

А. Л. Слонов, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков,  
А. К. Микитаев

## АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНОВ В РАМКАХ КОНЦЕПЦИИ АНОМАЛЬНОЙ ДИФфуЗИИ

*Ключевые слова:* полипропилен, полимерная смесь, термическая деструкция, структура, аномальная диффузия.

*Показана важная роль структуры полимерного расплава в определении температуры интенсивной термодеструкции или термостойкости полимерных смесей. Последняя характеристика зависит от химического строения полимера, компактности макромолекулярного клубка в расплаве и типа диффузии оксиданта. Расчет температуры интенсивной термодеструкции согласно предложенной модели показал хорошее соответствие с экспериментом.*

*Key words:* polypropylene, polymer blend, thermal degradation, structure, anomalous diffusion.

*The important role of polymer melt structure in intensive thermodegradation temperature or thermostability of polymer blends has been shown. The last characteristics depends on chemical constitution of polymer, compactness of macromolecular coil in melt and oxidizer diffusion type. The intensive thermodegradation temperature calculation according to the proposed model has been shown a good correspondence to experiment.*

### 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 (странной) 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 PSHJ-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  $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Результаты и обсуждение

Как правило, температура начала термоокислительной деструкции в испытаниях ТГА (например, температура 5 %-й потери массы образца  $T_{5\%}$ ) находится выше температуры так называемого перехода «жидкость 1 – жидкость 2»  $T_{II}$ , которая может быть оценена следующим образом [8]:

$$T_{II} \approx (1,20 \pm 0,05) T_{nl}, \quad (1)$$

где  $T_{nl}$  – 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  $\Delta_f$ , описывающей распределение элементов клубка в пространстве [9]. Величина  $\Delta_f$  принята равной размерности структуры  $d_f$  в твердофазном состоянии [7], которую можно определить следующим образом [10]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (2)$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d=3$ ),  $\nu$  – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [11]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \quad (3)$$

где  $\sigma_T$  – 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]:

$$s \sim t^\beta, \quad (4)$$

где для классического случая  $\beta=1/2$ , для медленной диффузии  $\beta < 1/2$ , для быстрой –  $\beta > 1/2$ .

Ранее в рамках теории дробных производных была показана взаимосвязь  $\Delta_f$  и  $\beta$ , которая аналитически выражается следующим образом [12]:

$$\beta = \frac{\Delta_f - 1}{4} \quad (5)$$

для медленной диффузии и

$$\beta = \frac{\Delta_f - 1}{\Delta_f} \quad (6)$$

для быстрой. Структурной границей между указанными видами аномальной диффузии следует считать величину  $\Delta_f=2,5$  при общей вариации  $2,0 \leq \Delta_f < 3,0$  [10]: при  $\Delta_f < 2,5$  (менее компактные макромолекулярные клубки) реализуется быстрая диффузия оксиданта, а при  $\Delta_f > 2,5$  – медленная [12]. Для теоретической оценки величины  $T_{5\%}^T$  использовано следующее уравнение [7]:

$$\Delta_f = c(T_{5\%} - T_{nl})^\beta. \quad (7)$$

Уравнение (7) определяет три фактора, влияющих на термостойкость смесей ППГ/ППС: химическое строение полимера, характеризуемое величиной  $T_{nl}$ ; структуру полимерного расплава, характеризуемую размерностью  $\Delta_f$ ; и тип (интенсивность) диффузии оксиданта, связанный со структурой и характеризуемый показателем  $\beta$  [7].

На рис. 1 приведены кривые ТГА для рассматриваемых смесей. Для теоретического анализа этих данных величина  $T_{nl}$  для ПП принята

равной 440 К [15]. Поскольку все значения  $\Delta_f$  для рассматриваемых смесей больше 2,5, то это означает, что в данном случае реализуется медленная диффузия ( $\beta < 0,5$ , табл. 1). Константа  $c=0,568$  выбрана методом наилучшего совмещения теоретических и экспериментальных результатов. Сравнение экспериментальных  $T_{5\%}$  и рассчитанных согласно уравнению (7) значений  $T_{5\%}^T$  температуры потери 5%-й массы образца, приведенной в табл. 1, показало их хорошее соответствие (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 1,2 %).

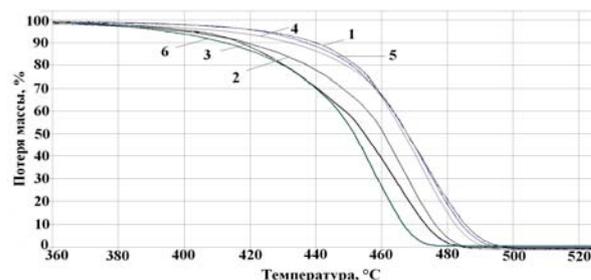


Рис. 1 - Кривые ТГА для смесей ППГ/ППС с содержанием сополимера ППС  $W_{\text{ППС}}$ : 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 70 (5) и 100 (6) масс. %

Таблица 1 - Структурные и термические характеристики смесей ППГ/ППС

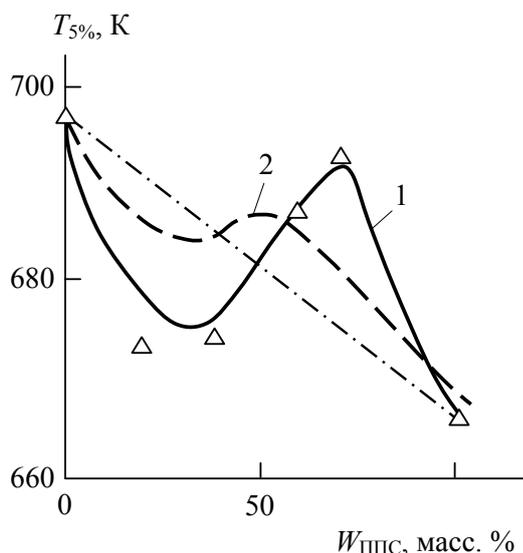
$W_{\text{ППС}}$ , масс. %	$T_{5\%}$ , К	$\Delta_f$	$\beta$	$T_{5\%}^T$ , К	$\Delta$ , %
0	698	2,776	0,213	698	-
20	674	2,798	0,216	689	2,2
40	675	2,800	0,217	686	1,6
60	688	2,799	0,217	686	0,5
70	695	2,806	0,218	681	2,0
100	666	2,795	0,216	669	0,5

Примечание:  $\Delta$  – расхождение между  $T_{5\%}$  и  $T_{5\%}^T$ .

На рис. 2 приведены теоретические и экспериментальные зависимости  $T_{5\%}$  от состава (содержания ППС  $W_{\text{ППС}}$ ) для рассматриваемых смесей. Важно отметить, что теоретический метод оценки  $T_{5\%}$  дает качественное соответствие с экспериментом, т.е. такую же синусоидальную форму кривой  $T_{5\%}(W_{\text{ППС}})$  с расхождением  $\sim 1\%$ .

## 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  $T_{5\%}$  от содержания сополимера ППС  $W_{\text{ППС}}$  для смесей ППГ/ППС**

### Литература

1. Аскадский, А.А. Матвеев, Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров – М.: Химия, 1983. – 248 с.
2. Коршак, В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров – М.: Наука, 1970. – 419 с.
3. Ван Кревелен, Д. Свойства и химическое строение полимеров – М.: Химия, 1976. – 414 с.
4. Сазанов, Ю.Н. Кудрявцев, В.В. Светличный, В.М. Федорова, Г.Н. Антонова, Т.А. Александрова, Е.П. Термостабильность серосодержащих полипиромеллитимидов. // Высокомолек. соед. А. – 1983. – Т. 25. - № 5. – С. 975-978.
5. Микитаев, А.К. Берикетов, А.С. Коршак, В.В. Таова, А.Ж. Влияние дефектов химической структуры

- полиимидов на их термостойкость. // Высокомолек. соед. А. – 1983. – Т. 25. - № 8. – С. 1691-1696.
6. Долбин, И.В. Козлов, Г.В. Бажева, Р.Ч. Шустов, Г.Б. Структурный анализ данных термогравиметрического анализа для поликарбоната. В сборн. стат. V Всероссийск. научн.-техн. конф. «Новые химические технологии: производство и применение» - Пенза: ПГУ, 2003. – С. 42-45.
  7. Джангуразов, Б.Ж. Козлов, Г.В. Микитаев, А.К. Структура и свойства нанокмозитов полимер/органоглина – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 316 с.
  8. Берштейн, В.А. Егоров, В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
  9. Vilgis, T.A. Flory theory of polymeric fractals – intersection, saturation and condensation. // Physica A. – 1988. – V. 153. - № 2. – P. 341-354.
  10. Баланкин, А.С. Синергетика деформируемого тела – М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. – 404 с.
  11. Козлов, Г.В. Сандитов, Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
  12. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Микитаев, А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические приложения – М.: Наука, 2009. – 199 с.
  13. Долбин, И.В. Алоев, В.З. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Микитаев, А.К. Дебердеев, Р.Я. Применение концепции аномальной диффузии для описания процесса горения нанокмозитов поливинилхлорид/органоглина. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 141-144.
  14. Долбин, И.В. Алоев, В.З. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Микитаев, А.К. Дебердеев, Р.Я. Физический смысл барьерного эффекта при горении нанокмозитов полимеров/органоглина. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 144-147.
  15. Калинин, Э.Л. Саковцева, М.Б. Свойства и переработка термопластов – Л.: Химия, 1983. – 288 с.

© А. Л. Слонов – мл. науч.сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); Г. В. Козлов – ст. науч. сотр. УНИИД КБГУ; Г. Е. Заиков – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov\_stoyanov@mail.ru; А. К. Микитаев – д-р хим. наук, проф., зав. каф. органической химии и ВМС КБГУ.