

О.О. Сап'яненко¹, П.П. Горбик¹, М.В. Цебренко², Л.С. Дзюбенко¹

Вплив високодисперсного кремнезему на фазові переходи в системі поліпропілен-кополіамід

¹Інститут хімії поверхні Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164, Україна, E-mail: sap_miha@ua.fm

²Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2, м. Київ, 01011, Україна, E-mail: mfibres@i.com.ua

Методами оптичної мікроскопії та диференціального термічного аналізу вивчено вплив пірогенного кремнезему з питомою поверхнею 308 м²/г на структуроутворення та фазові переходи в полімерних сумішах поліпропілен/кополіамід (ПП/КПА) зі співвідношенням ПП/КПА 30:70. Вміст кремнезему в композиті ПП/SiO₂ складав 0,5; 1,0; 3,0 та 5 мас.%. Одержання мікрочолокон базується на явищі специфічного волокнуутворення, яке має місце за умови течії розплаву суміші полімерів під дією реологічних сил. Тоді один із компонентів (волокнуутворюючий) утворює в масі іншого (матричного) полімеру безліч мікрочолокон, строго орієнтованих в напрямку екструзії.

Встановлено, що для процесів плавлення та кристалізації потрібних систем ПП/КПА/А-300 характерно звуження температурного інтервалу обох цих процесів порівняно з екструдатами індивідуальних полімерів та подвійними сумішами ПП/А-300. Має місце також зростання температур початку кристалізації та кристалізації, збільшення ступеня кристалічності ПП в потрібних системах порівняно з подвійною, визначеного за термограмами кристалізації розтопів сумішей. Дослідження мікроструктури після екстрагування матричного полімеру показали, що присутність кремнезему за вмісту 0,5-3,0 мас.% сприяє процесу волокнуутворення (масова частка мікрочолокон безперервної довжини зростає з 86,6 мас. % для вихідної суміші ПП/КПА до 97,4 мас. % для суміші ПП/КПА/А-300 зі співвідношенням компонентів 30:70:3. Зроблено висновок, що введення високодисперсного кремнезему слугує методом регулювання структуроутворення полімеру дисперсної фази у матричному компоненті.

Ключові слова: мікрочолокна, поліпропілен, кополіамід, суміші полімерів, кремнезем, топлення, кристалізація.

Стаття постуила до редакції 22.03.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Відомо, що переробка сумішей полімерів відкриває шлях до одержання матеріалів з новими цінними властивостями. Так, наприклад, технологія виробництва принципово нових матеріалів на основі ультратонких синтетичних волокон (мікрочолокон) базується на так званому явищі специфічного волокнуутворення в процесі переробки розплавів сумішей полімерів. Суть явища полягає в тому, що за умови течії розплаву полімерів під дією реологічних сил один із компонентів (волокнуутворюючий) утворює в масі іншого (матричного) полімеру безліч мікрочолокон, строго орієнтованих у напрямку екструзії. Мікрочолокна можуть бути вилучені з композиційного екструдату екстракцією матричного полімеру відповідним розчинником [1]. Було показано, що процеси структуроутворення відбуваються неоднорідно, і екструдат суміші полімерів поряд з мікрочолокнами містить і інші

типи структур: короткі мікрочолокна, частинки, півки. Процеси структуроутворення в розплавах сумішей полімерів можна регулювати за рахунок введення різних добавок: пластифікаторів, поверхнево-активних речовин, компатибілізаторів [2]. Одним з важливих способів регулювання структури полімерів є також введення в них твердих дисперсних добавок [3,4]. Особливості структуроутворення, зокрема волокнуутворення, в розплавах полімерних сумішей за присутності твердих добавок залишаються на даний час не вивченими. Відомо, що структура полімерних екструдатів визначається не лише мікрореологічними процесами на стадії переробки, але й значною мірою – здатністю полімерів дисперсної фази і дисперсного середовища кристалізуватись, а також умовами, за яких відбувається процес кристалізації. Для розробки технології одержання ультратонких нанокомпозитних волокон необхідними є знання закономірностей структуроутворення в розтопах

сумішей полімерів за присутності твердих нанорозмірних добавок.

Мета роботи – вивчення впливу високодисперсного кремнезему на структуру та фазові переходи в полімерних сумішах.

I. Експериментальна частина

Об'єктами дослідження слугували суміші полімерів поліпропілен/співполіамід (ПП/КПА) зі співвідношенням ПП/КПА 30:70. Співполіамід являв собою кополімер ϵ -капролактаму та солі АГ складу 50:50. Використовували поліпропілен марки 21060 (ТУ 6–05–1756–78) та співполімер марки ПА–6/66 (ОСТ 6–05–438–78). Як тверду нанорозмірну добавку брали пірогенний кремнезем з питомою поверхнею 308 м²/г (марка А-300, ТУ У 24.6-05540209-003-2003) виробництва Калуського експериментального заводу ІХП НАН України. Змішування компонентів здійснювали методом екструзії. Вміст кремнезему в екструдатах ПП з кремнеземом складав 0,5; 1,0; 3,0 та 5 мас. %. Для вилучення мікрОВОЛОКОН з екструдатів кополіамід екстрагували етиловим спиртом в апараті Сокслета протягом 12 год.

Дослідження впливу добавок високодисперсного кремнезему на температурні характеристики процесів плавлення та кристалізації, ступінь кристалічності здійснювали методом диференціального термічного аналізу (ДТА), а на процес термодеструкції – методом диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГА).

Криві ДТА, ТГ та ДТГ реєстрували на дериватографі Q-1500 D фірми МОМ, Будапешт. Використовували платинові тиглі, як еталон брали Al₂O₃. Зразки подрібнювали, досліджувана проба складала біля 160 мг. Термограми процесу плавлення реєстрували за швидкості нагрівання 5°С/хв в інтервалі температур від кімнатної до 200°С, а потім записували криві кристалізації розплаву за швидкості охолодження 1,5°С/хв. З термограм визначали температури початку плавлення (Т₁), плавлення (Т_{пл}), а також температури початку кристалізації (Т₂), кристалізації (Т_{кр}). Точність визначення температур плавлення та кристалізації складала 1°С.

За відомою методикою визначали ентальпію плавлення (ΔH). Для її розрахунку проводили калібрування площі піків за *n*-амінобензойною кислотою, ентальпія плавлення якої складає 36,3 кал/г. Ступінь кристалічності (СК, %) розраховували, виходячи з ентальпії плавлення повністю кристалічного полімеру за рівнянням:

$$\alpha = \Delta H / \Delta H_{кр} \cdot 100,$$

де $\Delta H_{кр}$ – теплота плавлення повністю кристалічного полімеру, яка складала для ПП 62 кал/г; ΔH – теплота плавлення даного зразка.

Високодисперсний кремнезем є твердою речовиною, і його частинки можуть перешкоджати процесу волокнуутворення ПП в масі КПА. Для відповіді на це питання проводили екстракцію матричного полімеру (КПА) етиловим спиртом.

Залишок диспергували на предметному склі в імерсійній рідині і під оптичним мікроскопом підраховували кількість структур того чи іншого типу та фіксували їх розміри. Результати обробляли методами математичної статистики і визначали середній діаметр (\bar{d}) волокон безперервної довжини, коротких волокон, частинок, їх масову (% мас.) та числову (% числ.) частку, дисперсний розподіл за діаметрами.

II. Результати та їх обговорення

На рисунку наведено термограми процесів плавлення та кристалізації екструдатів вихідних полімерів та композиційних екструдатів, а в табл. 1-3 зведено температурні характеристики цих процесів для всіх досліджуваних систем: екструдатів ПП з кремнеземом А-300 (табл. 1), трикомпонентних екструдатів поліпропілен / співполіамід / кремнезем (таблиця 2) та вилучених екстракцією з цих екструдатів мікрОВОЛОКОН на основі ПП (таблиця 3). З термограм та таблиць видно, що ПП – кристалічний полімер з високим ступенем кристалічності, тоді як КПА характеризується низьким значенням теплоти топлення та ступеня кристалічності [5], бо має нерегулярну будову полімерних ланцюгів. Втрата маси в інтервалі температур плавлення для ПП відсутня, тоді як вихідний КПА втрачає 2,1 % маси. Це пов'язано з тим, що в процесі плавлення цього полімеру нагромаджуються низькомолекулярні сполуки, що видаляються в інтервалі температур 130-200°С. Присутність останніх може справляти пластифікувальний вплив на розтоп КПА. З табл. 1 видно, що ступінь кристалічності композиційних екструдатів, що сформувалися за умови різкого охолодження за вмісту 0,5-3,0 мас.% кремнезему, вищий за ступінь кристалічності екструдату вихідного ПП. І навпаки, ступінь кристалічності екструдату, що містить 5,0 мас.% А-300 нижчий порівняно з екструдатом вихідного ПП.

Як видно з табл. 2, зі зростанням вмісту кремнезему в сумішах виділення легких продуктів розкладу КПА зменшується, що може бути пов'язано з можливою адсорбцією останніх на поверхні частинок кремнезему.

З кривих ДТА (рис. а) видно, що в суміші ПП/КПА інтервали процесу плавлення обох полімерів співпадають, а кристалізація перебігає так, що спочатку кристалізується КПА, а потім, за присутності твердого КПА, – ПП. Цим пояснюється деяке зростання Т_{кр} ПП (табл. 2). Кристалізація ПП у високодисперсному стані на твердій поверхні другого полімеру перебігає через гетерогенне зародкоутворення. Швидкість кристалізації в цьому випадку вища, ніж за умови гомогенного зародкоутворення. Посилена нуклеація також приводить до зростання температури кристалізації.

З табл. 1 видно, що за присутності високодисперсного кремнезему в умовах різкого

Таблиця 1

Характеристика процесів плавлення та кристалізації екструдатів поліпропілену та його сумішей з кремнеземом

Система, вміст добавки в мас.%	Процес плавлення, T °C					Процес кристалізації, T °C				
	T ₁	T _{пл}	ΔT	ΔH, кал/г	СК, %	T ₂	T _{кр}	ΔT	ΔH, кал/г	СК, %
ПП	140	168	28	13,6	21,9	123	113	10	26,7	43,1
КПА	150	166	26	5,0		144	138	6	10,3	
ПП/А-300 0,5	136	169	33	16,1	25,9	126	118	8	29,3	47,2
ПП/А-300 1,0	139	169	30	16,3	26,3	127	122	5	28,6	46,2
ПП/А-300 3,0	139	169	30	14,8	23,9	128	120	8	28,4	45,8
ПП/А-300 5,0	133	168	35	11,0	17,7	126	119	7	28,3	45,7

Таблиця 2

Характеристика процесів плавлення та кристалізації екструдатів полімерних сумішей

Склад екструдату, мас.%	Процес плавлення, температура в °C				Процес кристалізації, температура в °C							
	T ₁	T _{пл}	ΔT	Δm _{КПА} , мас.%	КПА			ПП				
					T ₂	T _{кр}	ΔT	T ₂	T _{кр}	ΔT	ΔH, кал/г	СК, %
ПП/КПА 30 / 70	150	168	18	2,3	146	140	6	128	122	6	11,5	18,5
ПП/КПА/А-300 30 : 70 : 0,5	150	165	15	2,2	145	139	6	125	122 119 108	3	13,9	22,4
ПП/КПА/А-300 30 : 70 : 1	153	169	14	1,1	146	142	4	129	125	4	16,5	26,6
ПП/КПА/А-300 30 : 70 : 3	154	169	15	1,5	144	140	4	126	122	4	15,4	24,9
ПП/КПА/А-300 30 : 70 : 5	151	170	21	1,2	143	139	4	128	124 120	4	20,2	32,5

Таблиця 3

Характеристика процесів плавлення та кристалізації мікроволокон на основі поліпропілену

Склад суміші, мас.%	Процес плавлення, T °C				Процес кристалізації, T °C			
	T ₁	T _{пл}	ΔT	СК, %	T ₂	T _{кр}	ΔT	СК, %
ПП/КПА 30 : 70	150	171	21	31,1	129	120	9	51,0
ПП/КПА/А-300 30 : 70 : 0,5	140	168	28	33,6	126	117	9	40,3
ПП/КПА/А-300 30 : 70 : 1	147	169	22	29,0	125	121	4	51,5
ПП/КПА/А-300 30 : 70 : 3	146	170	24	28,4	128	122	6	50,0
ПП/КПА/А-300 30 : 70 : 5	137	168	31	32,3	129	122	7	48,8

охладження розтопу дещо розширюється температурний інтервал топлення та зростає ступінь кристалічності ПП за вмісту твердої добавки 0,5-3 мас.%. За високого вмісту кремнезему (5 мас. %) ступінь кристалічності нижчий, і суттєво розширюється інтервал плавлення, що може бути пов'язано із стеричними перешкодами росту кристалітів. В той же час, за присутності твердої високодисперсної добавки в ПП, в умовах повільного

охладження розплаву має місце зростання температур початку кристалізації і кристалізації та звуження температурного інтервалу кристалізації, що засвідчує про формування більш довшої кристалічної структури.

Для топлення та кристалізації потрійних систем ПП/КПА/А-300 (табл. 2) характерно звуження температурного інтервалу обох цих процесів порівняно з екструдатами індивідуальних полімерів

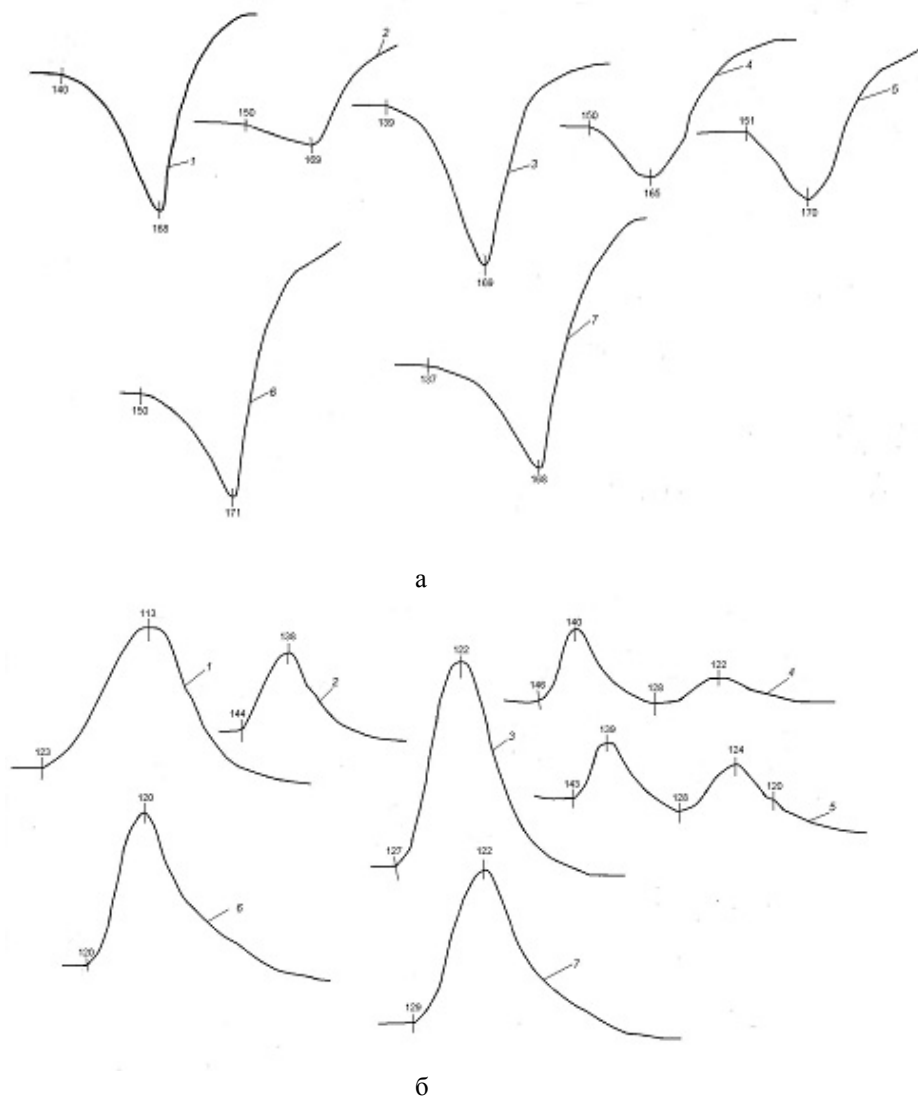


Рис. Термограми плавлення (а) та кристалізації (б) полімерних екструдатів і мікрОВОЛОКОН:
 1 – ПП; 2 – КПА; 3 – екструдату ПП+1 мас.% А-300; 4 – екструдату ПП/КПА зі співвідношенням компонентів 30:70; 5 – екструдату ПП/КПА/А-300 (вміст кремнезему в ПП 5 мас.%); 6 – мікрОВОЛОКОН ПП після екстракції КПА з екструдату ПП/КПА зі співвідношенням компонентів 30:70; 7 – мікрОВОЛОКОН ПП+5 мас.% після екстракції КПА з потрійного екструдату.

та подвійними сумішами ПП/А-300. Має місце також зростання ступеня кристалічності ПП в потрійних системах порівняно з подвійною, визначеного за термограмами кристалізації розплавів сумішей. Слід також відзначити зростання температур початку кристалізації та кристалізації для трьохкомпонентних систем. Це може бути викликано спільною дією двох чинників, що спричинюють нуклеацію: присутності частинок кремнезему та твердої поверхні КПА, що вже закристалізувався в процесі охолодження за більш високої температури (138°C).

Дослідження процесів плавлення та кристалізації мікрОВОЛОКОН ПП (таблиця 3) показали, що останні порівняно з екструдатами ПП, мають вищий ступінь кристалічності. Це є результатом вдосконалення кристалічної структури за підвищеної температури під час екстракції етанолом матричного полімеру (78°C, 12 год.) з екструдатів сумішей полімерів.

Внаслідок тривалого відпалювання ступінь кристалічності нанокомпозитних мікрОВОЛОКОН практично вирівнюється для всіх досліджених зразків.

Виконані кількісні мікроскопічні дослідження структуроутворення бінарних та потрійних сумішей (таблиця 4) дають підставу стверджувати, що добавки високодисперсного кремнезему поліпшують волокноутворення ПП в масі КПА. Про це засвідчує різке зростання масової частки мікрОВОЛОКОН безперервної довжини (з 86,6 % для вихідної суміші ПП/КПА до 97,4% для суміші із вмістом 3,0 мас.% А-300). Проте, збільшення вмісту кремнезему до 5,0 мас.% недоцільно, бо зменшується частка ПП, що утворює волокна. Незважаючи на те, що добавка знаходиться у твердому стані, волокноутворення в трикомпонентній системі поліпшується: зменшується діаметр мікрОВОЛОКОН, зростає їх кількість, різко

Таблиця 4

Вплив високодисперсного кремнезему на структурутворення в сумішах поліпропілен / кополіамід

Склад суміші, мас. %	Безперервні волокна				Короткі волокна			Частинки			Плівки	
	d, мкм	%, числ.	%, мас.	δ^2	d, мкм	%, числ.	%, мас.	d, мкм	%, числ.	%, мас.	%, числ.	%, мас.
ПП/КПА 30 : 70	3,8	80,3	86,6	1,37	3,5	8,6	3,9	4,5	10,5	7,6	0,6	1,9
ПП/КПА/(А-300) 30 : 70 : 0,5	2,6	81,4	78,3	0,52	2,1	10,8	0,9	2,3	6,3	0,0	1,5	20,8
ПП/КПА/(А-300) 30 : 70 : 1	2,0	87,3	91,0	0,32	1,8	6,5	0,0	2,0	4,8	0,0	0,8	9,0
ПП/КПА/(А-300) 30 : 70 : 3	2,2	83,0	97,4	0,41	1,9	7,5	0,5	2,0	9,3	0,0	0,2	2,1
ПП/КПА/(А-300) 30 : 70 : 5	2,4	74,8	78,6	0,42	2,1	9,8	1,0	2,1	14,7	0,0	0,7	20,4

спадає число плівок.

Одержані закономірності значною мірою пов'язані з тим, що нанорозмірні частинки кремнезему, є центрами кристалізації в процесі формування мікрволокон. Від характеристик описаних вище фазових переходів значною мірою залежать мікрореологічні явища (деформація крапель, злиття струменів, схильність їх до розпаду на краплі).

Висновки

1. Встановлено, що присутність високодисперсного кремнезему впливає на температурні характеристики процесів плавлення та кристалізації волокноутворюючого полімеру в суміші поліпропілен/кополіамід.

2. Високодисперсна тверда добавка кремнезем за певного вмісту сприяє реалізації специфічного волокноутворення, що проявляється у зростанні вмісту мікрволокон безперервної довжини, зменшенні діаметру мікрволокон, дисперсії розподілу, кількості плівок.

3. Введення високодисперсного кремнезему може слугувати методом регулювання структурутворення полімеру дисперсної фази у матричному компоненті.

Сав'яненко О.О. – аспірант ІХП НАН України;
Горбик П.П. – доктор фізико-математичних наук, професор, головний науковий співробітник;
Цебрєнко М.В. – доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник
Дзюбенко Л.С. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] М.В. Цебрєнко. *Ультратонкие синтетические волокна*. Химия, Москва. (1991).
- [2] M.V. Tsebranko, N.M. Resanova., A.P. Nikolaeva., I.A. Tsebranko and I.A. Lesar. Effect of sodium oleate addition on the morphology of polypropylene-polyamide blends // *Polymer Eng. Sci.*, **39** (6), pp. 1014-1021 (1999).
- [3] В.П. Соломко. *Наполненные кристаллизующиеся полимеры*. Наукова думка, Киев. (1980).
- [4] Ал. Ал. Берлин, С.А. Вольфсон., В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов. *Принципы создания полимерных композиционных материалов*. Химия, Москва. (1990).
- [5] И.А. Цебрєнко, Л.С. Дзюбенко, А.П. Николаева. Исследование закономерностей фазовых переходов в многокомпонентных смесях полиамидов // *Инж.-физ. журнал*, **77** (6), сс. 97-104 (2004).

O.O. Sapyanenko¹, P.P. Gorbyk¹, M.V. Tsebranko², L.S. Dzubenko¹

The Influence Of High-Dispersed Silica On Phase Transitions In Polypropylene-Copolyamide Systems

¹Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17, General Naumov Str., 03164, Kyiv, Ukraine
²Kyiv National University for Technology And Design, 2, Nemyrovych-Danchenko Str., 01011, Kyiv, Ukraine

One studied, with use both optical microscopy and differential thermal analysis techniques, that influence of pyrogenic silica with specific surface of 308 m²/g on structure-forming processes and phase transitions in PP/CPA (polypropylene/co-polyamide) polymer blends exists at PP/CPA equation of 30:70.