

УДК 677.027-19.001

## Вплив нанодобавок на процеси структуроутворення в розплавах сумішей полімерів

Н.М. Резанова<sup>1</sup>, В.П. Плаван<sup>1</sup>, В.Г. Резанова<sup>1</sup>, Ю.О. Будаш<sup>1</sup>, В.М. Богатирьов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет технологій та дизайну  
2, вул. Немировича-Данченка, Київ, 01011, Україна, mfibers@ukr.net

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
17, вул. генерала Наумова, Київ, 03164, Україна, gyash@i.ua

*Досліджено вплив концентрації нанодобавки оксид титану/кремнезем ( $TiO_2/SiO_2$ ) на процеси структуроутворення в термодинамічно несумісних сумішах поліпропілен/кополіамід (ПП/КПА). Показано, що за наявності модифікатора характер течії та структуроутворення не змінюється – в нанонаповнених сумішах, як і у вихідній, ПП утворює в матриці КПА безперервну тонковолокнисту оболонку, мікроволоконна і частинки. Встановлено, що змішаний оксид проявляє компатибілізуючу дію: знижується величина міжфазного натягу, підвищується ступінь диспергування та деформації крапель дисперсної фази, що приводить до зменшення середнього діаметра ПП мікроволокон і звуження їх розподілу за розмірами. Позитивний ефект наповнювача на волокноутворення пояснюється стабілізуючою дією наночастинок  $TiO_2/SiO_2$  на найтонші мікроволоконна ПП за рахунок збільшення часу життя (~ у 5 разів) і пригнічення росту амплітуди хвилі руйнівного збурення. Зміна вмісту нанодобавки в розплаві суміші дає можливість керувати процесом волокноутворення. Наночастинки  $TiO_2/SiO_2$  чинять максимальний вплив на фазову структуру модифікованої суміші за концентрації 1,0 % мас., що відповідає мінімальному значенню поверхневого натягу.*

**Ключові слова:** суміші полімерів, нанодобавка, мікроволоконна, міжфазний натяг.

### Вступ.

Змішування полімерів у композиції – ефективний і перспективний метод створення нових матеріалів з комплексом покращених наперед заданих характеристик, навіть у порівнянні з розробкою нових мономерів і полімерів. Головна особливість сумішей полімерів пов'язана з їхньою фазовою структурою, зумовленою ступенем термодинамічної сумісності (абсолютно сумісні однорідні системи, частково сумісні і повністю несумісні). До недавнього часу низька спорідненість компонентів вважалась значним недоліком таких композицій, проте в багатьох випадках саме внаслідок багатофазності полімерних дисперсій матеріали на їх основі мають унікальні експлуатаційні характеристики. В несумісних полімерних системах часто має місце матрично-фібрилярна морфологія. 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 і діаметра фібрил компонента дисперсної фази. Переробкою розплавів сумішей полімерів отримують мікроволоконна з унікальними структурою і властивостями та нові тонковолокнисті матеріали на їх основі (бавовноподібні синтетичні

волоконна і нитки, прецизійні фільтрувальні матеріали, сорбенти тощо) [1–3]. Введення третього компонента – компатибілізатора або нанодобавки сприяє підвищенню взаємодії між фазами та утворенню більш тонкої стабільної дисперсії і, як наслідок, приводить до покращення процесу волокноутворення одного полімеру в масі іншого [4–7].

Мета роботи – дослідження впливу концентрації комплексної нанодобавки оксид титану/кремнезем на процеси структуроутворення в суміші поліпропілен/кополіамід.

### Об'єкти і методи дослідження.

Для дослідження були використані: ізотактичний поліпропілен (ПП) як волокноутворюючий компонент, кополіамід (КПА) – матричний полімер (кополімер капролактаму і гексаметиленадіпінату за співвідношення компонентів, рівного 50:50) і суміш ПП/КПА складу

Таблиця 1. Характеристики вихідних полімерів

Полімер	Температура плавлення, °С	В'язкість, Па·с*	Розбухання екструдату*
ПП	169	260	2,0
СПА	170	740	1,4

\* За напруги зсуву  $5,69 \cdot 10^4$  Па.

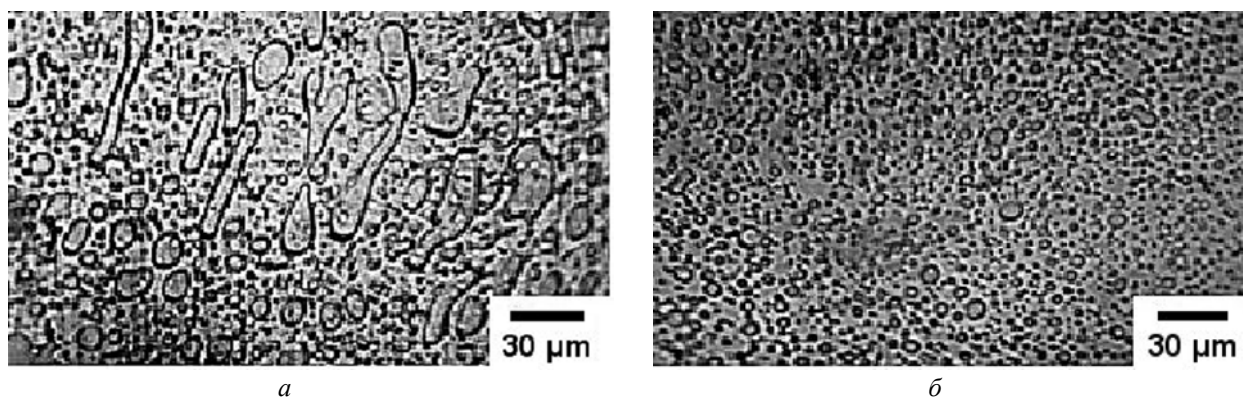


Рис. 1. Мікрофотографії поперечних зрізів екструдатів сумішей ПП/КПА/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> За співвідношення компонентів: 30/70/0 (а); 30/70/1 % мас. (б)

30/70 % мас. Обидва полімери є промисловими зразками, їхні характеристики наведені в табл. 1. Як нанодобавку вибрали змішаний оксид титану і кремнезему (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) з питомою поверхнею 62 м<sup>2</sup>/г і вмістом TiO<sub>2</sub> 7,0 % мас. виробництва ВО «Хлорвініл», м. Калуш. Змішаний оксид отримують сумісним високотемпературним піролізом парів SiCl<sub>4</sub> та TiCl<sub>4</sub> у повітряно-водневому полум'ї за температури ≥ 1000 °С. Вказаний метод забезпечує високий ступінь чистоти (≥ 99 %) і дисперсність (10÷100 нм) частинок біфункціональної речовини. На межі поділу TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> утворюється значна кількість зв'язків Si–O–Ti. За концентрації TiO<sub>2</sub> в комплексній речовині ≥ 5,0 % мас. фаза TiO<sub>2</sub> має кристалічну структуру анатазу, яка і визначає поверхневі властивості TiO<sub>2</sub> у змішаному оксиді [8]. Концентрація нанодобавки в суміші становила 0,5÷3,0 % мас. від маси поліпропілену.

Змішування полімерів і введення добавок здійснювали за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера марки ЛПП 25. Для забезпечення переважного вмісту нанодобавки у волокноутворюючому полімері та на межі поділу фаз її попередньо вводили в розплав ПП, а потім отримані гранули ПП/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> змішували з КПА. В'язкість розплавів ПП (η), КПА (η) та їх сумішей (η<sub>сум</sub>) визначали методом капілярної віскозиметрії за допомогою мікровіскозиметра МВ-2 в діапазоні напруг зсуву τ = (0,1÷5,7)·10<sup>4</sup> Па та за температури 190 °С. Еластичні властивості оцінювали за величиною розбухання “В” екструдатів, відпалених за

методикою [9]. Гарантійна похибка експерименту при визначенні η і “В” становила (±2÷4) %. Про вплив добавок на процеси структуроутворення судили за мікрофотографіями поперечних зрізів екструдатів, а також шляхом вимірювання під мікроскопом кількості і розмірів усіх типів структур ПП у залишку після екстракції матричного полімеру з екструдату. Дослідження проводили за допомогою оптичного мікроскопа МБД-15 та електронного сканувального мікроскопа марки GEOL GSM-35. Отримані дані обробляли методами математичної статистики, в результаті чого визначали середній діаметр (d) частинок і мікрОВОЛОКОН, дисперсію їх розподілу (σ<sup>2</sup>) за розмірами та масову долю всіх типів структур. Закономірності розпаду рідких струменів (мікрОВОЛОКОН) досліджували за методикою, основаною на вимірюванні швидкості росту капілярних хвиль у рідкому струмені відповідно до теорії Томотіки [10]. Для цього поздовжні зрізи екструдатів сумішей розміщали на нагрівальному столику мікроскопа, підвищували температуру зі швидкістю 0,6 град/сек і фотографували різні стадії процесу розпаду. За відповідної температури струмінь починає руйнуватися в місцях зменшення поперечного перетину під дією сил міжфазного натягу та розпадається на ланцюжок крапель. З отриманих фотографій визначали радіуси крапель (r) і максимальну довжину хвилі збурення (λ<sub>м</sub>) як відстань між центрами сусідніх крапель і розраховували початковий радіус циліндра (R), хвильове число (X = 2πR/λ<sub>м</sub>), приведений час життя (t<sub>ж</sub>/R), коефіцієнт

Таблиця 2. Характеристики мікроструктури екструдатів сумішей ПП/КПА/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> \*

Вміст TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> , % мас.	МікрОВОЛОКНА					Частинки		Плівки, % мас.	Оболонка, % мас.
	безперервні			короткі		d, мкм	доля, % мас.		
	d, мкм	доля, % мас.	σ <sup>2</sup> , мкм <sup>2</sup>	d, мкм	доля, % мас.				
0	4,0	79,5	2,6	3,2	10,8	4,1	2,7	4,1	2,9
0,5	2,7	82,7	1,2	2,4	9,0	2,9	2,6	3,3	2,4
1,0	1,8	94,0	1,2	2,0	1,1	2,4	1,2	1,8	2,0
1,5	2,2	89,9	1,7	2,1	2,3	2,6	3,4	2,5	1,9
3,0	2,5	85,4	1,9	2,3	4,7	3,1	5,8	2,2	1,9

\* За τ = 5,69·10<sup>4</sup> Па.

Таблиця 3. Вплив концентрації  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  на реологічні властивості розплаву ПП та суміші ПП/КПА\*

Вміст $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , % мас.	$\eta_1$	$\eta_1/\eta_2$	$\eta_{\text{сум}}$	$B_1$	$B_1/B_2$	$B_{\text{сум}}$
0	260	0,35	170	2,0	1,43	5,1
0,5	290	0,39	160	1,9	1,36	6,2
1,0	310	0,41	150	1,8	1,28	7,2
1,5	340	0,45	140	1,7	1,21	6,9
3,0	370	0,49	120	1,5	1,07	6,6

\* За  $\tau = 5,69 \cdot 10^4$  Па.

нестабільності ( $q$ ) і величину поверхневого натягу ( $\gamma_{\text{ов}}$ ) на межі поділу фаз.

#### Результати дослідження та їх обговорення.

В гетерофазних сумішах розміри дисперсної фази лежать у діапазоні від субмікронних до десятків мікрометрів, а їхня форма може бути сферичною, еліпсоїдальною, циліндричною, стрічкоподібною. Формування матрично-фібрилярної морфології – це особливий тип структуроутворення, за якого відбувається деформація і злиття крапель дисперсної фази з утворенням рідких циліндрів (мікрОВОЛОКОН). Ці струмені повинні зберігати свою стабільність у каналі формуючого отвору і після виходу з нього. Кінцева морфологія – результат балансу між процесами деформації і розпаду, з одного боку, та коалісценції – з іншого. Деформація, капілярна нестабільність, коалісценція та властивості міжфазного шару – дієві чинники для створення бажаної структури полімерної дисперсії.

Результати мікроскопічних досліджень мікроструктури екструдатів нанопоповнених сумішей показали, що введення в розплав ПП/КПА 0,5÷3,0 % мас. наночастинок  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  впливає на процеси структуроутворення ПП в матриці КПА (рис. 1, табл. 2). Аналіз мікрофотографій поперечних зрізів екструдатів і відмитих від КПА залишків ПП свідчить про підвищення ступеня

диспергування компонента дисперсної фази та звуження їх розподілу за розмірами. На здатність краплі до деформації та перехід у волокно впливає багато чинників, основними з яких є співвідношення в'язкостей і еластичностей розплавів змішуваних компонентів і ступінь їх взаємодії у міжфазному шарі. З точки зору гідродинаміки, процес деформації полімерних крапель у полімер-полімерних системах відбувається найбільш ефективно, коли величини в'язкостей і еластичностей дисперсної фази і дисперсійного середовища близькі [1, 11]. Дослідження впливу наночастинок (НЧ)  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  на реологічні властивості розплаву вихідного поліпропілену показали, що його в'язкість ( $\eta$ ) зростає в усьому діапазоні концентрацій добавки (тобто проявляється ефект наповнення твердою речовиною), а еластичність зменшується, судячи з рівноважних величин розбухання ( $B_1$ ) (табл. 3). Із даних таблиці видно, що зі збільшенням концентрації  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  величини співвідношення в'язкостей зростають, а значення  $B_1/B_2$  знижуються майже до одиниці, тобто зміна реологічних властивостей нанопоповненого ПП сприяє кращому його диспергуванню в матриці КПА, що і підтверджується мікрофотографіями поперечних зрізів екструдатів вихідної та нанопоповненої сумішей (рис. 1).

Важливим отриманим результатом є те, що за

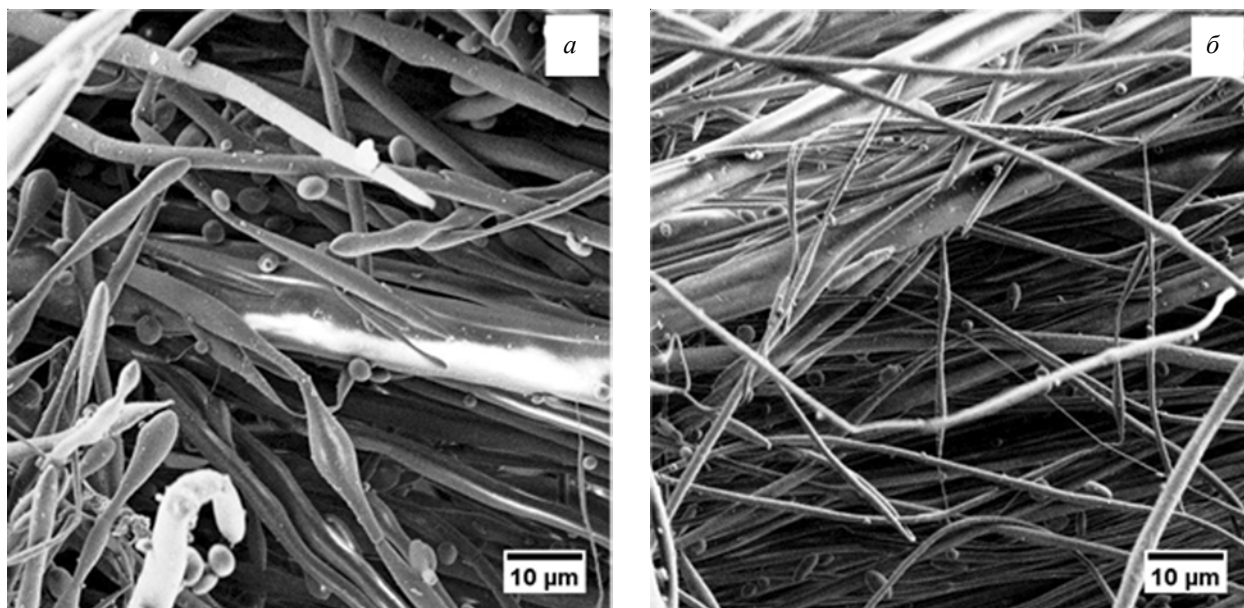


Рис. 2. Електронні мікрофотографії поліпропіленових мікрОВОЛОКОН із сумішей ПП/КПА/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  за співвідношення компонентів: 30/70/0 (а); 30/70/1 % мас. (б)



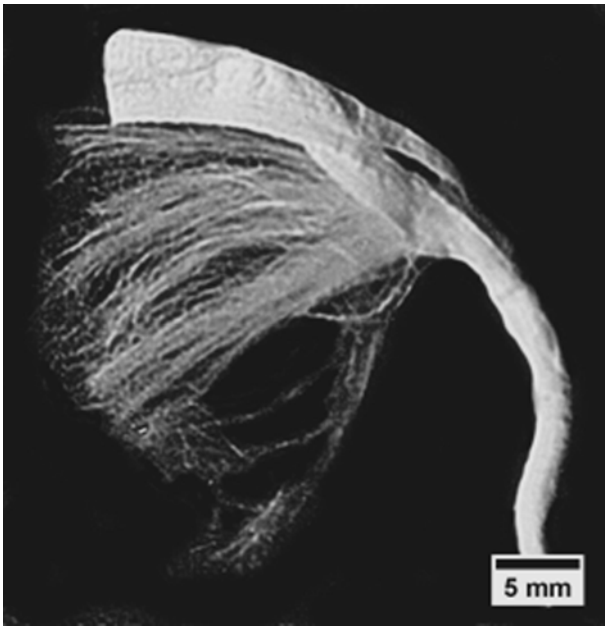


Рис. 3. Мікрофотографія тонковолокнистої оболонки, наповненої мікроволоконнами

наявності нанодобавки характер течії та структуроутворення не змінюються – в нанонаповнених сумішах, як і у вихідній, ПП утворює в матриці КПА безперервні та короткі мікро волокна, частинки, плівки, зовнішню тонковолокнисту оболонку (табл. 2, рис. 2). Формування оболонки у вихідній і модифікованих сумішах зумовлене тим, що розплави ПП і ПП/нанодобавка при течії в формуючій насадці, як рідини зі значно меншою в'язкістю, виштовхуються до її стінок і утворюють тонкий пристінний шар. Після екстракції КПА з композиційного екструдату (або плівки) має місце структура, в якій суцільна тонковолокниста оболонка наповнена тонкими мікроволоконнами (рис. 3). Утворення такої морфології має важливе практичне значення, наприклад, при отриманні із суміші полімерів композиційної плівки, а після розчинення матричного компонента – фільтрувального матеріалу. Волокниста оболонка захищає фільтрувальний шар від розмивання його рідиною, що фільтрується, та від виносу волокон у фільтрат.

Відомо, що дисперсійне середовище при течії діє на дисперговану в ньому краплю з силою, яка зможе деформувати її, якщо є достатня взаємодія між двома полімерами суміші в перехідному шарі. Із фундаментальних співвідношень, які описують термодинамічну рівновагу в дисперсних системах, впливає, що найбільш дієвим фактором, який дає змогу регулювати параметри фазової структури, є спорідненість полімерів. Класичний метод впливу на міжфазні явища – це введення речовин, які здатні до фізичної і/або хімічної взаємодії з інгредієнтами суміші. Маючи спорідненість з обома полімерами, компатибілізатор розміщується на межі їх поділу та ефективно знижує

величину поверхневого натягу. Останнім часом показана компатибілізуюча дія також і нанодобавок у розплавах полімерних дисперсій, що дає змогу керувати процесами структуроутворення при їх переробці [5–7, 12–18]. Модифікація властивостей нанонаповнених сумішей полімерів зумовлена переважною локалізацією НЧ у компоненті дисперсної фази, матриці або на межі поділу фаз. Значна концентрація НЧ у міжфазній області має місце у випадку, коли нанодобавку попередньо змішують з компонентом, що проявляє нижчу спорідненість з поверхнею частинок добавки. При введенні наповнювача в полімер з вищою полімерофільністю (здатністю змочувати) його частинки практично не виштовхуються на межу поділу фаз. Чим більша різниця в сумісності між компонентами, тим істотніший вплив послідовності змішування наповнювача з полімерами суміші на його локалізацію в міжфазній зоні. Селективне розміщення НЧ на межі поділу фаз інгредієнтів суміші та його вплив на морфологію і властивості композицій описані для багатьох полімерних пар і пов'язуються з рядом чинників, а саме: з хімічною спорідненістю між функціональними групами нанонаповнювача і відповідного полімеру, з полімерофільністю розплавів компонентів щодо поверхні наночастинок і зі зниженням величини поверхневого натягу. Ефект переважної локалізації спостерігали і при використанні як модифікаторів компатибілізаторів [11]. Якщо вони мають високу сумісність з одним із компонентів, то при введенні в полімер з низькою спорідненістю модифікуюча дія зростає, очевидно, завдяки міграції та концентрації компатибілізатора на межі поділу фаз.

Утворення розвиненого перехідного шару значною мірою впливає на такі мікрореологічні процеси в розплавах сумішей полімерів як деформація частинок, злиття їх у струмені в напрямку течії та розпад останніх на краплі. Мікро волокно – це рідкий циліндр у розплаві матричного полімеру, який термодинамічно нестійкий. Згідно з класичною теорією Томотіки, причиною його руйнування є виникнення хвильових збурень, амплітуда яких зростає експоненціально в часі. Під їх дією на поверхні струменя перед розпадом з'являються періодичні стоншення та потовщення. Руйнування струменя відбувається впродовж деякого часу, який розглядається як час розпаду або життя ( $t_{ж}$ ), і настає тоді, коли амплітуда хвилі збурення дорівнює його радіусу ( $R$ ). Стійкість рідкого полімерного струменя в матриці іншого визначається коефіцієнтом нестабільності, який є складною функцією хвильового числа ( $X$ ), співвідношення в'язкостей дисперсної фази і дисперсійного середовища ( $K = \eta/\eta_1$ ) та величини міжфазного натягу між циліндром і матрицею ( $\gamma_{\alpha\beta}$ ) [19]:

$$q = \left( \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{2\eta_1 R} \right) F(X, K).$$

Із цього рівняння видно, що за однакових інших умов

Таблиця 4. Характеристики кінетики розпаду ПП мікрОВОЛОКОН в матриці КПА

Вміст $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , % мас.	$\gamma_{\text{об}}$ , мН/м	$r/R$	$q$	$t_{\text{ж}}$ , с	$t_{\text{ж}}/R$ , с/мкм
0	2,60	1,7	0,0347	32,6	24,5
0,5	0,87	1,6	0,0159	128,1	59,5
1,0	0,41	1,6	0,0180	154,3	75,9
3,0	1,52	1,6	0,0247	130,2	62,3

рідкі струмені будуть стабільнішими за менших значень  $\gamma_{\text{об}}$ .

Експериментальні результати щодо впливу НЧ змішаного оксиду на величину поверхневого натягу на межі ПП/КПА, визначену з використанням теорії руйнування рідкого циліндра, наведені в табл. 4. Аналіз даних кінетики розпаду струменів (мікрОВОЛОКОН) ПП показує, що для вихідної і нанопоповнених сумішей величини співвідношення радіусів крапель, які утворилися, та вихідного циліндра ( $r/R$ ) практично сталі і становлять 1,6+1,7 (табл. 4). Це дає змогу зробити висновок про спільність механізму руйнування ПП мікрОВОЛОКОН у матриці КПА для вихідної і модифікованих сумішей.

Дані табл. 4 свідчать, що за наявності нанопоповнювача утворюється розвинений перехідний шар на межі поділу компонентів суміші: зменшується величина поверхневого натягу та підвищується стабільність рідких струменів. Модифікація міжфазного шару проявляється у підвищенні ступеня диспергування частинок ПП і деформації їх у рідкі струмені через зниження затрат енергії на утворення нових поверхонь дисперсної фази. Значний ефект досягається завдяки переважній локалізації наночастинок  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  на межі поділу фаз. Висока гідрофільність і полярність поверхні НЧ змішаного оксиду унеможливує взаємодію з розплавом неполярного ПП та сприяє виштовхуванню їх на межу поділу компонентів. Встановлено, що максимальний вплив добавок на процеси структуроутворення проявляється за концентрацій, за яких величини міжфазного натягу мають мінімальні значення. Кращій передачі напруг від полімеру матриці до крапель дисперсної фази сприяє також виникнення специфічних зв'язків між функціональними групами Si–OH, O–Si–O, Ti–OH і Si–O–Ti на поверхні НЧ змішаного оксиду з амідними та карбоксильними групами макромолекул КПА. Підвищення величини  $\gamma_{\text{об}}$  при збільшенні вмісту  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  призводить до погіршення волокнутворення – зростає середній діаметр мікрОВОЛОКОН, збільшується доля небажаних структур. Це, очевидно, пов'язано з тим, що при досягненні критичної концентрації нанопоповнювач виділяється в окрему фазу, його поверхнева активність зменшується, і величина міжфазного натягу зростає. Компатибілізуюча дія  $\text{TiO}_2$  в розплавах сумішей поліетилентерефталат/поліпропілен (ПЕТФ/ПП), яка сприяє деформації крапель компонента дисперсної фази (ПЕТФ) у рідкі струмені та дає змогу регулювати діаметр і довжину

фібрил полієфіру в матриці ПП, описана в [6, 7]. За наявності нанодобавки зменшується діаметр і зростає довжина фібрил, завдяки чому покращуються механічні властивості композиційних ниток. Виконані нами раніше дослідження щодо впливу пірогенних кремнеземів на процеси структуроутворення в сумішах ПП/КПА показали, що їх використання забезпечує утворення мікрОВОЛОКОН ПП менших діаметрів, підвищення їх однорідності та збільшення загальної кількості [5].

Час розпаду рідкого струменя прямо пропорційний в'язкості дисперсної фази і радіусу вихідного циліндра та обернено пропорційний величині поверхневого натягу. Дані, наведені в табл. 4, підтверджують зростання часу життя  $\sim$  у 5 разів і приведеного часу життя ( $t_{\text{ж}}/R$ ) поліпропіленових мікрОВОЛОКОН у нанопоповнених сумішах ПП/КПА та зменшення коефіцієнта нестабільності ( $q$ ). Отже, утворенню тонших мікрОВОЛОКОН у модифікованих композиціях сприяє підвищення  $\eta_1$  та зниження величини  $\gamma_{\text{об}}$  при введенні  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Відомо, що дисперсії двох полімерів максимально нестійкі, коли найбільш чітко реалізується волокнутворення одного полімеру в іншому, оскільки перемінні, які впливають на деформацію краплі, визначають також і умови руйнування циліндра [1]. Вищі значення розбухання для нанопоповнених сумішей, ніж для вихідної, підтверджують цей висновок (табл. 2). Поряд із вказаними чинниками, утворення тонших мікрОВОЛОКОН зумовлено і тим, що, одночасно з компатибілізуючою дією, тверді НЧ змішаного оксиду в струменях перешкоджають росту амплітуди руйнівного збурення, хвилі гасяться на них, що запобігає розпаду найтонших мікрОВОЛОКОН на краплі. Покращення волокнутворення в трикомпонентних сумішах видно з електронних мікрофотографій: мікрОВОЛОКОНА тонші, практично відсутні «варикозні» волокна, які утворюються в результаті незавершеного розпаду струменів розплаву дисперсної фази (рис. 2).

Отже, виконані дослідження показали можливість регулювання процесів структуроутворення в розплавах термодинамічно несумісних сумішей ПП/КПА за рахунок компатибілізуючої дії високодисперсної нанодобавки  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

#### Висновки.

Встановлено, що за наявності нанодобавки оксид титану/кремнезем зростає кінетична стабільність дисперсії суміші поліпропілен/кополіамід, знижується міжфазний натяг, підвищується ступінь диспергування

крапель компонента дисперсної фази та їх деформації у рідкі струмені. Показано, що компатибілізуюча дія є функцією концентрації нанодобавки і стає максимальною за умови її вмісту 1,0 % мас. Зниження коефіцієнта нестабільності, різке збільшення часу життя рідких струменів і наближення співвідношення значень в'язкості та еластичності компонентів суміші до одиниці зумовлюють покращення процесу волокнуутворення ПП в матриці КПА: зменшується середній діаметр мікрОВОЛОКОН, підвищується однорідність розподілу та

зростає їх масова доля. Значний вплив змішаного оксиду на морфологію сумішей ПП/КПА, очевидно, пов'язаний з високою полярністю і гідрофільністю наночастинок  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , що забезпечує їх переважну локалізацію на межі поділу фаз. Проведені дослідження підтвердили правильність і ефективність обраного підходу до регулювання фазової структури термодинамічно несумісних сумішей полімерів з метою модифікації їхніх характеристик.

## References

1. Hlubish P.A., Irkley V.M., Kleiner Iu.Ia., Rezanova N.M., Tsebrenko M.V., Kerner S.M., Omelchenko V.D., Turchanenko Iu.T. Vysokotekhnologichni konkurentospromozhni i ekolohichnooriientovani voloknysti materialy ta vyroby z nykh [High-tech competitive and environmentally oriented fibrous materials and products thereof], K.: «Aristei», 2007: 263 [in Ukrainian].
2. Utracki L.A., Wilkie C.A. Polymer blends handbook. London: Springer New York Heidelberg Dordrecht. 2014: 2373.
3. Pan Z., Zhu M., Chen Y., Chen L., Wu W., Yu Ch., Xu Z., Cheng L. The Variation of Fibrils' Number in the Sea-island Fiber – Low Density Polyethylene/Polyamide 6. *Fibers and Polymers*. 2010. **11**, 3: 494-499.
4. Rezanova V.G., Tsebrenko M.V. Influence of binary additives of compatibilizers on the micro- and macrorheological properties of melts of polypropylene-copolyamide mixtures. *J. of Eng. Physics and Thermophysics*. 2009. **81**, №4: 766-773.
5. Tsebrenko M.V., Rezanova V.G., Tsebrenko I.A. Polypropylene microfibers with filler in nano state. *Chemistry & Chemical Technology*. 2010. **4**, N3: 253-260.
6. Li W., Karger-Kocsis J., Schlarb A.K. Dispersion of  $\text{TiO}_2$  Particles in PET/PP/ $\text{TiO}_2$  and PET/PP/PP-g-MA/ $\text{TiO}_2$  Composites Prepared with Different Blending Procedure. *Macromol. Mater. Eng.* 2009. V. 294: 582-589.
7. Li W., Burkhart T. Preferential Location of  $\text{TiO}_2$  Particles in PET/PP Blend. *Proceeding of 19 Congress Francais de Mecanique*, August, 2009, Marseille.
8. Zarko V.Y. Izuchenie kislotnykh tsentrov poverkhnosti vysokodispersnykh dvukhfaznykh oksidnykh sistem opticheskoy spektroskopiey s primeneniem indikatora Gammeta [The study of acid sites surface of highly-phase oxide systems by optical spectroscopy using Hammett indicator]. v kn. Khymiya poverkhnosti kremnezema pod red. akad. A.A. Chuiko. 2001. T.1: 736 [in Russian].
9. Utracki L., Bakerdjiane Z., Kamal M. A method for the measurement of the true die swell of polymer melts. *J. Appl. Polymer Sci.* 1975. **19**, №2: 481-501.
10. Tsebrenko M.V., Kercha Iu.Iu., Rezanova N.M., Danylova G.P. Yavlenie razrusheniya zhydkikh struy v smesiakh polimerov razlichnoy khymycheskoy prirody [The phenomenon of the destruction of liquid jets in the blends of polymers of different chemical nature]. *Doklady AN Ukrainy*. 1994. № 12: 129-133 [in Russian].
11. Polimernye smesi. T. 1: Systematyka [Polymer mixtures. T1: Systematics]. pod red. D.R. Pola, K.B. Baklella. Per. s angl. V.N. Kulezneva. SPb: Nauchnye osnovy i tekhnologii. 2009: 618 [in Russian].
12. Elias L., Fenouillot F., Majeste J.C., Cassagnau P.H. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. *Proceeding of 19 Congress Francais de Mecanique*, August, 2009, Marseille.
13. Xiu H., Bai H. W., Huang C. M., Xu C. L., Li X. Y., Fu Q. Selective localization of titanium dioxide nanoparticles at the interface and its effect on the impact toughness of poly(L-lactide)/poly(ether)urethane blends. *eXPRESS Polymer Letters*. 2013. **7**, №3: 261-271.
14. Lypatov Iu.S., Kosianchuk L.F., Yarovaia N.V. Mezhfaznaia oblast v smesiakh lyneinykh polimerov, poluchennykh in situ [The interphase region in the mixtures of linear polymers, obtained in situ]. *Dopovidi NAN Ukrainy*. 2003. №2: 151-155 [in Russian].
15. Zaikin A.E., Bobrov T.B. Kompatibilizatsiya smesei nesovmestimykh polimerov napolneniem [Compatibilization of mixtures of incompatible polymers by filling]. *Vysokomol. soedin.* 2012. **54**, № 8: 1275-1282 [in Russian].
16. Karger-Kocsis J., Zhang Z. Structure-Properties Relationships in Nanoparticle/Semicrystalline Thermoplastic Composites. – In book *Mechanical properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology*. edited by Michler G.H., Balta-Calleja F.J. Boca Ratio: Taylor & Francis Group. 2005: 456.
17. Chow W.S., Mohd Ishak Z.A. Polyamide blend-based nanocomposites: A review. *eXPRESS Polymer Letters*. 2015. **9**, № 3: 21-232.
18. Doan V.A., Yamaguchi M. Interphase transfer of nanofillers and functional liquid between immiscible polymer pairs. *Recent res. Devel. Mat. Sci.* 2013. V. 10: 59-88.
19. Han C., D., Funatsu K. An experimental study of droplet deformation and breakup in pressure-driven flows through converging and uniform channels. *J. Rheol.* 1978. **22**, №2: 113-133.

Надійшла до редакції 24 травня 2016р.

## Влияние нанодобавок на процессы структурообразования в расплавах смесей полимеров

Н.М. Резанова<sup>1</sup>, В.П. Плаван<sup>1</sup>, В.Г. Резанова<sup>1</sup>, Ю.А. Будаиш<sup>1</sup>, В.М. Богатырев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет технологий и дизайна  
2, ул. Немировича-Данченко, Киев, 01011, Украина, mfibers@ukr.net

<sup>2</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
17, ул. генерала Наумова, Киев, 03164, Украина, ryash@i.ua

*Исследовано влияние концентрации нанодобавки оксид титана/кремнезем ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) на процессы структурообразования в термодинамически несовместимых смесях полипропилен/сополиамид (ПП/СПА). Показано, что в присутствии модификатора характер течения и структурообразования не изменяются – в нанонаполненных смесях, как и в исходной, ПП образует в матрице СПА непрерывную тонковолокнистую оболочку, микроволокна и частицы. Установлено, что смешанный оксид проявляет компатибилизирующее действие: снижается величина межфазного натяжения, повышается степень диспергирования и деформации капель дисперсной фазы, что приводит к уменьшению среднего диаметра ПП микроволокон и сужению их распределения по размерам. Положительный эффект наполнителя на волокнообразование объясняется стабилизирующим действием наночастиц  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  на самые тонкие микроволокна ПП за счет увеличения времени жизни (~ в 5 раз) и подавления роста амплитуды волны разрушающего возмущения. Изменение содержания нанодобавки в расплаве смеси дает возможность управлять процессом волокнообразования. Наночастицы  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  оказывают максимальное влияние на фазовую структуру модифицированной смеси при концентрации 1,0 % мас., что отвечает минимальному значению поверхностного натяжения.*

**Ключевые слова:** смеси полимеров, нанодобавка, микроволокна, межфазное натяжение.

## Effect of nano-additives on the structure-formation in polymer mixture melts

N.M. Rezanova<sup>1</sup>, V.P. Plavan<sup>1</sup>, V.G. Rezanova<sup>1</sup>, Y.A. Budash<sup>1</sup>, V.M. Bogatyrev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kyiv National University of Technology and Design  
2, Nemirovich-Danchenko str., Kyiv, 01011, Ukraine, mfibers@ukr.net

<sup>2</sup>A.A. Chuyko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences  
17, General Naumov str., Kyiv, 03164, Ukraine, ryash@i.ua

*The influence of the concentration of nano-additive titanium oxide/silica ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) on the processes of structure-formation in thermodynamically incompatible mixtures of polypropylene/co-polyamide (PP/CPA) was researched. It is shown that in the presence of modifier the nature of flowing and structure-formation does not change – in the nano-filled mixture, as in the original one, PP forms the fine-fiber continuous shell, microfiber and particles in the matrix of CPA. Established that the mixed oxide exhibits compatibilizer effect: the value of interphase tension reduces, the degree of dispersion and deformation of the dispersed phase droplets increases, which leading to a decrease in the average diameter of PP microfibers and narrowing of their size distribution. The positive effect of the filler on the fiber-formation is explained by the stabilizing effect of nanoparticle  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  in the finest microfiber PP due to increased lifetime (~ by 5 times) and growth inhibition of wave amplitude of destructive perturbations. Changing of the content of nano-additive in the melt mixture makes it possible to manage the process of fiber-formation. Nanoparticles  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  exert maximum influence on phase morphology of modified mixture at concentration of 1,0 % mass., which corresponding to a minimum value of the surface tension.*

**Keywords:** mixture of polymers, nano additive, microfiber, interphase tension.