
ОДЕРЖАННЯ ФІЛЬТРОМАТЕРІАЛІВ ІЗ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН-СПІВПОЛІАМІД З ВИКОРИСТАННЯМ 3D-ДРУКУ

В.О. Білошенко, Ю.В. Возняк, Н.М. Резанова,
Б.М. Савченко, Н.В. Сова, В.В. Чижко

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.175>

Мікрофільтрація з використанням полімерних тонковолокнистих фільтрів є одним з найбільш простих, надійних та економічно доцільних методів очищення питної води, атмосферного повітря, технологічних газових та рідких середовищ від твердих частинок мікронних і субмікронних розмірів [1]. На сьогодні є кілька методів виробництва нетканих матеріалів (НМ) з волокон діаметрами мікро- і нанорозмірів: аеродинамічне розпилення розплаву струменем стиснутого повітря [2, 3], електроформування з розплаву або розчину полімеру під дією електростатичних сил [4, 5] та переробка розплавів сумішей термодинамічно несумісних полімерів у композити з мікро- і нанофібрилярною структурою [6].

Аеродинамічним формуванням одержують НМ переважно з діаметрами волокон 1,0—20,0 мкм. Методом електроформування отримують нановолокнисті листи з діаметрами окремих філаментів від 10 нм. В НМ, одержаних аеродинамічним способом або електроформуванням, волокна мають однорідний розподіл за діаметрами, проте через їх хаотичне розташування у шарі існує ймовірність утворення певної кількості пор з діаметрами, більшими за номінальні.

Метод отримання тонковолокнистих матеріалів переробкою розплавів термодинамічно несумісних сумішей полімерів (формування *in situ* мікро- або нанофібрил одного компонента в матриці іншого) на сьогодні реалізований для багатьох пар полімерів шляхом екструзії, роздуву та одноосного розтягу. Структура композиційної мононитки або плівки, що виходить із отвору фільтри, являє собою суцільну фазу дисперсійного середовища, наповненого тонкими струменями (фібрилами). Після екстракції матриці з композитів розчинником, інертним щодо полімеру дисперсної фази, залишаються пучки мікро- і нановолокон або неткані полотна з них [7—12]. Розмірні характеристики мікрОВОЛОКОН визначаються реологічними властивостями компонентів суміші та ступенем їх сумісності на межі поділу

фаз, а також типом технологічного обладнання і параметрами переробки. Використання таких фільтрувальних матеріалів (ФМ) забезпечує більш ефективне очищення технологічних середовищ порівняно з НМ з хаотичним розташуванням волокон [1, 13].

Ефективним способом поліпшення функціональних властивостей ФМ є введення в суміш третього компонента (спеціальні речовини або нанорозмірні добавки), що проявляє компатибілізуючу дію і дає можливість регулювати морфологію полімерних дисперсій [9, 11, 12, 14, 15]. Нанонаповнювачі в розплавах термодинамічно несумісних сумішей відіграють подвійну роль. По-перше, вони знижують величину поверхневого натягу в міжфазній зоні, поліпшуючи сумісність інгредієнтів суміші, що сприяє формуванню більш тонкої і однорідної структури. По-друге, надають волокнистим матеріалам унікальних властивостей, притаманних саме цим речовинам. Так, введення в розплав суміші поліпропілен-співполіамід (PP/CPA) наночастинок різної хімічної природи сприяло зменшенню діаметрів мікрочолокон у шарі, підвищенню їх гідрофільності і питомої поверхні, що зумовило зростання прецизійності та продуктивності ФМ на їх основі [12, 15].

Значним недоліком перелічених ФМ є недостатня міцність у поперечному напрямку, через що видалення матричного полімеру та їх експлуатацію здійснюють у присутності підкладок з НМ [13]. Крім того, дефекти або пошкодження фільтрувального шару можуть значно знижувати ефективність очищення. Зазначених недоліків можна уникнути в разі виготовлення багат шарових тонковолокнистих ФМ з різнонаправленим розташуванням шарів із застосуванням адитивних технологій. У цій роботі пропонується використання методу пошарового накладання розплаву для виготовлення багат шарового тонковолокнистого ФМ на основі PP. Застосування PP як допоміжної фази в основній фазі CPA, яка бездоганно підходить для 3D-друку, дозволяє запобігти таким технологічним проблемам, як велика схильність до деформації, усадка, низька адгезія першого нанесеного шару до підкладки тощо.

Матеріали і методи досліджень

Як вихідні матеріали для виробництва ФМ використовували ізотактичний PP та CPA — співполімер капролактаму і гексаметиленадипінату у співвідношенні 50:50 (PP — 20 мас.%, CPA — 80 мас.%). Як нанонаповнювач вибрали діоксид цирконію (ZrO_2), вміст якого становив 2,5 мас.% від вмісту PP. Наночастинки ZrO_2 синтезовано в результаті низки перетворень: гідрогель гідроксиду цирконію — аморфний гідроксид цирконію — кристалічний оксид цирконію [16]. Одержані кристалічні частинки ZrO_2 мали розмір 12 нм.

Процес виробництва багат шарових ФМ із PP мікрофібрил складався з трьох етапів: гранулювання вихідної і нанонаповненої сумішей (1); формування стренги для 3D-принтера (2); адитивне формування композицій-

них плівок та екстракція СРА з них (3). При цьому для поліпшення змішування компонентів на першому етапі вихідні інгредієнти суміші попередньо подрібнювали в лабораторній ножовій дробарці до розміру частинок ~ 1 мм. Одержані порошки змішували в лабораторному високошвидкісному змішувачі Henschel протягом 5—10 хв зі швидкістю обертання ротора 1200 об/хв. Суміші сушили під вакуумом у сушильній шафі за температури 80°C до вмісту вологи та летких сполук 0,05 мас.%. Для гранулювання використовували одношнековий екструдер (зі співвідношенням довжини шнека до діаметра $L/D = 16$, за температури по зонах $160\text{—}210\text{—}190^\circ\text{C}$) або двошнековий екструдер (зі співвідношенням $L/D = 40$ за температури по зонах $120\text{—}220\text{—}220\text{—}210\text{—}200\text{—}190^\circ\text{C}$). Одержані гранули сушили за тих самих умов, що й суміш порошків.

Стренгу діаметром $1,75 \pm 0,02$ мм для 3D-принтера формували на лабораторній екструзійній установці зі співвідношенням $L/D = 30$ через фільтру діаметром 2,5 мм (етап 2). Розплав фільтрували через систему з сіток з лінійним розміром комірок від 20 до 60 мкм. Температура по зонах екструдера становила $160\text{—}200\text{—}205\text{—}200\text{—}190^\circ\text{C}$. При цьому відбувалося переміщення розплаву суміші з широкого резервуара у вузький та виникали високі зсувні напруження, які зумовлювали формування фібрил РР у матриці СРА. Тиск на фільтрувальній сітці та перед фільтрою становив 7,0 і 5,0 МПа відповідно. Формування здійснювалося горизонтально з охолодженням у воді за температури $5 \pm 2^\circ\text{C}$ для запобігання анізотропній усадці. Готову стренгу сушили до вмісту вологи 0,05 мас.% та зберігали у вакуумних пакетах. Стренгу, одержану з гранул на одношнековому екструдері, додатково піддавали орієнтаційному витягуванню за температури 130°C .

Для адитивного формування зі стренги композиційної плівки заданої форми, розмірів та структури (етап 3) використовували 3D-принтер FlashforgeCreatorPro з діаметром сопла екструдера 0,4 мм. Параметри друку плівки: температура — 240°C , температура столу — 60°C , заповнення моделі — 100 %, швидкість друку — 100 мм/с, кількість взаємоперпендикулярних шарів — від 2 до 6, товщина верхнього шару — 150 мкм, решти шарів — 200 мкм. Верхній шар мав меншу товщину через деформацію потоку розплаву, що виходив з сопла. Цю операцію проводили з метою утворення суцільного шару суміші на поверхні плівки та з'єднання розплавлених стренг.

Таким чином, для одержання композиційних плівок (напівфабрикат для ФМ) було використано 3 технологічні схеми: схема 1 — із застосуванням одношнекового екструдера на етапі компаундування; схема 2 — із застосуванням одношнекового екструдера на етапі компаундування та орієнтаційного витягування при одержанні стренги; схема 3 — із застосуванням двошнекового екструдера на етапі компаундування. Композиційні плівки РР/СРА/ ZrO_2 отримували за схемою 3 (далі по тексті — схема 4).

Фільтрувальні матеріали одержували екстракцією CPA з композиційних плівок 70 % водним розчином етилового спирту за температури 70 ± 5 °С в апараті Сокслета.

Реологічні властивості розплавів вихідних полімерів та їх суміші — в'язкість η і режим течії n — досліджували за допомогою капілярного мікровоіскозиметра (діаметр капіляра — 0,78 мм, довжина — 7,8 мм) за температури 190 °С в діапазоні напружень зсуву $\tau = (0,10 \div 5,69) \cdot 10^4$ Па. Режим течії визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до осі абсцис у даній точці кривої течії. Еластичність розплавів оцінювали за величиною рівноважного розбухання екструдатів B за методикою, наведеною у статті [17]. Здатність розплавів до поздовжньої деформації характеризували величиною максимального ступеня витяжки F_{\max} , який визначали як відношення швидкості прийому струменя до лінійної швидкості розплаву у фільтрі.

Мікроструктуру стренг і ФМ досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-5500 LV при напрузі прискорення 10 кВ, оснащеного приставкою для енергодисперсійного аналізу.

Затримуючу здатність ФМ оцінювали за допомогою лічильника аерозольних частинок у діапазоні діаметрів 0,3—1,0 мкм. Ефективність фільтрації визначали як відношення кількості затриманих частинок відповідного діаметра до їх кількості в повітрі. Використовували по 5 зразків 2-, 4- та 6-шарових ФМ, виготовлених за схемами 1—4 (всього — 50 зразків). Вимірювання проводили на площі фільтра 25 см² при 20 °С тричі для кожного діаметра частинок.

Реологічні властивості PP, CPA та їх сумішей

Проведені дослідження показали, що розплави вихідних PP, CPA та їх сумішей є типовими неньютоновими рідинами. Результати реологічних досліджень свідчать, що в'язкість розплаву суміші PP/CPA зменшується порівняно з в'язкістю η вихідних компонентів (табл. 1). Різке падіння в'язкості зумовлено зміною механізму течії розплаву суміші — переходом від сегментального переміщення макромолекул полімерів в потоці до стратифікованої (пошарової) течії окремих полімерів. Утворення анізотропних структур

Т а б л и ц я 1

Реологічні властивості розплавів досліджуваних матеріалів*

Матеріал	η , Па · с	n	B	F_{\max} , %
PP	310	2,1	1,8	17 810
CPA	930	1,2	1,4	61 300
PP/CPA	260	1,2	5,6	7 230

* За напруження зсуву $5,7 \cdot 10^4$ Па.

компонента дисперсної фази та їх поздовжня орієнтація сприяють зменшенню в'язкості розплаву композиції. Для реалізації течії суміші з частинками, що деформуються при течії, потрібен менший перепад тисків (що відповідає нижчій в'язкості розплаву), ніж при течії індивідуальних полімерів [18].

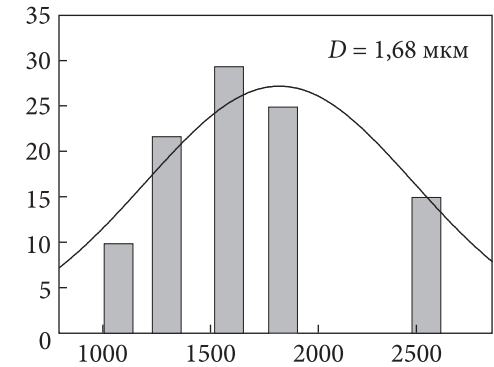
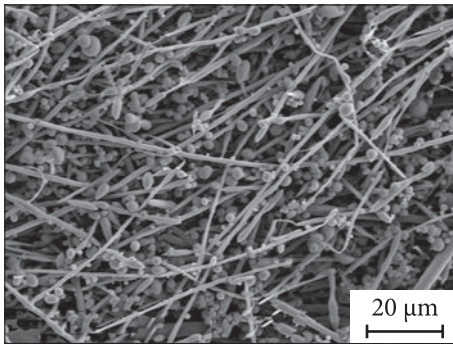
Для екструдатів сумішей з матрично-фібрилярною морфологією має місце значне зростання рівноважного розбухання. Це пов'язано з тим, що одночасно відбувається деформація і орієнтація в напрямку течії сегментів макромолекул у кожній фазі та крапель дисперсної фази. Анізотропні структури є новими релаксуючими елементами, характерними тільки для двофазних систем. Максимальний ступінь анізотропії досягається, коли дисперсна фаза утворює рідкі струмені (мікрофібрили) безперервної довжини, тобто вони роблять основний внесок у високоеластичні деформації при течії полімерних дисперсій. Загальна пружна енергія по виході з капіляра буде вищою для композиції PP/CPA, що і зумовлює збільшення величини розбухання в кілька разів порівняно з вихідними полімерами (табл. 1).

Технологічною характеристикою розплавів полімерів та їх сумішей, яка свідчить про здатність утворювати волокна і плівки, є показник максимального ступеня поздовжньої деформації. Чим вище допустиме значення F_{\max} , тим більша здатність матеріалу до переробки. Одержані результати свідчать (табл. 1), що для розплаву суміші величина F_{\max} знижується порівняно з вихідними компонентами, що зумовлено їх несумісністю та слабкою взаємодією між макромолекулами на межі поділу фаз. Водночас вона залишається достатньою для стабільного формування композиційних стренг на екструзійному обладнанні.

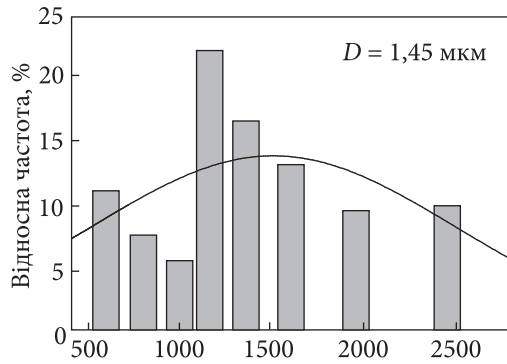
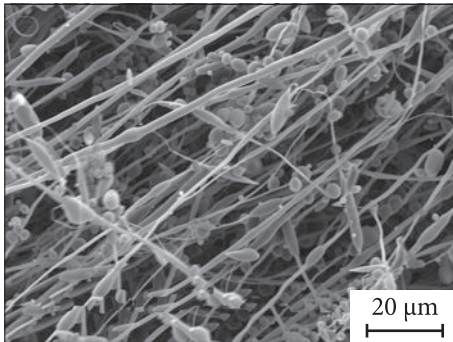
Вплив технологічних параметрів та нанодобавки на характеристики мікроструктури стренг PP/CPA

У разі переробки розплавів термодинамічно несумісних сумішей полімерів на екструзійному обладнанні у дисперсійному середовищі виникають напруження, що сприяють деформації і орієнтації крапель полімеру дисперсної фази. При цьому краплі можуть набувати форми еліпсоїда обертання (за малих градієнтів швидкості) або перетворюватися на рідкі циліндри за високих значень напруження зсуву. Вивчення мікроструктури залишків PP після екстракції CPA з композиційних стренг свідчить, що незалежно від умов переробки розплаву суміші PP/CPA в них утворюється мікрофібрилярна морфологія (рис. 1).

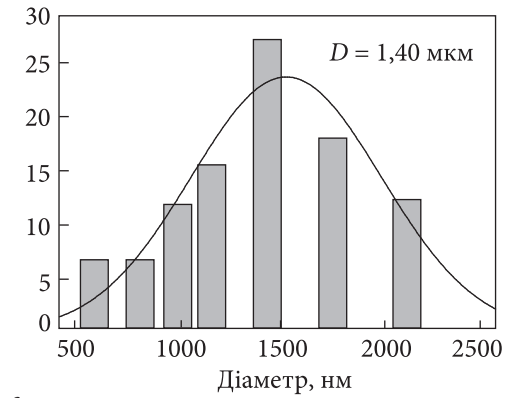
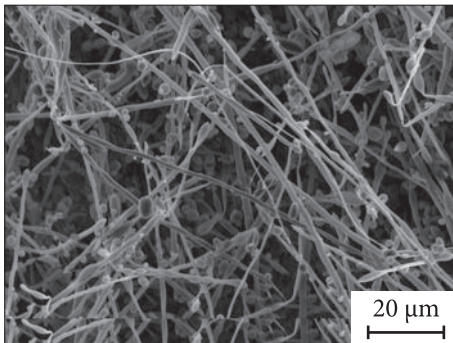
Формування PP мікрофібрил у матриці CPA відбувається під дією зсувних і розтягувальних напружень у зоні переходу розплаву з широкого резервуара у вузький, які мають місце у всіх типах екструдерів. При цьому, як видно з СЕМ-зображень, значна кількість PP перебуває у вигляді вискодисперсних частинок, які утворюються в результаті розпаду на краплі



a



б



в

Рис. 1. СЕМ-зображення РР мікрофібрил та гістограми їх розподілу за діаметрами після екстракції СРА із стренг РР/СРА, одержаних за схемою 1 (а); за схемою 2 (б); за схемою 3 (в)

найбільш термодинамічно нестійких найтонших фібрил [11]. Водночас ступінь диспергування компонента дисперсної фази залежить від умов одержання композиційних стренг. Середній діаметр РР мікрофібрил становить 1,68 мкм для стренг, отриманих із гранул суміші і сформованих за схемою 1 (рис. 1а). За умови орієнтаційного витягування (схема 2) середній діаметр мікрофібрил зменшується до 1,45 мкм (рис. 1б). Значна частка мікрофібрил ($\approx 20\%$) має діаметр < 1000 нм. Використання для компаундування двошнекового екструдера (схема 3) завдяки більш тонкому диспергуванню є найбільш ефективним: середній діаметр мікрофібрил становить 1,4 мкм, однорідність розподілу за діаметрами — найвища (рис. 1в).

Регулювати морфологію компонента дисперсної фази в матриці дозволяє також зміна технологічних параметрів екструзії (табл. 2). Видно, що за одночасного підвищення тиску P та зменшення розміру d комірок фільтраційної сітки знижуються середній діаметр фібрил РР та кількість плівок. Збільшення зсувних і розтягувальних напружень за тиску 9 МПа зумовлює мінімізацію діаметрів фібрил та зростання кількості частинок у структурі стренги. Утворення крапель є результатом розпаду струменів через їх капілярну нестабільність, яка зростає зі зменшенням діаметрів фібрил.

За тиску 7 МПа і при розмірі комірок 30 мкм утворюється найбільш досконала структура, з точки зору формування композиційної плівки: співвідношення між кількістю і розмірами РР мікрофібрил та числом небажаних структур є оптимальним.

Аналіз залишків РР після екстракції СРА із стренг нанопоповненої суміші свідчить, що введення наночастинок ZrO_2 не змінює тип морфології композиції (рис. 2а). З гістограм розподілу РР мікрофібрил за діаметрами видно, що введення наночастинок ZrO_2 сприяє підвищенню ступеня диспергування і деформації крапель полімеру дисперсної фази. Середній діаметр РР мікрофібрил зменшується більш як у 2 рази порівняно з вихідною сумішшю і становить 640 нм. Важливо зазначити, що в присутності наночастинок у структурі з'являються мікрофібрили з діаметрами 200—400 нм,

Т а б л и ц я 2

Вплив параметрів екструзії на характеристики мікроструктури стренг РР/СРА, одержаних за схемою 1, після екстракції СРА

№ п/п	Параметри екструзії		Середній діаметр фібрил, мкм	Типи структур та їх кількість, мас.%		
	P , МПа	d , мкм		фібрили	плівки	частинки
1	4	60	3,1	66,1	33,1	0,8
2	6	50	2,9	68,7	30,2	1,1
3	7	40	2,5	70,9	27,8	1,3
4	7	30	1,5	77,0	20,1	2,9
5	9	20	0,8	67,5	13,2	19,3

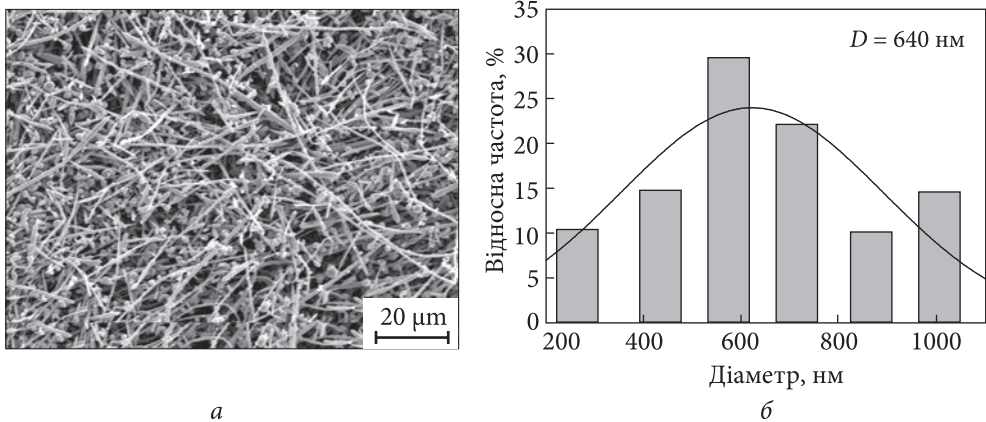


Рис. 2. СЕМ-зображення РР мікрофібрил після екстракції CPA із стренг РР/CPA/ ZrO_2 (а) та гістограма розподілу їх за діаметрами (б)

доля яких становить майже 25 % (рис. 2б), тобто термодинамічна стійкість рідких циліндрів РР малих діаметрів істотно збільшується. Дослідження морфології композиційних стренг із суміші РР/CPA/ ZrO_2 методом енергодисперсійного аналізу показали, що компаундування на двошнековому екструдері забезпечує рівномірний розподіл наночастинок діоксиду цирконію в обох фазах.

Удосконалення морфології досліджуваної системи зумовлене утворенням специфічних зв'язків між аміногрупами макромолекул CPA і оксидними наночастинами ZrO_2 . Відомо, що введення третіх речовин, здатних проявляти специфічні взаємодії (водневі, диполь-дипольні тощо) з одним або обома інгредієнтами суміші, поліпшує сумісність полімерів на межі поділу фаз [19]. Зниження величини поверхневого натягу та утворення функціональних зв'язків між макромолекулами полімеру і наночастинами приводить до підвищення ступеня диспергування та деформації крапель компонента дисперсної фази. Таким чином процес формування мікрофібрил у термодинамічно несумісних сумішах полімерів суттєво поліпшується [8, 9, 11, 12]. Другим чинником, що сприяє зменшенню діаметрів мікрофібрил, є підвищення стійкості рідких струменів РР до розпаду на краплі. Це відбувається завдяки тому, що на наночастинках, локалізованих у мікрофібрилах, гаситься амплітуда хвилі руйнівного збудження [11].

Структура та властивості ФМ

Суміш РР/CPA стабільно переробляється в композиційну плівку 3D-друком завдяки високій адгезії до платформи та когезії між шарами. Величини усадки при охолодженні плівки перебувають у діапазоні 2,5—3,0 % і

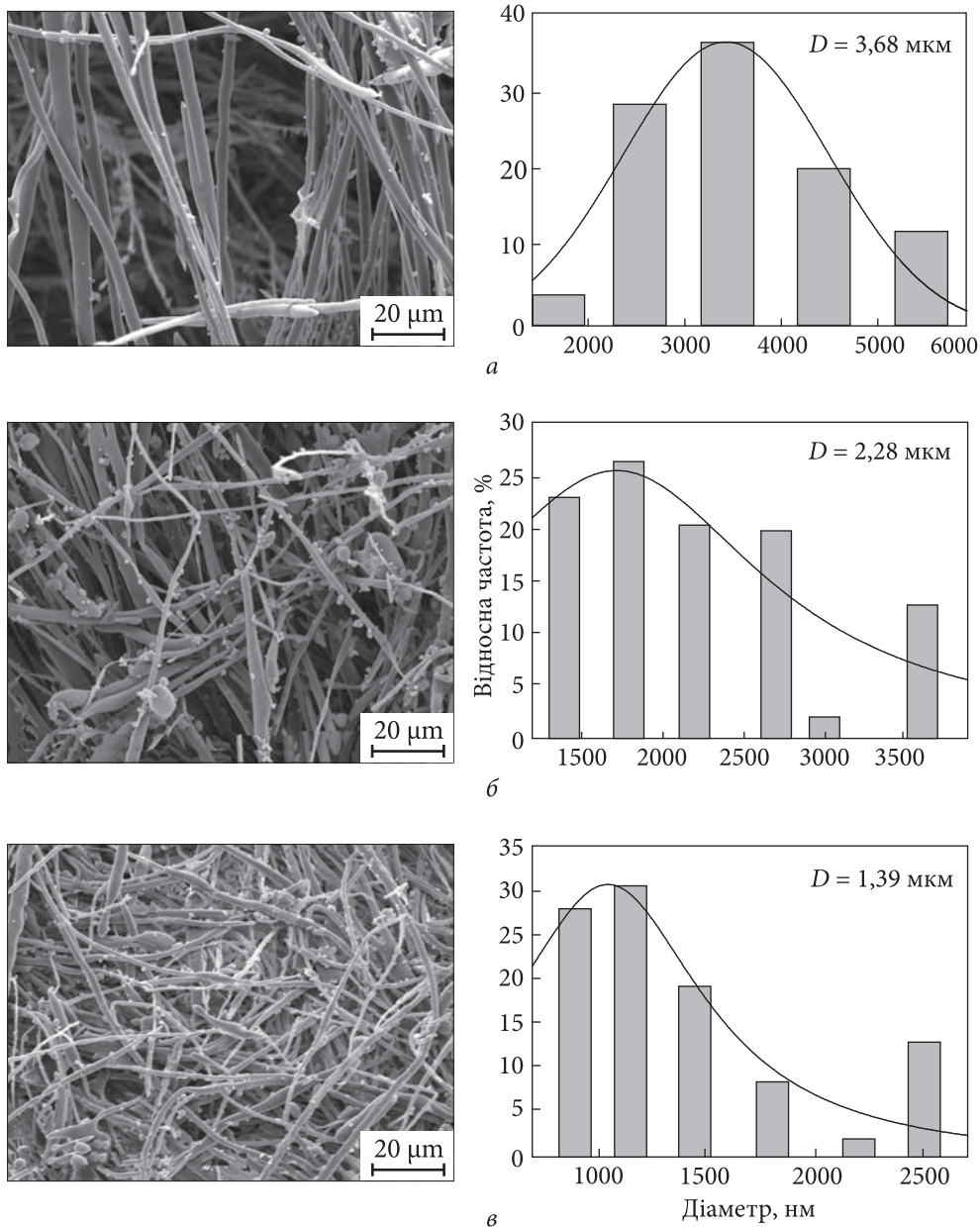


Рис. 3. СЕМ-зображення верхнього шару ФМ та гістограми розподілу РР мікрофібрил за діаметрами після екстракції СРА із двошарових плівок РР/СРА, одержаних за схемою 2 (а); за схемою 3 (б); за схемою 4 (в)

успішно корегуються програмним забезпеченням при підготовці машинного коду. Аналогічно поводить себе і нанопоповнена суміш PP/CPA/ZrO₂. Після екстракції з композиційних плівок матричного полімеру було одержано зразки нетканих тонковолокнистих матеріалів, які можуть бути використані як фільтри. Проведені мікроскопічні дослідження показали, що основним елементом їх структури є PP мікрофібрили. Середній діаметр мікрофібрил є вищим порівняно з їх розмірами у стренгах (рис. 3). При цьому, двошарові ФМ, одержані за схемою 2, на відміну від стренг, виготовлених аналогічним способом, характеризуються найбільшим середнім розміром PP волокон — 3,68 мкм (рис. 3а). Використання двошнекового екструдера на етапі компаундування (рис. 3б) та нанодобавок ZrO₂ (рис. 3в) приводить до зменшення середнього розміру PP волокон до 2,28 і 1,39 мкм відповідно. При цьому за даними енергодисперсійного аналізу порівняно зі стренгами вміст наночастинок діоксиду цирконію в ФМ дещо зменшується (на 10 %), спостерігаються області з більш інтенсивним сигналом, що свідчить про формування агрегатів ZrO₂. Зазначені факти можуть бути зумовлені процесом екстракції CPA. Однією з причин збільшення розмірних характеристик мікрофібрил у фільтрувальному шарі є злиття (коалесценція) окремих рідких струменів PP один з одним у процесі формування композиційних плівок, оскільки має місце розплющування потоку розплаву, що виходить із сопла.

Екструдер 3D-принтера є прямоточним плунжерним екструдером, де стренга, як плунжер безперервної дії, виштовхує розплав із сопла через формуючий капіляр. Напрямок руху стренги збігається з орієнтацією фібрил PP у CPA матриці. Оскільки PP та CPA є термодинамічно несумісними полімерами, їх перемішування в розплаві не відбувається, зберігається розшарування.

При проходженні через 3D-принтер у розплавленій стрензі виникають високі напруження зсуву, в результаті чого вона зазнає повздовжньої зсувної деформації. Співвідношення швидкості подачі та переміщення екструдера дозволяє здійснити повздовжню орієнтацію фібрил PP у матриці. Таким чином волокниста структура, закладена в стренгах, зберігається при формуванні композиційної плівки методом пошарового накладання розплаву. Іншою причиною того, що 3D-друк не впливає на структуру мікрофібрилярних композитів, може бути короткий час перебування матеріалу в насадці 3D-принтера, як це було продемонстровано в роботі [20]. Використання для адитивного формування сумішей полімерів з порівняно невисоким вмістом дисперсної фази (10—20 мас.%) дозволяє надійно уникати явища інверсії фаз, яке трапляється в разі високого вмісту дисперсної фази та високих зсувних напружень.

Одним із основних показників, що характеризують ФМ, є їх затримуюча здатність. Результати оцінки ефективності очищення атмосферного повітря від твердих частинок розміром 0,3—1,0 мкм через розроблені ФМ свідчать, що вона визначається схемою одержання ФМ та кількістю шарів

(табл. 3). Використання двошнекового екструдера на етапі компаундування суміші (схема 3) або орієнтаційного витягування (схема 2) при виробництві стренг забезпечує кращі результати в порівнянні з ФМ, одержаними за схемою 1. Незалежно від схеми одержання по мірі зростання кількості шарів ефективність очищення закономірно покращується, що зумовлено утворенням більш досконалої структури. При цьому збільшення кількості шарів вище чотирьох є недоцільним, оскільки інтенсивність підвищення затримуючої здатності ФМ знижується, а його продуктивність зменшується через зростання гідравлічного опору. Слід зазначити, що прецизійність і ефективність фільтрації ФМ, одержаних 3D друком, кращі, ніж показники матеріалу, сформованого екструзійним методом.

ФМ, наповнені наночастинками ZrO_2 , характеризуються підвищеними прецизійністю та ефективністю (табл. 3).

Це є результатом зменшення середнього діаметра РР мікрофібрил при використанні нанодобавки. Розмір пор у ФМ тим нижчий, чим менші розміри складових, а їх форма тим однорідніша, чим більш геометрично одноманітною і правильною є форма структур, що утворюють фільтрувальний шар [1]. Крім того, як відомо, прецизійна фільтрація може відбуватися внаслідок низки фізико-хімічних процесів — ефекту доторкання, адсорбції, броунівської дифузії тощо [1]. Про значний вплив процесу адсорбції свідчить зростання до $240 \text{ м}^2/\text{г}$ питомої поверхні ФМ із РР нанонаповнених мікрофібрил, що було показано нами раніше [12]. Завдяки цьому тонко-

Т а б л и ц я 3

**Ефективність очищення атмосферного повітря
від твердих частинок розробленими ФМ**

Схема одержання ФМ	Кількість шарів	Ефективність фільтрації, % (за частинками розміром, мкм)							
		0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
1	2	82,1	84,2	86,3	89,3	92,4	97,7	98,0	98,9
	4	95,0	96,5	97,1	98,9	97,8	98,5	99,8	99,9
	6	96,0	96,9	97,7	99,4	99,7	99,8	100	100
2	2	84,0	88,6	91,3	94,0	99,5	99,8	99,9	100
	4	95,9	97,6	97,9	99,3	99,9	99,9	100	100
	6	97,3	97,8	98,6	99,8	100	100	100	100
3	2	83,8	88,4	90,1	93,3	99,4	96,6	99,7	99,9
	4	95,2	97,2	97,2	99,1	99,8	99,8	99,9	100
	6	96,2	97,5	97,9	99,7	100	100	100	100
4	2	94,1	97,3	98,9	99,9	100	100	100	100
	*	1	78,6	83,5	85,9	87,8	89,3	91,9	97,4

* — ФМ із плівки РР/СРА, одержаної методом екструзії (товщина — 350 ± 20 мкм).

волокнисті фільтри можуть затримувати частинки з діаметрами в 5 разів меншими за розмір пор. Слід зазначити, що двошарові ФМ з наночастинками ZrO_2 майже так само (а за частинками розміром $> 0,5$ мкм і більше) ефективні для очищення атмосферного повітря, як і фільтри без наповнювача з кількістю шарів 4—6. У перспективі цей факт зумовлює скорочення витрат матеріалу та часу друку без зниження функціональних параметрів готової продукції.

Отже, вперше запропоновано та реалізовано новий спосіб виготовлення багатошарових тонковолокнистих ФМ із суміші PP/CPA із застосуванням процесу 3D-друку, який дозволяє поліпшити властивості фільтрів та розширити спектр їх застосування порівняно з одержаними екструзійним методом. Встановлено, що суміш PP/CPA має сприятливі технологічні властивості для 3D-друку, оскільки при її застосуванні в мікрофібрилярних композитних плівках зберігається структура, закладена в стренгах. Шляхом екстракції матричного полімеру одержано новий багатошаровий тонковолокнистий матеріал з однорідною впорядкованою морфологією. Створений матеріал ефективно затримує тверді частинки при фільтрації атмосферного повітря і може бути використаний як прецизійний ФМ для очищення рідких і газових середовищ.

Встановлено залежність процесу волокноутворення PP від умов формування стренги PP/CPA для 3D-друку та можливість регулювання в такий спосіб діаметрів фібрил дисперсної фази. Виявлено вплив нанодобавки ZrO_2 на морфологію стренги та ФМ — збільшення масової частки волокон PP та зменшення їх середнього діаметра. Показано, що ФМ, виготовлені з суміші PP/CPA, модифікованої наночастинками ZrO_2 , мають вищу затримуючу здатність при очищенні газового середовища. При цьому двошаровий ФМ з наночастинками забезпечує ефективність очищення на рівні 4—6 шарових матеріалів без наповнювача.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Dickenson Ch. *Filters and Filtration Handbook*. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1992. 780 p.
2. Yesil Y., Bhat G.S. Structure and mechanical properties of polyethylene melt blown nonwovens. *Int. J. Sci. Tech.* 2016. Vol. 28, No. 6. P. 780—793.
3. Jin K., Banerji D., Bates F.S., Ellison C.J. Mechanically robust and recyclable cross-linked fibers from melt blown anthracene-functionalized commodity polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11, No. 13. P. 12863—12870.
4. Luo C.J., Stoyanov S.D., Stride E., Pelan E., Edirisinghe M. Electrospinning versus fiber production methods: from specifics to technological convergence. *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41, No. 13. P. 4708—4735.
5. Li H., Li Y., Wang W. Needleless melt-electrospinning of biodegradable poly(lactic acid) ultrafine fibers for removal of oil from water. *Polymer*. 2017. Vol. 9, No. 2. P. 3—17.

6. Thomas S., Mishra R., Kalarikka N. *Micro and nano fibrillar composites (MFCs and NFCs) from polymer blends*. Woodhead Publishing, 2017. 372 p.
7. Jin K., Eyer S., Dean W., Kitto D., Bates F.S., Ellison C.J. Bimodal nano- and micro-fiber nonwovens by melt blowing immiscible ternary polymer blends. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2020. Vol. 59, No. 12. P. 5238—5246.
8. Doan V.A., Yamaguchi M. Interphase transfer of nanofillers and functional liquid between immiscible polymer pairs. *Recent Res. Devel. Mat. Sci.* 2013. No. 10. P. 59—88.
9. Li W., Schlarb A.K., Evstatiev M. Study of PET/PP/TiO₂ microfibrillar-structured composites. Part 2. Morphology and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 113. P. 3300—3306.
10. Doan V.A., Nobukava S., Yamaguchi M. Localization of nanofibers on polymer surface using interface transfer technique. *Composites. Part B*. 2012. Vol. 43, No. 3. P. 1218—1223.
11. Tsebrenko M.V., Rezanova V.G., Tsebrenko I.O. Features of obtaining of polypropylene microfibers with nanosize fillers. *Journal of Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 4, No. 6. P. 36—44.
12. Rezanova N.M, Rezanova V.G., Plavan V.P., Viltaniuk O.O. Polypropylene fine-fiber filter materials modified with nano-additives. *Functional Materials*. 2019. Vol. 26, No. 2. P. 389—396.
13. Tsebrenko M.V., Rezanova V.G., Tsebrenko I.A. Polypropylene microfibers with filler in nano state. *Chem. Chem. Technol.* 2010. Vol. 4, No. 3. P. 253—260.
14. Li W., Schlarb A.K., 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. Vol. 113. P. 1471—1479.
15. Plavan V.P., Rezanova V.G., Budash Yu.O., Ishchenko O.V., Rezanova N.M. Influence of aluminum oxide nanoparticles on formation of the structure and mechanical properties of microfibrillar composites. *Mechanics of Composite Materials*. 2020. Vol. 56, No. 3. P. 1—14.
16. Gorban O., Synyakina S., Volkova G., Gorban S., Konstantinova T., Lyubchik S. Formation of metastable tetragonal zirconia nanoparticles: Competitive influence of the dopants and surface state. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. Vol. 232. P. 249—255.
17. Utracki L., Bakerdjiane Z., Kamal M. A method for the measurement of the true die swell of polymer melts. *J. Appl. Polym. Sci.* 1975. Vol. 19, No. 2. P. 481—501.
18. Paul D.R., Bucknall C.B. *Polymer Blends*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. Vol. 1. 618 p.
19. Krause S. Polymer — polymer miscibility. *Pure and Applied Chem.* 1986. Vol. 58, No. 12. P. 1553—1560.
20. Spoerk M., Arbeiter F., Cajner H., Sapkota J., Holzer C. Parametric optimization of intra- and inter-layer strengths in parts produced by extrusion-based additive manufacturing of poly(lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. Vol. 134, No. 41. P. 45401.