

межмолекулярних реакцій в расплаве. Виявлено явлення вспенивання расплава смесей, которое сопровождается межмолекулярные реакции.

Научная новизна: Исследовано влияние модифицирующих добавок и условий процесса на протекание межмолекулярных реакций и явление вспенивания расплава.

Практическая значимость: Показаны практические особенности переработки смесей полиэфиров на экструзионном оборудовании.

Ключевые слова: смесь полиэфиров, полиэтилентерефталат, поликарбонат, трансэтерификация, микровспенивание.

MECHANISMS OF PHYSICS – CHEMICALS TRANSFORMATIONS IN THE POLYESTERS MIXTURES

SAVCHENKO B.M.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose: Investigation of physical and chemical conversions and reactions in extrusion processing of polyester polymer blends.

Methodology: Melt flow index, extensional and impact mechanical testing, reactive extrusion methods were used.

Findings: For polymer blend PET with PC melt intermolecular reaction was carried out and changes in rheological and mechanical properties was investigated in accordance with reactions rate and experimental conditions. Influence of different type of additives for reaction rate was evaluated, activating and inhibiting action was find. Intermolecular reactions in the melt are confirmed by partial dissolution and changes in rheological properties of the blends with dependents to reaction time and temperature. During intermolecular reaction evidence of melt foaming was find after extend of some reaction time.

Originality: The influence of different additive and process conditions on reaction rate was investigated.

Practical Value: Practical aspects of polyester blend processing on extrusion equipment.

Keywords: a mixture of polyester, polyethylene terephthalate, polycarbonate, transesterification microfoaming.

УДК 677-19.001.5

РЕЗАНОВА Н.М., ЦЕБРЕНКО М.В., МЕЛЬНИК І.А., КОРШУН А.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

ВПЛИВ ДОБАВОК МЕТИЛКРЕМНЕЗЕМУ НА МІКРО- ТА МАКРОРЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН / ПОЛІВІНІЛОВИЙ СПИРТ

Мета - дослідження впливу вмісту та способу введення нанорозмірного метилкремнезему на закономірності течії та структуроутворення в екструдатах сумішей поліпропілен/ пластифікований полівініловий спирт (ПП/ПВС).

Методика. Для досягнення тонкого однорідного диспергування компоненти змішували в розплаві за допомогою черв'ячно-дискового екструдера. Методами капілярної віскозиметрії та оптичної мікроскопії досліджені реологічні властивості розплавів нанопоповнених сумішей ПП/ПВС та процеси волокнутоутворення ПП в матриці ПВС.

Результати. Показана можливість регулювання процесів структуроутворення при течії розплавів досліджених сумішей за рахунок зміни концентрації і способу введення нанодобавки. Встановлено покращення процесу волокноутворення ПП в матриці ПВС в присутності метилкремнезему. Добавки наночастинок метилкремнезему не погіршують реологічні властивості розплавів ПП/ПВС. Особливістю нанопоповнених композицій є низькі величини рівноважною розбухання. Дія нанодобавки, очевидно, пов'язана з її впливом на міжфазні явища в даній багатокомпонентній системі, враховуючи як розмір частинок, так і наявність метильних груп на їх поверхні.

Наукова новизна. Встановлено особливості реологічних властивостей та процесів структуроутворення в сумішах ПП/ПВС/МК, які обумовлені хімічною природою матричного компоненту та нанорозмірного метилкремнезему.

Практична значимість. Показано, що ПВС не втрачає своєї розчинності у воді при повторних екструзіях і може бути використаний замість СПА при одержанні ПП мікрОВОЛОКОН і тонковолокнистих матеріалів на їх основі.

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

Вступ. Розширення галузей застосування та підвищення вимог до властивостей полімерних матеріалів обумовили пошук методів їх модифікації. Одним із простих і ефективних способів, який забезпечує композитам нові прогнозовані характеристики, є змішування полімерів та використання нанодобавок. Переробкою розплавів сумішей полімерів одержують ультратонкі синтетичні волокна (мікрОВОЛОКНА) з унікальними властивостями [1]. Введення наночастинок діоксиду кремнію в розплав суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) впливає на міжфазні явища та дозволяє регулювати процес волокноутворення ПП в матриці СПА. Величина поверхневого натягу для нанопоповнених композицій знижується, що полегшує деформацію крапель полімеру дисперсної фази та сприяє зменшенню середнього діаметра мікрОВОЛОКОН і збільшенню їх загальної кількості [2]. Відомо, що при зниженні розміру частинок до нанорозмірів утворюються розвинені перехідні шари, властивості яких (текучість, твердість, кристалічність тощо) різко відрізняються від показників вихідних полімерів [2,3]. Основні закономірності реалізації явища специфічного волокноутворення були встановлені на сумішах, в яких як матричний полімер використовували співполіамід. При цьому хімічна природа компонентів є важливим фактором, що впливає на можливість реалізації волокноутворення та на особливості протікання процесу [1,4]. Заміна спирторозчинного матричного полімеру на водорозчинний є актуальною з точки зору створення теоретичних основ переробки нанопоповнених сумішей полімерів та практичного застосування цього процесу.

Постановка завдання. Суміші полімерів – це специфічні колоїдні системи, для яких характерне утворення міжфазного шару. Розвинений перехідний шар значною мірою впливає на мікрореологічні процеси в розплавах сумішей полімерів, а саме: деформацію крапель, злиття рідких струменів в напрямку течії, їх розпад на краплі, міграцію дисперсної фази по радіусу формуючого отвору. Навколо наночастинок також утворюється міжфазний шар на межі поділу наповнювач-полімер, а його властивості різко відрізняються від аналогічних характеристик розплаву полімеру в об'ємі. Експериментально визначена товщина цього шару коливається в межах (0,0004÷0,16) мм та залежить від спорідненості між полімером і частинками нанодобавки та їх

об'ємної концентрації [5]. Введення нанодобавок дозволяє регулювати протяжність та властивості міжфазного перехідного шару.

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

Результати досліджень. Для дослідження були використані: поліпропілен (ПП) марки А-7, полівініловий спирт (ПВС) марки «Moviol 4-88» 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 [4]. Як нанодобавку вибрали пірогенний кремнезем з розміром частинок (4÷7) нм та привитими до їх поверхні метильними групами (МК); концентрація нанонаповнювача складала 0,1; 0,5; 1,0 мас. % від маси ПП. Змішування компонентів здійснювали за допомогою черв'ячно-дискового екструдера, в якому у зазорі між рухомим та нерухомим дисками реалізується 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 волокнутоутворюючого компоненту (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), режим течії (n) та еластичність (B) визначали за стандартними методиками [4,6]. Здатність розплавів до переробки характеризували максимальною фільтрною витяжкою (Φ_{\max}). Процеси 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.

Вплив концентрації метилкремнезему на мікро- та макрореологічні властивості розплаву ПП/ПВС вивчали на сумішах, одержаних першим способом. Результати дослідження реологічних характеристик показали, що в'язкість розплавів модифікованих сумішей (як і вихідної) зменшується у (2,1÷2,5) рази порівняно з η ПП і ПВС (табл. 1).

Таблиця 1. Вплив добавок метилкремнезему на реологічні властивості розплавів ПП/ПВС*

Назва полімерів, склад суміші, мас. %	η , Па·с	n	B	Φ_{\max} , %
ПП	290	2,0	1.8	38800
ПВС	350	1,4	1,6	23500
ПП/ПВС 30/70	140	2,1	2,0	7200
ПП/ПВС/МК 30/70/0,1	130	1,8	2,0	8200
ПП/ПВС/МК 30/70/0,5	130	1,9	2,1	8300
ПП/ПВС/МК 30/70/1,0	120	2,0	2,1	8300

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

Значне падіння ефективної в'язкості характерне для розплавів сумішей, при течії яких полімер дисперсної фази утворює рідкі струмені (мікрволокна). Це обумовлене 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 [7]. Розплави ПП, ПВС та їх бі- і трикомпонентні суміші є типовими неньютонівськими рідинами, судячи з величин показника « n » (табл. 1, рис.). При цьому вплив швидкості деформації на ефективну в'язкість для розплавів нанонаповнених сумішей значно менший, ніж для вихідної, що пояснюється підвищенням їх структурної однорідності.

В раніше виконаних дослідженнях було показано, що рівноважні величини розбухання екструдатів сумішей полімерів, для яких реалізується специфічне волокноутворення, в декілька разів перевищують цей показник для індивідуальних полімерів [1].

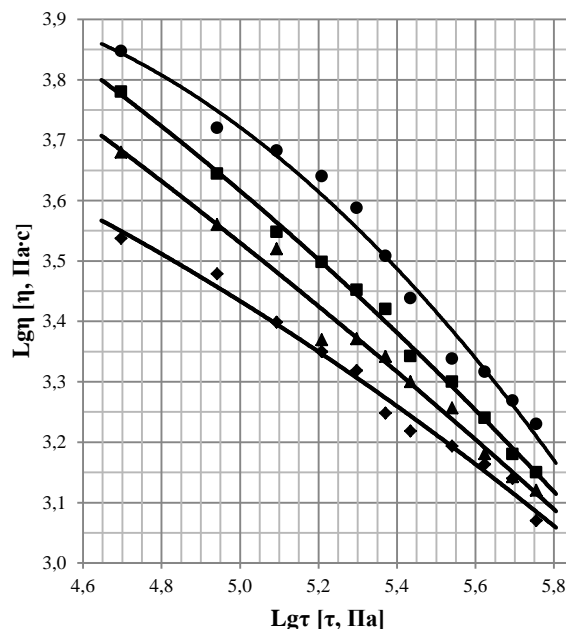


Рис. Залежність в'язкості розплавів сумішей ПП/ПВС (◆) та ПП/ПВС/МК, одержаних різними способами, від напруги зсуву: 1 (■); 2 (●); 3 (▲)

Так, для сумішей ПП/СПА значення розбухання опосередковано характеризують процес структуроутворення компоненту дисперсної фази: максимальні величини « B » досягаються, коли рідкі струмені (мікрволокна) є єдиним типом структури в екструдаті, а їх діаметри мінімальні. Особливістю розплавів сумішей ПП/ПВС та ПП/ПВС/МК є дуже низькі величини рівноважного розбухання (табл.1), хоча для них чітко реалізується волокноутворення ПП в матриці ПВС. Це може бути пов'язано з утворенням густої сітки водневих зв'язків між –ОН групами компонентів.

Важливою технологічною характеристикою розплавів є здатність до переробки у волокна і плівки, яка визначається величиною максимальної фільтрної витяжки (Φ_{\max}). Прядомість розплаву суміші ПП/ПВС різко падає в порівнянні з Φ_{\max} вихідних компонентів, що обумовлене зменшенням в'язкості розплаву та ростом його структурної неоднорідності (табл.1). Введення нанодобавки у волокноутворюючий

компонент покращує здатність розплаву модифікованих композицій до переробки, що опосередковано свідчить про утворення більшої кількості мікрОВОЛОКОН, оскільки анізотропні структури сприяють поздовжній деформації [7]. Мікроскопічні дослідження підтвердили, що волокноутворення ПП в матриці ПВС характерне для всіх нанонаповнених сумішей, а зміна концентрації метилкремнезему дозволяє регулювати мікроструктуру екструдатів ПП/ПВС. (табл. 2).

Таблиця 2. Характеристики мікроструктури екструдатів суміші ПП/ПВС/МК

Склад суміші ПП/ПВС/МК, мас. %	d, мкм	σ^2 , км ²	Типи структур, мас. %			
			мікрОВОЛОКНА		частинки	плівки
			безперервні	короткі		
30/70/0	3,5	1,5	66,0	20,5	3,8	9,7
30/70/0,1	1,5	1,0	66,5	27,7	0,3	5,5
30/70/0,5	1,3	0,9	70,0	27,9	1,0	1,1
30/70/1,0	1,7	1,3	46,5	45,5	0,7	2,7

Важливим чинником впливу наночастинок МК є зниження у (2,0 ÷ 2,7) рази середнього діаметра мікрОВОЛОКОН, підвищення однорідності розподілу, судячи з величини (σ^2), та збільшення їх загальної кількості. Покращення процесу волокноутворення очевидно можна пояснити зростанням величини міжфазного перехідного шару навколо наночастинок метилкремнезему, а також на межі поділу волокноутворюючий компонент/матриця за рахунок спорідненості між метильними групами на їх поверхні і макромолекулами ПП. Це сприяє передачі напруг від полімеру матриці до крапель дисперсної фази та підвищує ступінь їх деформації. При цьому збільшення кількості коротких мікрОВОЛОКОН може бути результатом розпаду тонких струменів ПП як термодинамічно більш нестійких. Концентрація МК впливає на структуроутворення ПП в матриці ПВС. З точки зору найкращої реалізації волокноутворення слід рекомендувати суміш ПП/ПВС/МК складу 30/70/0,5 мас. %.

Властивості нанонаповнених полімерних композитів суттєво залежать від типу обладнання та способу введення наночастинок в розплав, що обумовлено ступенем їх диспергування та однорідністю розподілу в об'ємі. Складність підвищення гомогенізації наповнювача в матриці полімеру зростає багаторазово зі зниженням розмірів його частинок, оскільки при цьому різко збільшується їх кількість та загальна питома поверхня при однаковому об'ємному вмісті, зменшується відстань між частинками і в цілому зростає здатність до утворення агломератів.

Аналіз морфології екструдатів ПП/ПВС/МК складу 30/70/1 мас. % свідчить, що специфічне волокноутворення реалізується для сумішей, одержаних всіма трьома способами (табл. 3).

Таблиця 3. Вплив способу змішування на характеристики екструдатів ПП/ПВС/МК

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

Як і слід було очікувати, метод введення метилкремнезему впливає на процеси структуроутворення при течії розплавів сумішей ПП/ПВС. Переважаючим типом структури в екструдатах з нанодобавкою є поліпропіленові мікрОВОлокна, середній діаметр і масова частка яких суттєво залежать від способу змішування компонентів. Мікроскопічні дослідження показали, що середній діаметр мікрОВОлокон і дисперсія їх розподілу мінімальні, а масова доля ПП, витрачена на їх утворення – максимальна, за умови одночасного змішування компонентів. Це обумовлено досягненням найбільш рівномірного розміщення наночастинок МК на межі поділу волокнуутворюючого і матричного полімерів.

Реологічні властивості розплавів сумішей ПП/ПВС/МК складу 30/70/1 мас. %, одержаних різними методами, наведені на рис. і в табл. 4. Із табл. 4 видно, що спосіб введення нанодобавки не змінює загальну закономірність різкого падіння в'язкості трикомпонентних сумішей. При цьому величини ефективної в'язкості нанопоповнених композицій дещо відрізняються від η бінарної суміші, що пов'язано зі зміною мікрореологічних процесів під впливом наночастинок метилкремнезему. Характер течії розплавів сумішей ПП/ПВС/МК не залежить від способу введення нанодобавки і підпорядковується степеневому закону. Проте ступінь відхилення від ньютонівського механізму течії – найменший для сумішей, одержаних одночасним змішуванням компонентів (табл. 4).

Таблиця 4. Вплив способу змішування на реологічні властивості розплаву суміші ПП/ПВС/МК*

Спосіб змішування	η , Па·с	n	B	Φ_{\max} , %
ПП/МК + ПВС	120	1,9	2,1	8300
ПВС/МК + ПП	170	1,8	2,1	8100
ПП + ПВС + МК	130	1,7	2,0	8300

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

Спосіб введення МК практично не впливає на прядомість та еластичність розплавів. Нанопоповнені суміші ПП/ПВС стабільно переробляються у волокна і плівки на традиційному екструзійному обладнанні. Повторні екструзії та добавки метилкремнезему не погіршують розчинність ПВС у холодній і гарячій воді. Це дозволяє використовувати пластифікований ПВС як матричний полімер при формуванні ПП мікрОВОлокон та проводити процес екстракції водою.

Таким чином, виконані дослідження підтвердили правильність та ефективність вибраного підходу, який дозволяє регулювати мікро- та макрореологічні процеси в сумішах поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт за рахунок зміни концентрації метилкремнезему та способу введення його в розплав.

Висновки. Показано, що введення нанорозмірного кремнезему в розплав суміші поліпропілен/полівініловий спирт покращує волокнуутворення ПП в матриці ПВС: в (2,0÷2,7) рази зменшується середній діаметр мікрОВОлокон, майже на порядок падає кількість плівок, зростає однорідність розподілу мікрОВОлокон за діаметрами. Дія нанодобавки, очевидно, пов'язана з її впливом на міжфазні явища в даній багатокомпонентній системі, враховуючи як розмір частинок, так і наявність метильних груп на їх поверхні.

Рекомендовано як найбільш ефективний спосіб приготування композиції змішування всіх трьох її компонентів в розплаві на екструзійному обладнанні.

Показано, що ПВС не втрачає своєї розчинності у воді при повторних екструзіях і може бути використаний замість СПА при одержанні ПП мікрОВОЛОКОН і тонковолокнистих матеріалів на їх основі.

Список використаної літератури

1. Глубіш П.А., Ірклей В.М., Клейнер Ю.Я., Резанова Н.М., Цебренко М.В., Кернер С.М., Омельченко В.Д., Турчаненко Ю.Т. Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них / – К.: Арістей, 2007. – 263 с.
2. Tsebrenko M. V., Rezanova V. G., Tsebrenko I. O. Polypropylene microfibers with filler in nano state // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – V.4, N3. – P. 253-260.
3. Suresh G. Advani. Processing and Properties of Nanocomposites. – Toh Tuck Link: World Scientific Publishing Co., Singapore. – 2007. – 548 p.
4. Резанова Н.М., Мельник І.А., Цебренко М.В., Петренко О.О., Овдійчук Г.В. Суміші поліпропілен/полівініловий спирт. Явище специфічного волокноутворення // Хімічна промисловість України. – 2013. – № 2. – С. 62-67.
5. Pukanszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future // European Polymer Journal. – 2005. – V.41, №4. – P. 645-662.
6. 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. – Vol. 19, № 2. – P. 481-501.
7. Han C.D. Multiphase flow in polymer processing. – New York: Academic Press. – 1981. – 459 p.

Рекомендовано до публікації д.т.н, проф. Пахаренко В.О.

Стаття надійшла до редакції 26.12.2013

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕТИЛКРЕМНЕЗЕМА НА МИКРО- И МАКРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕН/ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Н.М. РЕЗАНОВА, М.В. ЦЕБРЕНКО, И.А.МЕЛЬНИК, А.В. КОРШУН

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель - исследовано влияние состава и способа введения наноразмерного метилкремнезема на закономерности течения и структурообразования в экструдатах смесей полипропилен/пластифицированный поливиниловый спирт (ПП/ПВС).

Методика. Для достижения тонкого однородного диспергирования компоненты смешивали в расплаве с помощью червячно-дискового экструдера. Методами капиллярной вискозиметрии и оптической микроскопии исследованы реологические свойства расплавов нанонаполненных смесей ПП/ПВС и процессы волокнообразования ПП в матрице СПА.

Результаты. Показана возможность регулирования процессов структурообразования при течении расплавов исследуемых смесей за счет изменения концентрации и способа введения нанодобавки. Установлено улучшение процесса волокнообразования ПП в матрице ПВС в присутствии метилкремнезема. Добавки наночастиц метилкремнезема не ухудшают реологические свойства расплавов ПП/ПВС. Особенностью нанонаполненных композиций есть низкие величины

равновесного разбухания. Действие нанодобавки, вероятно, связано с ее влиянием на межфазные явления в данной многокомпонентной системе, учитывая как размер частиц, так и присутствием метильных групп на их поверхности.

Научная новизна. Установлено особенности реологических свойств и процессов структурообразования в смесях ПП/ПВС/МК, которые обусловлены химической природой матричного компонента и наноразмерного метилкремнезему.

Практическая значимость. Показано, что ПВС не теряет своей растворимости в воде при повторных экструзиях и может быть использован вместо СПА при получении ПП микроволокон и тонковолокнистых материалов на их основе.

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

INFLUENCE OF METHYLSILICA ADDITIVES ON MICRO- & MACRORHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE/POLYVINYLALCOHOL MIXTURE MELTS

REZANOVA N.M., TSEBRENKO M.V., MELNIK I.A., KORSHYN A.V.

Kyiv National University of Technologies and Design

The aim is the investigation on the influence of nanosized methylsilica content and mixing method on the features of flowing and structureformation process in polypropylene/plasticised polyvinilalcohol (PP/PVC) extrudates.

Methodology. For obtaining of the thin and uniform distribution components were blended by help of the combine screw-disk extruder. The rheological properties of nano-filled PP/PVS mixture melts and structureformation processes in their extrudates have been researched by the methods of capillary viscometry and optical microscopy.

Findings. Possibility of the structureformation processes regulation for investigated mixture melts at the expense of change of concentration and the method of addition of additive has been shown. Improving of the PP fiberforming process in PVC matrix filled by methylsilica has been found. The methylsilica additives do not aggravate the rheological properties of PP/PVS mixture melts. The lover 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.

Originality. Peculiarities of the rheological properties and structureformation processes in PP/PVC mixture melts have been determined. They are explained by the chemical nature of matrix polymer and nanosized silica.

Practical value. It has been shown that PVS is soluble in water after repeated extrusions and can used instead of CPA at obtaining of PP microfibers and thin fibrous materials on their basis.

Key words: mixtures, nanoadditive melts, structureformation, viscosity.