

УДК 678.06: 678 - 419

С. И. Вольфсон, Р. М. Гарипов, Н. А. Охотина,
Л. Ю. Закирова, А. А. Ефремова

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИБУТЕНА-1 ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Ключевые слова: полибутен-1, модификация, полиэтилен, полипропилен, нанокompозиты, физико-механические свойства.

Проведена модификация полибутена-1 органоглиной Cloisite 15A для сокращения времени фазовой трансформации макромолекул, которая завершается после 72 ч выдержки, тогда как для немодифицированного полибутена-1 период фазовой трансформации составляет 8 дней. Показана возможность модификации традиционных полиолефинов полибутеном-1, содержащим органоглину Cloisite 15A, для получения многослойных пленочных материалов.

Keywords: polybutene-1, modification, polyethylene, polypropylene, nanocomposites, physico-mechanical properties.

Modification of polybutene-1 by organoclay Cloisite 15A was carried out to reduce the time of phase transformation of macromolecules, which is completed after 72 hours of exposure, whereas phase transformation period of unmodified polybutene-1 is 8 days. The possibility of modifying of traditional polyolefins by polybutene-1, containing organoclay Cloisite 15A, for making multilayer film materials was shown.

Многослойные полимерные пленки нашли широкое применение в упаковочной индустрии России. Это очередь связано с преимуществами многослойных структур перед однослойными. Возможность конструировать упаковочный материал, комбинируя и соединения различные полимеры, позволяет создавать уникальные по своим барьерным свойствам материалы, учитывая свойства и особенности хранения конкретного продукта.

Изменившаяся культура потребления пищи предъявляет к упаковке новые требования. В настоящее время существенно повысился спрос на пищу, требующую минимального времени приготовления и в то же время обладающую длительным сроком хранения с сохранением питательных и вкусовых качеств. Передовые технологии упаковки с использованием тепловой стерилизации подразумевают обработку пищи непосредственно в упаковке. Однослойные полимерные пленки с такими задачами справиться не могут.

Многослойные пленки полученные соэкструзией позволяют соединять в одну структуру полярные и неполярные полимеры. Посредством внедрения в структуру полимера ничтожного количества функциональных добавок, почти не влияющих на увеличение стоимости конечного продукта можно направленно изменять химические и механические свойства пленок. Современные добавки позволяют препятствовать затемнению пленки, улучшать ее скользящие свойства. В случаях, когда требуется уберечь продукт от воздействия прямых солнечных лучей используются пленки, имеющие слой со свойствами УФ-фильтра. Антимикробные добавки используются в качестве активных компонентов полимеров, они обеспечивают сохранение их поверхности в санитарно-гигиеничном состоянии, а также придают дополнительную защиту, например, от появления запаха. Изделия из материалов с такими

добавками имеют дополнительные преимущества для потребителя.

Одним из путей поиска новых барьерных материалов с низкой себестоимостью (уменьшение толщины и цены) и улучшенными барьерными свойствами является применение нанокompозитов [1]. Нанокompозиты в этом направлении используются как в составе смесей с полимерами (РА, РЕ, РР), так и в виде нанесения покрытий из пленки. Использование, например, всего 1-2 мкм покрытия из нанокompозита Nanolok™, позволяет полностью заменить 12 мкм слой сополимера этилена с винилацетатом в многослойной структуре при сохранении аналогичных параметров газопроницаемости, но и с лучшей водостойкостью [2].

Использование нанокompозитов в барьерных упаковках имеет гигантский потенциал, поскольку обеспечивает повышение сроков хранения продуктов за счет снижения газопроницаемости (кислородопроницаемости, проницаемости углекислого газа, азота, ароматов и т.д.); повышения или понижения паропроницаемости при использовании в 2-3 раза более тонкого полиамидного слоя в зависимости от процента добавки нанокompозита.

Очень важными является факт повышения барьерных свойств полиолефиновых пленок с нанокompозитами, что в перспективе создаст возможность замены высокоплотных и дорогих традиционных барьерных материалов на легкие и сравнительно дешевые нанокompозиты полиолефинов.

Основным сырьем для производства соэкструзионных многослойных пленок являются полиолефины [3]. Термин «полиолефины» обычно связывают с полиэтиленом (ПЭ) и полипропиленом (ПП), которые относительно дешевы, легко перерабатываются и широко используются. Менее известен третий член гомологического ряда полиолефинов поли-1-бутен (полибутен-1) – $[-CH_2CH(C_2H_5)-]_n$. В зависимости от взаимного пространственного рас-

положения групп C_2H_5 известны изотактический, атактический (высокоэластичный, аморфный) и стереоблочный полибутен.

ПБ-1 получают путём полимеризации бутена-1 в присутствии стереоспецифического катализатора Циглера-Натта с образованием линейного, высокомолекулярного, изотактического, полупрозрачного полимера. ПБ-1 сочетает в себе характерные свойства обычного полиолефина с некоторыми особенностями технического полимера. Промышленное применение имеет изотактический полибутен, являющийся линейным, высокомолекулярным (молекулярная масса от $5 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^6$) полукристаллическим полимером [4-8].

Сравнительные свойства полиэтилена, полипропилена и полибутена-1 (табл. 1) [9-11], показывают, что по основным физико-механическим свойствам полимеры близки друг другу, но твердость полибутена ниже, чем у полипропилена и полиэтилена высокой плотности.

Таблица 1 – Сравнительные свойства полиолефинов

Свойства	ПБ-1	ПЭНП	ПП
Плотность, кг/м ³	895-910	920-928	903-905
Индекс текучести, дг/мин (190°C, 21,6 Н)	0,20-45,0	0,20-4,0	2,0-10,0
Предел текучести на разрыв, МПа	5,0-15,0	11,0-12,5	18,0
Твердость, Шор А	30-60	41-46	73-75
Температура стеклования, °С	-18 ÷ -35	-120	-15
Температура плавления, °С	105-125	105-115	160-170
Кристалличность, %	35-60	55-70	45
Молекулярная масса (10^3)	230-750	250-600	300-500

Полибутен-1 (ПБ-1) – сравнительно мало изученный полиолефин, свойства которого схожи с общеизвестными полиолефинами полипропиленом и полиэтиленом. В то же время он обладает универсальностью, достоинствами и возможностями, обычно не ассоциируемыми с этими типами пластмасс. ПБ-1 более стоек к растрескиванию под нагрузкой, обладает, высокой износостойкостью и долговременной прочностью (соотношение долговечностей полибутена, полипропилена и полиэтилена составляет 100:25:1). Морозостойкость полибутена на 20-25 °С выше, чем у полипропилена, он лучше сохраняет свои свойства при повышенных температурах.

Полиолефиновые материалы, как и большинство других полимеров, при длительном непрерывном напряжении обладают ползучестью или течением материала под воздействием постоянной нагрузки во времени. Эта способность к пластической деформации может быть уменьшена созданием трехмерной структуры, например сшивкой.

ПБ-1 изначально свойственна пониженная ползучесть (рис. 1). По рисунку видно, что ПБ-1 обладает высокой стойкостью к деформации под воздействием длительных нагрузок, значительно превосходящей показатели других полиолефиновых материалов. Он не требует дополнительной сшивки или какой-либо другой модификации, поскольку большая молекулярная масса и сравнительно большое количество боковых групп в цепи полимера эффективно способствуют формированию узлов с большим количеством связанных макромолекул, которые препятствуют ползучести даже при температурах, близких к температуре плавления ПБ-1. Поэтому стойкость к ползучести у полибутена-1 самая высокая среди полиолефинов [11].

Особые свойства придает и полукристалличность полимера, то есть наличие кристаллической и аморфной фаз. Как известно, кристаллическая фаза определяет жесткость, прочность, плотность, сопротивляемость текучести, термостойкость, износостойчивость и уменьшает набухание при воздействии реактивов, а от аморфной фазы зависят такие свойства, как прочность при ударе и растяжении, развитие трещин и сопротивление растрескиванию при напряжении.

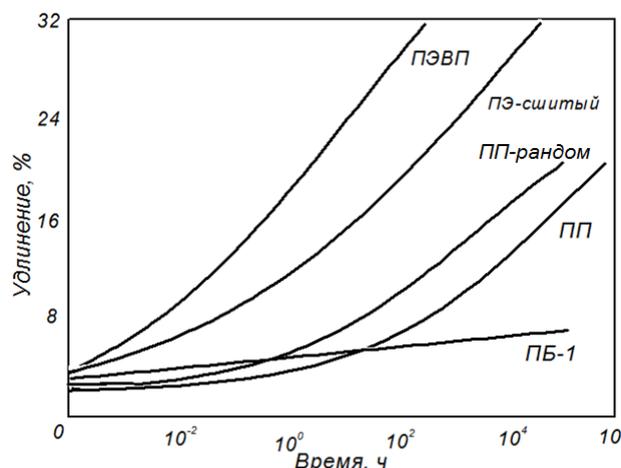


Рис. 1 – Ползучесть полибутена-1 в сравнении с другими полиолефинами

Полибутен-1, благодаря своим уникальным свойствам, используется для изготовления антикоррозионных покрытий, прокладок, легко открываемой упаковки, мастербатчей (суперконцентратов), клея-расплава, футеровки водонагревателей и улучшения свойств волокон и пленок за счет придания гидрофобных свойств бумаге, текстилю. Из полибутена-1 изготавливают прозрачные термостойкие и воздухо-непроницаемые пленки [13].

Благодаря уникальной реологии ПБ-1 может хорошо диспергироваться в большинстве полимеров. Так, ПБ-1 хорошо диспергируется в ПП, прекрасно совмещается с ним и модифицирует свойства ПП даже при низкой концентрации, снижая температуру плавления и придавая гибкость.

В отличие от полипропилена, ПБ-1 не совместим с полиэтиленом, поскольку каждая фаза кристаллизуется независимо [8] и образует дисперсную фазу (рис. 2).

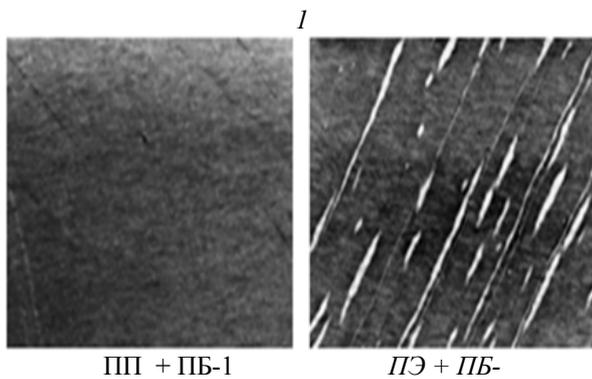


Рис. 2 – ТЭМ микрограммы смесей полипропилена и полиэтилена с полибутеном-1

Этот эффект несовместимости широко используется для модификации свойств полиэтиленовых пленок. Особенно интересно такое применение ПБ-1, как легко открываемые упаковки (ЛОУ). Сейчас разрабатываются все новые виды упаковки, соответствующие разнообразным требованиям покупателей, одно из которых - простота и легкость в использовании. ЛОУ из смесей полиэтилена и полибутена-1 нашла новые области применения, в том числе производство литых прозрачных емкостей и изделий вакуумного формования с гибкими легко снимающимися крышками, которые, в основном, используются для упаковки свежих охлажденных пищевых продуктов, таких, как мясные и сырные нарезки. В такой упаковке и крышка, и сама емкость являются многослойными. Как правило, один из двух внутренних слоев выполнен из полибутена-1, для создания эффекта легкого открытия, в то время как другие слои обеспечивают жесткость конструкции и являются кислородным барьером.

Механизм «легкого открывания» полимерных упаковок на основе смесей ПЭ/ПБ-1 заключается в том что происходит когезионное разрушение слоев, т.к. процесс расслоения идет только по той линии, на которую нанесен модифицированный ПБ-1 слой, а не по всей поверхности пленки. Этот слой, называемый «когезионным», позволяет, в отличие от «разрывного слоя», значительно снизить усилие для раскрытия упаковки. Потребитель может легко раскрыть упаковку, не опасаясь, что она разорвется в других местах. Основное влияние на легкость отрыва оказывают два фактора: качество дисперсии (размеры частиц полибутеновой фракции в смеси) и концентрация исходных компонентов [14].

Таким образом, полибутен-1 по основным свойствам соответствует типичным характеристикам других полиолефинов, однако особенности морфологии и процесса кристаллизации ограничивают его широкое применение.

Одной из причин ограниченного применения полибутена-1 является низкая скорость кристаллизации из расплава, что обусловлено его сложным полиморфным поведением, поскольку ПБ-1 может находиться в трех кристаллических модификациях: гексагональной, тетрагональной и орторомбической.

При кристаллизации полибутена-1 из рас-

плава наблюдается преобразование кинетически выгодной тетрагональной формы II в термодинамически устойчивую гексагональную форму I (фазовая трансформация II → I). Кристаллическая фазовая трансформация II → I сопровождается перекристаллизацией твердой формы с увеличением плотности в течение 14 дней при атмосферном давлении и комнатной температуре. Длина молекулы увеличивается на ~14% и уменьшается в поперечном сечении на ~10%. Средняя усадка при II → I трансформации составляет около 2,5%. Твердость, прочность, степень кристалличности, температура плавления, прозрачность полимера ПБ-1 в устойчивой фазовой форме I возрастают. Это приводит к тому, что по гибкости, ударопрочности, ползучести, тепло- и температуростойкости полибутен-1 в устойчивой фазовой форме I превосходит аналогичные свойства полиэтилена и полипропилена.

Скорость фазовой трансформации можно увеличить введением нуклеирующих добавок, которые создают в расплаве полимера большое количество зародышей, что приводит к практически одновременному образованию большого количества мелких кристаллитов, не имеющих достаточного пространства для роста.

Известно [15-17], что скорость кристаллизации всех полиолефинов изменяют наполнители, в том числе наноразмерные. В данной работе нами использован органотфильный нанопополнитель Cloisite 15A. Был получен модифицированный полибутен ПБ-1Н, фазовая трансформация в котором завершается уже после 72 ч выдержки, а содержание фазы II составляет всего 3%, тогда как для ПБ-1 даже после 8 дней выдержки содержание фазы II составляет 6%.

Некоторые физико-механические свойства нанокompозита, содержащего 5 мас. ч. органобентонита Cloisite 15A представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Физико-механические характеристики ПБ-1 и ПБ-1Н

Показатели	ПБ-1	ПБ-1Н
ПТР, г/10 мин	11,0	8,3
Модуль упругости, Н/мм ²	495	907
Ударная вязкость по Изод, Дж/м ²	32,2	10,7
Условная прочность при разрыве, МПа	27,1	23,0
Относительное удлинение при разрыве, %	90	37

Как видно из данных табл. 2, введение наноглины в полибутен-1 приводит к удвоению модуля упругости нанокompозита ПБ-1Н и одновременному снижению значений относительного удлинения при разрыве и ударной вязкости по Изоду.

Введение Cloisite 15A позволяет также существенно повысить температуру деструкции нанокompозита ПБ-1Н. Для нанокompозита температура начала деструкции повышается примерно на 50 °С в азотной атмосфере и на 70 °С на воздухе, а меньшая разница между температурами деструкции свиде-

тельствует о том, что органобентонит Cloisite 15A действует в композите как термостабилизатор.

Полибутен ПБ-1Н, содержащий 5 мас. ч. органоглины Cloisite 15A, был использован в качестве модифицирующей добавки в количестве 1-4 % мас. в полипропилен. Результаты испытаний полученных композиций показали, что при введении ПБ-1Н улучшаются физико-механические показатели материала в сравнении с исходными. Так, в композиции, содержащей 4 % ПБ-1Н, относительное удлинение при разрыве увеличивается на 10 % по сравнению с немодифицированной композицией.

Таким образом, показана возможность модификации традиционных полиолефинов для получения многослойных пленочных материалов полибутеном ПБ-1Н, содержащим 5 мас. ч. органоглины Cloisite 15A.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), в рамках выполнения комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по договору № 02.G25.31.0037, согласно постановлению Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218.

Литература

1. С.И. Вольфсон, Р.М. Гарипов, Н.А. Охотина, Л.Ю. Закирова, А.А. Ефремова, Вестник Казанского технологического университета, 16, 5, 128-133, (2013);
2. Т. Белкова Новые свойства упаковочных материалов с применением нанокмпозитов <http://www.omnexus.com>.
3. Вольфсон С.И., Хакимуллин Ю.Н., Вестник Казанского технологического университета, 14, 23, 94-96, (2011).
4. Романовский Б.В. Макшина Е.В., Соросовский образовательный журнал, 8, 2, 50-55 (2004).
5. Cortazar M. Effect of nucleating agents upon the kinetics of polybutene-1 crystallization/ M. Cortazar, G. Guzman // Polymer bulletin 5, 1981, P. 635-641.
6. Aronne A. Thermodynamic stabilities of the three crystalline forms of isotactic poly-1-butene as a function of temperature/ A. Aronne, R. Napolitano, B. Pirozzi// Polymer, Vol.22, №9, 1986, P. 703-709.
7. Benetti E. Morphological and structural characterization of polypropylene based nanocomposites/ E. Benetti, V. Causin, C. Marega, A. Marigo, A. Ferraro, M. Consalvi, F. Fantinel// Polymer, 2005, Vol. 46, P. 8275-8285.
8. Kishore K. Crystallization behaviour of polyethylene and i-polybutene-1 blends/ K. Kishore, R. Vasanthakumari// Polymer, 1986, Vol.27, P. 337-343.
9. Noble Polymers Introduces Polypropylene-Based Nanocomposite for Auto, Furniture and Appliance Industries. http://www.noblepolymers.com/press/12_22_03.htm
10. Usuki A. Preparation and properties of EPDM-clay hybrids/ A. Usuki, A. Tukigase, M. Kato// Polymer, 2002, Vol.43, P.2185-2189.
11. Santosh D.W. Poly (1-butene)/ Clay Nanocomposites: A Crystallization Study/ D.W. Santosh, J.P. Jog // J. Polym. Sci. Part B – Phys., 2003, 42(6), P. 1141-1152.
12. <http://www.simplexnn.ru>
13. Евразийский химический рынок, 9, (2005), <http://www.chemmarket.info/ru/home/article/124/>
14. И. Рукурт, О. Худокопъ, ПЛАСТИКС: индустрия переработки пластмасс № 7,53, (2007)
15. Patent "Polyolefin Nanocomposite Materials", Basell Polyolefins / International publication number WO 2006/131450 A1, International publication date 14.12.2006, 43 pp.
16. Cortazar M. Effect of nucleating agents upon the kinetics of polybutene-1 crystallization/ M. Cortazar, G. Guzman// Polymer bulletin 5, 1981, P. 635-641.
17. Fujiwara Y. II-I phase transformation of melt-crystallized/oriented oriented lamellae of Polybutene-1 by shear deformation/ Y. Fujiwara// Polymer bulletin, 13, 1985, P. 253-258

© С. И. Вольфсон – д-р.техн.наук, проф., зав.каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; Р. М. Гарипов – д-р. хим.наук, проф., зав. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, rugaripov@rambler.ru; Н. А. Охотина – канд. техн. наук, проф. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; Л. Ю. Закирова – канд. техн. наук, доц. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, zakirova.knitu@mail.ru; А. А. Ефремова – канд. техн. наук, доц. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, anet_e@mail.ru.