

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: где $DH_{пл}$ – энтальпия плавления образца, рассчитанная по кривой ДСК, Дж/г; $DH_{пл100\%}$ – 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 $n \geq 4$ 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 углеводородного скелета 800–1100 см⁻¹ отсутствуют какие-либо полосы поглощения, что характерно для некристаллических а-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. б в г д а 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 Тпл, °С Тнач.пл, °С

ДНпл, Дж/г Ткр, °С Тнач.кр, °С ДНкр, 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 (Тпл) 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 (-x-) 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 $-CH_2-$ или $-CH(CH_3)-$, входящих в звено полимерной цепи ПП. На кривой стеклования ВМПО (рис. 2) релаксационные переходы наблюдаются в области температур от -100 до -40 °C. При этом можно выделить один характерный переход при температуре $-63,5$ °C. Данный переход, как мы предполагаем, соответствует температуре стеклования аморфной фазы ВМПО. В интервале температур от -100 до -70 °C 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 °C. 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 $-86,4$ °C соответственно. Данные температуры соответствуют температуре релаксационного перехода исходного кристаллического ПП. Следует отметить, что для ПП, содержащего 16 % масс. ВМПО, на термограмме кроме перехода при $-86,1$ °C, отвечающего релаксационному переходу исходного ПП, появляются переходы при -65 и $-26,5$ °C, принадлежащие температуре перехода ВМПО и релаксационному переходу исходного ПП соответственно (рис. 3). Рис. 3 – Кривые релаксационных переходов модифицированного ПП: ПП-8 ($-x-$), ПП-12 ($---$), ПП-16 ($--$) Наличие на термограмме ПП-16 перегиба при -65 °C и перегиба при $-26,5$ °C (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 °C, характерного для релаксационного перехода ВМПО, указывает на равномерное распределение аморфной фазы модификатора в кристаллической матрице ПП. Переработка и эксплуатация композиционных 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. Заключение

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.