

8. Vitolo S., Seggiani M., D'Aquino and others. Tara-aluminium tanning as an Alternative to Traditional Chrome tanning: Development of a Pilot-Scale Process for High-Quality Bovine Upper Leather /*JALCA*, vol. 98, 2003, p.123–131.

9. A semi-empirical quantum mechanical modeling study on the interaction of collagen-like peptides with polyphenolic molecules: an attempt to gain insights into vegetable tanning/ Madhan B., Subramanian V., Raghava Rao J., Balachandran Unni Nair, Ramasami T.// *Journal of the American Leather Chemists Association*, vol. 98 (4), 2003, p.273–278.

10. THPS Pretreatment before tanning (Chrome or Non-Chrome). V. Plavan, V. Valeika, O. Kovtunenکو, J. Shirvaityte// *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol. 93 (5), 2009, p.186–192.

Надійшла 12.02.2010

УДК 677.072.6

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН/СПІВПОЛІАМІД/ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

Н.М. РЕЗАНОВА, І.А. МЕЛЬНИК, МВ. ЦЕБРЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

М.Т. КАРТЕЛЬ, Ю.І. СЕМЕНЦОВ, Г.П. ПРИХОДЬКО

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

Досліджено вплив добавок вуглецевих нанотрубок на закономірності течії розплавів поліпропілен/співполіамід. Встановлено підвищення в'язкості та еластичності, зменшення величин поздовжньої деформації розплавів трикомпонентних композицій, що пояснюється зміною процесів структуроутворення під впливом нанорозмірної добавки. Показано, що нанопоповнені системи переробляються з використанням технологічних параметрів та обладнання, які застосовуються для вихідної суміші

Одним з найбільш перспективних та багатообіцяючих напрямів розвитку сучасної науки і техніки є розробка нанотехнологій, що пов'язані з одержанням та використанням об'єктів, розміри яких вимірюються нанометрами. У наш час в центрі уваги знаходяться вуглецеві нанотрубки (ВНТ), які мають дуже широкі галузі застосування та вже найближчим часом можуть увійти до числа найважливіших промислових продуктів. Вуглецеві нанотрубки, різноманітні за будовою та своїми властивостями, утворюють дуже широкий клас наноматеріалів. Відомі, наприклад, одно- дво- та багатопарові ВНТ з циліндричним розташуванням вуглецевих шарів, причому кожний безшовний шар, що утворився шляхом згортання графенових площин з атомами вуглецю у кутах з'єднаних шестикутників. У перетині вони можуть бути не лише круглими, але й овальними, сплюсненими або полієдричними [1]. Вуглецеві нанотрубки характеризуються рекордними значеннями механічних і транспортних властивостей, при цьому їх питома густина не перевищує 2 г/см³. Все це обумовлює широке використання одно- та двошарових ВНТ як наповнювачів для полімерів та створення нанокомпозитів. Введення ВНТ у полімерні композити забезпечує підвищення електропровідності, теплопровідності, теплостійкості, температури займання та склування; покращення механічних характеристик; зміну структури полімеру; підвищення ступеню кристалічності.

Крім того, наноккомпозити набувають такі нові функціональні властивості, як здатність знімати статичні заряди, розсіювати й поглинати радіо- та лазерне випромінювання, підсилювати електролюмінісценцію тощо [1,2].

Значного ефекту досягнемо також для синтетичних волокон, наповнених нанотрубками. В залежності від геометричної конфігурації ВНТ одержано модифіковані волокна з комплексом корисних непередбачуваних властивостей, а саме: їх електрична провідність та хемостійкість підвищуються, а міцність – у 6 разів перевищує міцність сталі, у той же час вони набагато легші за неї [3].

Використання ВНТ з властивостями напівпровідників дозволяє створювати антистатичні моноволокна [4].

Постановка завдання

Під час течії розплаву двофазної суміші полімерів з широкого резервуару в отвори фільтри компонент, що був диспергований в іншому в'язкопружному середовищі, деформується у струмені. Це відкриває новий шлях одержання ультратонких синтетичних волокон (мікроволокон). Волокна можуть бути виділені з композиційного екструдату шляхом екстракції матричного полімеру відповідним розчинником [5].

Введення у розплав суміші полімерів нанорозмірних кремнеземів дозволило одержати поліпропіленові мікроволокна з підвищеною у 3÷4 рази питомою поверхнею та фільтрувальні матеріали, що поєднують високі ефективність очищення та продуктивність [6].

Мета роботи – дослідження впливу добавок вуглецевих нанотрубок на реологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід.

Об'єкти дослідження

Об'єкти дослідження – розплави сумішей поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) складу 30/70 мас. % та з добавками вуглецевих нанотрубок. Вихідні полімери є промисловими зразками – поліпропілен марки 21060, ТУ 6-05-1756-78 виробництва Лисичанського хімічного заводу, співполіамід – співполімер ϵ -капролактаму та солі АГ у співвідношенні 50:50 марки ПА-6/66 (ОСТ 6-05-438-78) виробництва Свердловського хімічного заводу.

Характеристики вихідних ПП та СПА наведені у табл. 1.

Таблиця 1. Характеристика вихідних полімерів

Назва полімеру	Температура плавлення, °С	η , Па·с*	n^*	V^*
ПП	169	300	1,8	2,1
СПА	170	1230	1,2	1,4

* при $T=190^{\circ}\text{C}$, $\tau=5.7 \cdot 10^4$ Па

Для модифікації властивостей ПП мікроволокон були вибрані тришарові вуглецеві нанотрубки, ТУ У 26.8-30969031-014-2007 (табл. 2), які випускаються заводом ущільнювальних матеріалів, ТОВ «ТМСпецмаш». Концентрація ВНТ складала 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 та 5,0 мас. % від маси поліпропілену.

Таблиця 2. Характеристика вихідних вуглецевих нанотрубок

№ п/ч	Назва показника	Значення показника	
		нормативно-технічне	фактичне
1	Зовнішній вигляд	Легкий чорний порошок	Легкий чорний порошок
2	Насипна щільність, г/дм ³	20-40	29
3	Масовий вміст золи, %	8-22	20,3
4	Питома поверхня неочищених нанотрубок, м ² /г	200-400	340
5	Питома поверхня нанотрубок після кислотного очищення від мінеральних домішок, м ² /г	200-400	343
6	Зовнішній діаметр нанотрубок, нм	10-40	10-20
7	Питомий електричний опір ущільнених неочищених нанотрубок, Ом·см	0,05-0,10	0,09
8	Питомий електричний опір ущільненого порошку нанотрубок, очищеного від мінеральних домішок, Ом·см	0,05-0,10	0,09
9	Температура втрати 5 % маси після очищення від мінеральних домішок, °С	560-620	575

Відомо, що надлишкова поверхнева енергія призводить до злипання наночастинок та їх агрегації, і однією з важливих задач при створенні нанокомпозитів є забезпечення рівномірного розподілу наповнювача у полімерній матриці [2]. Тому змішування полімерів та введення добавок здійснювали за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера марки ЛПП-25, на якому між рухомим та нерухомими дисками виникають значні розтягуючі напруження, що покращує рівномірність змішування полімеру та добавки. Для забезпечення максимального вмісту ВНТ у волокнуотворюючому компоненті (ПП) та однорідного їх розподілу у суміші нанотрубки попередньо вводили у розплав поліпропілену, потім одержані гранули ПП/ВНТ змішували з СПА. В'язкість (η) розплавів вихідних ПП, СПА та їх сумішей визначали методом капілярної віскозиметрії за допомогою мікровіскозиметра МВ-2 в діапазоні напружень зсуву $\tau = (0,1-5,7) \cdot 10^4$ Па при температурі (T) 190, 210 та 220 °С. Еластичні властивості оцінювали за величиною розбухання (B) екструдатів, що були відпалені за методикою [7]. Гарантійна похибка експерименту при визначенні показників η і B складала $\pm (2 \div 5)$ %. 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_{\max}) з гарантійною похибкою ± 7 %.

Результати та їх обговорення

Наповнені полімери часто розглядають як концентровані суспензії. Для таких систем необхідно враховувати можливість взаємодії окремих частинок між собою, а також добавки з дисперсійним

середовищем, які впливатимуть на характер потоку. Так, дослідження динамічної в'язкості поліетилену, що був наповнений порошками сульфату барію та карбонату кальцію з різними розмірами частинок, показали, що зі збільшенням вмісту добавки динамічна в'язкість зростає, причому для суспензій, що містять тонко дисперсний наповнювач, вона збільшується скачкоподібно, у той час як для композицій з частинками відносно великих розмірів така критична концентрація не досягається навіть за умови значної кількості модифікатора [8].

Результати дослідження реологічних властивостей розплаву ПП, що був наповнений вуглецевими нанотрубками, свідчать про підвищення в'язкості суспензії ($\eta_{\text{експ.}}$) за умови збільшення вмісту добавки від 0,05 до 5,0 % мас. (табл.3).

Таблиця 3. Вплив нанодобавок на реологічні властивості розплаву ПП

Концентрація ВНТ, мас. %	η , Па·с*		n^*	B^*	F_{max} , %*
	$\eta_{\text{експ.}}$	η_E			
0	300	-	1,8	2,1	18000
0,05	305	300	1,8	1,6	22000
0,10	315	301	1,8	1,6	27000
0,50	350	302	1,9	1,6	29000
1,00	450	305	1,9	1,5	21000
5,00	480	323	1,9	1,4	15000

* при $T=190^{\circ}\text{C}$, $\tau=5.7 \cdot 10^4$ Па

Це узгоджується з висновком щодо нанодобавок, що зумовлюють загущуючий тиксотропний ефект, який призводить до зростання в'язкості розплавів полімерів [2].

Для композицій з невеликою концентрацією ВНТ (0,05÷0,10 мас. %) η зростає несуттєво і в межах похибки співпадає з ефективною в'язкістю (η_E), розрахованою за формулою Ейнштейна для розведених суспензій, а саме:

$$\eta_E = \eta_0 (1 + 2,5\Phi), \quad (1)$$

де η_0 – в'язкість середовища; Φ – об'ємна концентрація зважених частинок

Характер течії вихідного та модифікованого розплавів ПП майже не змінюється від вмісту ВНТ при будь-якій дослідженій температурі та підпорядковується степеневому закону. Як і слід було очікувати, еластичність розплавів композицій зменшується зі збільшенням концентрації наповнювача, про що свідчить падіння величин розбухання екструдатів (табл.3). Це є закономірним для наповнених полімерів і пов'язується зі зниженням гнучкості ланцюгів макромолекул. Важливим науковим та практичним результатом виконаних досліджень є покращення здатності розплаву модифікованого ПП до подовжнього деформування: максимально можлива фільерна витяжка збільшується при введенні добавки до 1,0 мас. %, що обумовлено зміцненням струменя розплаву за рахунок зростання в'язкості (табл.3). Падіння F_{max} при підвищенні концентрації ВНТ до 5 мас. % пов'язане з погіршенням еластичних властивостей розплаву суміші.

У табл. 4 наведені дані щодо впливу добавок вуглецевих нанотрбок на реологічні властивості розплаву суміші ПП/СПА. Аналіз результатів свідчить про те, що введення ВНТ не змінює загальну

закономірність різкого падіння в'язкості бінарних сумішей порівняно з η розплавів вихідних компонентів.

Таблиця 4. Вплив добавок ВНТ на реологічні властивості розплаву суміші ПП/СПА

Склад композиції ПП/СПА/ ВНТ, мас. %	η , Па·с*		η^*	B^*	F_{\max} , %*
	$\eta_{\text{експ.}}$	$\eta_{\text{ад.}}$			
100/0/0	300	-	1,8	2,1	18000
0/100/0	1230	-	1,2	1,4	95600
30/70/0	150	951	1,8	5,7	10500
30/70/0,05	160	954	1,7	6,8	7800
30/70/0,10	170	961	1,7	7,2	7600
30/70/0,50	190	966	1,7	7,0	7300
30/70/1,00	210	996	1,6	6,7	6900

* при $T=190^{\circ}\text{C}$, $\tau=5.7 \cdot 10^4$ Па

Експериментальні значення ефективної в'язкості розплавів бінарних та трикомпонентних композицій у 4,7÷6,3 рази нижчі ніж адитивні величини ($\eta_{\text{ад.}}$). Встановлено закономірність, що пояснюється зміною мікрореологічних процесів, які відбуваються під час течії розплавів сумішей, а саме: відбувається деформація крапель дисперсної фази у струмені та орієнтація останніх у напрямку течії. При введенні 0,05÷0,10 мас. % вуглецевих нанотрбок у розплав ПП/СПА має місце тенденція до підвищення ефективної в'язкості композиції. Подальше збільшення концентрації добавки супроводжується зростанням η трикомпонентної суміші, але вона залишається значно меншою за адитивні величини. Це можна пояснити тим, що в'язкість розплаву суміші є результатом дії кількох протилежних чинників. Тверді добавки ВНТ структурують розплав та підвищують його в'язкість; з іншого боку, значення η зменшується за рахунок утворення рідких струменів полімеру дисперсної фази (ПП) у матриці СПА.

Таким чином, можна зробити висновок про домінуючий вплив волокноутворення, що підтверджується різким падінням в'язкості нанопоповнених сумішей порівняно з η її вихідних компонентів (ПП та СПА). Модифіковані композиції, так само як вихідна суміш ПП/СПА, є неньютонівськими рідинами. При цьому ступінь відхилення від ньютонівського режиму, судячи з величини n , практично не залежить від кількості добавки (табл. 4). Вплив наповнювача на пружні властивості розплавів композицій ПП/СПА/ВНТ видно зі зміни значень розбухання екструдатів B , які є непрямою характеристикою еластичності. Так для екструдатів потрійних сумішей величина B збільшується у 1,2÷1,3 рази для всіх досліджених концентрацій ВНТ (табл. 4). Причина підвищення розбухання полягає у тому, що обидва компоненти суміші характеризуються високоеластичністю та набувають пружної енергії під час течії у вхідній зоні. При переході з широкого резервуару до вузького краплі компоненту дисперсної фази деформуються, видовжуються та зливаються у струмені. Такі анізотропні структури є новими релаксуючими елементами та обумовлюють зростання еластичності екструдатів сумішей. Оскільки величина розбухання екструдатів корелює з характеристиками

специфічного волокноутворення [5], то підвищення B опосередковано свідчить про зміну процесів структуроутворення полімеру дисперсної фази у матриці СПА.

Важливою технологічною характеристикою розплавів полімерів та їх сумішей є здатність до переробки у волокна та плівки, яка визначається величиною максимальної фільтрної витяжки (F_{\max}).

Як видно з табл. 4, розплати бі- та трикомпонентних сумішей мають меншу здатність до поздовжнього деформування порівняно з вихідними компонентами.

Падіння прядомості сумішей є результатом кількох факторів – несумісності компонентів та слабкої взаємодії між поліпропіленом і співполіамідом на межі поділу фаз, різкого падіння зсувової в'язкості та підвищення неоднорідності трикомпонентної суміші. У той же час слід наголосити, що величини максимальної фільтрної витяжки лежать у діапазоні, який дозволяє переробляти композиції ПП/СПА/ВНТ у волокна та плівки.

Для визначення механізму впливу ВНТ на закономірності течії розплавів ПП/СПА було досліджено температурну залежність в'язкості при різному напруженні зсуву та розраховано енергію активації в'язкої течії (E) за формулою Френкеля-Ейрінга, а саме:

$$\eta = A_0 \cdot e^{E/RT} \quad (2)$$

де A_0 – коефіцієнт, який залежить від молекулярної природи рідини; R – газова константа (8,3 кДж/моль); T – абсолютна температура, °К

Встановлено, що залежність в'язкості від температури в координатах $\lg \eta = f(1/T)$ при різному напруженні зсуву виражається прямими лініями, нахил яких залишається практично незмінним для розплавів сумішей з різним вмістом наповнювача. З приведених у табл. 5 даних видно збільшення енергії активації в'язкої течії композиції в присутності вуглецевих нанотрубок, що свідчить про зміну кінетичного елементу течії під впливом добавки. При цьому енергія активації в'язкої течії закономірно зростає при зменшенні напруження зсуву.

Таким чином, проведені дослідження показали суттєвий вплив добавок вуглецевих нанотрубок у кількості 0,05÷5,0 мас. % на закономірності течії розплавів вихідного поліпропілену та сумішей поліпропілен/співполіамід складу 30/70 мас. %.

Таблиця 5. Вплив добавок ВНТ на енергію активації в'язкої течії розплавів ПП/СПА

Концентрація ВНТ, мас. %	E, кДж/моль при $\tau \cdot 10^4$ Па		
	$\tau = 5,69$	$\tau = 3,47$	$\tau = 1,61$
0	48,3	52,1	52,4
0,05	50,4	53,0	55,0
0,10	50,4	53,0	56,0
0,50	50,0	52,0	53,1
1,00	50,0	52,0	53,1

Висновки

Встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок в діапазоні концентрацій 0,05÷1,0 мас. % впливає на реологічні властивості розплавів суміші поліпропілен/співполіамід складу 30/70 мас. %.

Характер течії модифікованих сумішей не змінюється і підпорядковується степеневому закону. Величина енергії активації в'язкої течії композицій ПП/СПА/ВНТ збільшується, що свідчить про зміну кінетичного елементу течії під впливом нанодобавки. Введення ВНТ у розплав сумішей ПП/СПА не перешкоджає їх переробці при тих технологічних параметрах, які використовуються для вихідної суміші.

Встановлено, що для забезпечення максимального вмісту ВНТ у волокнуутворюючому компоненті (ПП) та однорідного їх розподілу у суміші необхідно вводити нанотрубки попередньо у розплав ПП, а потім одержані гранули ПП/ВНТ змішувати зі СПА за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (проект № Ф25.4/177).

ЛІТЕРАТУРА

1. Раков Э.Г. Волокна с углеродными нанотрубками // Рынок легкой промышленности. – 2007. – №48. – с.51 – 57.
2. Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кандырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные нанокompозиты. Структуры. Свойства // Пластические массы. – 2009. – №3. – с. 18 – 23.
3. Мальшева Т.Л. Чудеса и технологии эры «умного» текстиля // Обзор рынка. – 2005. – т. 471, №21. – с. 194 – 201.
4. Pat. USA, № 7094467, МКВ D 01 F 6/00, 2006. Antistatic polymer monofilament, method for making an antistatic polymer monofilament for production of spiral fabrics and spiral fabrics formed with such monofilaments / Zhang Heping, Harwood William, Ross Gilbert.
5. Цебренько М.В. Ультратонкие синтетические волокна. – М.: Химия. – 1991. – 214 с.
6. Цебренько М.В., Резанова Н.М., Куваева Е.П., Сапьяненко А.А., Дзюбенко Л.С., Горбик П.П. Закономерности получения полипропиленовых микроволокон, содержащих наполнитель в наносостоянии // Химические волокна. – 2007. – №5. – с.16 – 21.
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. – Vol. 19, №2. – p.481 – 501.
8. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров. – М.: Химия. – 1979. – 367 с.

Надійшла 03.02.2010