

Введение Известно [1], что температура интенсивной термодеструкции T_d определяет термостойкость полимеров. В качестве характеристики термостойкости согласно [2] принимается «предельная температура, при которой происходит химическое изменение полимера, отражающееся на его свойствах». Термостойкость определяется с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). В дальнейшем в качестве T_d будет приниматься температура, определяемая по пересечению касательных к двум ветвям термогравиметрической кривой [1]. В настоящее время существует достаточно большое число литературных источников, посвященных исследованию практически важной зависимости T_d от характеристик полимеров [1-5]. Однако, эти исследования учитывают взаимосвязь T_d только с химическим строением полимера в том или ином варианте, а именно: наличие «слабых звеньев» [3], различных групп в полимерной цепи [4], дефектов полимерной цепи [5] и т.п. Физическая структура полимерного материала во всех этих исследованиях не учитывалась. Авторы [6] показали, что для пленок поликарбоната на основе бисфенола А (ПК), полученных из разных растворителей (что предполагает неизменность химического строения полимера), различие T_d может достигать 120 К. Этот пример демонстрирует сильное влияние физической структуры полимера на его термические свойства. Целью настоящей работы является исследование влияния структуры расплава смесей полипропиленов на температуру деструкции в рамках концепции аномальной (странный) диффузии [7]. Экспериментальная часть В качестве компонентов смеси использованы гомополимер пропилена марки PPG 1035-08 производства ООО «Томскнефтехим» (ППГ) и блок-сополимер пропилен-этилен марки PP 8300N производства фирмы «Нижекамскнефтехим» (ППС). Смесей ППГ/ППС получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Jiangsu Xinda Science and Technology, марки PSNJ-20, производство Китай. Смешивание выполнено при температуре 463-503 К и скорости вращения шнека 150 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Англия) при температуре 503 К и давлении 43 МПа. Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Термостойкость образцов смесей ППГ/ППС изучалось на дериватографе Perkin Elmer (Англия). Испытания проводились в среде азота в интервале температур 303-983 К. Скорость подъема температуры составляла 20 К/мин, навеска – 100 мг. В качестве эталонного вещества использовался Al₂O₃. Результаты и обсуждение Как правило, температура начала термоокислительной деструкции в испытаниях ТГА (например, температура 5 %-й потери массы образца T5%)

находится выше температуры так называемого перехода «жидкость 1 – жидкость 2» T_{II} , которая может быть оценена следующим образом [8]: , (1) где $T_{пл}$ – температура плавления аморфно-кристаллического полимера. При T_{II} происходит переход полимерного расплава от «жидкости с фиксированной структурой» (где наблюдается остаточная структурная упорядоченность) к истинно жидкому состоянию или «бесструктурной жидкости» [8]. Тем не менее, «бесструктурность» расплава при температурах испытаний $T > T_{II}$ относится к отсутствию надмолекулярной структуры, но структура макромолекулярного клубка в расплаве остается важным структурным фактором (по существу, единственным при $T > T_{II}$). Наиболее точно структуру макромолекулярного клубка, который является фрактальным объектом, можно охарактеризовать с помощью его фрактальной (Хаусдорфовой) размерности D_f , описывающей распределение элементов клубка в пространстве [9]. Величина D_f принята равной размерности структуры d_f в твердофазном состоянии [7], которую можно определить следующим образом [10]: , (2) где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), n – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [11]: , (3) где sT – предел текучести, E – модуль упругости. Как известно [12], в рамках концепции странной (аномальной) диффузии на фрактальных объектах можно выделить два ее основных типа: медленная и быстрая диффузия. В основу такого деления положена зависимость смещения подвижного реагента s от времени t [12-14]: , (4) где для классического случая $b=1/2$, для медленной диффузии $b=1/2$, для быстрой – $b>1/2$. Ранее в рамках теории дробных производных была показана взаимосвязь D_f и b , которая аналитически выражается следующим образом [12]: (5) для медленной диффузии и (6) для быстрой. Структурной границей между указанными видами аномальной диффузии следует считать величину $D_f=2,5$ при общей вариации $2,0 \leq D_f \leq 3,0$ [10]: при $D_f=2,5$ (менее компактные макромолекулярные клубки) реализуется быстрая диффузия оксиданта, а при $D_f>2,5$ – медленная [12]. Для теоретической оценки величины $T_{5\%}$ использовано следующее уравнение [7]: . (7) Уравнение (7) определяет три фактора, влияющих на термостойкость смесей ППГ/ППС: химическое строение полимера, характеризуемое величиной $T_{пл}$; структуру полимерного расплава, характеризуемую размерностью D_f ; и тип (интенсивность) диффузии оксиданта, связанный со структурой и характеризуемый показателем b [7]. На рис. 1 приведены кривые ТГА для рассматриваемых смесей. Для теоретического анализа этих данных величина $T_{пл}$ для ПП принята равной 440 К [15]. Поскольку все значения D_f для рассматриваемых смесей больше 2,5, то это означает, что в данном случае реализуется медленная диффузия ($b=0,5$, табл. 1). Константа $c=0,568$ выбрана методом наилучшего совмещения теоретических и экспериментальных результатов. Сравнение экспериментальных $T_{5\%}$ и рассчитанных согласно

уравнению (7) значений температуры потери 5%-й массы образца, приведенной в табл. 1, показало их хорошее соответствие (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 1,2 %). Рис. 1 - Кривые ТГА для смесей ППГ/ППС с содержанием сополимера ППС WППС: 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 70 (5) и 100 (6) масс. %

Таблица 1 - Структурные и термические характеристики смесей ППГ/ППС WППС, масс. %

WППС, масс. %	T5%, K	Df b, K	D, %
0	698	2,776	0,213
20	674	2,798	0,216
40	675	2,800	0,217
60	688	2,799	0,217
70	695	2,806	0,218
100	666	2,795	0,216

Примечание: D - расхождение между T5% и . На рис. 2 приведены теоретические и экспериментальные зависимости T5% от состава (содержания ППС WППС) для рассматриваемых смесей. Важно отметить, что теоретический метод оценки T5% дает качественное соответствие с экспериментом, т.е. такую же синусоидальную форму кривой T5%(WППС) с расхождением ~ 1 %. Выводы Таким образом, результаты настоящей работы показали важную роль структуры полимерного расплава в определении температуры интенсивной термодеструкции или термостойкости полимерных смесей. Последняя характеристика зависит от химического строения полимеров, выраженного через температуру плавления, компактности макромолекулярного клубка в расплаве и типа диффузии оксиданта, который также определяется структурой клубка. Расчет температуры интенсивной термодеструкции согласно предложенной модели показал хорошее соответствие с экспериментом. Рис. 2 - Экспериментальная (1) и рассчитанная согласно уравнению (7) (2) зависимости температуры T5% от содержания сополимера ППС WППС для смесей ППГ/ППС