі- та трикомпонентних сумішей полімерів подібні і описуються однією і тією ж функціональною залежністю. Таким чином, для розплавів нанопоповнених композицій проявляються такі самі закономірності їх реологічної поведінки, як і для розплаву вихідної суміші.

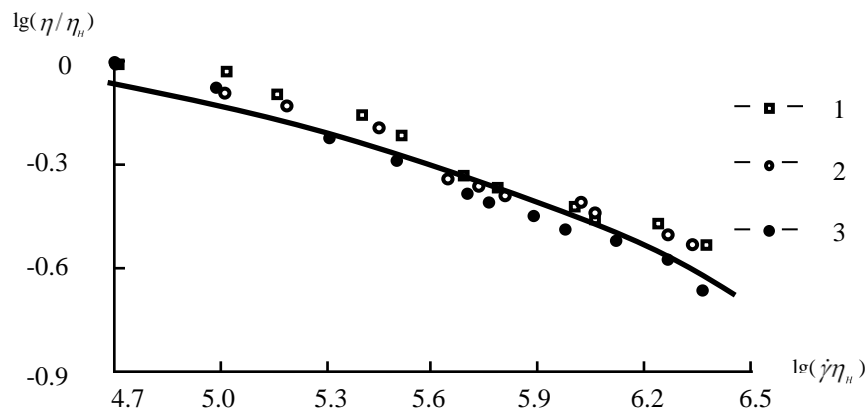


Рис. 3. Температурно-інваріантна крива залежності в'язкості розплаву суміші ПП/СПА/ВНТ складу 30/70/0,5 мас. % від швидкості зсуву в приведених координатах. Точки 1–3 відповідають температурам, °С: 190 (1); 210(2); 220(3)

#### Висновок

Показано, що введення добавки вуглецевих нанотрубок в кількості (0,05÷1,0) мас. % не перешкоджає реалізації волокнуутворення поліпропілену в матриці співполіаміду, а призводить до підвищення долі ПП, що утворює мікрОВОлокна, зменшення діаметру останніх та уповільнення міграційних процесів при течії розплавів.

Вперше встановлена інваріантність залежності в'язкості від швидкості зсуву для сумішей ПП/СПА в приведених координатах Виноградова-Малкіна від концентрації вуглецевих нанотрубок та температури.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Anthony L.A. Science and thechnology of polymer nanomer nanofibers.: Hoboken, New Jersey. USA., John Wiley & Sons, Inc., –2008. – 424 p.
2. Раков Э.Г. Волокна с углеродными нанотрубками // Рынок легкой промышленности, –2007, –№48, –С.51–57.
3. Резанова Н.М., Мельник І.А., Цебрєнко М.В., Картель М.Т., Семенов Ю.І., Приходько Г.П. Реологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід/вуглецеві нанотрубки // Вісник КНУТД, –2010, –№1, –С. 223–229.
4. Цебрєнко М.В., Резанова Н.М., Мельник І.А., Цебрєнко І.О., Картель М.Т., Приходько Г.П., Семенов Ю.І. Вплив добавок вуглецевих нанотрубок на реологічні властивості та процеси структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілен/співполіамід // Вісник КНУТД, – 2010, –№4, –С. 220–225.
5. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. – М.: Химия. –1977. – 440 с.
6. Цебрєнко М.В. О температурно-композиционной суперпозиции вязкости расплавов смесей полимеров по скорости сдвига // Высокомолекулярные соединения, –1986, Т.А28, –№6, –С.1145–1150.
7. Tsebrenko M.V., Rezanova N.M., Nikolaeva A.P., Tsebrenko I.A., Lazar I.A. Effect of Sodium-Oleate Additions on the Morphology of Polypropylene-Copolyamide Blends // Polym. Eng. and Sci., –1999, V. 39, –№6, –P.1014–1021.
8. Резанова В.Г. Композиційна суперпозиція в'язкості по швидкості зсуву у розплавах компатибілізованих сумішей поліпропілен/співполіамід // Вісник КНУТД. – 2011. – №1. – с. 74–77.