

УДК 677.027-19.001

*Н.М. Резанова, Ю.О. Будаш, В.П. Плаван, В.І. Бессарабов***ФОРМУВАННЯ МІКРОФІБРИЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ СУМІШІ ПОЛІПРОПІЛЕН/СПІВПОЛІАМІД У ПРИСУТНОСТІ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДІВ МЕТАЛІВ****Київський національний університет технологій та дизайну, м. Київ, Україна**

Вивчено вплив наночастинок оксидів різних металів (ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO/Al_2O_3) на формування мікрофібрил компонентом дисперсної фази *in situ* в термодинамічно несумісній суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА). В'язкість розплавів визначали методом капілярної віскозиметрії. Еластичні властивості оцінювали за величиною розбухання екструдатів. Морфологію композицій вивчали методом оптичної поляризаційної мікроскопії. Для кількісної оцінки структурних характеристик сумішей використовували метод аналізу зображень. Встановлено, що введення 1,0 мас.% наночастинок досліджених оксидів різних металів дозволяє регулювати мікроструктуру розплаву суміші ПП/СПА, що реалізується під час екструзії. У нанопоповнених системах формується досконаліша морфологія: середній діаметр ПП мікрофібрил зменшується, а їх масова частка зростає. Модифікуюча дія наночастинок оксидів проявляється завдяки їх впливу на міжфазні явища та реологічні властивості нанопоповненого розплаву ПП. В присутності наночастинок досліджених оксидів металів в'язкість розплаву ПП зростає, а еластичність падає. Величини співвідношення в'язко-пружних характеристик дисперсної фази і матриці у нанопоповнених системах залежать від природи оксиду та опосередковано корелюють з мікроструктурою екструдатів. За умови наближення цих співвідношень до одиниці, діаметр ПП мікрофібрил зменшується, а їх частка зростає. При цьому ефективність досліджених оксидів щодо вдосконалення мікрофібрилярної структури зростає в ряду: ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO/Al_2O_3 . Отримані результати демонструють можливість одержувати мікрОВОЛОКНИСТІ текстильні та фільтрувальні матеріали з покращеними споживчими характеристиками завдяки регулюванню фазової морфології суміші.

Ключові слова: суміш полімерів, наночастинка, оксид металу, морфологія, мікрофібрила, в'язкість.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-134-1-71-78

Вступ

Вимоги до якості і функціональних характеристик волокнистих матеріалів зумовлюють пошук методів модифікації синтетичних волокон з метою надання виробам із них комплексу унікальних споживчих властивостей. Ефективними методами модифікації синтетичних волокон є зменшення діаметрів окремих філаментів, введення в їх структуру наночастинок (НЧ) оксидів металів та формування із суміші полімерів. Поліефірні текстильні нитки, наповнені наночастинами TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO і MgO , проявляють широкий антибактеріальний спектр за відношенням до патогенної флори, фотокаталі-

тичну активність, захист від дії УФ-опромінення, антистатичні властивості, стійкість до стирання [1]. Введення в поліпропіленові волокна НЧ оксиду цинку у вигляді нанострижнів забезпечує їм, крім антибактеріальних, протиалергійні та покращені механічні показники [2]. Модифікація волокон з мікро- і нанорозмірами філаментів наночастинами TiO_2 і ZnO надає виробам із них здатність до самоочищення подібно до листків рослин або крил комах [3].

Формування волокон із розплавів сумішей полімерів є простим і ефективним способом покращення їх властивостей. Модифікуючий ефект підсилюється завдяки утворенню *in situ*

мікро- та нанofібрил дисперсної фази в полімерній матриці. Для композиційних ниток з такою структурою має місце ефект самоармування, який зростає в присутності нанодобавок. Так, НЧ оксиду алюмінію і діоксиду титану в суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) і поліпропілен/поліетилентерефталат (ПП/ПЕТФ) сприяють зростанню міцності і формостійкості ниток внаслідок зменшення діаметрів мікрофібрил та підвищення однорідності їх розподілу [4,5].

Композиційні нитки є напівфабрикатом для одержання комплексних ниток із надтонких філаментів після селективного розчинення матричного полімеру [6,7]. Комплексні нитки із ПП мікрофібрил, наповнених наночастинками кремнезему [6] або змішаного оксиду ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) [7], характеризуються високою питомою поверхнею та покращеними механічними показниками. Гіроскопічність модифікованих ниток зростає у 15–20 разів, порівняно з текстильними ПП нитками, одержаними за традиційною технологією. Крім того, модифікація ниток срібловмісними нанодобавками (Ag/SiO_2 та $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$) забезпечує їм антимікробні властивості та здатність захищати від патогенної мікрофлори. Значною перевагою текстильних матеріалів із надтонких волокон є те, що вони повністю зберігають усі позитивні властивості традиційних синтетичних волокон: високу міцність, формо- та зносостійкість. Малий діаметр окремих філаментів сприяє формуванню мікропористої структури матеріалу. Завдяки цьому, суттєво збільшується фільтраційна ефективність таких матеріалів, що дозволяє їх використання для прецизійної очистки різних середовищ [6,7].

Широке застосування тонковолокнисті фільтри знайшли у дослідженнях, та виробництві активних фармацевтичних інгредієнтів (АФІ) та лікарських засобів. Використання шприцевих ПП фільтрів дозволяє скоротити час на пробопідготовку зразків у фармакопейному тесті та НРЛС аналізі. Використання ПП мікрофільтрів на стадіях очищення синтезованих органічних АФІ при перекристалізації чи висолуванні в гідрофобно-гідрофільних системах є стандартними операційними процедурами. ПП мікрофільтри широко використовуються в технологічних процесах виробництва лікарських засобів для парентерального застосування (ізотонічний розчин натрій хлориду, розчин Рінгера-Локка, розчин маннітолу, розчини вітамінів для інфузій, тощо), очних та інтраназальних лікарських крапель та спреїв, екстракційних та біотехнологічних лікарських засобів [8]. Активне впрова-

дження ПП мікрофільтрів в технологічний процес на всіх ділянках хіміко-фармацевтичних виробництв дозволяє знижувати складність і тривалість виробничого циклу. Такий результат повністю відповідає сучасній концепції ощадливого фармацевтичного виробництва (англ. lean production, lean manufacturing), що, у свою чергу, стимулює розробку та дослідження нових ПП фільтрувальних матеріалів.

Створення нових матеріалів шляхом перероблення нанопоповнених сумішей полімерів є одним із пріоритетних напрямків модифікації. Це обумовлено тим, що матрично-фібрилярна морфологія успішно реалізується для багатьох пар полімерів існуючими промисловими методами переробки (екструзії, роздуву та одноосового розтягу).

На формування мікрофібрилярної структури за течії розплаву несумісних сумішей полімерів впливає низка мікрореологічних процесів, основними з яких є деформація крапель дисперсної фази, їх руйнування та коалесценція. Основними чинниками, які впливають на тип морфології в двофазній системі, є співвідношення в'язко-пружних властивостей змішуваних полімерів та ступінь їх сумісності на межі поділу фаз. Додавання певної кількості міжфазних компатибілізаторів може бути ефективним засобом регулювання морфології полімерної суміші [5,6,9].

Мета роботи – встановлення ефективності впливу наночастинок оксидів різних металів на реологічні та морфологічні характеристики мікрофібрилярної структури в суміші поліпропілен/співполіамід, призначеної для одержання мікроволокнистих текстильних та фільтрувальних матеріалів з покращеними споживчими характеристиками.

Методика експерименту

Як матричний полімер в роботі використовувався спирторозчинний співполіамід (СПА) (сополімер капролактаму та гексаметиленадіпінату в співвідношенні 50:50) марки ПА-6/66-4. Дисперсна фаза – ізотактичний поліпропілен марки «ЛППОЛ» А7-74К. Дослідження здійснені з використанням суміші ПП/СПА складу 30/70 мас. %.

Як модифікуючі добавки були використані нанорозмірні оксиди металів: ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 та змішаний оксид $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ з питомою поверхнею 72, 109, 122 та 141 $\text{м}^2/\text{г}$, відповідно.

В попередніх дослідженнях [4] було показано, що максимальна ефективність компатибілізації полімерної суміші досягається за вмісту

наночастинок Al_2O_3 1,0 мас.%, при якому середній діаметр ПП мікрофібрил є мінімальним, а їх масова частка – максимальною. Тому в цьому дослідженні вміст усіх оксидів металів в суміші ПП/СПА складав 1,0 мас.%

Інгредієнти композиції змішували на екструдері марки ЛГП-25 у дві стадії. На першій стадії нанодобавки диспергували в розплаві ПП; на другій – одержані гранули змішували з матричним полімером. В'язкість нанопоповнених розплавів ПП (η_1) визначали методом капілярної віскозиметрії в діапазоні напруг зсуву $\tau=(0,1-5,7)\cdot 10^4$ Па за температури 190°C . Еластичні властивості оцінювали опосередковано за величиною рівноважного розбухання (B) екструдатів [6]. Кількісне оцінювання розмірів дисперсної фази проводили за мікрофотографіями поперечних зрізів екструдатів методом аналізу зображень у програмі ImageJ. Мікрофотографії зрізів екструдатів одержували за допомогою оптичного мікроскопу МБД-15, обладнаного цифровою камерою. При цьому визначали площу (S_p) та розраховували еквівалентний діаметр ($D_e=(4S_p/\pi)^{0,5}$) частинок дисперсної фази. В залежності від використаного оксиду загальна кількість проаналізованих частинок складала від 931 до 1676. Статистичну обробку експериментальних даних

проводили за допомогою програмних пакетів «Statistica» та «Excel». Для визначення типу структур, які утворює ПП в суміші, матричний компонент екстрагували із композиційних стренг водним розчином етилового спирту. Структуроутворення оцінювали шляхом вимірювання під мікроскопом розміру всіх типів структур ПП та підрахунку їх кількості. Експериментальні дані обробляли методами математичної статистики та розраховували середній діаметр мікрофібрил (d_m) і частинок (d_p) та масову долю кожного типу структури.

Результати та їх обговорення

На рис. 1. наведені мікрофотографії поперечних зрізів екструдатів вихідної суміші ПП/СПА (30/70 мас.%) та сумішей, модифікованих (1 мас.%) наночастинками оксидів різних металів. Вони демонструють суттєвий вплив модифікації як на розмірні характеристики, так і на форму та характер розподілу дисперсних ПП частинок в СПА матриці.

На рис. 2, 3 та в табл. 1 наведені результати статистичного аналізу розподілу частинок ПП за еквівалентним діаметром в екструдатах суміші ПП/СПА, модифікованих оксидами різних металів.

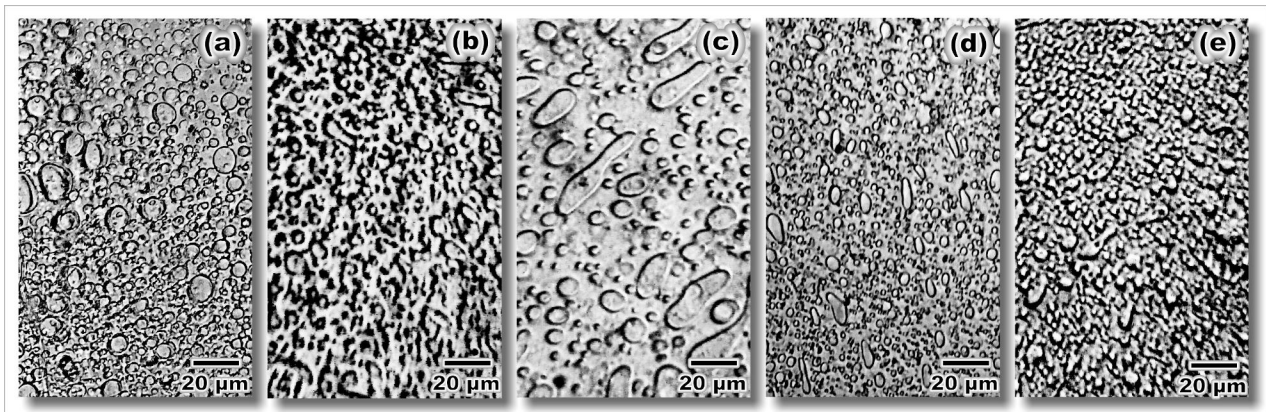


Рис. 1. Мікрофотографії поперечних зрізів екструдатів сумішей ПП/СПА (30/70 мас.%) модифікованих (1 мас.%) наночастинками оксидів різних металів: а) вихідна суміш; б) TiO_2 ; в) ZnO ; г) Al_2O_3 ; е) $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Таблиця 1

Розмірні характеристики частинок ПП в екструдатах суміші ПП/СПА, модифікованих оксидами різних металів

Зразок ПП/СПА/оксид металу 30/70/1 мас. ч.	Еквівалентний діаметр (D_e) частинок ПП, мкм				Коефіцієнт варіації, %
	Середнє значення	Інтервал -95%	Інтервал +95%	Медіана	
Без оксиду	5,1	4,9	5,3	4,4	58
TiO_2	3,0	2,9	3,0	2,9	32
ZnO	4,3	4,1	4,5	3,4	68
Al_2O_3	3,4	3,3	3,5	2,8	62
$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,4	2,3	2,5	2,2	39

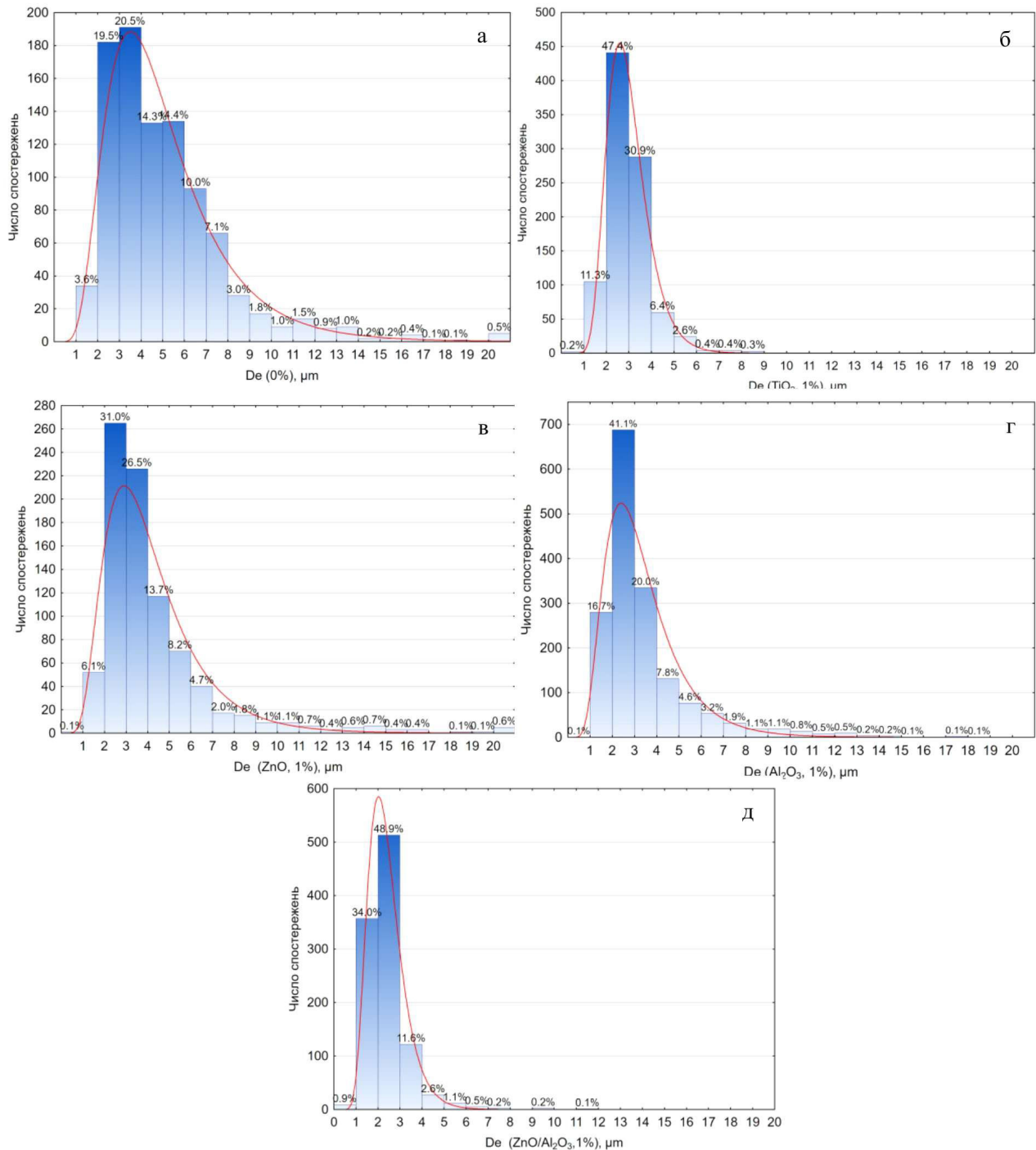


Рис. 2. Гістограми розподілу частинок дисперсної фази за еквівалентним діаметром для сумішей ПП/СПА (30/70 мас.%) модифікованих (1 мас.%) наночастинками оксидів різних металів: а) вихідна суміш; б) TiO₂; в) ZnO; г) Al₂O₃; д) ZnO/Al₂O₃

Можна бачити що для всіх досліджених зразків додавання у вихідну суміш оксидів металів змінює кількісні показники розподілу. У всіх випадках відбувається зменшення як середньо арифметичних так і медіанних значень D_e , а

також звуження (окрім ZnO) 95% інтервалу середнього.

Достатньо широкий 95%-вий довірчий інтервал середнього (на рівні вихідної суміші) в системі ПП/СПА/ZnO, а також найбільший ко-

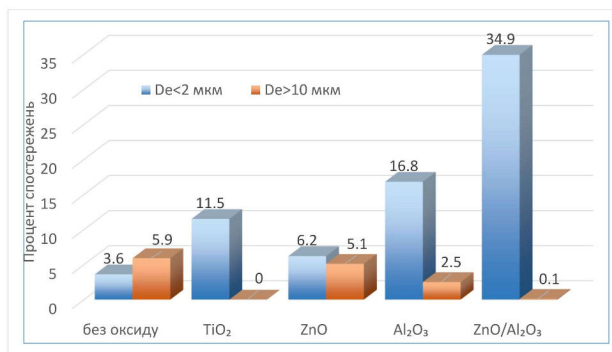


Рис. 3. Частка (y %) найменших ($D_c < 2 \mu\text{м}$) та найбільших ($D_c > 10 \mu\text{м}$) частинок дисперсної фази в загальному розподілі для сумішей ПП/СПА (30/70 мас.%) модифікованих (1 мас.%) наночастинками оксидів різних металів

ефіцієнт варіації розподілу (68%) (табл. 1) може бути пов'язаний зі специфічним впливом цього модифікатора на форму частинок ПП (рис. 1) та наявністю в суміші помітної кількості (~5%) частинок достатньо великого ($D_c > 10 \mu\text{м}$) розміру (рис. 3).

Отримані результати свідчать про різний ступінь модифікуючої дії досліджених оксидів металів. Найбільш ефективними, з точки зору зменшення розмірних характеристик частинок дисперсної фази, є змішаний оксид ($\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) та TiO_2 . За їх присутності зникають грубі ($D_c > 10 \mu\text{м}$) частинки ПП (рис. 3). Частка частинок з $D_c < 2 \mu\text{м}$ зростає в 9,7 (для $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) та у 3,2 (для TiO_2) разів при зменшенні середніх значень D_c з 5,1 $\mu\text{м}$ (для вихідної суміші) до 2,4 і 3,0 $\mu\text{м}$, відповідно (табл. 1, рис. 3).

Для визначення типу структур, які утворює поліпропілен в матриці, були проведені мікроскопічні дослідження залишків ПП після екстракції СПА із екструдатів з добавками різних оксидів. Встановлено, що за течії всіх сумішей формуються *in situ* мікрофібрили ПП. Проте, вони є не єдиним типом структур в екструдаті. Деяка частина ПП витрачається на утворення плівок та знаходиться у вигляді високодисперс-

них частинок (табл. 2).

Встановлено, що під час використання різних оксидів змінюється співвідношення між типами морфології в суміші ПП/СПА, а саме: частка небажаних структур (плівки, частинки) знижується. При цьому середній діаметр мікрофібрил є мінімальним для ПП/СПА композицій, модифікованих $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Зменшення геометричних розмірів частинок дисперсної фази і утворення більш «тонкої» морфології полімерної суміші при додаванні нанонаповнювачів пов'язано з їх впливом на перебіг міжфазних явищ та на реологічні характеристики вихідних полімерів. Відомо [10], що НЧ, які здатні проявляти специфічні взаємодії (водневі, диполь-дипольні, хімічні, тощо) з одним або обома інгредієнтами суміші, покращують сумісність полімерів на межі поділу фаз. Досліджені оксиди металів в наностані мають високу поверхневу енергію, проявляють амфотерні властивості та можуть утворювати фізичні або хімічні зв'язки з аміно-, оксидними та карбоксильними групами макромолекул співполіаміду. Так, на поверхні НЧ оксиду титану завжди є деяка кількість гідроксильних груп [11], які можуть реагувати з кінцевими групами $-\text{COOH}$ співполіаміду з утворенням хімічних зв'язків. Наявність різних типів зв'язків у нанонаповненій суміші ПП/СПА сприяє підвищенню ступеня сумісності полімерних компонентів, що обумовлює зниження величини поверхневого натягу та формування тонших ПП мікрофібрил.

Компатибілізуюча дія нанодобавок підсилюється за умови їх переважної локалізації на межі поділу полімер/полімер [5,11–13]. Наночастинки розміщуються в одній із фаз або у міжфазній ділянці таким чином, що загальна вільна енергія системи мінімізується. Конкуруюча взаємодія між полімером і НЧ є передумовою для їх міграції та термодинамічно вигідного розташування. Так, авторами [12] показано та експериментально підтверджено переміщення нанорозмірного кремнезему з розплаву поліетилену у міжфазну ділянку та до полілактиду.

Таблиця 2

Характеристики мікроструктури екструдатів сумішей

Зразок ПП/СПА/оксид металу 30/70/1 мас. ч.	Мікрофібрили		Частинки		Плівки мас. %
	d_m , мкм	мас. %	d_p , мкм	мас. %	
Без оксиду	4,0	82,7	4,0	8,3	9,0
TiO ₂	2,0	97,8	2,8	1,1	0,9
ZnO	3,8	92,3	4,1	2,4	5,3
Al ₂ O ₃	2,2	94,9	1,8	1,0	4,1
ZnO/Al ₂ O ₃	1,8	98,7	2,4	0,8	0,5

Значний модифікуючий ефект оксидів металів в суміші ПП/СПА досягався завдяки двоступеневому введенню нанодобавок в систему. На першій стадії наночастинки оксидів металів з полярною поверхнею диспергували в розплаві неполярного поліпропілену, а на другій – змішували одержані гранули з полярною матрицею. Спорідненість наноповерхнювачів до СПА та незадовільне змочування НЧ розплавом ПП обумовили їх міграцію з нього та селективну локалізацію у перехідному шарі.

Морфологія наноповерхнених сумішей також визначається реологічними характеристиками розплавів компонентів. Відомо, що зміна співвідношення в'язкостей розплавів дисперсної фази і матриці (η_1/η_2) та їх еластичностей (B_1/B_2) може змістити рівновагу в процесах деформації і коалесценції крапель дисперсної фази та розпаду рідких циліндрів [6,7]. Експериментальні дані щодо впливу оксидів металів на реологічні властивості розплаву вихідного ПП свідчать про зростання його в'язкості (η_1) в присутності всіх добавок (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив оксидів різних металів на реологічні властивості розплаву поліпропілену*

Зразок ПП/оксид металу 99/1 мас. ч.	η_1 , Па·с	η_1/η_2	B_1	B_1/B_2
Без оксиду	260	0,35	1,8	1,29
ZnO	275	0,37	1,7	1,21
Al ₂ O ₃	300	0,40	1,6	1,14
TiO ₂	350	0,47	1,5	1,07
ZnO/Al ₂ O ₃	420	0,77	1,5	1,07

Примітка: * – за $\tau=5,69 \cdot 10^4$ Па; $\eta_2=740$ Па·с; $B_2=1,4$.

Цей результат може бути пов'язаний не тільки з ефектом наповнення полімеру твердими частинками, але й з утворенням на межі поділу наноповерхнювач/полімер перехідного шару, властивості якого різко відрізняються від аналогічних характеристик розплаву в об'ємі. Товщина перехідного шару може коливатися в досить широких межах (від декількох нанометрів до мікрометрів) і залежить від спорідненості між полімером і наночастинками, а також від їх об'ємної концентрації [14]. У той же час еластичність модифікованого розплаву ПП знижується, судячи з рівноважних величин розбухання (B_1) (табл. 3). Зменшення величин (B_1) обумовлено ускладненням рухливості сегментів ланцюгів макромолекул ПП в присутності наноповерхнювача. При цьому абсолютні значення реологічних характеристик залежать від природи

оксиду металу. Із табл. 3 видно, що показники співвідношення в'язкостей та еластичностей розплавів ПП і СПА змінюються по-різному: значення η_1/η_2 зростають, порівняно з вихідною сумішшю, а B_1/B_2 – знижуються до одиниці. Наближення співвідношень в'язко-пружних властивостей компонентів до одиниці є передумовою для кращого диспергування і деформації крапель ПП в матриці СПА, що і підтверджується результатами виконаних мікроскопічних досліджень (табл. 3).

Встановлені закономірності узгоджуються з результатами досліджень волоконотворення в інших полімерних сумішах. Наприклад, в роботі [15] встановлена можливість керування морфологією трикомпонентних сумішей, в яких матричними полімерами були полістирол або поліетиленоксид, а дисперсною фазою поліамід 6 і поліетилен внаслідок зміни співвідношення в'язкостей дисперсної фази і матриці.

Отримані в роботі результати демонструють можливість одержувати мікрволокнисті текстильні та фільтрувальні матеріали з покращеними споживчими характеристиками завдяки регулюванню фазової морфології суміші в бік зменшення поперечних розмірів окремих волокон. Подальші дослідження в цьому напрямі можуть бути направлені на пошук більш ефективних компатибілізаторів та оптимізацію їх кількості в полімерній композиції.

Висновки

1. Встановлено, що введення наночастинок оксидів різних металів (ZnO, Al₂O₃, TiO₂, ZnO/Al₂O₃) дозволяє регулювати мікроструктуру розплаву суміші ПП/СПА, що реалізується під час екструзії. У наноповерхнених системах формується досконаліша морфологія: середній діаметр ПП мікрофібрил зменшується, а їх масова частка зростає. Модифікуюча дія проявляється завдяки їх впливу на міжфазні явища та реологічні властивості наноповерхненого розплаву ПП.

2. Встановлено, що в присутності наночастинок досліджених оксидів металів в'язкість розплаву ПП зростає, а еластичність падає. Величини співвідношення в'язко-пружних характеристик дисперсної фази і матриці у наноповерхнених системах залежать від природи оксиду та опосередковано корелюють з мікроструктурою екструдатів. За умови наближення цих співвідношень до одиниці, діаметр ПП мікрофібрил зменшується, а їх частка зростає.

3. Показано, що найбільш ефективними модифікаторами суміші ПП/СПА (з точки зору

зменшення розмірних характеристик дисперсної фази) є змішаний оксид (ZnO/Al_2O_3) та TiO_2 . За їх присутності, частка частинок ПП з еквівалентним діаметром <2 мкм зростає в 4,3 (для ZnO/Al_2O_3) та у 2,8 (для TiO_2) разів при зменшенні середніх значень діаметру ПП мікрофібрил з 4,0 мкм (для вихідної суміші) до 1,8 і 2,0 мкм, відповідно.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Геллер В.Э. О возможности получения нанокomпозитных текстильных нитей // Химические волокна. – 2013. – № 2. – С.3-9.
2. Fakoori E., Karami H. Preparation and characterization of ZnO-PP nanocomposite fibers and non-woven fabrics // J. Text. Inst. – 2018. – Vol.109. – No. 9. – P.1152-1158.
3. Ravikumar S., Gokulakrishnan R., Boomi P. In vitro antibacterial activity of the metal oxide nanoparticles against urinary tract infectious bacterial pathogens // Asian Pac. J. Trop. Dis. – 2012. – Vol.2. – No. 2. – P.85-89.
4. Influence of aluminum oxide nanoparticles on formation of the structure and mechanical properties of microfibrillar composites / Plavan V.P., Rezanova V.G., Budash Y.O., Ishchenko O.V., Rezanova N.M. // Mech. Compos. Mater. – 2020. – Vol.56. – No. 3. – P.319-328.
5. Li W., Schlarb A.K., Evstatiev M. Study of PET/PP/ TiO_2 microfibrillar-structured composites, part 1: preparation, morphology, and dynamic mechanical analysis of fibrillized blends // J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – Vol.113. – No. 3. – P.1471-1479.
6. Regularities of producing of nano-filled polypropylene microfibers / Rezanova N.M., Plavan V.P., Rezanova V.G., Bohatyryov V.M. // Fibers Text. – 2016. – No. 4. – P.3-8.
7. The influence of nano-additives on the formation of matrix-fibrillar structure in the polymer mixture melts and on the properties of complex threads / Rezanova N.M., Rezanova V.G., Plavan V.P., Viltaniuk O.O. // Fibers Text. – 2017. – No. 2. – P.37-42.
8. Development of continuous filtration in a novel continuous filtration carousel integrated with continuous crystallization / Liu Y.C., Domokos A., Coleman S., Firth P., Nagy Z.K. // Org. Process Res. Dev. – 2019. – Vol.23. – No. 12. – P.2655-2665.
9. Ju M.Y., Chang F.C. Compatibilization of PET/PS blends through SMA and PMPI dual compatibilizers // Polymer. – 2000. – Vol.41. – No. 5. – P.1719-1730.
10. Krause S. Polymer-polymer miscibility // Pure Appl. Chem. – 1986. – Vol.58. – No. 12. – P.1553-1560.
11. Li W., Burkhardt T. Preferential location of TiO_2 particles in PET/PP blend // ICCM Int. Conf. Compos. Mater. – 2009. – Vol.9. – P.170-181.

12. Dil E.J., Favis B.D. Localization of micro and nano-silica particles in a high interfacial tension poly(lactic acid)/low density polyethylene system // Polymer. – 2015. – Vol.77. – P.156-166.

13. Selective localization of titanium dioxide nanoparticles at the interface and its effect on the impact toughness of poly(L-lactide)/poly(ether)urethane blends / Xiu H., Bai H.W., Huang C.M., Xu C.L., Li X.Y., Fu Q. // eXPRESS Polym. Lett. – 2013. – Vol.7. – No. 3. – P.261-271.

14. Pukanszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future // Eur. Polym. J. – 2005. – Vol.41. – No. 4. – P.645-662.

15. Bimodal nanofiber and microfiber nonwovens by melt-blowing immiscible ternary polymer blends / Jin K., Eyer S., Dean W., Kitto D., Bates F.S., Ellison C.J. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2020. – Vol.59. – No. 12. – P.5238-5246.

Надійшла до редакції 14.09.2020

FORMATION OF MICROFIBRILLAR STRUCTURE OF POLYPROPYLENE/COPOLYAMIDE BLENDS IN THE PRESENCE OF NANOPARTICLES OF METAL OXIDES

N.M. Rezanova, Yu.O. Budash*, V.P. Plavan, V.I. Bessarabov
Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, Ukraine

* e-mail: budash.yo@knuutd.edu.ua

The influence of nanoparticles made of different metals oxides (ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , and ZnO/Al_2O_3) on the in situ formation of microfibrils by the components of a dispersed phase was studied in a thermodynamically incompatible blend of polypropylene/copolyamide (PP/CPA). The viscosity of the melts was determined by capillary viscometry method. Elastic properties were evaluated by the degree of extrudate swelling. The morphology of the compositions was studied by optical polarization microscopy. The method of image analysis was used to quantify the structural characteristics of the blends. It was established that the introduction of 1.0 wt.% of nanoparticles of the studied oxides made from different metals allows tuning the microstructure of the melt of the PP/CPA blend, which is realized in the course of extrusion. More perfect morphology is formed in nanofilled systems: the average diameter of PP microfibrils decreases and their mass fraction increases. The modifying effect of oxide nanoparticles is manifested due to their influence on interfacial phenomena and rheological properties of nanofilled PP melt. The viscosity of the PP melts increases and their elasticity decreases in the presence of nanoparticles of the studied metal oxides. The values of the ratio of the viscoelastic characteristics of the dispersed phase and the matrix in nanofilled systems depend on the nature of oxide and indirectly correlate with the microstructure of the extrudate. As these ratios approach unity, the diameter of PP microfibrils decreases and their share increases. The efficiency of the studied oxides to improve the microfibrillar structure increases in the following series: ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO/Al_2O_3 . The obtained results demonstrate the possibility to create the microfiber textile and filter materials with improved consumer characteristics by adjusting the phase morphology of the blends.

Keywords: polymer blends; nanoparticle; metal oxide; morphology; microfibril; viscosity.

REFERENCES

1. Geller VY. O vozmozhnosti polucheniya nanokompozitnykh tekstil'nykh nitei [On the possibility of preparation of nanocomposite fibers]. *Khimicheskie Volokna*. 2013; (2): 3-9. (in Russian).
2. Fakoori E, Karami H. Preparation and characterization of ZnO-PP nanocomposite fibers and non-woven fabrics. *J Text Inst*. 2018; 109(9): 1152-1158.
3. Ravikumar S, Gokulakrishnan R, Boomi P. In vitro antibacterial activity of the metal oxide nanoparticles against urinary tract infectious bacterial pathogens. *Asian Pac J Trop Dis*. 2012; 2: 85-89.
4. Plavan VP, Rezanova VG, Budash YO, Ishchenko OV, Rezanova NM. Influence of aluminum oxide nanoparticles on formation of the structure and mechanical properties of microfibrillar composites. *Mech Compos Mater*. 2020; 56: 319-328.
5. Li W, Schlarb AK, Evstatiev M. Study of PET/PP/TiO₂ microfibrillar-structured composites, part 1: preparation, morphology, and dynamic mechanical analysis of fibrillized blends. *J Appl Polym Sci*. 2009; 113: 1471-1479.
6. Rezanova NM, Plavan VP, Rezanova VG, Bohatyryov VM. Regularities of producing of nano-filled polypropylene microfibers. *Fibers Text*. 2016; (4): 3-8.
7. Rezanova NM, Rezanova VG, Plavan VP, Viltaniuk OO. The influence of nano-additives on the formation of matrix-fibrillar structure in the polymer mixture melts and on the properties of complex threads. *Fibers Text*. 2017; (2): 37-42.
8. Liu YC., Domokos A, Coleman S, Firth P, Nagy ZK. Development of continuous filtration in a novel continuous filtration carousel integrated with continuous crystallization. *Org Process Res Dev*. 2019; 23: 2655-2665.
9. Ju MY, Chang FC. Compatibilization of PET/PS blends through SMA and PMPI dual compatibilizers. *Polymer*. 2000; 41: 1719-1730.
10. Krause S. Polymer-polymer miscibility. *Pure Appl Chem*. 1986; 58: 1553-1560.
11. Li W, Burkhart T. Preferential location of TiO₂ particles in PET/PP blend. *ICCM Int Conf Compos Mater*. 2009; 9: 170-181.
12. Dil EJ, Favis BD. Localization of micro and nano-silica particles in a high interfacial tension poly(lactic acid)/low density polyethylene system. *Polymer*. 2015; 77: 156-166.
13. Xiu H, Bai HW, Huang CM, Xu CL, Li XY, 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 Polym Lett*. 2013; 7(3): 261-271.
14. Pukanszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *Eur Polym J*. 2005; 41: 645-662.
15. Jin K, Eyer S, Dean W, Kitto D, Bates FS, Ellison CJ. Bimodal nanofiber and microfiber nonwovens by melt-blowing immiscible ternary polymer blends. *Ind Eng Chem Res*. 2020; 59: 5238-5246.