

УДК 677-19.001.5

РЕЗАНОВА Н.М, БУЛАХ В.Ю., САВЧЕНКО Б.М.,
ТАТАРЕНКО В.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕЧІЇ ТА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В КОМПАТИБІЛІЗОВАНИХ СУМІШАХ ПОЛІМЕРІВ

Мета. Дослідження впливу добавок компатибілізатора – поліпропілену зі щепленим малеїновим ангідридом (ППгМА) на закономірності течії та структуроутворення в розплаві суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА).

Методика. Суміші одержували попереднім змішуванням гранул у лопатевидному турбозмішувачі та диспергуванням у розплаві на одношнековому екструдері. Реологічні властивості розплавів вивчали методом капілярної віскозиметрії. Процеси структуроутворення в екструдатах сумішей досліджували за допомогою мікроскопу шляхом визначення середнього діаметра мікрОВОЛОКОН і масової долі кожного типу структури. Здатність розплавів до поздовжньої деформації оцінювали за величиною максимальної фільтрної витяжки.

Результати. Показана можливість регулювання мікро- та макрореологічних властивостей розплавів сумішей ПП/СПА за рахунок введення компатибілізатора ППгМА. Встановлено, що при переробці вихідної і модифікованої композицій на одношнековому екструдері реалізується процес волокнутворення поліпропілену в матриці співполіаміду.

Наукова новизна. Вперше для суміші ПП/СПА як компатибілізатор запропоновано поліпропілен зі щепленим малеїновим ангідридом. Показано, що його компатибілізуюча дія проявляється в покращенні процесу волокнутворення: зменшується середній діаметр ПП мікрОВОЛОКОН та збільшується їх масова доля в модифікованих сумішах.

Практична значимість. Показано, що для компатибілізованої суміші підвищується в'язкість розплаву та зменшується здатність до поздовжньої деформації. Це не впливає на стабільність її переробки на екструзійному обладнанні у волокна і плівки.

Ключові слова: суміші, компатибілізатор, в'язкість, фільтрна витяжка.

Вступ. Завдання створення полімерних матеріалів з комплексом нових наперед заданих характеристик вирішується шляхом їх зішнування та регулювання фазової структури за рахунок введення модифікаторів (пластифікатори, компатибілізатори, наповнювачі тощо). Властивості таких систем визначаються їх структурою, формування якої пов'язане з термодинамічною сумісністю або несумісністю компонентів, та процесами деформації, розпаду і коалесценції крапель полімеру дисперсної фази в умовах приготування композиції та її переробки у виробі. Морфологія несумісних сумішей залежить від багатьох факторів: складу, відносної в'язкості компонентів, величини поверхневого натягу на межі поділу фаз, термодинамічної нестабільності, часу і швидкості змішування, геометрії і розмірів шнеку екструдера. Вирішальним чинником при створенні гетерогенної морфології в сумішах полімерів є відповідний ступінь сумісності компонентів. Підвищенню взаємодії між фазами та утворенню більш тонкої стабільної дисперсії сприяє введення в суміш третього компоненту – компатибілізатора [1-4]. Найбільш ефективними сполуками для компатибілізації полімерів є амфіпатичні (в перекладі з грецького: “такий, що має почуття до обох”), блокспівполімери та прищеплені полімери [1,4-6]. Вказані речовини мають фрагменти макромолекул з різним ступенем спорідненості до компонентів суміші. Один із ланцюгів цих співполімерів є частково або повністю сумісним з одним із полімерів суміші, а другий – з іншим. При цьому важливими є питання впливу компатибілізатора на реологічні властивості компонентів і їх суміші та на здатність полімерної системи до переробки у виробі.

Постановка завдання. Переробка сумішей полімерів методами екструзії і лиття під тиском стимулювала до вивчення їх реологічних властивостей і морфології, яка значною мірою формується за їх течії і визначає характеристики виробів. Важливість вказаної проблеми полягає в тому, що знання перерахованих взаємозв'язків і закономірностей дозволяє свідомо керувати властивостями полімерних композицій. Незважаючи на велику кількість публікацій щодо течії полімерних систем, наші знання в цій галузі недостатні: емпіричний пошук випереджає розвиток теорії. Багатофазні і багатокомпонентні полімерні композиції є ще більш складними у реологічному аспекті системами, ніж бінарні суміші. В'язкість розплаву суміші полімерів залежить від багатьох факторів. Хімічна природа, просторова структура молекулярного ланцюга, молекулярна маса, молекулярно-масовий розподіл, умови деформування визначають в'язкість розплаву індивідуального полімеру. На реологічні властивості розплавів таких композицій додатково впливають фактори, які пов'язані з двофазністю системи, а саме: склад суміші, спосіб змішування, процеси структуроутворення, властивості змішуваних полімерів, явища на межі поділу фаз і ступінь диспергування.

В найпростішому випадку розплав суміші полімерів – це дисперсія крапель одного полімеру в масі іншого. Властивості такої системи можна розглядати на двох рівнях: макрореологічному, за якого визначаються в'язкість та еластичність композиції в цілому, і мікрореологічному, що передбачає дослідження процесів деформації, орієнтації, розподілу і коалесценції крапель дисперсної фази в дисперсійному середовщі, які значною мірою визначають кінцеву морфологію системи.

Мета роботи – дослідження впливу добавок компатибілізатора – поліпропілену зі щепленим малеїновим ангідридом (ППгМА) на закономірності течії та процеси структуроутворення в розплаві суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА).

Результати досліджень. Для дослідження використані промислові зразки полімерів, а саме: ізотактичний поліпропілен та співполіамід (співполімер капролактаму і гексаметиленадіпінату у співвідношенні 50:50), бінарна суміш ПП/СПА складу 20/80 мас. % та трикомпонентна, яка містила 3,0 мас. % компатибілізатора. Поліпропілен зі щепленим малеїновим ангідридом синтезували методом твердофазного щеплення. Вільно-радикальний ініціатор (дикумилпероксид) попередньо розчиняли у вазеліновому маслі у співвідношенні 1:2 за температури 80 °С та змішували з подрібненими гранулами ПП у міксері протягом 20 хвилин за тієї ж температури. До отриманої суміші додавали малеїновий ангідрид, нагрівали до 120 °С та постійно перемішували протягом 12 годин. З метою запобігання деструкції ПП та окислення МА в міксер подавали азот. Після закінчення реакції в системі створювався вакуум для видалення залишків непрореагованого ангідриду. Вміст прищепленого малеїнового ангідриду, визначений методом титрування, складав 2,6 мас. %. Вихідну та модифіковану суміші одержували шляхом змушування у розплаві. Вміст компатибілізатора (ППгМА) складав 3,0 мас. %. Для покращення однорідності змішування вихідний ПП подрібнювали – еквівалентний діаметр 93 % частинок складав від 0,9 до 2,3 мм. Гранули ПП і ППгМА попередньо змішували у лапатевидному турбозмішувачі періодичної дії марки Henschel, а потім диспергували у розплаві на одношнековому екструдері (діаметр шнека – 47 мм, L/D = 30) за тиску $70 \cdot 10^5$ Па. Одержані гранули ПП з добавками змішували на тому ж екструдері з попередньо висушеним СПА. Стренги суміші витягували з фільтрною витяжкою

200 %. Реологічні властивості розплавів – в'язкість (η) та режим течії (n) досліджували за допомогою капілярного мікровіскозиметра МВ-2 за температури 190 °С в діапазоні напруг зсуву τ (0,10÷5,69) 10^4 Па. Режим течії (n) визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до осі абсцис у даній точці кривої течії. Еластичність розплавів оцінювали за величиною рівноважного розбухання екструдатів «В» за методикою [7]. Здатність розплавів до поздовжньої деформації характеризували величиною максимального ступеня витяжки, який визначали, як відношення швидкості прийому струменя до лінійної швидкості розплаву у фільтрі (F_{max}). Мікроструктуру екструдатів сумішей досліджували за допомогою оптичного мікроскопу марки МБД-15 шляхом підрахунку кількості всіх типів структур поліпропілену та визначення їх розмірів у залишку після екстракції матричного полімеру. Експериментальні дані обробляли методами математичної статистики, в результаті чого розраховували середній діаметр мікрОВОЛОКОН і частинок (d) та масову долю кожного типу структури.

Виконані дослідження показали, що розплави вихідних ПП, СПА і модифікованого поліпропілену є типовими неньютонівськими рідинами (рис., табл.1). При цьому вплив швидкості деформації на ефективну в'язкість співполіаміду значно менший, ніж поліпропілену, про що свідчить величина показника « n », який характеризує ступінь відхилення від ньютонівського механізму течії. На кривих залежності $\lg \eta = f(\lg \tau)$ для ПП і ПП/ІgМА «структурна» ділянка різко виражена, порівняно з кривою для СПА (рис.). При введенні компатибілізатора в розплав ПП відбувається руйнування надмолекулярної структури полімеру, що зменшує ступінь відхилення режиму його течії до ньютонівської рідини (табл 1).

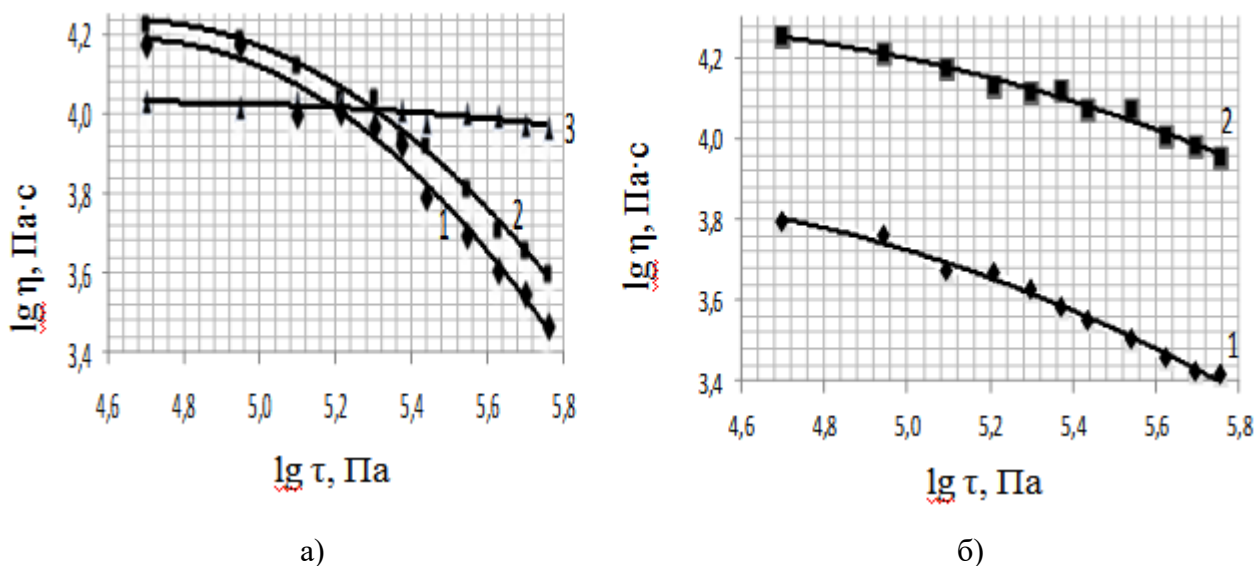


Рис. Залежність ефективної в'язкості від напруги зсуву в логарифмічних координатах: а) вихідні полімери ПП(1); ПП/ППgМА (2); СПА (3); б) суміші ПП/СПА (1); ПП/СПА/ППgМА (2)

Характер течії розплавів вихідної і модифікованої сумішей близький до матричного полімеру (СПА). Це узгоджується з раніше зробленим висновком про те, що для багатьох полімерних дисперсій реологічні характеристики визначаються властивостями компоненту, який в суміші є безперервним середовищем [6,8].

Дані табл. 1 свідчать, що додавання до співполіаміду вихідного поліпропілену з меншою в'язкістю зумовлює різке падіння η розплаву композиції. Зменшення в'язкості розплавів сумішей є характерним для термодинамічно несумісних полімерів. Це може бути пов'язано з тим, що в процесі течії краплі компоненту дисперсної фази не зберігають сферичну форму, а деформуються в напрямку течії і зливаються з утворенням рідких струменів (мікрОВОЛОКОН).

Таблиця 1.

Вплив добавок компатибілізатора на реологічні властивості розплавів ПП та суміші ПП/СПА

Назва полімеру, суміші	η , Па·с	n	B	F _{max} , %
ПП	310	2,1	1,8	17810
ПП/ППІgМА	400	1,8	1,3	4090
СПА	930	1,2	1,4	61300
ПП/СПА	260	1,2	5,6	7230
ПП/СПА/ППІgМА	900	1,4	2,1	7930

На думку ряду вчених, орієнтація і анізотропія частинок дисперсної фази викликають зниження в'язкості розплаву полімерної системи, оскільки для забезпечення течії розплаву суміші з краплями, які деформуються, потрібен менший перепад тиску (що відповідає нижчій в'язкості), ніж при течії індивідуальних полімерів [1,6,8]. Введення 3, 0 мас. % компатибілізатора (ППІgМА) обумовлює зростання в'язкісних характеристик потрійної системи (табл. 1). Цей ефект може бути пов'язаний зі структурними особливостями модифікованої суміші, а саме зі специфічною взаємодією функціональних груп малеїнового ангідриду з аміногрупами СПА у міжфазному шарі, оскільки структурування розплаву і утворення переплетеної морфології зумовлює більший опір течії, внаслідок чого в'язкість розплаву суміші суттєво зростає [1,6].

Характерною особливістю, що має місце при витіканні розплавів полімерів та їх сумішей із формувального отвору з будь-яким профілем, є збільшення поперечного перетину струменю (розбухання), в порівнянні з розмірами фільєри. Основною причиною цього є релаксація високоеластичних деформацій, накопичених у розплаві під час течії по каналу, і особливо у вхідній зоні. Відомо, що ці деформації не релаксують миттєво. Опосередковано їх можна оцінити за показником розбухання екструдатів «В», відпалених у вільному стані [7]. Рівноважні значення «В» екструдатів сумішей полімерів, для яких реалізується волокноутворення, в декілька разів вищі, ніж індивідуальних полімерів [3]. Деформація рідких струменів полімеру дисперсної фази вносить основний вклад в загальну еластичність їх розплавів. Показано, що для сумішей поліпропілен/співполіамід величини розбухання опосередковано характеризують процес структурування компоненту дисперсної фази: максимальні значення «В» досягаються, коли рідкі струмені (мікрОВОЛОКНА) є єдиним або основним типом структури в екструдаті, а їх діаметри мінімальні [2,3]. Відмінною особливістю розплаву компатибілізованої суміші ПП/СПА/ППІgМА є більш низькі, в порівнянні з вихідною, величини рівноважного розбухання, хоча для них також реалізується

волокнуутворення ПП в матриці СПА (табл.1). Це може бути пов'язано з утворенням густої сітки зв'язків між функціональними групами компонентів суміші.

Проведені дослідження мікроструктури екструдатів показали, що для вихідної і компатибілізованої сумішей реалізується волокнуутворення ПП в матриці СПА (табл.2).

Таблиця 2.

Характеристики мікроструктури екструдатів вихідної та модифікованих сумішей

Назва суміші	Мікроволокна		Частинки		Плівки, мас. %
	d, мкм	мас. %	d, мкм	мас. %	
ПП/СПА	2,6	64,1	0,8	2,1	33,8
ПП/СПА/ППgMA	2,1	80,3	1,0	7,7	11,8

В присутності компатибілізатора ППgMA має місце вдосконалення матрично-фібрилярної морфології: зменшуються середній діаметр мікроволокон та масова доля інших типів структур (частинки, плівки). Підвищення ступеня диспергування крапель ПП досягається завдяки покращенню спорідненості між компонентами на межі поділу фаз та зниженню затрат енергії на утворення нових поверхонь дисперсної фази. Можливість регулювання морфології та ступеня спорідненості термодинамічно несумісних сумішей полімерів за рахунок введення компатибілізаторів описані в роботах [9,10]. Так, при додаванні в суміш ПП/поліамід 6 (ПА-6) як компатибілізатора поліпропілену зі щепленим малеїновим ангідридом розмір крапель ПА-6 зменшився у 12 разів [9]. В сумішах ПП/поліетилентерефталат (ПЕТФ) зіна довжини і діаметрів фібрил ПЕТФ у матриці ПП досягалася за рахунок введення компатибілізатора ППgMA [10].

Важливою характеристикою розплавів є здатність до поздовжньої деформації при переробці у волокна і плівки. Додавка компатибілізатора значною мірою знижує здатність до переробки розплаву ПП, судячи з величин максимальної фільтрної витяжки (табл 1), що обумовлено ростом структурної неоднорідності розплаву. Прядомість бінарної композиції ПП/СПА також погіршується, в порівнянні з вихідними компонентами, що є наслідком двофазності системи та зменшення в'язкості її розплаву. Введення компатибілізатора дещо покращує деформацію струменів розплавів у розтягуючому полі, що є результатом зміни процесів структуроутворення ПП в матриці СПА, оскільки відомо, що збільшення кількості та зменшення розмірів анізотропних структур підвищує здатність розплаву до поздовжньої деформації [15].

Висновки. Встановлено, що використання як компатибілізатора поліпропілену зі щепленим малеїновим ангідридом призводить до підвищення ступеню диспергування та деформації у рідкі струмені крапель компоненту дисперсної фази в суміші поліпропілен/співполіамід і, як результат, зумовлює вдосконалення матрично-фібрилярної структури в трикомпонентній композиції: зменшується середній діаметр ПП мікроволокон та зростає їх масова доля. Показано, що в присутності компатибілізатора змінюються такі макрореологічні характеристики розплаву як в'язкість і еластичність. Різке підвищення в'язкості та зменшення рівноважної величини розбухання екструдатів компатибілізованої суміші обумовлено структуроутворенням розплаву за рахунок утворення специфічних зв'язків між функціональними групами малеїнового ангідриду та аміногрупами співполіаміду у міжфазному шарі.

Література

1. Utracki L.A., Wilkie C.A. Polymer blends handbook. London: Springer New York Heidelberg Dordrecht. – 2014. – 2373 p.
2. Rezanova V.G., Tsebrenko M.V. Influence of binary additives of compatibilizers on the micro- and macrorheological properties of melts of polypropylene-copolyamide mixtures // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2009. – Vol. 81. – №4. – P.766 -773.
3. Глубіш П.А., Ірлей В.М., Клейнер Ю.Я., Резанова Н.М., Цебренко М.В., Кернер С.М., Омельченко В.Д., Турчаненко Ю.Т. Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них. – К.: Арістей, 2007. 263 с.
4. Shi D., Ke Z., Gao Y., Wu J., Rheology and morphology of reactively compatibilized PP/PA6 blends, *Macromolecules*, No.35: 8005-8012 (2002).
5. Russell T.P. Copolymers at surfaces and interfaces, *Curr. Opin. in Colloid and Interface Sci.*, V.1 No. 1: 107-115 (1996).
6. Полимерные смеси. Т. 1: Систематика / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Баклелла. Пер. с англ. В.Н. Кулезнева. СПб: Научные основы и технологии. 618 (2009).
7. Utracki L., Bakerdjiane Z., Kamal M. A method for the measurement of the true die swell of polymer melts, *J. Appl. Polym. Sci.*, V. 19, No.2: 481-501 (1975).
8. Han C.D. Multiphase flow in polymer processing. – New York: Academic Press, 459 (1981).
9. 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.*, No.83: 10-21 (2016).
10. 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.*, No.294: 582-589 (2009), 1973. – 320 c.

References

1. Utracki L.A., Wilkie C.A. (2014) Polymer blends handbook. London: *Springer New York Heidelberg Dordrecht*. 2373 p.
2. Rezanova V.G., Tsebrenko M.V. (2009) Influence of binary additives of compatibilizers on the micro- and macrorheological properties of melts of polypropylene-copolyamide mixtures. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. Vol. 81 no. 4: 766 -773.
3. Hlubish P.A., Irlei V.M., Kleiner Ju.Ia., Rezanova N.M., Tsebrenko M.V., Kerner S.M., Omelchenko V.D., Turchanenko Ju.T (2007) *Vysokotekhnologichni, konkurentospromozhni ekolohichno oriientovani voloknysti materialy ta vyroby z nykh* [High-tech, competitive eco-friendly fiber materials and products from them] *K.: Aristei*, 263 p. [in Ukraine]
4. Shi D., Ke Z., Gao Y., Wu J., Rheology and morphology of reactively compatibilized PP/PA6 blends, *Macromolecules*, No.35: 8005-8012 (2002).
5. Russell T.P. (1996) Copolymers at surfaces and interfaces, *Curr. Opin. in Colloid and Interface Sci.* V.1 no.1:107-115
6. Pola D.R., Baklella K.B. (2009) *Polimernye smesi*. [Polymeric mixtures] T.1, 618 p.
7. Utracki L., Bakerdjiane Z., Kamal M. (1975) A method for the measurement of the true die swell of polymer melts, *J. Appl. Polym. Sci.*, V.19, no.2: 481-501.
8. Han C.D. (1981) Multiphase flow in polymer processing. – New York: Academic Press, 459.
9. Sangroniz L., Palacios J. K., Fernandez M., Eguiazabal J.I., Santamaria A., Muller A.J. (2016) 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.*, no.83: 10-21.
10. Li W., Karger-Kocsis J., Schlarb A.K. (2009) Dispersion of TiO₂ Particles in PET/PP/TiO₂ and PET/PP/PP-g-MA/TiO₂ Composites Prepared with Different Blending Procedure, *Macromol. Mater. Eng.*, no.294: 582-589.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕЧЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В
КОМПАТИБИЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ**
РЕЗАНОВА Н.М., БУЛАХ В.Ю., САВЧЕНКО Б.М., ТАТАРЕНКО В.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование влияния добавок компатибилизатора - полипропилена с привитым малеиновым ангидридом (ППгМА) на закономерности течения и структурообразования в расплаве смеси полипропилен / сополиамид (ПП/СПА).

Методика. Смеси получали предварительным смешением гранул в лопатевидному турбосмесителе и диспергированием в расплаве на одношнековом экструдере. Реологические свойства расплавов изучали методом капиллярной вискозиметрии. Процессы структурообразования в экструдатах смесей исследовали с помощью микроскопа путем определения среднего диаметра микроволокон и массовой доли каждого типа структуры. Способность расплавов к продольной деформации оценивали по величине максимальной фильерной вытяжки.

Результаты. Показана возможность регулирования микро- и макрореологических свойств расплавов смесей ПП/СПА за счет введения компатибилизатора ППгМА. Установлено, что при переработке исходной и модифицированной композиций на одношнековом экструдере реализуется процесс волокнообразования полипропилена в матрице сополиамида.

Научная новизна. Впервые для смеси ПП/СПА как компатибилизатор предложено полипропилен с привитым малеиновым ангидридом. Показано, что его компатибилизирующее действие проявляется в улучшении процесса волокнообразования: уменьшается средний диаметр ПП микроволокон и увеличивается их массовая доля в модифицированной смеси.

Практическая значимость. Показано, что для компатибилизированных смесей повышается вязкость расплава и уменьшается способность к продольной деформации. Это не влияет на стабильность ее переработки на экструзионном оборудовании в волокна и пленки.

Ключевые слова: смеси, компатибилизатор, вязкость, фильерная вытяжка.

**REGULARITIES OF THE MELT AND STRUCTURAL FORMATION IN
COMPATIBILIZED MIXTURES OF POLYMERS**

REZANOVA N.M., BULAKH V. Yu., SAVCHENKO B.M., TATARENKO V.V.

Kyiv National University of Technology and Design

Purpose. Investigation of the additives of the compatibilizer effect of polypropylene with grafted maleic anhydride (PPgMA) on the regularity of the flow and structure formation in the melt of a mixture of polypropylene / copolyamide (PP / CPA).

Methodology. Mixtures were prepared by premixing the granules in a blade-paddle turbomixer and dispersing in a melt on a single-screw extruder. The rheological properties of the melts were studied by the method of capillary viscometry. The processes of structure formation in extrudates were examined by means of a microscope by determining the average diameter of microfibrils and the mass fraction of each type of structure. The ability of melts for longitudinal deformation was estimated from the maximum jet drawing.

Findings. Study shows the possibility of regulating micro- and macro-rheological properties of melts of PP/CPA mixtures due to the introduction of the PPgMA compatibilizer. During processing of the initial and modified compositions on a single-screw extruder, we can perform the process of fiber formation of polypropylene in the matrix of copolyamide.

Originality. For the first time for the PP/CPA mixture as a compatibilizer, polypropylene with grafted maleic anhydride is proposed. It is shown that its compatibilizing effect occurs in the improvement of the fiber formation process: the average diameter of the PP of microfibrils decreases and their mass fraction in the modified mixtures increases.

Practical value. For the compatibilized mixtures, the viscosity of the melt increases and the capacity for longitudinal deformation decreases. This does not affect the stability of its processing on extrusion equipment in fibers and films.

Keywords: mixtures, compatibilizer, viscosity, jet drawing.