

Л.С. Дзюбенко¹, В.П. Плаван², Н.М. Резанова², О.І. Оранська¹,
О.О. Сап'яненко¹, П.П. Горбик¹

Вплив пластифікатора на процеси структуротворення та кристалізації у сумішах поліпропілен-полівініловий спирт

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ-164; e-mail: ryash@i.ua

²Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка, 2, 01011, Київ-11, e-mail: mfibers@ukr.net

Встановлено, що введення (7,0 ÷ 15,0) мас. % гліцерину у суміш поліпропілен/полівініловий спирт (ПП/ПВС) зі співвідношенням компонентів 30/70 мас. % не змінює характеру структуротворення ПП в матриці ПВС: поряд з мікрОВОлокнами, утворюються частинки, плівки та зовнішня оболонка. При цьому зі зростанням концентрації селективного пластифікатора волокнотворення ПП в матриці ПВС погіршується – зростають середній діаметр мікрОВОлокон та масова частка плівок. Особливості структуротворення пов'язані з пластифікувальною дією гліцерину на розплави сумішей та зі зменшенням їх кінетичної стабільності. Методами ДТА та рентгенофазового аналізу виявлено вплив гліцерину на процес кристалізації розплаву. За вмісту пластифікатора 7,0 мас. % температура кристалізації ПВС підвищується, а пік кристалізації ПП відсутній через аморфізацію полімеру. Ступінь кристалічності ПП знижується внаслідок того, що полімер знаходиться у високодисперсному стані.

Ключові слова: поліпропілен, полівініловий спирт, розплави сумішей полімерів, гліцерин, мікрОВОлокна, плавлення, кристалізація

Стаття постуила до редакції 10.11.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Створення нових матеріалів з наперед заданими властивостями та розробка безвідходних екологічно чистих технологій шляхом використання сумішей полімерів – це провідна світова тенденція галузі хімічних волокон. Простим, доступним, а часто і найефективнішим методом модифікації полімерів є їх змішування. При цьому поєднуються властивості двох компонентів та реалізуються унікальні ефекти. Формування в несумісних системах матрично-фібрилярної морфології викликає значний інтерес, оскільки дає змогу підвищувати механічні властивості композиційних ниток за рахунок самоармування, а також одержувати тонковолокнисті матеріали з новими характеристиками завдяки мікронним розмірам філаментів та незвичайній структурі їх поверхні [1-3]. Морфологія екструдатів сумішей полімерів визначається макро- і мікрореологічними процесами за їх течії та здатністю компонентів дисперсної фази і дисперсійного середовища кристалізуватись, а також умовами, за яких відбувається процес кристалізації.

Мета роботи – встановити вплив концентрації пластифікувальної добавки (гліцерину) на закономірності процесів структуротворення та кристалізації у суміші поліпропілен-полівініловий спирт.

I. Експериментальна частина

Об'єкти дослідження – суміші поліпропілен/полівініловий спирт (ПП/ПВС) за їх співвідношення 30/70 мас. %. Використовували ізотактичний ПП марки PP 575 P фірми SABIC з температурою плавлення $T_{пл}$ 172° С, ПВС марки «Moviol 4-88» фірми «Kuraray Co. Ltd.» (ступінь гідролізу 86,7 ÷ 88,7 %, вміст летких сполук до 5 мас. %, вміст золи в перерахунку на Na₂O – 0,5 мас. %) та хімічно чистий гліцерин. Введення добавок та змішування полімерів проводили за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера ЛПП-25. Вміст гліцерину (Гліц) у сумішах складав 7,0; 10,0; 15,0 мас. %. В'язкість розплавів ПП (η_1), ПВС (η_2) та їх сумішей ($\eta_{сум}$) визначали методом

капілярної віскозиметрії за допомогою мікрівіскозиметра МВ-2 в діапазоні напруг зсуву $\tau = (0,1 \div 5,7) \cdot 10^4$ Па за температури 190 °С. Еластичність розплавів оцінювали за величиною розбухання (В) екструдатів сумішей, відпалених у силіконовій рідині за 170° С впродовж 5 хвилин. Процеси структуротворення вивчали методом оптичної мікроскопії, проводячи кількісний аналіз усіх типів структур у залишку після екстракції ПВС із досліджуваних екструдатів. Результати обробляли методом математичної статистики, визначаючи середній діаметр (d) мікріволокон, однорідність їх розподілу (σ^2) та масову частку кожного типу структури. З метою вивчення закономірностей фазових переходів полімерів у композитах застосовували метод диференціального термічного аналізу. Запис термограм здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D фірми MOM, Угорщина. Використовували платинові тиглі, як еталон брали порошок Al_2O_3 . Зразки подрібнювали, досліджувана проба складала біля 400 мг. Точність визначення температур плавлення та кристалізації ± 2 °С. Рентгенофазовий аналіз досліджуваних зразків проводили методом порошкової дифрактометрії. Дифрактограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у $Cu K_{\alpha}$ випромінюванні, геометрії зйомки за Бреггом-Брентано в інтервалі кутів дифракції $2\theta = (5 \div 70)$ град. Ступінь кристалічності вихідних полімерів та їх екструдатів визначали за методом Метьюза.

II. Результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані показали, що за течії розплавів досліджених сумішей полімер дисперсної фази утворює тонкі струмені, які розтягуються потоком другого полімеру (матриці). Структура екструдату (мононитки), що виходить із отвору фільтри, являє собою суцільну фазу ПВС, наповнену, в основному, тонкими струменями ПП, які залишаються у вигляді пучка мікріволокон (МВ) після розчинення полімеру матриці водою.

Результати кількісного аналізу мікроструктури екструдатів свідчать, що збільшення концентрації гліцерину не змінює характеру структуротворення ПП в матриці ПВС: поряд з безперервними МВ, ПП утворює інші типи структур – частинки, плівки, короткі МВ, зовнішню тонковолокнисту оболонку – ЗТВО (табл. 1). При цьому підвищення вмісту добавки призводить до погіршення процесу волокнотворення (зростають середній діаметр довгих МВ та масова частка плівок). Селективна пластифікація впливає на реологічні властивості однієї із фаз суміші, і таким чином, змінює співвідношення в'язко-пружних характеристик компонентів та їх здатність до диспергування і деформації з утворенням струменів.

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 є близькими [1, 4]. Дослідження впливу концентрації гліцерину на реологічні властивості розплаву ПВС показали, що його в'язкість закономірно знижується (тобто проявляється ефект пластифікації). Еластичність розплавів вихідного ПВС і сумішей практично не змінюється, судячи з рівноважних величин розбухання екструдатів, що пов'язано з утворенням сітки водневих зв'язків між функціональними групами макромолекул ПВС та молекул гліцерину (табл. 2).

Зниження ступеню диспергування компоненту дисперсної фази та зростання плівкотворення зумовлені відхиленням співвідношення в'язко-пружних властивостей компонентів від одиниці та зниженням кінетичної стабільності сумішей внаслідок падіння їх в'язкості.

Відомо, що на формування мікроструктури екструдатів суттєво впливає здатність полімерів дисперсної фази та дисперсійного середовища кристалізуватись. Визначення температур фазових переходів дає змогу оцінити температурні інтервали експлуатації поліпропіленових МВ та виробів на їх основі. Слід зазначити, що процес кристалізації

Таблиця 1

Вплив вмісту гліцерину на структуротворення в екструдатах сумішей ПП/ПВС*

Вміст гліцерину, мас. %	Характеристики мікріволокон					Вміст інших типів структур, мас. %		
	довгих			коротких		частинок	плівок	ЗТВО
	d, мкм	частка, мас. %	σ^2 , мкм ²	d, мкм	частка, мас. %			
7,0	3,0	66,0	2,6	2,4	20,5	3,8	7,0	2,7
10,0	3,5	73,7	2,1	2,2	17,4	3,6	5,2	8,7
15,0	4,4	66,8	2,7	2,6	9,8	1,1	14,7	7,6

* за $\tau = 5,69 \cdot 10^4$ Па

Таблиця 2

Вплив концентрації гліцерину на реологічні властивості розплаву ПВС та сумішей ПП/ПВС*

Вміст гліцерину, мас. %	η_{1**}	η_1/η_2	$\eta_{\text{сум}}$	B_1^{***}	B_1/B_2	$B_{\text{сум}}$
7,0	350	1,2	130	1,4	0,9	2,3
10,0	260	0,9	100	1,2	0,7	2,3
15,0	140	0,5	90	1,2	0,7	2,1

*за $\tau = 5,69 \cdot 10^4$ Па; ** $\eta_1 = 300$ Па·с; *** $B_1 = 1,6$

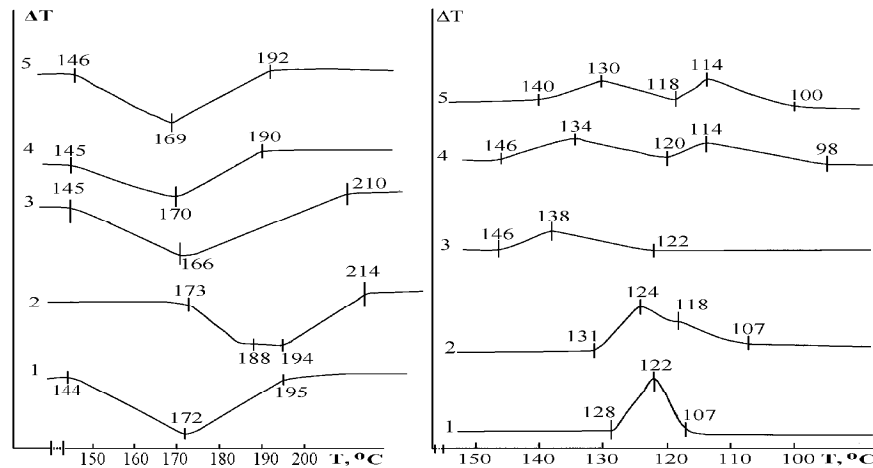


Рис. 1. Термограми плавлення та кристалізації для екструдатів: 1 – ПП; 2 – ПВС; 3 – ПП/ПВС(Гліц) 30/70/(7,0); 4 – ПП/ПВС(Гліц) 30/70/(10,0); 5 – ПП/ПВС(Гліц) 30/70/(15,0).

стабілізує струмені ПП, що виходять із формувального отвору. Це сприяє утворенню більш тонких МВ. Полімери ПП та ПВС мають близькі температури плавлення, тому на термограмах екструдатів їх сумішей піки плавлення співпадають. Вони слабо інтенсивні, бо екструдати одержували за різкого охолодження у воді. Процес кристалізації, що перебігає за низької температури, тобто за умов, далеких від рівноважних, зумовлює невисокий ступінь кристалічності. Термограми плавлення та кристалізації полімерів у екструдатах пластифікованих сумішей та вихідних полімерів наведено на рис. 1.

Найважливішою встановленою закономірністю фазових переходів досліджуваних сумішей є наявність одного піку кристалізації для екструдатів ПП/ПВС(Гліц) із співвідношенням 30/70(7). При цьому $T_{кр}$ першого піку не співпадає з $T_{кр}$ вихідних ПВС і ПП та є суттєво вищою за їх температури кристалізації. Концентрація гліцерину 7,0 мас. %, очевидно, є критичною, бо за вмісту гліцерину 10,0 мас. % на термограмі кристалізації екструдату присутні піки обох полімерів: за температур 134° С (ПВС) та 114° С (ПП). Піки малоінтенсивні та широкі, що вказує на низький ступінь кристалічності та значний розподіл кристалітів за розмірами. Наявність піків кристалізації для обох полімерів має місце і за вмісту гліцерину 15,0 мас. %. Такий вплив гліцерину на процес кристалізації суміші ПП/ПВС, ймовірно, полягає в тому, що за його 7-процентного вмісту в розплаві суміші утворюються асоціати макромолекул ПВС з молекулами гліцерину, які відіграють роль гомогених зародків кристалізації і сприяють кристалізації ПВС за більш високих температур. ПП при цьому майже аморфізований, оскільки знаходиться у високодисперсному стані у вигляді МВ із середнім діаметром 3 мкм. Через це пік кристалізації ПП практично не прописується. За збільшення вмісту гліцерину до 15,0 мас. % частина його виділяється у окрему фазу на межі поділу компонентів, підсилює пластифікувальну дію, що

приводить до зниження температур фазових переходів. Це сприяє утворенню МВ з більшими діаметрами та зростанню масової частки плівок.

Для з'ясування впливу вмісту гліцерину на структуротворення у розплаві ПП/ПВС було проведено рентгеноструктурний аналіз екструдатів. На рис. 2 представлено дифрактограми екструдатів сумішей ПП/ПВС з добавкою гліцерину 7,0, 10,0 і 15,0 мас. %.

На дифрактограмах екструдатів на фоні двох дифузних максимумів за кутів 20 і 40 град спостерігаються піки в положеннях піків вихідних полімерів (табл. 2) з інтенсивністю, нижчою за інтенсивність таких же піків на адитивній кривій, що свідчить про часткове збереження кристалічної структури ПП і ПВС в екструдатах сумішей з добавкою гліцерину. Екструдат, що містить 7,0 мас. % гліцерину, має найнижчий ступінь кристалічності серед досліджуваних зразків. Це підтверджується розрахованими значеннями ступеню кристалічності екструдатів: 22; 30; 30 % для екструдатів, що містять 7,0; 10,0 та

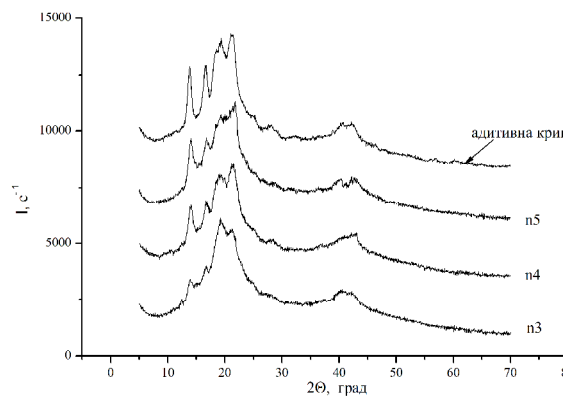


Рис. 2. Дифрактограми зразків екструдатів сумішей ПП і ПВС із добавкою гліцерину: 7,0 (n3), 10,0 (n4), 15,0 мас. % (n5) та адитивна дифракційна крива для суміші ПП/ПВС.

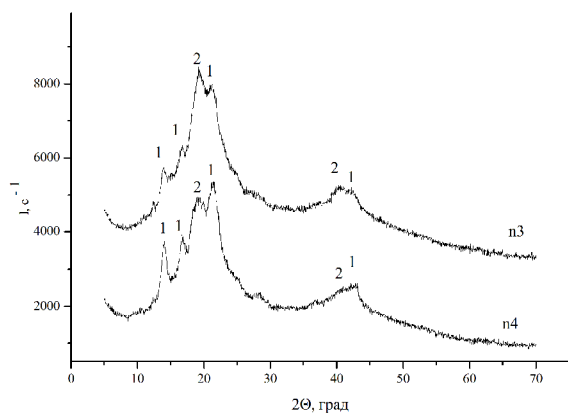


Рис. 3. Ілюстрація до перерозподілу вкладу кристалічності ПП і ПВС в екструдатах сумішей із вмістом 7,0 (n3) і 10,0 мас. % (n4) Гліц: 1 – піки ПП; 2– піки ПВС.

15,0 мас. % гліцерину відповідно.

Для порівняння наведено розраховану за дифракційними даними вихідних полімерів адитивну криву для суміші ПП/ПВС. Для суміші полімерів ступінь кристалічності вважається адитивною величиною, і для даної композиції він складає 42 %. Слід зазначити, що крім мінімальної величини ступеню кристалічності, екструдат з добавкою гліцерину 7,0 мас. % має інше співвідношення інтенсивностей піків ПП і ПВС (рис. 3) порівняно з екструдатами, що містять 10,0 і 15,0 мас. % гліцерину, а саме має місце його зростання за рахунок збільшення частки кристалічного ПВС по відношенню до кристалічного ПП.

Це свідчить про те, що в кристалічності екструдату із вмістом 7,0 мас. % гліцерину переважає вклад кристалічності ПВС та пояснює відсутність теплового ефекту кристалізації ПП на термограмі даного екструдату.

Висновки

Проведені дослідження показали, що в сумішах поліпропілен/полівініловий спирт, які містять як пластифікатор гліцерин (7,0 ÷ 15,0) мас. %, чітко реалізується явище специфічного волокнотворення.

Підвищення концентрації гліцерину супроводжується ростом середнього діаметру поліпропіленових мікрОВОЛОКОН та масової частки плівок. Це пояснюється тим, що селективна пластифікація впливає на реологічні властивості однієї із фаз та призводить до зміни всіх мікрореологічних процесів за течії розплаву суміші, а саме: деформації крапель полімеру дисперсної фази, коалесценції їх у рідкі циліндри, розпаду утворених струменів, направленої міграції тощо.

Встановлено, що в екструдатах сумішей поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт зростає температура кристалізації ПВС, що пов'язано з утворенням у розплаві асоціатів його макромолекул з молекулами гліцерину, які є гомогенними зародками кристалізації. За вмісту гліцерину 7,0 мас. % має місце аморфізація поліпропілену, що викликано його високодисперсним станом. Зі збільшенням концентрації гліцерину до 15,0 мас. % утворюються асоціати його молекул, що виділяються в окрему фазу та змінюють умови кристалізації.

Для досліджених сумішей поліпропілен/полівініловий спирт в'язкість розплавів падає, що пов'язано зі збільшенням вмісту пластифікатора та утворенням анізотропних структур (мікрОВОЛОКОН). Рівноважні величини розбухання екструдатів сумішей нижчі за аналогічні показники для композицій, за течії яких реалізується волокнотворення.

Практичним результатом досліджень є те, що використання як матричного полімеру водорозчинного полівінілового спирту дає змогу розробити екологічно безпечну технологію виробництва поліпропіленових мікрОВОЛОКОН та нових матеріалів на їх основі.

Дзюбенко Л.С. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Плаван В.П. – професор, доктор технічних наук;
Резанова Н.М. - кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Оранська О.І. - кандидат хімічних наук; старший науковий співробітник;
Сап'яненко О.О. - молодший науковий співробітник;
Горбик П.П. – професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу наноматеріалів.

- [1] П.А. Глубіш, В.М. Ірклеї, Ю.Я. Клейнер, Н.М. Резанова, М.В. Цебренко, С.М. Кернер, В.Д. Омельченко, Ю.Т. Турчаненко, Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них (Арістей, Київ, 2007).
- [2] Z. Pan, M. Zhu, Y. Chen, L. Chen, W. Wu, Ch. Yu, Z. Xu, L. Cheng, *Fibers and Polymers* 11(3), 494 (2010).
- [3] Л.С. Дзюбенко, О.О. Сап'яненко, П.П. Горбик, І.О. Цебренко, Н.М. Резанова, І.А. Мельник, *Фізика та хімія твердого тіла* 15(2), 849 (2014).
- [4] Полимерные смеси. Т. 1: Систематика (под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Баклелла. Пер. с англ. В.Н. Кулезнева (Научные основы и технологии, Санкт-Петербург, 2009).

L.S. Dzubenko¹, V.P. Plavan², N.M. Rezanova², O.I. Orans'ka¹,
O.O. Sapyanenko¹, P.P. Gorbyk¹

The Plasticizing Effect on Structure Forming and Crystallization Processes in Polymer Blends of Polypropylene-Poly(Vinyl Alcohol)

¹*O.O.Chuiko Institute for Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17, Generala Naumova Str., 03164, Kyiv-164; e-mail: ryash@i.ua,*

²*Kyiv National University for Technologies and Design, 2, Nemyrovycha-Danchenko Str., 01011, Kyiv-11, e-mail: mfibers@ukr.net*

There is one established, that glycerol's injection in (7,0 ÷ 15,0)% of mass. amount into polymer blend of polypropylene/poly(vinyl alcohol) (PP/PVA) of mass equation 30/70% is not changing the structure forming character of PP into PVA matrix: there are parts, films and external shells being formed alongside with PP fibers. When at this, during concentration increase of selective plastifier, there are PP fiber forming process into PP matrix gonna being bad, and those are consisting in average microfiber diameters and mass part of films increase. There are features of structure forming, being linked in plastifying effect of glycerol on the blend melts, and, when simultaneously with, in the those decrease of kinetical stability. There are crystallization temperature of PVA increasing, simultaneously at plasticizer content of 7,0 % of mass., and there is PP crystallization peak absent through polymer amorphization. There is crystallinity's degree of PP decreases, through high dispersion state of polymer.

Key words: polypropylene, poly(vinyl alcohol), melts of polymer blends, glycerol, microfibers, melting and crystallization.