

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИОКТЕНА

Ключевые слова: полипропилен, модификация, надмолекулярная структура, термический анализ.

Проведена модификация изотактического полипропилена высокомолекулярным полиоктеном на стадии переработки. Изучено влияние полиоктена на структуру полипропилена с помощью термоанализа. Установлено, что введение полиоктена приводит к изменению теплофизических характеристик изотактического полипропилена. Показано, что в модифицированных образцах полиоктен располагается в межкристаллитных областях надмолекулярной структуры полипропилена, способствует увеличению гибкости цепи макромолекул полипропилена и ослаблению межмолекулярного взаимодействия. Определено, что с повышением содержания модификатора в изотактическом полипропилене происходит фазовое разделение компонентов.

Keywords: polypropylene, modification, supramolecular structure, thermal analysis.

The modification of isotactic polypropylene by means of high molecular polyoctene within the processing stage was carried out. The influence of polyoctene on a polypropylene structure was studied with the help of the thermal analysis. It was found out that polyoctene incorporation changed thermal characteristics of the isotactic polypropylene. As it is shown in the work, polyoctene contained in the modified samples is located in intercrystallite areas of the polypropylene submolecular structure and provides chain flexibility of polypropylene macromolecule and mitigates intermolecular interaction. The increase of the modifier content was detected to cause phase separation in the isotactic polypropylene.

Введение

В настоящее время полипропилен (ПП) является одним из наиболее значимых крупнотоннажных полимеров, что обусловлено благоприятным сочетанием свойств и хорошей перерабатываемостью полимера. Несмотря на широкий марочный ассортимент ПП, существует необходимость в создании полимеров, сочетающих качества материалов с различной структурой и свойствами. Одним из путей расширения областей применения ПП и получения конкурентоспособной продукции с высокими эксплуатационными свойствами является его модификация на стадии синтеза или в процессе переработки полимера.

Модификация ПП в процессе синтеза предполагает сополимеризацию пропилена с другими α -олефинами, получаемые при этом статистические и блоксополимеры пропилена характеризуются низкой температурой хрупкости и повышенной ударной вязкостью. Однако технологические режимы полимеризации не всегда могут обеспечить заданные свойства продуктов, и в этом случае становится актуальной модификация полимера при переработке.

В качестве модифицирующих добавок для ПП наибольший практический интерес представляют высокомолекулярные соединения, такие как полиэтилен, каучуки и термоэластопласты. Введение модификаторов в определенной пропорции позволяет получать полимеры, сочетающие в нужной мере свойства термопластов и эластомеров.

В настоящей работе рассмотрена возможность использования в качестве модификатора для ПП, с целью улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств, высокомолекулярного α -полиолефина – полиоктена (ВМПО).

В работах [1,2] показано, что на формирование свойств модифицированных полимерных материалов влияют многие факторы: природа и строение модификатора и базового полимера, объемное их соотношение, характер распределения и межфазное взаимодействие компонентов. Введение аморфного полимера в матрицу кристаллического ПП может приводить к изменению структуры композиции, оказывать влияние на строение кристаллических областей самого ПП, изменяя свойства получаемого материала. При этом макромолекулы аморфного модификатора, распределенные в матрице ПП, могут способствовать как ускорению, так и замедлению процесса кристаллизации.

С учетом вышесказанного, при создании композиционных материалов на основе ПП необходимо исследовать формирование структуры полипропиленовой матрицы.

Целью работы явилось изучение влияния природы и строения модификатора ВМПО на его распределение в полипропилене и на структуру полученных композиций с помощью термоанализа.

Экспериментальная часть

В работе использовали изотактический гомополимер пропилена с ПТР = 4,6 г/10 мин (230°C, 2,16 кг). В качестве модификатора использовали аморфный полимер – полиоктен (ВМПО).

Модификатор ВМПО вводили в полипропилен в количестве 8 % масс., 12 % масс. и 16 % масс., полученные модифицированные образцы в зависимости от количества введенного модификатора обозначили ПП-8, ПП-12, ПП-16 соответственно. Введение модификатора в ПП осуществляли на лабораторном двухшнековом экструдере

«Termo Scientific» при соблюдении следующего технологического режима:

- температура расплава по зонам от бункера к головке:

(190-200-210-220-230-230-230-230-230)°C;

- скорость вращения шнеков 110 об/мин.

ИК-спектры модификатора, исходного и модифицированного ПП получали на приборе Spectrum 100 фирмы PerkinElmer;

Анализ ДСК проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch в динамическом режиме нагревания/охлаждения со скоростью 10°С/мин в токе аргона со скоростью 25 см³/мин.

Степень кристалличности рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}100\%}},$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления образца, рассчитанная по кривой ДСК, Дж/г; $\Delta H_{\text{пл}100\%}$ – теоретическая энтальпия плавления изотактического ПП с 100%-й кристалличностью. При расчете степени кристалличности удельную теплоту плавления кристаллитов полипропилена принимали равной 209 Дж/г [Данные лаборатории Netzsch-Gerdtebau GmbH].

Индукционный период окисления определяли методом синхронного термического анализа на приборе STA 409 PC по ISO/ TR 10837 в токе воздуха, с применением платиновых тиглей с проколотой крышкой.

Обсуждение результатов

В настоящей работе с применением ИК-спектроскопии (ИКС) изучали влияние введения аморфного полиоктена на кристаллическую структуру ПП. Также метод ИКС использовали для оценки возможности идентификации ВМПО в исследуемых композициях, поскольку и модификатор, и исходный полимер представляют собой карбоцепные высокомолекулярные углеводороды без функциональных групп.

На рис. 1 приведены ИК-спектры ВМПО, исходного и модифицированного ПП. На ИК-спектре исходного ПП в области деформационных колебаний присутствуют полосы поглощения при 1457 и 1378 см⁻¹, которые соответствуют ножничным колебаниям –CH₂– группы и симметричным колебаниям CH₃– группы [3,4]. Наблюдается большое число узких полос средней интенсивности в области 800–1100 см⁻¹. Согласно [3], данная область связана с валентными колебаниями углеродного скелета ПП и, как утверждают авторы работы [5], характерна для кристаллических полимеров, имеющих спиральную форму молекул. Таким образом, данные, полученные методом ИКС, подтверждают, что исходный ПП является стереорегулярным кристаллическим полимером.

В инфракрасном спектре ВМПО (рис. 1), присутствует интенсивная полоса поглощения при 722 см⁻¹, которая, согласно [3], отвечает деформационным маятниковым колебаниям метиленовых групп (–CH₂)_n, где n≥4 и, по-видимому, связана с наличием боковых заместителей в углеводородной

цепи ВМПО. Также, как и для исходного ПП, присутствуют полосы поглощения при 1457 и 1378 см⁻¹, однако наблюдается появление в виде плеча полосы при 1465 см⁻¹. Как утверждают авторы [3], данная полоса поглощения соответствует антисимметричным деформационным колебаниям группы –CH₃ и в случае углеводородов нормального строения с n>5 по отношению к ножничным колебаниям метиленовой группы при 1457 см⁻¹ проявляется в виде плеча. Таким образом, присутствие на спектре ВМПО полосы при 722 см⁻¹ и плеча при 1465 см⁻¹ обусловлено наличием боковых заместителей линейного строения в углеводородной цепи ВМПО. Установлено, что для ВМПО в области валентных колебаний углеродного скелета 800–1100 см⁻¹ отсутствуют какие-либо полосы поглощения, что характерно для некристаллических α-полиолефинов.

При проведении сравнительного анализа на ИК-спектрах модифицированных образцов ПП (рис. 1), обнаружены полосы поглощения при 722 и 1465 см⁻¹, в отличие от спектра исходного ПП. Присутствие данных полос поглощения обусловлено наличием модификатора в образцах. При этом следует отметить, что чем выше массовая доля модификатора в ПП, тем выше интенсивность полосы поглощения при 722 см⁻¹. Также установлено, что спектры модифицированного и исходного ПП отличаются интенсивностью пиков при 841 и 809 см⁻¹. Так как данные полосы отвечают за валентные колебания углеродного скелета ПП, то можно предположить, что введение модификатора приводит к некоторому изменению кристаллической матрицы полиолефина.

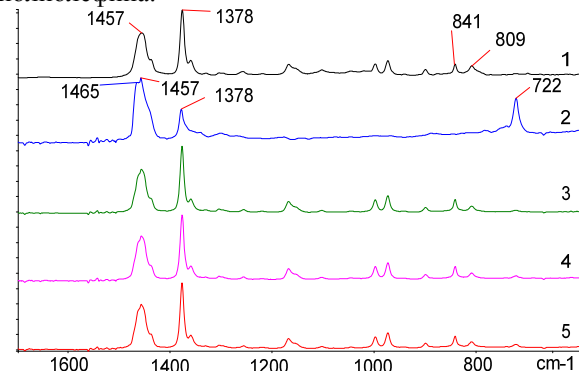


Рис. 1 – ИК-спектры: исходный ПП (1), ВМПО (2), ПП-8 (3), ПП-12 (4), ПП-16 (5)

Одним из наиболее информативных методов термоанализа (ТА), позволяющего исследовать изменение структуры полимера при его модификации является дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК). Данный метод позволяет количественно оценить фазовые и релаксационные переходы в исходном и модифицированном полимерах [6].

Данные ДСК, полученные из эндотерм плавления и экзотерм кристаллизации исходного и модифицированного ПП представлены в табл. 1, 2.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, с увеличением концентрации ВМПО в ПП происходит снижение степени кристалличности образцов в сравнении с исходным полимером.

Таблица 1 – Зависимость степени кристалличности ПП от содержания модификатора

Наименование показателя	Наименование образца			
	ПП	ПП-8	ПП-12	ПП-16
Степень кристалличности, %	38	37,4	35,1	32,8

Введение модификатора в ПП в количестве 8 % масс. оказывает незначительное влияние на степень кристалличности, существенное снижение степени кристалличности ПП проявляется у образцов содержащих 12 % масс. и 16 % масс. модификатора. Данный факт объясняется увеличением доли аморфной фазы в кристаллической матрице полиолефина.

Из представленных в табл. 2 данных видно, что введение высокомолекулярного модификатора ВМПО в ПП приводит к изменению всех теплофизических характеристик полиолефина.

Таблица 2 – Теплофизические параметры модифицированных образцов ПП

Наименование образца	$T_{пл}$, °C	$T_{нач.пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °C	$T_{нач.кр}$, °C	$\Delta H_{кр}$, Дж/г
ПП	167,5	154,3	79,3	108,7	113,9	97,5
ПП-8	163,6	150,5	80,1	110,9	116,1	88,6
ПП-12	164,2	151,3	71,3	112,0	117,8	81,2
ПП-16	166,5	151,2	67,8	110,8	116,7	78,8

Модификация полипропилена ВМПО вызывает незначительное снижение температуры плавления ($T_{пл}$) исходного ПП и смещение температуры начала пика плавления ($T_{нач.пл}$) в сторону более низких температур. Согласно работам [7, 8], такое изменение $T_{пл}$ и $T_{нач.пл}$ связано с тем, что модификатор при попадании в полимерную матрицу полиолефина не внедряется в состав его сферолитов, и тем самым не изменяет их структуру и размер, а располагается в межкристаллитных областях надмолекулярной структуры ПП, увеличивая свободный объем кристаллизующейся системы. Введение ВМПО в полипропилен способствует снижению величины энтальпии плавления ($\Delta H_{пл}$) исходного ПП. При этом, чем выше массовая доля модификатора в образце, тем ниже величина $\Delta H_{пл}$. Снижение величины энтальпии плавления исходного ПП свидетельствует о том, что ВМПО способствует увеличению гибкости цепи макромолекул ПП и ослаблению межмолекулярного взаимодействия [9].

С ростом содержания ВМПО в ПП увеличивается температура кристаллизации полимера, снижается величина энтальпии кристаллизации, а начальная температура пика кристаллизации сдвигается в сторону более высоких температур в сравнении с исходным ПП. Такой характер изменения данных теплофизических параметров ПП при его модификации, также подтверждает действие ВМПО как модификатора, способствующего ускорению формирования надмолекулярной структуры ПП из-за изменения свободного объема кристаллизующейся

системы и увеличения кинетической гибкости макромолекул [8].

В ряде работ [10, 11] отмечено, что помимо исследований таких фазовых переходов как плавление и кристаллизация, не малую роль в изучении влияния высокомолекулярных модификаторов на структуру и свойства ПП играют релаксационные переходы, в частности, процессы стеклования. Также в работе [11] показано, что по характеру изменения и количеству релаксационных переходов в бинарных смесях полимеров можно судить об их совместимости. Т.е. в случае несовместимых полимеров число релаксационных переходов соответствует числу компонентов, тогда как в смесях совместимых полимеров наблюдается один релаксационный переход (одна температура стеклования), положение которого на температурной шкале зависит от состава смеси.

Типичные термограммы стеклования исходного ПП, ВМПО и их композиций, полученные методом ДСК, приведены на рис. 2, 3.

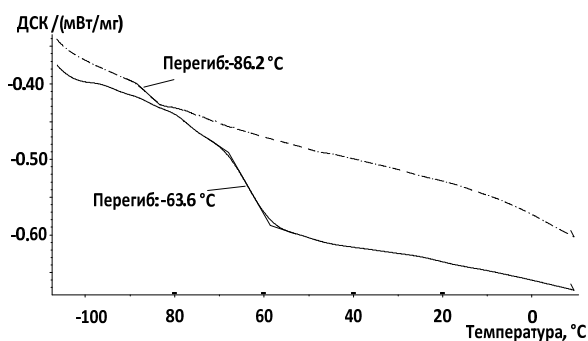


Рис. 2 – Кривые релаксационных переходов исходного ПП (---) и ВМПО(—)

Из рис. 2 видно, что для исходного ПП в области температур от -100 до 0 °C существуют переходы, которые, как показано в [10] связывают с движением боковых (метильных) заместителей. Несмотря на то, что эта точка зрения в данной работе подвергается критике ряда ученых, другого физического объяснения обсуждаемого перехода предложено не было. Также в работе [10] для объяснения явлений, происходящих в ПП в области низких температур от -100 до 0 °C предлагают концепцию «распределенной температуры стеклования». Согласно этой концепции размытый переход в указанной области температур в ПП связан с релаксацией на уровне надмолекулярных образований и соединяющих их проходных цепей. Отсюда возникает представление о том, что температура хрупкости в ПП, определяемая нижней границей этого размытого перехода, зависит не от молекулярного, а от надмолекулярного порядка и может регулироваться изменением структуры ПП.

В нашем случае на данной широкой области (в интервале температур от -100 до 0 °C) для исходного ПП (рис. 2) можно выделить один наиболее выраженный релаксационный переход при температуре $-86,2$ °C. Данный переход интерпретируется в работе [12] как подвижность кинетических единиц,

таких как $-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, входящих в звено полимерной цепи ПП.

На кривой стеклования ВМПО (рис. 2) релаксационные переходы наблюдаются в области температур от -100 до -40 °С. При этом можно выделить один характерный переход при температуре $-63,5$ °С. Данный переход, как мы предполагаем, соответствует температуре стеклования аморфной фазы ВМПО. В интервале температур от -100 до -70 °С наблюдается присутствие нескольких размытых переходов, которые могут быть связаны как с движением боковых заместителей, так и с движением концевых метильных групп. Наличие в ВМПО концевых метильных групп и боковых заместителей подтверждается данными ИК-спектроскопии, представленными на рис. 1 (полосы поглощения при 722 , 1378 и 1465 см^{-1}).

Для ПП, модифицированного ВМПО, также как и для исходного ПП, релаксационные переходы наблюдаются в области температур от -100 до 0 °С. При этом термограммы образцов ПП, содержащих 8 и 12 % масс. ВМПО (рис. 3) практически полностью аналогичны термограмме исходного ПП (рис. 2) и характеризуются наличием одного наиболее выраженного релаксационного перехода при $-85,2$ и $-86,4$ °С соответственно. Данные температуры соответствуют температуре релаксационного перехода исходного кристаллического ПП.

Следует отметить, что для ПП, содержащего 16 % масс. ВМПО, на термограмме кроме перехода при $-86,1$ °С, отвечающего релаксационному переходу исходного ПП, появляются переходы при -65 и $-26,5$ °С, принадлежащие температуре перехода ВМПО и релаксационному переходу исходного ПП соответственно (рис. 3).

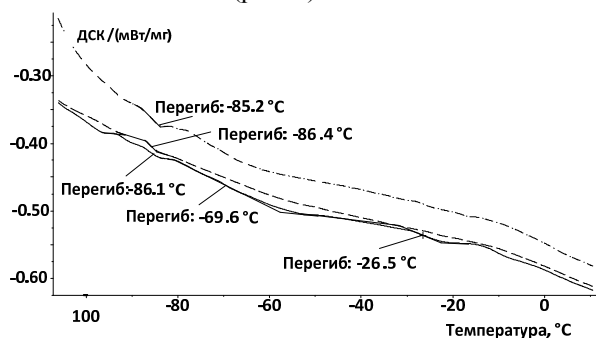


Рис. 3 – Кривые релаксационных переходов модифицированного ПП: ПП-8 (---), ПП-12 (---), ПП-16 (—)

Наличие на термограмме ПП-16 перегиба при -65 °С и перегиба при $-26,5$ °С (рис. 3) указывает на фазовое разделение компонентов в исследуемом образце, т.е. макромолекулы ВМПО не только распределяются в полимерной матрице полиолефина, а образуют вокруг неё отдельные аморфные образования.

Отсутствие в композициях ПП-8 и ПП-12 перегиба при -65 °С, характерного для релаксационного перехода ВМПО, указывает на равномерное распределение аморфной фазы модификатора в кристаллической матрице ПП.

Переработка и эксплуатация композицион-

ных материалов на основе ПП, как правило, сопровождается воздействием высоких температур в воздушной среде. Поэтому целесообразно было изучить влияние ВМПО на термоокислительную стойкость полипропилена.

Термоокислительную стойкость оценивали по величине индукционного периода окисления – oxidation induction time (OIT). Индукционный период окисления – это время начала реакции окисления, которое проявляется экзотермическим эффектом на кривой ДСК. Время начала реакции окисления всех образцов ПП, содержащих ВМПО, одинаково и составляет 4,7 мин. Индукционный период окисления исходного ПП равен 10 мин., что в 2 раза превышает величину OIT модифицированного ПП. Таким образом, введение ВМПО снижает термоокислительную стойкость изотактического ПП. При этом количество введенного модификатора в образец не влияет на величину индукционного периода окисления. Снижение индукционного периода окисления модифицированных образцов полипропилена можно объяснить распределением ВМПО в межкристаллитных областях надмолекулярной структуры ПП, что, соответственно, увеличивая свободный объем кристаллизующейся системы, приводит к снижению плотности полимерной матрицы и увеличению скорости диффузии кислорода во внутренние слои полимера.

Закключение

Результаты исследования структуры и свойств композиций на основе полипропилена и высокомолекулярного полиоктена показывают, что полученные композиции отличаются от исходных полимеров.

Модификация ПП полиоктеном вызывает некоторые изменения в кристаллической матрице ПП. Увеличение аморфной фазы полиоктена в полипропилене приводит к снижению степени кристалличности, температуры плавления и увеличению температуры кристаллизации полученных композиций.

Результаты исследований позволяют предположить, что модификатор при попадании в полимерную матрицу полиолефина не внедряется в состав его сферолитов, и тем самым не изменяет их структуру и размер, а располагается в межкристаллитных областях надмолекулярной структуры ПП, тем самым увеличивает свободный объем кристаллизующейся системы и кинетическую гибкость макромолекул.

Установлено, что для композиций с содержанием полиоктена до 12 % масс. характерно равномерное распределение модификатора в полимерной матрице ПП, при дальнейшем увеличении содержания модификатора наблюдается фазовое разделение компонентов.

Литература

1. Шушляева Е.Г., Минхайдарова Г.В., Несын Г.В., Черезова Е.Н., Лиакумович А.Г. Вестник Казанского Технологического Университета, 3, 39-44 (2008);
2. Карпов А.Г., Заикин А.Е., Бикмуллин Р.С. Вестник

Казанского Технологического Университета, 4, 72-76 (2008);

3. Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Высшая школа, Москва, 1971, 264 с;

4. А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. Физматлит, Москва, 2001, 656 с;

5. Дж. Хаслам, Г.А. Виллис. Идентификация и анализ полимеров. Химия, Москва, 1971, 431 с.;

6. И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. Методы исследования структуры и свойств полимеров. КГТУ, Казань, 2002. 604 с.;

7. Г.М. Данилова-Волковская. Пластические массы, 2, 36-37 (2005);

8. Л. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. Химия, Ленинград, 1966, 336 с.;

9. Б. Вундерлих. Физика макромолекул. Плавление кристаллов. Мир, Москва, 3, 1984, 488 с.;

10. Г.П. Андрианова. Физико-химия полиолефинов. Химия, Москва, 1974, 234 с.;

11. В.Н. Кулезнев. Смеси полимеров. Химия, Москва, 1980, 304 с.;

12. Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М. ВМС, А, 26, 6, 1236-1244 (1984).

© **Г. В. Гилаева** – кандидат технических наук, доцент кафедры химии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», gilaevagv@nknh.ru; **Е. Г. Шушляева** – ведущий инженер-технолог ПТО завода полиолефинов ОАО «Нижнекамскнефтехим», shushlyaevaeg@nknh.ru; **Е. В. Темникова** – инженер-технолог 2 категории лаборатории инструментальных методов анализа НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим»; **И. И. Салахов** – кандидат технических наук, начальник исследовательской лаборатории полиолефинов НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим», salahovii@nknh.ru; **Е. Н. Черезова** – доктор химических наук, профессор кафедры технологии синтетического каучука Института полимеров ФГБОУ ВПО «КНИТУ», Cherezove@ramler.ru.