

УДК 677-19.001.5

РЕЗАНОВА В.Г., РЕЗАНОВА Н.М., КОРШУН А.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

### ДОСЛІДЖЕННЯ МОРФОЛОГІЇ СУМІШЕЙ ПОЛІМЕРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ РОЗРОБЛЕНОГО ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

**Мета.** Розробка програмного забезпечення для розрахунку параметрів кінетики процесу розпаду рідких струменів одного полімеру в матриці іншого.

**Методика.** Процес руйнування полімерних струменів досліджували на вихідній та нанопоповненій сумішах поліпропілен/співполіамід. Розрахунок параметрів кінетики розпаду здійснювали з використанням фундаментальних залежностей, які описують термодинамічну рівновагу в дисперсних полімерних системах. Програмне забезпечення розробляли в середовищі Delphi мовою Object Pascal.

**Результати.** Виконані розрахунки основних параметрів кінетики розпаду рідкого циліндра під дією хвилі руйнівного збудження: коефіцієнта нестабільності, часу життя та величини поверхневого натягу на межі поділу фаз термодинамічно несумісних полімерів.

**Наукова новизна.** Вперше розроблено програмне забезпечення для обробки експериментальних результатів дослідження мікроструктури екструдатів сумішей полімерів.

**Практична значимість.** Використання створеної програми дозволить значно скоротити термін і спростити обробку експериментальних результатів дослідження процесів структуроутворення в розплавах вихідної та модифікованої сумішей полімерів.

**Ключові слова:** суміші полімерів, в'язкість, струмінь, розпад, програмне забезпечення

**Вступ.** Змішування полімерів є ефективним і перспективним методом створення матеріалів з комплексом покращених наперед заданих характеристик, навіть у порівнянні з розробкою нових полімерів. Властивості полімерних композитів визначаються їх фазовою структурою, обумовленою ступенем термодинамічної сумісності (абсолютно сумісні однорідні системи, частково сумісні і повністю несумісні). В несумісних системах часто має місце матрично-фібрилярна морфологія, за якої один компонент утворює в масі іншого безліч рідких струменів (мікрОВОЛОКОН) з діаметрами від десятих долей до декількох мікрометрів. Значний інтерес до таких структур пов'язаний з тим, що при формуванні композиційних матеріалів досягається ефект самоармування, ступінь якого можна регулювати, змінюючи величину співвідношення довжини до діаметра фібрил компоненту дисперсної фази [1-2]. Переробкою розплавів сумішей полімерів одержують мікрОВОЛОКНА з унікальними структурою і властивостями та нові тонковолокнисті матеріали на їх основі (бавовноподібні синтетичні волокна і нитки, прецизійні фільтрувальні матеріали, сорбенти тощо) [3-4]. Формування мікрОВОЛОКОН – це особливий тип структуроутворення, за якого відбувається деформація і злиття крапель дисперсної фази у струмені, які повинні зберігати свою стабільність в каналі формувального отвору і по виході з нього. Кінцева морфологія є результатом балансу між процесами деформації і розпаду, з одного боку, та коалесценції – з іншого. Деформація, капілярна нестабільність та коалесценція є дієвими чинниками для створення бажаної структури полімерної дисперсії. Встановлення закономірностей розпаду струменів одного полімеру в матриці іншого є важливим для керування процесами змішування полімерів і волокноутворення: час життя рідкого струменя визначає можливість

реалізації формування мікрОВОЛОКОН одного полімеру в матриці іншого, а температура їх розпаду – умови експлуатації.

Мета роботи – розробка програмного забезпечення для розрахунку параметрів кінетики процесу розпаду рідких струменів одного полімеру в матриці іншого.

**Постановка завдання.** Відомо, що за течії розплавів сумішей полімерів в дисперсійному середовищі виникають напруги, які сприяють деформації і орієнтації крапель. За малих градієнтів швидкості крапля набуває форму еліпсоїда обертання, а за великих – перетворюється в рідкий циліндр. Перше класичне дослідження деформації краплі в матричному середовищі показало, що вона залежить від двох параметрів: співвідношення в'язкостей фази краплі ( $\eta$ ) і матриці ( $\mu$ ) ( $K = \eta/\mu$ ), а також числа Вебера:  $We = \mu r / \gamma_{\alpha\beta}$  ( $\gamma$  – локальна напруга зсуву,  $r$  – радіус краплі,  $\gamma_{\alpha\beta}$  – міжфазний натяг). Другим мікрореологічним процесом, що визначає морфологію полімерної суміші, є розпад деформованих крапель або рідких циліндрів. Руйнування відбудеться тоді, коли сферична крапля видовжена настільки, що може утворювати еліпсоїд або ниткоподібний рідкий циліндр. Змінні, які контролюють ступінь деформації, також визначатимуть і критичні умови розпаду. Такими параметрами є співвідношення в'язкостей полімеру дисперсної фази і матриці та число Вебера. Струмінь є термодинамічно нестійким через невідповідне відношення поверхні до об'єму. За своєю природою руйнування рідкого циліндру є перехідним явищем. Перед розпадом на поверхні циліндру утворюються потовщення і стоншення, що зумовлює збільшення його поверхневої енергії, а руйнування є результатом прагнення системи до її зменшення. Час життя струменя прямо пропорційний в'язкості рідини ( $\eta$ ), радіусу ( $R$ ) циліндра і обернено пропорційний поверхневому натягу ( $\gamma_{\alpha\beta}$ ):

$$t_{жс} = \eta R / \gamma_{\alpha\beta} \quad (1)$$

**Результати досліджень.** Експериментальні дослідження виконані на сумішах поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) складу 30/70 мас. % та системи, що містила 3,0 мас. % нанодобавки оксид титану/кремнезем. Для оцінки кінетики розпаду струменів та визначення величини поверхневого натягу полімерних сумішей ( $\gamma_{\alpha\beta}$ ) попередньо формували із них екструдати, робили поздовжні зрізи товщиною (10÷20) мкм, розміщували їх на предметному склі в імерсійному середовищі та нагрівали на столику мікроскопу МП-6 за постійної швидкості підйому температури (0,6 град/с). Через певні проміжки часу фотографували різні стадії розпаду струменів (мікрОВОЛОКОН). За відповідної температури струмінь починав руйнуватися в місцях зменшення поперечного перетину під дією сил міжфазного натягу та розпадався на ланцюжок крапель. З мікрофотографій вимірювали початковий діаметр струменя ( $d_0$ ), діаметри стовщень ( $d_e$ ) і діаметри крапель ( $d_k$ ), що утворилися під дією температури, та відстань між їх центрами ( $\lambda_m$ ). Для кожної пари полімерів аналізували до 100 фотознімків, а оскільки в один кадр потрапляло до 10 мікрОВОЛОКОН, то загальне число величин  $r_k$  і  $\lambda_m$  перевищувало 1000. За час розпаду приймали термін, на протязі якого руйнувалася основна їх кількість у зрізі. Фіксували найнижчу температуру, за якої розпадалися мікрОВОЛОКОНА. Ця температура і визначає область експлуатації мікрОВОЛОКОН, отриманих з даної суміші полімерів. Розрахунки здійснювали за відомим алгоритмом за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення [6,7].

Вхідними даними для програми є результати опрацювання мікрофотографій, зроблених через відповідні проміжки часу ( $t$ ), на яких заміряли діаметри «варикозних» потовщень ( $d_e$ ) та заносили їх у текстові файли «Волокна.txt». Приклад файлу вводу наведено на рис. 1.

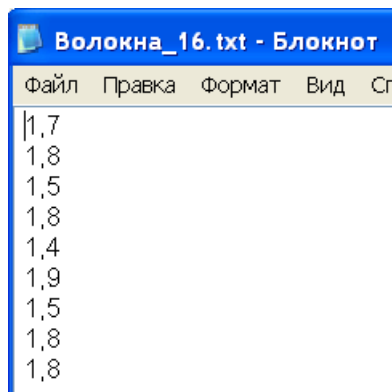


Рис. 1. Файл вводу даних для «варикозних» волокон

Після розпаду мікрОВОЛОКОН визначали діаметри крапель ( $d_k$ ) та відстань між їх центрами, яка відповідає величині довжини хвилі руйнівного збудження ( $\lambda_m$ ). Дані заносили у текстові файли «Частки.txt» та «Лямбда.txt», їх вигляд аналогічний файлу для волокон. Кількість відповідних файлів вводу залежить від числа мікрофотографій, а також від наявності на них відповідних типів структур. Крім того, з окремого файлу вводяться моменти часу, в які відбувалось фотографування кожного кадру (файл «Час.txt»). За допомогою програми розраховували середній діаметр вихідних мікрОВОЛОКОН ( $d_0$ ) та середнє значення  $d_e$  для кожного  $t$ .

Причиною руйнування рідкого струменя є виникнення на його поверхні збурень хвильового характеру, амплітуда яких зростає експоненціально з часом [5]:

$$a = a_0 \exp(q \cdot t_{ж}) \quad (2)$$

де  $a_0$  – початкова амплітуда збурення;  $q$  – коефіцієнт нестабільності

МікрОВОЛОКНА розпадаються за умови, що величина амплітуди збурення стає рівною їх радіусу. В логарифмічних координатах залежність  $a$  від  $t$  виражається прямою лінією

$$\ln a = \ln a_0 + qt \quad (3)$$

тангенс кута нахилу якої до осі абсцис є коефіцієнтом нестабільності  $q$ .

В той же час, величина  $q$  є складною функцією хвильового числа і співвідношення в'язкостей компонентів суміші:

$$q = \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{2\eta R} \cdot F(\chi, K) \quad (4)$$

Для визначення величини коефіцієнта нестабільності спочатку розраховували  $\ln\left(\frac{d_e - d_0}{d_0}\right)$ , а потім визначили  $q$  за формулою:

$$q = \frac{\Delta \ln \left( \frac{2(d_s - d_0)}{d_0} \right)}{\Delta t} \quad (5)$$

Розраховані величини зводили в таблицю. Проміжні результати роботи програми наведено на рис 2.

ln(2a0/d)	delta(ln(2a0/d))	t	delta(t)	q= delta(ln(2a0/d))/delta(t)
-2,613	0,538	22,34	10	0,053773
-2,075	0,310	22,44	10	0,030956
-1,765	0,448	22,54	10	0,044784
-1,318	0,323	23,04	10	0,032335
-0,994	0,191	23,12	8	0,023849
-0,803	0,106	23,22	10	0,010586
-0,698	0,132	23,38	16	0,008224
-0,566	0,079	23,47	9	0,008776
-0,487	0,055	23,56	9	0,006060
-0,432	0,045	24,07	11	0,004109
-0,387	0,053	24,14	7	0,007515
-0,335	0,103	24,22	8	0,012898
-0,232	0,030	24,38	16	0,001897
-0,201	0,068	24,46	8	0,008533

Рис. 2. Проміжні результати роботи програми

Для оцінки величини поверхневого натягу на межі поділу компонентів суміші використали залежність [5]:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{q \cdot \mu \cdot d_0}{\Omega(\chi, K)} \quad (6)$$

де  $\mu$  – в'язкість розплаву матричного полімеру (СПА);

$\chi$  – хвильове число руйнівного збурення;

$\Omega$  – табульована функція, що визначається з кривої залежності  $\chi$  від  $K$

Хвильове число руйнівного збурення розраховували за формулою:

$$\chi = \frac{2\pi R}{\lambda_m} \quad (7)$$

де  $R$  – радіус мікрОВОлокна перед розпадом

Величину  $R$  знаходили з рівняння:

$$r_k = (3R\lambda_m / 4)^{1/3} \quad (8)$$

$$\lg R = \frac{3}{2} \lg r_k - \frac{1}{2} \lg \lambda_m + 0,0625$$

Для цього розраховували середні значення діаметра ( $d_k$ ) і радіуса крапель ( $r_k$ ) та величини хвилі руйнівного збурення ( $\lambda_m$ ), а також співвідношення в'язкостей волокнуотворюючого (ПП) і матричного (СПА) полімерів  $K = \frac{\eta}{\mu}$ .

За знайденими величинами  $\chi$  і  $K$  із графіка залежності хвильового числа від співвідношення в'язкостей знаходили показник табульованої функції  $\Omega$ . Програма пропонує користувачу ввести її значення (рис. 3):

Рис. 3. Введення значення табульованої функції  $\Omega$

Після цього за допомогою програми виконуються остаточні розрахунки величини поверхневого натягу на межі поділу фаз (рис.4):

Рис. 4. Розрахунок величини поверхневого натягу

Для оцінки стабільності рідких струменів одного полімеру в матриці іншого визначали також приведені значення радіусу крапель ( $r_k/R$ ) і часу життя ( $t_{ж}/R$ ).

Вплив нанодобавки оксид титану/кремнезем на закономірності розпаду поліпропіленових мікрОВОЛОКОН в матриці співполіаміду та величину міжфазного натягу, розраховані за допомогою розробленої програми, наведені в таблицях 1,2.

Таблиця 1

**Вплив нанодобавки на параметри розпаду ПП мікрОВОЛОКОН в екструдатах суміші ПП/СПА**

Назва добавки	R, мкм	$r_k$ , мкм	$\lambda_m$ , мкм	$r_k/R$	$2\pi R/\lambda_m$	$t_{ж}$ , с	$t_{ж}/R$ , с/мкм
без добавок	2,1	3,1	13,8	1,8	0,69	56	37
оксид титану/кремнезем	1,5	2,7	9,2	1,6	1,42	130	62

Таблиця 2

Результати визначення міжфазного натягу за кінетикою розпаду ПП мікрОВОЛОКОН в матриці СПА

Назва добавки	$\Omega$	$\varphi$	$\gamma_{\alpha\beta}$ , мН/м
без добавок	0,18	0,0618	2,60
оксид титану/кремнезем	0,04	0,0247	1,52

**Висновки.** Розроблено програмне забезпечення в середовищі Delphi мовою Object Pascal для обробки експериментальних результатів кінетики розпаду рідких струменів полімеру дисперсної фази в матричному компоненті. Розраховані основні параметри процесу для вихідної та нанонаповненої сумішей поліпропілен/співполіамід: величина міжфазного натягу, час життя та коефіцієнт нестабільності рідких струменів. Показано, що створена програма дозволяє суттєво спростити процес обробки одержаних даних та скоротити його термін.

Список використаної літератури

1. Li W., Schlarb A.K., Evstatiev M. Study of PET/PP/TiO<sub>2</sub> microfibrillar-structured composites: Part 2. Morphology and mechanical properties // J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – V.113. – P. 3300-3306.
2. Sangroniz L., Palacios J. K., Fernandez M., Eguiazabal J.I., Santamaria A., Muller A.J. Linear on non-linear rheological behavior of polypropylene/polyamide blends modified with a compatibilizer agent and nanosilica and its relationship with the morphology // European Polym. J. – 2016. – V. 83. – P.10-21.
3. Rezanova N.M., Plavan V.P., Rezanova V.G., Bohatyrov V.M. Regularities of producing of nano-filled polypropylene microfibers / N.M. // Vlakna a Textil. – 2016. – №4. – P. 3-8.
4. Tsebrenko M.V., Rezanova V.G., Tsebrenko I.A. Polypropylene microfibers with filler in nano state // Chem. & Chem. Technol. – 2010. – V.4, N3. – P.253-260.
5. Tomotika S. On the stability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid // Proc. Roy. Soc. London. – 1935. – V. 150. – P. 322-337.
6. Культин Н. Delphi в примерах и задачах (3-е издание). С-Пб.: БХВ-Петербург, 2012. – 288 с.
7. Фленов М. Библия программиста (Delphi), 3-е издание С-Пб.: БХВ-Петербург, 2011. – 688 с.

References

1. Li W., Schlarb A.K., Evstatiev M. Study of PET/PP/TiO<sub>2</sub> microfibrillar-structured composites: Part 2. Morphology and mechanical properties // J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – V.113. – P. 3300-3306. [In English]
2. Sangroniz L., Palacios J. K., Fernandez M., Eguiazabal J.I., Santamaria A., Muller A.J. Linear on non-linear rheological behavior of polypropylene/polyamide blends modified with a compatibilizer agent and nanosilica and its relationship with the morphology // European Polym. J. – 2016. – V. 83. – P.10-21. [In English]
3. Rezanova N.M., Plavan V.P., Rezanova V.G., Bohatyrov V.M. Regularities of producing of nano-filled polypropylene microfibers / N.M. // Vlakna a Textil. – 2016. – №4. – P. 3-8. [In English]
4. Tsebrenko M.V., Rezanova V.G., Tsebrenko I.A. Polypropylene microfibers with filler in nano state // Chem. & Chem. Technol. – 2010. – V.4, N3. – P.253-260. [In English]
5. Tomotika S. On the stability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid // Proc. Roy. Soc. London. – 1935. – V. 150. – P. 322-337. [In English]

6. Kultin N. Delphi v primerah I zadachah (3-e izdanie). [Delphi in examples and problems (3rd edition)]. S-Pb.: BHV-Peterburg, 2012. – 288 s. [In Russian]

7. Flenov M. Biblia programmista (Delphi), (3-e izdanie) [Bible of programmer (3rd edition)]. S-Pb.: BHV-Peterburg, 2011. – 688 c. [In Russian]

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

РЕЗАНОВА В.Г., РЕЗАНОВА Н.М., КОРШУН А.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

**Цель.** Разработка программного обеспечения для расчета параметров кинетики процесса распада жидких струй одного полимера в матрице другого.

**Методика.** Процесс разрушения полимерных струй исследовали на исходной и нанонаполненной смеси полипропилен/сополиамид. Расчет параметров кинетики распада осуществляли с использованием фундаментальных зависимостей, описывающих термодинамическое равновесие в дисперсных полимерных системах. Программное обеспечение разрабатывали в среде Delphi на языке Object Pascal.

**Результаты.** Выполнены расчеты основных параметров кинетики распада жидкого цилиндра под действием волны разрушающего возмущения: коэффициента неустойчивости, времени жизни и величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз термодинамически несовместимых полимеров.

**Научная новизна.** Впервые разработано программное обеспечение для обработки экспериментальных результатов исследования микроструктуры экструдатов смесей полимеров.

**Практическая значимость.** Использование созданной программы позволит значительно сократить время и упростить обработку экспериментальных результатов исследований процессов структурообразования в расплавах исходной и модифицированной смесей полимеров.

**Ключевые слова:** смеси полимеров, вязкость, струя, распад, программное обеспечение

## RESEARCH OF MORPHOLOGY OF POLYMER MIXTURES WITH DEVELOPED SOFTWARE

REZANOVA V.G., REZANOVA N.M., KORSHUN A.V.

Kyiv National University of Technology and Design

**Purpose.** Development of software for calculation parameters of kinetics of disintegration of liquid jets of one polymer in matrix of another.

**Method.** The process of destruction of polymer jets were studied on initial and nano-filled mixtures of polypropylene / co-polyamide. Calculation of parameters of decay kinetics performed using basic dependencies describing thermodynamic equilibrium in dispersed polymer systems. The software was developed in Delphi environment on language Object Pascal.

**Results.** Were carried out the calculations of basic parameters of decay kinetics of liquid cylinder under the influence of destructive wave excitation: coefficient of instability, the lifetime and the value of surface tension at the interphase area of thermodynamically incompatible polymers.

**Scientific novelty.** For the first time developed software for processing of experimental results of researching microstructure of extrudates of polymer mixtures.

**The practical significance.** Using of developed program will significantly reduce the duration of studies of the processes of structure-formation in the initial and modified polymer mixtures.

**Keywords:** polymer mixtures, viscosity, jet disintegration, software