

*В. П. Плаван**, *В. Г. Резанова*, *Ю. А. Будаиш*, *Е. В. Ищенко*, *Н. М. Резанова*

Киевский национальный университет технологий и дизайна, Киев, 01011 Украина

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОФИБРИЛЛЯРНЫХ КОМПОЗИТОВ

*V. P. Plavan**, *V. G. Rezanova*, *Yu. O. Budash*, *O. V. Ishchenko*, *N. M. Rezanova*

INFLUENCE OF ALUMINUM OXIDE NANOPARTICLES ON FORMATION OF THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MICROFIBRILLAR COMPOSITES

Keywords: composite monofilaments, microfibrillar structure, nanosize alumina, mechanical properties

The effect of nanosize alumina (Al_2O_3) concentration on the morphology and mechanical properties of microfibrillar composites obtained by processing the thermodynamically incompatible polypropylene/copolyamide (PP/SPA) mixture was studied. It was established that composite monofilaments exhibited a self-reinforcing effect due to the *in situ* formation of PP fibrils (microfibers) in the SPA matrix. The tensile strength and the initial elastic modulus of the filaments studied depended by their structure and correlated with dimensional characteristics of the disperse phase component. It is shown that the introduction of Al_2O_3 nanoparticles in an amount of (0.1–3.0) wt.% allows one to adjust the structure formation process of the dispersed phase component to obtain composites with a thin homogeneous morphology. The maximum performance was achieved for threads formed from a composition containing 1.0 wt.% alumina. In this case, microfibers were the predominant type of structure, and their diameters were minimum. The increasing ability of the jets of nanofilled melts of PP/SPA blends to the longitudinal deformation was due to the formation of a more perfect microfibrillar structure during extrusion. This makes it possible to obtain threads from such blends on already existing extrusion equipment.

*Автор, с которым следует вести переписку: plavan.vp@knutd.edu.ua
Corresponding author: plavan.vp@knutd.edu.ua

¹Перевод с англ.

Ключевые слова: мононити композитные, структура микрофибриллярная, оксид алюминия наноразмерный, свойства механические

Исследовано влияние концентрации наноразмерного оксида алюминия (Al_2O_3) на морфологию и механические свойства микрофибриллярных композитов, полученных переработкой термодинамически несовместимой смеси полипропилен/сополиамид (ПП/СПА). Установлено, что для композитных мононитей имеет место эффект самоармирования за счет формирования *in situ* фибрилл (микроволокон) ПП в матрице СПА. Значения прочности при разрыве и начального модуля упругости нитей обусловлены их структурой и коррелируют с размерными характеристиками компонента дисперсной фазы. Показано, что введение 0,1—3,0% по массе наночастиц Al_2O_3 позволяет регулировать процесс структурообразования компонента дисперсной фазы, что обеспечивает получение композитов с тонкой однородной морфологией. Максимальные показатели достигнуты для нитей, сформированных из композиции, содержащей 1,0% по массе оксида алюминия. При этом микроволокна являются преобладающим типом структуры, а их диаметры минимальны. Повышение способности к продольной деформации струй нанонаполненных расплавов смесей ПП/СПА обусловлено формированием при экструзии более совершенной микрофибриллярной структуры. Это обеспечивает технологическую возможность получения нитей из таких композиций на существующем экструзионном оборудовании.

Введение

Смешение полимеров — эффективный и перспективный метод создания материалов с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками, даже в сравнении с синтезом новых мономеров и полимеров. Особенность полимерных композитов состоит в том, что их свойства в значительной степени обусловлены фазовой структурой, которая определяется прежде всего степенью термодинамической совместимости (абсолютно совместимые однородные системы, частично совместимые и полностью несовместимые) [1, 2].

До недавнего времени низкое сродство компонентов считалось значительным недостатком таких композиций, однако во многих случаях именно вследствие многофазности полимерных дисперсий материалы на их основе обладают уникальными свойствами. Дисперсная фаза полимерной смеси деформируется и разрушается в условиях смешения и переработки в изделия, что приводит к образованию частиц достаточно широкого диапазона размеров (от субмикронных до десятков микрометров). Форма частиц может быть сферической, эллипсоидальной, цилиндрической или лентообразной. Конечная морфология смесей — результат динамического

баланса между явлениями деформации и капиллярной неустойчивости, с одной стороны, и коалесценции — с другой [1]. Особое место среди полимерных систем занимают матрично-фибриллярные композиты (МФК), в которых при смешивании и переработке компонент дисперсной фазы образует *in situ* микро- и нанофибриллы в матрице [3]. Это явление впервые было детально исследовано еще в 70-х годах прошлого столетия и названо авторами специфическим волокнообразованием [4]. МФК приобретают популярность благодаря относительной простоте их получения. При этом эффект модификации значительно выше, чем в традиционных методах наполнения. Микрофибриллярным композитам присущи высокие прочность и модуль упругости [3, 5, 6], улучшенные барьерные и изолирующие характеристики, низкая удельная плотность [7, 8]. Известны также методы модификации поверхностных свойств за счет направленной миграции фибрилл в объеме изделия [8]. В последние годы показана возможность формования МФК с улучшенными механическими свойствами путем переработки как первичных, так и вторичных полимеров, что позволяет утилизировать полимерные отходы [1, 3, 9, 10].

Формование матрично-фибриллярной морфологии в термодинамически несовместимых смесях определяется такими факторами, как состав композиции [1, 11], соотношение вязкостей компонентов [1, 12, 13], степень их взаимодействия (величина межфазного натяжения) [14, 15], условия переработки (время и скорость смешения, геометрические показатели шнека экструдера и формующего инструмента) [16, 17] и т.п. Необходимым условием деформации капли в струю и сохранения ею цилиндрической формы является наличие развитого переходного слоя, который обеспечивает передачу напряжений от матрицы к дисперсной фазе. Один из наиболее эффективных методов влияния на межфазные явления — введение третьего компонента, который проявляет компатибилизирующее (эмульгирующее) действие и позволяет регулировать морфологию полимерных дисперсий. Компатибилизаторами могут быть специальные вещества или наноразмерные добавки [1—3, 13—15, 18]. Введение наночастиц в расплав смеси полимеров является действенным фактором управления процессом специфического волокнообразования одного полимера в матрице другого, что позволяет создавать качественно новые материалы с прогнозируемыми характеристиками путем изменения морфологии и наличия в их структуре веществ в наносостоянии.

Цель работы — улучшение механических свойств композитных моно- и комплексных (микрофибриллярных) нитей за счет введения в расплав термодинамически несовместимой смеси полипропилен/сополиамид (ПП/СПА) наноразмерных частиц оксида алюминия.

1. Экспериментальная часть

1.1. Материалы для исследований. В работе использовались изотактический полипропилен марки “Липол” А7-74К (Лисичанский НПЗ, Лисичанск, Украина); спирторастворимый сополиамид (сополимер капролактама и

Свойства расплавов исходных полимеров

Полимер	Температура плавления, °С	Вязкость расплава Па·с*	Максимальная степень деформации струи*
ПП	169	260	180
СПА	171	740	541

*При напряжении сдвига $5,7 \cdot 10^4$ Па и температуре 190 °С

гексаметиленадипината в соотношении 50:50) марки ПА-6/66-4(ООО “Анид”, Екатеринбург, Россия).

Исследования проведены с использованием смеси ПП/СПА 30/70% по массе. Характеристики исходных полимеров приведены в табл. 1. В качестве нанонаполнителя использовали пирогенный оксид алюминия с содержанием Al_2O_3 90,7% по массе и удельной поверхностью $109 \text{ м}^2/\text{г}$ (экспериментальный образец, Институт химии поверхности НАН Украины). Концентрация добавки в смеси 0,1—3,0% по массе от массы полипропилена.

1.2. Методы исследований. Смешение компонентов осуществляли на червячно-дисковом экструдере марки ЛПП-25. В зазоре между подвижным и неподвижным дисками экструдера возникают интенсивные сдвиговые и растягивающие напряжения, что способствует однородному диспергированию компонента дисперсной фазы. Нанодобавку предварительно вводили в расплав ПП, а полученные гранулы ПП/ Al_2O_3 смешивали с матричным полимером (СПА).

Способность расплавов к продольной деформации характеризовали величиной максимальной степени деформации струи расплава F_{max} , которую определяли как отношение максимально возможной скорости приема струи к линейной скорости расплава в фильере.

Композитные мононити формовали на лабораторном стенде через фильеру с диаметром отверстия 0,78 мм и кратностью вытяжки струи расплава 10. Термоориентационное вытягивание нитей осуществляли при температуре 150 °С с кратностью 4,2—5,0. Микрофибриллярные нити получали путем экстракции матричного полимера из композитных нитей 70%-ным раствором этилового спирта при температуре 70 ± 5 °С в аппарате Сокслетта. Прочность при разрыве, начальный модуль упругости и относительное разрывное удлинение нитей определяли на разрывной машине марки КТ7010AZ при постоянной скорости растяжения 100 мм мин. Усилие предварительного натяжения 1 сН; зажимная длина 100 мм. Для одного образца проводили не менее 10 параллельных измерений. При этом относительная погрешность среднеарифметического (доверительная вероятность 0,95) не превышала 5%. Начальный модуль характеризовали величиной усилия, необходимого для деформации нити на 1% от ее исходной длины.

Влияние нанодобавки на процессы структурообразования ПП в матрице СПА исследовали при помощи оптического микроскопа марки МБИ-15и электронного микроскопа марки GEOLGSM-35. Цифровые микрофотогра-

фии поперечных и продольных срезов экструдатов получали при помощи цифрового фотоаппарата с адаптером. Для количественной оценки размеров частиц в композициях использовали метод анализа изображений в программе ImageJ. На микрофотографиях поперечных срезов экструдатов смесей с разным содержанием нанодобавки определяли площадь S_p и периметр P_p частиц дисперсной фазы. Из полученных данных рассчитывали эквивалентный диаметр D_e и показатель формы SF частиц по формулам

$$D_e = \sqrt{\frac{4S_p}{\pi}}, \quad (1)$$

$$SF = \frac{4\pi \cdot S_p}{P_p^2}. \quad (2)$$

В зависимости от содержания наполнителя общее количество анализируемых частиц было равно от 802 до 1676.

Для определения типов структур, которые образует ПП в СПА, матричный компонент экстрагировали из композитных стренг. Структурообразование оценивали путем анализа данных микрофотографий экстрагированных частиц дисперсной фазы с количественным определением массовой доли всех типов структур (микрофибрилл, частиц, пленок). Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью программного пакета “Statistica”.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Влияние содержания наноразмерного оксида алюминия на микроструктуру смеси ПП/СПА. На рис. 1 представлены микрофотографии поперечных срезов экструдатов ПП/СПА с разным содержанием нанодобавки, из которых видно, что введение Al_2O_3 оказывает заметное влияние на морфологию смеси уже при минимальном (0,1% по массе) его содержании.

Кривые эмпирического распределения частиц дисперсной фазы по эквивалентному диаметру и результаты статистического анализа представлены на рис. 2.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что для исходной смеси наибольшая доля частиц (40%) соответствует диапазону D_e 2—4 мкм. Введение в композицию 0,1% по массе Al_2O_3 приводит к увеличению доли частиц в том же диапазоне до 56% при уменьшении среднеарифметического значения D_e с 5,1 до 4,4 мкм. При дальнейшем росте концентрации Al_2O_3 до 1,0% по массе наблюдается тенденция к постепенному снижению среднеарифметического значения D_e . Для композиции ПП/СПА, содержащей 1,0% по массе оксида алюминия, достигается минимальное (3,4 мкм) значение D_e и максимальная (61%) доля частиц в диапазоне эквивалентных диаметров 2—4 мкм. Характерно, что количество частиц с $D_e < 2$ мкм возрастает по сравнению с исходной смесью более чем в четыре раза (с 4

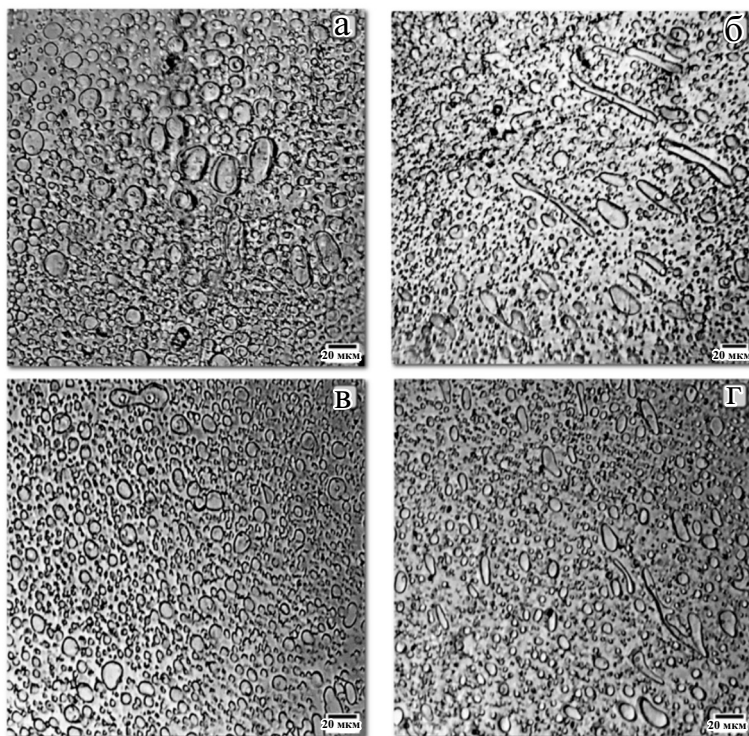


Рис. 1. Микрофотографии поперечных срезов экструдатов смесей с различным содержанием нанодобавки 0 (а); 0,1 (б); 0,5 (в); 1,0% по массе (г).

до 17%). При этом доверительный интервал (95%) значений D_e сужается и смещается в сторону меньших значений (3,3—3,5 мкм) по сравнению с начальной композицией (4,9—5,3 мкм). Увеличение концентрации нанодо-

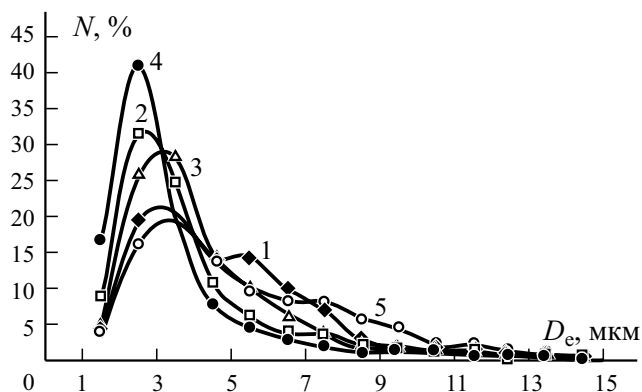


Рис. 2. Дифференциальные кривые эмпирического распределения частиц дисперсной фазы по эквивалентному диаметру в смесях ПП/СПА/ Al_2O_3 с содержанием нанодобавки 0 (1); 0,1 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 3,0% по массе (5). n — количество наблюдений.

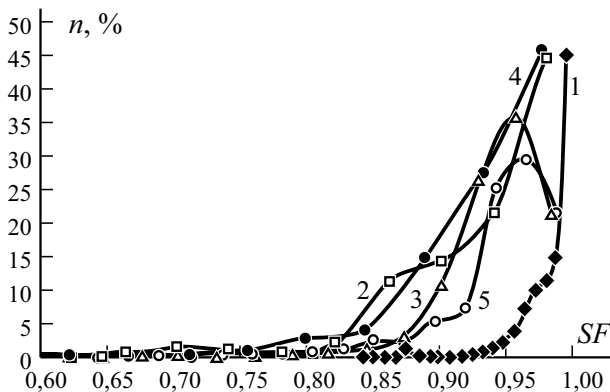


Рис. 3. Дифференциальные кривые эмпирического распределения частиц дисперсной фазы по показателю формы в смесях ПП/СПА/ Al_2O_3 с различным содержанием нанодобавки 0 (1); 0,1 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 3,0% по массе (5).

бавки до 3,0% по массе оказывает негативное влияние на степень дисперсности капель ПП — среднее значение эквивалентного диаметра возрастает до 5,6 мкм, а максимальная доля частиц с $D_e = 2\text{—}4$ мкм уменьшается до 25%.

Кривые эмпирического распределения частиц дисперсной фазы по показателю формы SF представлены на рис. 3. Как видно, частицы ПП в исходной композиции имеют в основном круглую форму, причем для 64% из них $SF > 0,98$ при среднем медианном значении 0,99. Введение в композицию нанодобавки приводит к смещению распределения частиц по SF в сторону меньших значений. В наибольшей степени это проявляется при содержании Al_2O_3 1,0% по массе, а среднее медианное значение SF частиц дисперсной фазы составляет 0,95.

Таким образом, наличие нанодобавки в композиции позволяет снизить средний размер частиц дисперсной фазы ~ на 33% (с 5,1 до 3,4 мкм) при незначительном изменении их показателя формы. Это может быть связано с влиянием наночастиц на реологические свойства расплавов компонентов и на величину межфазного взаимодействия в полимерной дисперсии. Наибольшее снижение размерных характеристик фазы ПП достигается при содержании нанодобавки 1,0% по массе.

Результаты исследования продольных срезов экструдатов свидетельствуют о том, что при течении расплавов исходной и модифицированных смесей формируются микрофибриллярные композиты (МФК), в которых капли ПП деформируются и сливаются с образованием *in situ* микрофибрилл в матрице СПА (рис. 4). После обработки экструдатов селективным растворителем сополиамид переходит в раствор, при этом дисперсная фаза ПП остается главным образом в виде пучка микрофибрилл, а также незначительного количества частиц и пленок (рис. 5). Количественные микроскопические исследования влияния концентрации оксида алюминия на размерные характеристики разных типов структур ПП представлены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что микрофибриллы ПП являются

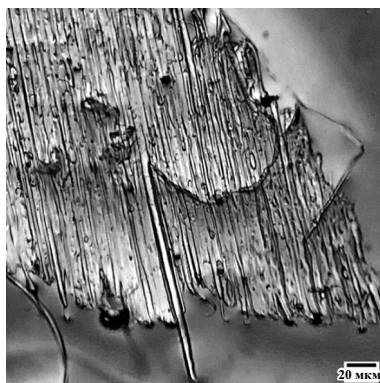


Рис. 4. Микрофотография продольного среза композитного экструдата ПП/СПА/ Al_2O_3 с содержанием нанодобавки 0,1% по массе.

преобладающим типом структуры в экструдатах исходной и нанонаполненных смесей. Наряду с этим некоторая часть ПП (до 17%) образует пленки или остается в виде частиц.

В присутствии наночастиц Al_2O_3 диаметр микрофибрилл снижается, а их массовая доля возрастает во всем диапазоне концентраций. При этом процесс волокнообразования наилучшим образом реализуется в смеси, содержащей 1,0% по массе добавки. Для данной композиции характерны наибольшая доля микроволокон (94,9%) и наименьшее суммарное значение количества частиц и пленок (5,1%).

Уменьшение размерных характеристик дисперсной фазы и преобладающее образование микрофибрилл минимального диаметра в нанонаполненных композициях многие исследователи связывают с повышением степени совместимости между макромолекулами полимеров в межфазном слое за счет компатибилизирующего действия наночастиц [1, 3, 8, 13—18]. Так, было показано, что введение наноразмерного TiO_2 в расплав смеси

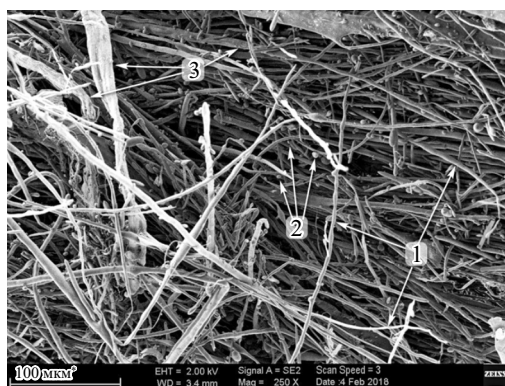


Рис.5. SEM изображение структур дисперсной фазы ПП после экстракции матричного полимера СПА. Стрелками указаны микроволокна (1); частицы (2); пленки (3).

Табл. 2

Размерные характеристики микроструктуры экструдатов исходной и модифицированных смесей

Содержание Al_2O_3 , % по массе	Микроволокно		Частица		Пленка, % по массе
	Средний диаметр, мкм	Доля, % по массе	Средний диаметр, мкм	Доля, % по массе	
0	4,0	82,7	4,0	8,3	9,0
0,1	3,2	85,6	3,0	6,1	8,3
0,5	2,7	90,7	2,8	2,5	6,8
1,0	2,2	94,9	1,8	1,0	4,1
3,0	3,0	92,2	3,2	3,4	4,4

полиэтилентерефталат/ПП [13] и смешанного оксида TiO_2/SiO_2 в смесь ПП/СПА [14] способствует деформации капель компонента дисперсной фазы в жидкие струи и обеспечивает снижение среднего диаметра микрофибрилл в 3,8 и 2,2 раза соответственно.

2.2. Влияние содержания нанодобавки на процесс формирования и механические свойства нитей с микрофибриллярной структурой. Формование волокон и нитей можно рассматривать как процесс одноосного растяжения расплава. Способность полимерных композиций к образованию непрерывных нитей (прядомость системы) тем лучше, чем выше значения показателя максимальной степени деформации струи. Результаты исследования показали, что расплав смеси ПП/СПА деформируется значительно хуже, чем исходные компоненты (см. табл. 1, рис. 6). Это связано с несовместимостью сегментов макромолекул СПА и ПП, а также слабым взаимодействием между ними в переходном слое. Введение нанодобавки улучшает прядомость системы, о чем свидетельствует возрастание значения F_{max} от 93 для исходной смеси до 130 для трехкомпонентной, содержащей 1,0%

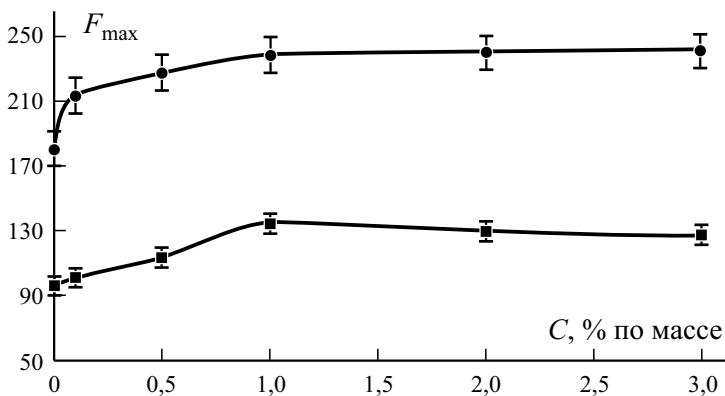


Рис. 6. Влияние содержания C нанодобавки Al_2O_3 на степень деформации струи F_{max} расплавов ПП (1) и ПП/СПА (2).

по массе Al_2O_3 . Повышение способности к переработке нанонаполненных смесей в мононити обусловлено формированием большего количества микрофибрилл меньшего диаметра, которые, как известно, будучи анизотропными структурами, облегчают аксиальную деформацию струи расплава [1]. Кроме того, имеет место улучшение прядомости расплава исходного ПП, наполненного твердыми наночастицами оксида (см. рис. 6).

Из нанонаполненных систем формовали композитные мононити с кратностью вытяжки струи расплава 10. Для них характерна микроструктура, представляющая собой анизотропную матрицу СПА, наполненную ПП микрофибриллами (МФК). В ранее выполненных исследованиях было показано, что вследствие аксиальной деформации струи расплава в поле продольного градиента скоростей диаметры микрофибрилл в матрице уменьшаются обратно пропорционально корню квадратному из кратности вытягивания [12]. Последующее термоориентационное вытягивание сопровождается дальнейшей деформацией структур дисперсной фазы, при этом микрофибриллярная морфология в МФК сохраняется. Экстракцией сополиамида из мононитей были получены непрерывные комплексные нити, состоящие из нанонаполненных микроволокон ПП.

Данные о механических свойствах композитных моно- и комплексных нитей из микрофибрилл ПП, приведенные в табл. 3, 4, свидетельствуют о модифицирующем влиянии нанодобавки. С увеличением концентрации оксида алюминия их прочность при разрыве и начальный модуль упругости повышаются примерно на 40 и 20% соответственно.

Улучшение механических свойств композитных мононитей можно объяснить эффектом самоармирования полимерных композитов, для которых реализуется микрофибриллярная морфология [3, 12, 13]. При этом степень увеличения механических показателей определяется типом структуры дисперсной фазы, которую она образует в матрице. Начальный модуль упругости и прочность достигают наибольших значений, когда микрофи-

Табл. 3

Влияние содержания наноразмерного Al_2O_3 на механические свойства мононитей из исходных полимеров и их смеси

Полимер	Содержание Al_2O_3 , % по массе	Кратность вытяжки	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Удлинение, %
СПА	0	6,0	270 ± 12	3240	$13,7 \pm 0,6$
ПП	0	7,2	390 ± 13	4970	$8,9 \pm 0,5$
ПП/СПА	0	4,0	310 ± 14	3870	$14,6 \pm 0,6$
ПП/СПА	0,1	4,3	360 ± 17	3910	$14,0 \pm 0,6$
ПП/СПА	0,5	4,5	390 ± 19	4100	$13,8 \pm 0,6$
ПП/СПА	1,0	5,0	430 ± 18	4520	$12,1 \pm 0,5$
ПП/СПА	3,0	5,0	390 ± 16	4150	$11,9 \pm 0,5$

Табл. 4

Влияние содержания наноразмерного Al_2O_3 на механические свойства комплексных нитей из микрофибрилл ПП

Содержание Al_2O_3 , % по массе	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Удлинение, %	Сохранение прочности, %	
				В узле	В петле
0	260 ± 12	3500	12,3 ± 0,5	63	68
0,1	310 ± 13	3750	11,4 ± 0,5	67	71
0,5	335 ± 13	4080	11,2 ± 0,5	72	75
1,0	380 ± 14	4290	11,0 ± 0,5	75	78
3,0	360 ± 14	4150	10,3 ± 0,5	70	73

бриллы являются преобладающим типом структуры и имеют минимальные диаметры. При этом увеличение доли частиц и пленок ухудшает механические свойства композитных изделий [12].

Сопоставление данных о влиянии нанонаполнителя на микроструктуру экструдатов (см. табл. 2) и на механические свойства моно- и комплексных нитей позволяет сделать вывод, что их показатели прочности и начального модуля коррелируют с размерными характеристиками ПП микрофибрилл (табл. 3, 4). Минимальный диаметр микроволокон (2,2 мкм) и максимальная их доля (94,9% по массе) в экструдате смеси, содержащей 1,0% по массе Al_2O_3 , обеспечили получение МФК и микрофибриллярных нитей с наибольшими значениями прочности и модуля упругости. Для нанонаполненных моноплетей улучшение механических характеристик может достигаться также и за счет увеличения кратности термоориентационного вытягивания (см. табл. 4). Следует отметить, что комплексные микрофибриллярные нити характеризуются повышенной эластичностью по сравнению с текстильными нитями [12]. Об этом свидетельствуют и результаты испытаний прочности в петле и узле комплексных нитей из микрофибрилл ПП (см. табл. 4). Это может быть связано со снижением напряжений в условиях сложного нагружения за счет существенного уменьшения диаметра филаментов нити ПП.

Повышение механических характеристик и эластичности изделий из несовместимых смесей полимеров, наполненных минеральными нанодобавками, имеет место не только в случае формования микрофибриллярной структуры [1, 19]. Механизм процесса до конца не раскрыт, однако большинство ученых считает, что на него влияет ряд факторов. Прежде всего твердые нанодисперсные наполнители улучшают технологическую совместимость двухфазных полимерных систем и их морфологию, которая и определяет свойства композитов. Важную роль играет также высокая удельная поверхность нанонаполнителей, которая способствует образованию большого количества разных типов физических связей между наночастицами и цепями макромолекул в переходном слое. Вероятность одновременного разрыва нескольких таких связей намного ниже, чем одной химической, поэтому сравнительно слабые физические силы обе-

спечивают прочную адгезию между макромолекулами полимера и наполнителя [1, 19]. Лучшие результаты достигаются при условии преобладающей локализации наночастиц в межфазной зоне. При этом существенным фактором является последовательность смешения компонентов системы. Она в значительной мере влияет на степень заполнения границы раздела фаз нанодобавкой, которая возрастает в случае предварительного смешения ее с компонентом, имеющим низкую полимерофильность (способность смачивать) по отношению к поверхности наночастиц [19]. Чем больше разница в полимерофильности между полимерами смеси, тем значительнее влияние последовательности смешения нанодобавки с компонентами на ее локализацию в межфазной зоне.

Таким образом, достигнутый эффект армирования мононитей из смеси ПП/СПА, наполненной наночастицами оксида алюминия, может быть обусловлен действием всех перечисленных факторов. В то же время, по нашему мнению, основной вклад вносит формирование более совершенной морфологии, в которой микрофибриллы ПП в мононитях четко ориентированы в продольном направлении и имеют наилучшие размерные характеристики.

Выводы

Установлено, что композитные мононити, полученные из смеси полипропилен/сополиамид, наполненной наноразмерным оксидом алюминия, обладают улучшенными механическими свойствами: прочность при разрыве и модуль упругости увеличиваются ~ на 40 и 20% соответственно. Эффект армирования связан с формированием микрофибриллярной структуры в исследованных МФК. Показано, что при введении 0,1—3,0% по массе наночастиц Al_2O_3 степень дисперсности ПП в матрице СПА повышается (количество частиц с эквивалентным диаметром < 2 мкм возрастает более чем в четыре раза). При этом нанодобавка позволяет регулировать также и процесс формирования микрофибрилл в направлении уменьшения их диаметров и увеличения массовой доли. Максимальная степень возрастания механических показателей достигнута для нитей с наиболее тонкой и однородной морфологией, полученных из смеси, содержащей 1,0% по массе оксида алюминия. При этом сформованные *in situ* микрофибриллы ПП являются основным типом структуры (94,9% по массе), а их средний диаметр — минимальный (2,2 мкм).

Установлено, что зависимость механических свойств комплексных нитей из нанонаполненных микроволокон ПП от содержания оксида алюминия имеет такой же вид, как и для мононитей. Самые высокие значения разрывной прочности и начального модуля упругости характерны для микрофибриллярных нитей, полученных экстракцией матричного полимера из МФК с наиболее совершенной морфологией. Особенностью этих нитей, по сравнению с полипропиленовыми, полученными по традиционной технологии, является их повышенная эластичность.

Судя по величине максимальной деформации струи расплава в продольном растягивающем поле и термоориентационного вытягивания нитей, введение наноразмерного Al_2O_3 в смесь ПП/СПА улучшает ее способность к переработке. Это обусловлено формированием *in situ* микрофибрилл ПП и эффектом наполнения минеральной добавкой.

Результаты проведенных исследований показали, что механические свойства микрофибриллярных композитов и тонковолокнистых изделий можно улучшать за счет регулирования их фазовой морфологии путем введения нанонаполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Utracki L. A., Wilkie C. A.* Polymer blends handbook. — London: Springer New York; Heidelberg Dordrecht, 2014. — 2373 p.
2. *Miskolczy N., Sedlarik V., Kucharczyk P., Riegel E.* Enhancement of the mechanical properties of a polylactic acid/flax fiber biocomposite by WPU, WPU/starch, and TPS polyurethanes using coupling additives // *Mech. Compos. Mater.* — 2018. — Vol. 53, No. 6. — P. 791—800.
3. *Thomas S., Mishra R., Kalarikka N.* Micro and nano fibrillar composites (MFCs and NFCs) from polymer blends. — Woodhead Publishing, 2017. — 372 p.
4. *Tsebenko M. V., Yudin A. V., Ablazova T. I., Vinogradov G. V.* Mechanism of fibrillation in the flow of molten polymer mixtures // *Polymer.* — 1976. — Vol. 17, No. 9. — P. 831—834.
5. *Shields R. J., Bhattacharyya D., Fakirov S.* Fibrillar polymer-polymer composites: morphology, properties and applications // *J. Mater. Science.* — 2008. — No. 43. — P. 6758—6770.
6. *Jayanarayanan K., Thomas S., Joseph K.* Morphology, static and dynamic mechanical properties of *in situ* microfibrillar composites on polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends // *Composites: Part A.* — 2008. — No. 39. — P. 164—175.
7. *Shields R. J., Bhattacharyya D., Fakirov S.* Oxygen permeability analysis of microfibrillar reinforced composites from PE/PET blends // *Composites: Part A.* — 2008. — No. 39. — P. 940—949.
8. *Vu Anh Doan, Masayuki Yamaguchi* Interphase transfer of nanofillers and functional liquid between immiscible polymer pairs // *Recent Res. Devel. Mat. Sci.* — 2013. — No. 10. — P. 59—88.
9. *Andricic B., Kovacic T., Klaric I.* Properties of recycled material containing poly(vinyl chloride), polypropylene, and calcium carbonate nanofiller // *Polym. Eng. Sci.* — 2008. — Vol. 48, No. 3. — P. 572—577.
10. *Chen R., Ahmad S., Gan S., Ab Ghani M. H., Salleh M. N.* Effects of compatibilizer, compounding method, extrusion parameters, and nanofiller loading in clay-reinforced recycled HDPE/PET Nanocomposites // *Appl. Polym. Sci.* — 2015. — Vol. 132, No. 29. — P. 319—325.
11. *Elmendorp, J. J. Van Der Vegt A. K.* A study on polymer blending microrheology: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination // *Polym. Eng. Sci.* — 1986. — Vol. 26, No. 19. — P. 1332—1338.
12. *Резанова Н. М., Будаш Ю. О., Плаван В. П.* Інноваційні технології хімічних волокон. — К: КНУТД, 2017. — 240 с. (на укр. яз.)

13. *Li W., Karger-Kocsis J., Schlarb A. K.* Dispersion of TiO₂ particles in PET/PP/TiO₂ and PET/PP/PP-g-MA/TiO₂ composites prepared with different blending procedure // *Macromol. Mater. Eng.* — 2009. — No. 294. — P. 582—589.

14. *Rezanova N. M., Rezanova V. G., Plavan V. P., Viltaniuk O. O.* The influence of nano-additives on the formation of matrix-fibrillar structure in the polymer mixture melts and on the properties of complex threads // *Vlakna a Textil.* — 2017. — No. 2. — P. 37—42.

15. *Rezanova N., Budash Yu., Plavan V., Ishchenko O., Bulakh V.* Morphology and rheology of nanofilled PP/PVA blends // *Revista de Materiale Plastice.* — 2017. — No. 4. — P. 735—739.

16. *Tran N. H., Brünig H., Landwehr M. A., Vogel R., Heinrich G.* Controlling micro- and nanofibrillar morphology of polymer blends in low-speed melt spinning process. Part II: Influences of extrusion rate on morphological changes of PLA/PVA through a capillary die // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2016. — No. 133. — P. 442—573.

17. *Tran N. H., Brünig H., Boldt R., Heinrich G.* Morphology development from rod-like to nanofibrillar structures of dispersed poly (lactic acid) phase in a binary blend with poly (vinyl alcohol) matrix along the spinline // *Polymer.* — 2014. — Vol. 55, No. 24. — P. 6354—6363.

18. *Salzano de Luna M., Filippone G.* Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends - challenges and opportunities // *Eur. Polym. J.* — 2016. — No. 79. — P. 198—218.

19. *Заикин А. Е., Бобров Т. Б.* Компатибилизация смесей несовместимых полимеров наполнением // *Высокомолекул. соединен.* — 2012. — Т.54, №8. — С. 1275—1282.

Поступила в редакцию 07.05.2019

Окончательный вариант поступил 05.03.2020

Received May 7, 2019 (March 5, 2020)
