

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»**

На правах рукописи

Кучменова Леана Хасановна

**ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР – ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Микитаев Абдулах Касбулатович

Нальчик – 2014 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Термодинамическая совместимость полимеров	10
1.1.1 Совместимость смесей полипропилена и полиэтилена	11
1.2 Теплофизические свойства изотактического полипропилена	16
1.2.1 Теплофизические свойства металлоценового полипропилена	18
1.2.2 Термоокисление полипропиленов с разной молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением	28
1.3 Теплофизические свойства изотактического полипропилена и композитов	31
1.3.1 Теплофизические свойства полипропилена, модифицированного этиленпропиленовым сополимером	31
1.3.2 Теплофизические свойства полипропилена, модифицированного сложными эфирами	39
1.3.3 Теплофизические свойства полипропилена, модифицированного полибутилентерефталатом	44
1.4 Термические свойства полипропилена и композитов на его основе	46
1.4.1 Термоокислительная стабильность смесей полипропилена и каучуков различной природы	47
1.4.2 Термические свойства смесей полипропилена и сэвилена	52
1.4.3 Термические свойства полипропилена, наполненных гидроксидами металлов	53
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
2.1 Характеристика используемых материалов	54
2.1.1 Полипропилен	54
2.1.2 Сэвилен	56
2.2 Методика получения композитов	56
2.2.1 Приготовление образцов для испытаний	57
2.3 Методики проведения испытаний	58

2.3.1 Методика проведение термогравиметрического анализа	58
2.3.2 Методика проведения дифференциальной сканирующей калориметрии	62
2.3.3 Метод растровой электронной микроскопии	68
2.3.4 ИК – спектроскопические исследования	69
2.3.5 Рентгеновские исследования	72
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	75
3.1 Полимер-полимерные композиты на основе полипропилена и сополимера этилена и винилацетата	75
3.1.1 Теплофизические свойства полипропилена и сополимера этилена и винилацетата	75
3.1.2 Выявление особенностей структуры полипропилена и сополимера этилена и винилацетата	82
3.1.3 Исследование термостойкости полипропилена и сополимера этилена и винилацетата	87
3.1.4 Сравнительное исследование теплофизических свойств полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен при различных скоростях сканирования методом ДСК	92
3.2 Полимер – полимерные композиты на основе полипропилена и блок-сополимера пропилена и этилена	96
3.2.1 Теплофизические свойства полипропилена и блок-сополимера пропилена и этилена	96
3.2.2 Выявление особенностей структуры полипропилена и блок-сополимера пропилена и этилена	100
3.2.3 Сравнительное исследование термостойкости полипропилена и блок-сополимера пропилена и этилена в разных средах	103
ВЫВОДЫ	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	109
БЛАГОДАРНОСТИ	124

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПП	Полипропилен
ММР	Молекулярно-массовое распределение
ММ	Молекулярная масса
ТГА	Термогравиметрический анализ
ДТГА	Динамический термогравиметрический анализ
РЭМ	Растровая электронная микроскопия
ДСК	Дифференциально - сканирующая колориметрия
ПП	Полипропилен марки PPG 1035-08 (Ставролен)
ППС	Блок-сополимер пропилена и этилена марки PP 8300N
СЭВА	Сэвилен, сополимер этилена с винилацетатом «Нефтехимсэвилен» марки 12206-007
ПЭ	Полиэтилен
$T_{пл}$	Температура плавления
$T_{кр}$	Температура кристаллизации
T_c	Температура стеклования
СКЭП	Этилен – пропиленовый каучук (сополимер)
СКЭПТ	Тройной этилен – пропиленовый каучук (сополимер)
ПЭВП	Полиэтилен высокой плотности
ПБТ	Полибутилентерефталат
ЦН95	Катализатор Циглера-Натта
МЦК	Металлоценовый катализатор
ФНА	Фенил - β - нафтиламин
СПЭ	Сополимер пропилена и этилена.
ДАФ	Ди-н-алкиловый эфир ортофталевой кислоты
ДОС	Ди-2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты
ППА	Дибутиловый эфир полипропиленгликольадипината
ИКС	Инфракрасная спектроскопия
ПТР	Показатель текучести расплава

ИК	Инфракрасная спектроскопия
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ТПВ	Термопластичные вулканизаты

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Полипропилен (ПП) является одним из самых широко применяемых в мире крупнотоннажных полимеров. Объемы производства ПП в России за последние годы значительно увеличились, однако несмотря на это внутренние потребности внутреннего рынка не обеспечены. В особенности испытывается потребность в литевых марках со специальными свойствами: высокой ударопрочностью, жесткостью и термостойкостью. Исходя из этого в последние годы значительно вырос интерес к композиционным материалам на основе ПП.

Модификация ПП путем введения различных добавок позволяет существенно изменить свойства базового полимера, регулировать его технологические и эксплуатационные свойства. В частности, для направленного улучшения физико-химических свойств ПП в настоящее время широко применяется метод модификации, заключающийся в создании полимер-полимерных композиций. Совмещение ПП с другими полимерами позволяет существенно улучшить упруго-прочностные и реологические характеристики материала, повысить стойкость к термоокислительной деструкции.

При этом основные свойства композитов и в особенности полимер-полимерных определяются во многом образуемой ими совместной структурой, изменение которой непременно влечет за собой изменение его термических свойств.

Целью данной работы являлось исследование термических свойств и изучение особенностей структуры полимер-полимерных композитов на основе полипропилена.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование теплофизических свойств полимер-полимерных композитов на основе полипропилена (ПП) и сополимера этилена с винилацетатом (сэвилена), а также блок-сополимера пропилена и этилена (ППС);

- выявление особенностей структуры и процессов кристаллизации смесей ПП/сэвилен и ПП/ППС;

- изучение термостойкости полученных композитов;
- исследование влияния скорости анализа на фазовые переходы композитов ПП/сэвилен;
- сравнительное исследование термических свойств композитов ПП/ППС в различных средах - в азоте и на воздухе.

Методы исследования:

В ходе работы использовали современные методы и методики исследования термических свойств для проведения термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, выявление особенностей структуры с помощью растровой электронной микроскопии, ИК - спектроскопических исследований, рентгеновских исследований.

Научная новизна работы. Изучены особенности фазовых переходов, а также термической деструкции полимер-полимерных композитов на основе ПП и сополимеров этилена с пропиленом и винилацетатом. Исследовано влияние сэвилена на структуру и термические свойства ПП. Установлено, что введение сэвилена приводит к образованию гетерофазной структуры и снижению степени кристалличности ПП, с образованием низкоплавких кристаллитов. Впервые показано, что малые добавки сэвилена могут приводить к повышению термоокислительной стойкости ПП, тогда как повышенное содержание вызывает обратный эффект. Проведено исследование теплофизических свойств композитов ПП/сэвилен при различных скоростях анализа.

Исследованы полимер-полимерные композиты ПП/ППС. В отличие от ПП/сэвилен данные композиты образуют однофазную структуру при любых соотношениях. Показано, что повышение доли ППС приводит к повышению скорости кристаллизации и ПТР ПП, вследствие его пластифицирующего действия. При этом практически не изменяется их надмолекулярная структура. Разработаны полимер-полимерные композиты на основе ПП и блок-сополимера пропилена и этилена, характеризующиеся более высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции по сравнению с исходными компонентами.

Практическая значимость. Результаты проведенных исследований использованы при разработке композитных материалов на основе ПП для производства крупногабаритной тары для транспортировки и хранения плодовоовощной продукции на ООО «Строймаш». Установленные закономерности по влиянию состава полимер-полимерных композитов на структуру и термические свойства могут служить для прогнозирования свойств при разработке полимер-полимерных композитов на основе ПП.

На защиту выносятся следующие положения:

- Эффект образования гетерофазной структуры ПП–сэвилена, которая при малых концентрациях сэвилена представлена в виде равномерно распределенных в матрице ПП небольших глобул сополимера, а также образование более крупных структур, которые при достижении определенной концентрации (40 % сэвилена) могут переходить в непрерывную фазу.
- Взаимное влияние ПП и сэвилена на структуру и процессы кристаллизации композитов, подтвержденное методом ИК-спектроскопии.
- Сложные концентрационные зависимости термостойкости композитов ПП/сэвилена.
- Результаты изучения процессов плавления и кристаллизации полимер-полимерных композитов на основе ПП и блок-сополимера пропилена и этилена (ППС), образующих однофазную систему в любых соотношениях.
- Результаты исследования влияния использованных сополимеров на термические свойства (термостойкость) ПП и их интерпретацию: композиты с сэвиленом имеют ярко выраженную гетерофазную структуру, композиты же ПП/ППС являются совместимыми при любых соотношениях. Использование сэвилена приводит к значительным структурным изменениям ПП по сравнению с ППС, однако в обоих случаях выявлены составы, обладающие более высокой термостойкостью.
- Рецептуры полимер-полимерных композитов ПП/ППС, превосходящие по термоокислительной стойкости исходные компоненты в воздушной среде.

- Возможность использования разработанных композитных материалов на основе ПП для производства крупногабаритной тары, предназначенной для транспортировки и хранения плодовоовощной продукции на ООО «Строймаш».

Степень достоверности результатов проведенных исследований настоящей работы подтверждается хорошей воспроизводимостью всех полученных результатов, их согласованностью при использовании независимых методов исследования полученных композитов.

Личный вклад автора. Все исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. При этом автор определял как задачи научного исследования, так и основные методы их решения, проводил описание и интерпретацию результатов, формулировал выводы. Соавторы работ участвовали в обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на IX и X Международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Нальчик, 2013-2014), Международной научной конференции молодых ученых «Перспектива» (г. Нальчик, 2013), VIII Международной научно-практической конференции «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки» (г. Владикавказ, 2013).

Публикации результатов. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, из которых 3 статьи в рецензируемых журналах и изданиях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 41 рисунков, 14 таблиц, выводы и список использованной литературы, включающий 132 наименований.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Термодинамическая совместимость полимеров

При правильном, обоснованном термодинамическом выборе полимеров, между которыми возможно образование водородных связей можно создавать термодинамические совместимые системы. Улучшить совместимость можно также путем смешения гомополимеров с сополимерами [1]. Основная тенденция современной технологии переработки полимерных материалов состоит в их изготовлении из смесей (сплавов) полимеров. Большую роль играет термодинамическая совместимость полимера друг с другом. Термодинамической совместимости посвящено много работ [2-16]. Термодинамическая совместимость: а) возможность компонентов смешиваться друг с другом самопроизвольно с образованием истинного раствора; б) реализация сродства приводит к взаимной растворимости компонентов. Термодинамическое сродство, которое происходит между полимером и растворителем количественно определяют величинами изменения химического потенциала компонентов $\Delta\mu$ или его избыточным значением μ^* , энергией Гиббса смешения ΔG или ее избыточным значением G^* , параметром взаимодействия Флори - Хаггинса χ_1 и вторым вириальным коэффициентом A_2 . Эти же параметры характеризуют термодинамическое сродство и между полимерами. Их определяют экспериментально. При изучении статистической и динамической сорбции паров какой-либо жидкости на индивидуальных полимерах и их смесях, растворение разных полимеров в общем растворителе, коэффициенты взаимодиффузии полимеров [1]. В [17] рассмотрено, что для полимер-полимерных композитов критическое значение χ стремится к нулю. И это показывает, что положительное значение χ характеризует несовместимость полимеров. Термодинамическое условие смешения является отрицательным значением энергии Гиббса. Она представляет собой алгебраическую сумму энтальпии (ΔH) и энтропии ($T\Delta S$):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Для многих совместимых пар полимер-полимер наблюдаются отрицательные значения ΔH и ΔS . На этом основании были сформулированы

термодинамические требования. Выполнение этих требований необходимо для того чтобы полимеры хорошо совмещались друг с другом [18].

1. Энтропия смешения полимеров $\Delta S < 0$. Макромолекулы в смеси располагаются более упорядоченным способом, и образуются совместные упорядоченные полимерные структуры.

2. Энтальпия смешения полимеров $\Delta H < 0$. Энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными.

3. Алгебраическая сумма абсолютных величин ΔH и $T\Delta S$ отрицательная, т. е. $\Delta H > T\Delta S$.

Изучение термодинамики сыграли большую роль в понимании механизма совместимости полимеров и заложили научную основу для создания новых совместимых композиций. Наряду с термодинамическим аспектом совместимость полимеров рассматривается и с позиций взаимодействий макромолекул. Это нашло отражения в монографии [3], авторы указывают на два пути улучшения совместимости, т. е. создания совместимых систем полимер-полимер. Первый путь состоит в соединении макромолекул посредством химических связей, что достигается в результате синтеза блоксополимеров, взаимопроникающих сеток и проведения реакций сшивания компонентов смеси. Наличие химических связей препятствует макрорасслаиванию смесей, даже если компоненты термодинамические несовместимы. Второй путь улучшения совместимости состоит в таком изменении химического строения смешиваемых полимеров, которое приводит к отрицательному значению энергии Гиббса смешения, что достигается двумя способами: 1) смешением полимеров, обладающих функциональными группами, которые способны к сильному взаимодействию; 2) модификацией одного из смешиваемых полимеров путем изменения химического строения мономерных звеньев или путем сополимеризации.

1.1.1 Совместимость смесей полипропилена и этилена

Большой интерес исследований привлекают полимерные смеси. Это одно из перспективных и экономичных направлений модификации полимерных материалов, которые не требуют создания новых производств. Свойства смесей

на основе ПП и ПЭ отличаются от свойств исходных полимеров. Изучение структуры показало, что они несовместимы. ПЭ кристаллизуется в более стабильную орторомбическую решетку, а ПП – в моноклинную форму. Однако оба компонента оказывают обоюдное влияние на процесс кристаллизации и формирование надмолекулярной структуры [19-23].

В работе [24] изучали влияние состава смеси ПП – ПЭ на структуру и свойства образцов. При малых скоростях нагревания может происходить отжиг и реорганизация структуры, а при высоких скоростях эффекты перегрева образцов [25]. Измерения проводились при различных скоростях нагревания V . На рисунке 1 представлены зависимости $T_{пл}$ ПП и ПЭ в смесях от V . У ПЭ температура плавления практически не менялась, а у ПП она увеличивается, с ростом скорости нагревания на $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. В композитах наблюдалась обратная зависимость – температура плавления ПП уменьшалась, а ПЭ возрастала при увеличении V . Для нескольких композиций (рисунок 1 б) зафиксирован был излом зависимости при скорости нагревания 16 град/мин .

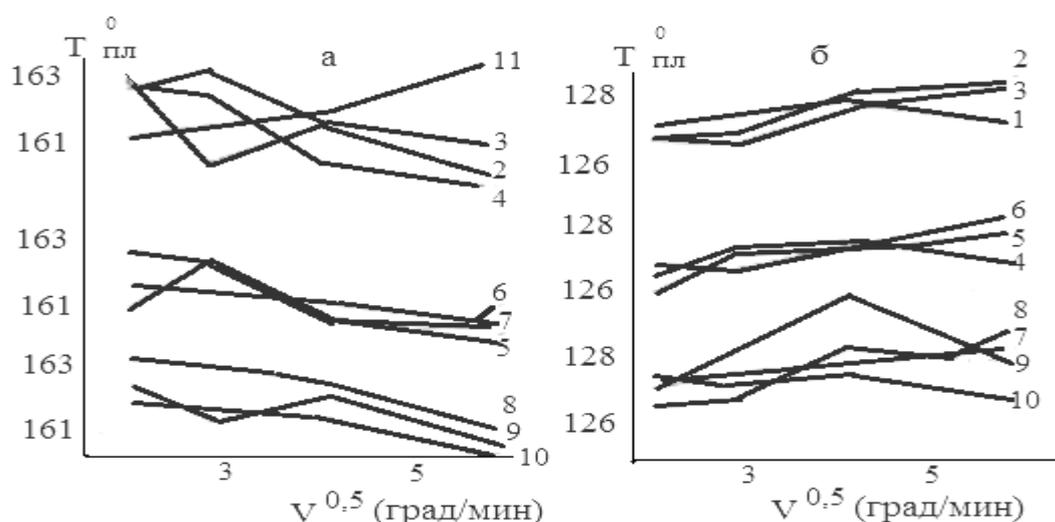


Рисунок 1 – Зависимости температуры плавления ПП (а) и (б) в смесях разного состава от скорости нагревания. Содержание ПП в смесях 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9), 90 (10), 100 (11)

Повышение $T_{пл}$ с ростом V в литературе связывают обычно с перегревом образца. При очень быстром нагревании система не успевает достичь равновесного состояния, и полное плавление кристаллов происходит при более

высокой температуре. Медленное нагревание образца способствует протеканию процессов рекристаллизации и реорганизации, которые приводят к образованию в полимере кристаллов с более высокой температурой плавления. Поэтому увеличение скорости нагревания в этом случае приводит к уменьшению $T_{пл}$ полимера [26]. Таким образом, преобладание одного из противоположных факторов определяет характер изменения $T_{пл}$ от V . По рисунку 1 процессы перестройки кристаллической структуры ПП при нагревании протекают более интенсивно в смесях по сравнению с полипропиленом. Кристаллическая структура ПЭ в смесях более стабильна (рисунок 1 б). Наблюдаемые закономерности были обусловлены взаимным влиянием компонентов смеси на процессы кристаллизации. Изменение температур плавления и кристаллизации в смеси ПЭ и ПП по сравнению с гомополимерами отмечали в работе [27]. В исследованном диапазоне V оба компонента смеси проявляют противоположную тенденцию в изменении $T_{пл}$.

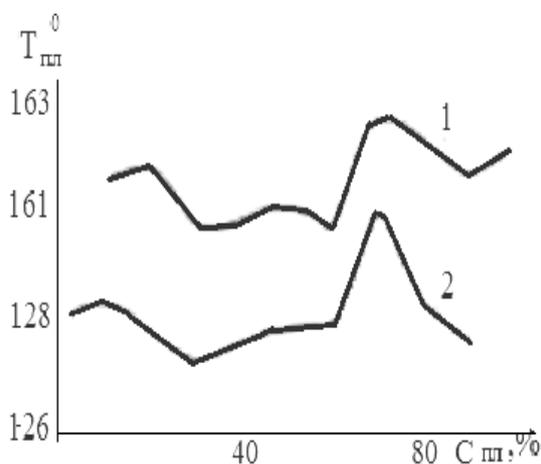


Рисунок 2

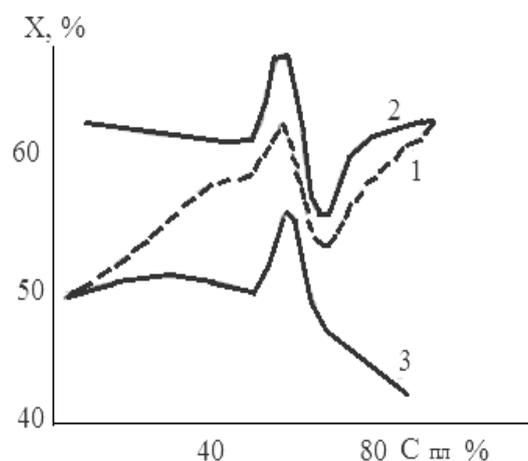


Рисунок 3

Рисунок 2 – Температура плавления ПП (1) и ПЭ (2) для смесей разного состава в зависимости от содержания ПП. Скорость сканирования 16 град/мин, навеска 8 мг
 Рисунок 3 – Зависимости суммарной степени кристалличности для ПП (2) и ПЭ (3) от содержания ПП в смеси

На рисунке 2 представляется зависимость $T_{пл}$ каждого компонента от состава смеси. У ПЭ эта величина изменяется в диапазоне $127,7 \pm 0,5$ °C. Для состава ПП - ПЭ (70:30) $T_{пл}$ несколько выше $129,7$ °C. У ПП, соответствующий

162,4 °С. Сравнение этих данных с зависимостью α (степень кристалличности) от состава представлена на рисунке 3. У ПП приблизительно на одном и том же уровне (61 ± 1) % выделяются два значения: с максимумом для состава 60:40 (66 %) и минимум (55 %). Суммарная степень кристалличности возрастает от 50 до 62 % при увеличении содержания ПП в смеси. Сравнение рисунков 2 и 3 показывает, что максимальная температура плавления ПП и ПЭ приходится на минимальное значение α ПП, и как следствие – минимальную величину α суммарная (состав 70:30). В данном случае образовалась наиболее совершенная, плавящаяся при большей $T_{пл}$, кристаллическая структура ПП, содержащая наименьшее количество дефектов. При кристаллизации они были вытеснены в аморфную фазу. Доля кристаллической фазы при этом уменьшалась. Совершенные кристаллы придают наибольшую жесткость всей системе и затормаживают сегментальную подвижность в аморфной фазе. [24].

В работе [27] исследуется совместимость ПП и ПЭ, плавление и кристаллизация их смесей. Кристаллический полипропилен и полиэтилен характеризуется ограниченной взаимной растворимостью друг в друге [28]. Меняя соотношение компонентов в смеси, можно получить как двухфазные, так и однофазные системы. Наличие или отсутствие двух фаз в бинарной смеси полимеров является основным критерием их совместимости. Чем шире область взаимной растворимости полимеров, тем лучше они совместимы друг с другом [29]. По диаграммам плавкости, полученных на основе динамических измерений, можно судить о фазовых превращениях, происходящих под влиянием изменения температуры, и соответственно о совместимости или несовместимости компонентов в полимерных системах. При плавлении и кристаллизации модуль упругости в полимерах изменяется в несколько раз. Динамический метод исследования плавления и кристаллизации бинарных полимерных систем позволяет осуществлять исследование этих процессов. В этом отношении динамический метод превосходит термографический метод, но не дает количественной характеристики изменения свойств полимерных систем при изменении температуры за пределами собственно фазовых переходов. Резкое

снижение модулей заканчивается при температурах на 5-10 градусов ниже температуры, которая обычно принимается за температуру плавления. Гистерезисные явления регистрируются в этой области температур. При нагревании имеется температурная зависимость модулей. Это вероятно является косвенным доказательством существования надмолекулярных структур в расплавах кристаллизующихся полимеров и задержки их образования при понижении температуры. Задержка в образовании надмолекулярных структур в процессе охлаждения полимера вызывает задержку в кристаллизации. И это может объяснять наличие очень больших петель гистерезиса на кривых зависимости динамических параметров от температуры. В случае смесей этих полимеров термомеханические кривые, полученные при нагревании, не совпадают с кривыми, полученными при охлаждении. В результате наблюдается петля гистерезиса кристаллизации. 10 % ПП в смеси петля гистерезиса близка по форме и по размерам к петле чистого ПЭ. При этом нет никаких признаков наличия второй петли, соответствующей обособленной фазе ПП. Число петель гистерезиса соответствует числу фаз. В расплаве ПЭ при соотношении ПЭ:ПП (5:5) существует непрерывный структурный каркас, образованный кристаллическим ПП. Это значит, что при кристаллизации смесей ПЭ с ПП, ПП не образует плотных структурных образований, имеет трехмерную сетчатую структуру, заполненную расплавом ПЭ. В рассматриваемом случае ПЭ и ПП взаимно увеличивают степень ассоциации макромолекул каждого из полимеров после перехода в вязкотекучее состояние [27]. Увеличение степени ассоциации означает увеличение упорядоченности в расположении макромолекул кристаллизующихся полимеров. Наиболее упорядоченные ассоциаты служат зародышами кристаллизации при последующем охлаждении расплава. Увеличение степени ассоциатов макромолекул в расплаве смеси полимеров приводит к росту числа зародышей кристаллизации каждого компонента в смеси [30].

В работе [28] сделана попытка развить метод совместимости полимеров из их растворов по простой системе полиэтилен-полипропилен. Важно было

выяснить, будут ли свойства совмещенных полимеров отличаться от свойств сополимеров аналогичного состава. На всех кривых нагревания чистых полимеров и сополимеров наблюдаются изотермические эффекты, отвечающие температурной области этих полимеров. Заметно отличаются от упомянутых кривые нагревания смесей полимеров. В большинстве случаев на кривых наблюдаются два эндотермических эффекта, которые отвечают температурной области перепада чистых полимеров. В некоторых случаях смесей они подобны кривым нагревания исходных полимеров, т. е. на них выявляется один эндотермический эффект, что должно служить одним из признаков совместимости полимеров. Термографические кривые смесей полимеров, показывают, что концентрационная область совмещения этих полимеров является ограниченной. Совмещение наблюдается только в строении определенной области так, что уменьшение концентрации полиэтилена или увеличение концентрации полипропилена в смеси приводит к расслоению. Известно, что температурная область плавления сополимера отличается от температурной области плавления чистого полиэтилена всего лишь на 15-18 градусов. Следовательно, в случае совмещенной смеси полимеров эти различия должны еще более уменьшаться и составлять несколько градусов, что и наблюдается на термограммах. Был установлен факт небольшой разницы в температурах плавления гомополимеров и совмещенных смесей полимеров. Дифференциальный термический метод позволил установить концентрационные границы несовместимости смесей полиэтилена с полипропиленом.

1.2 Теплофизические свойства изотактического полипропилена

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет определить такие параметры веществ, как температура, энтальпия, теплоемкость, энергетические изменения. [31].

По тепловым свойствам изотактический ПП резко отличается от атактического в твердом виде и в расплаве. Удельная теплоемкость изотактического ПП возрастает линейно с температурой до 100 °С. Эта зависимость выражается следующим уравнением:

$$C_p = 0,3669 + 0,00242 t \quad (2)$$

где t – температура, °С

При температуре выше 100 °С удельная теплоемкость изотактического ПП резко увеличивается, и доходит до температуры плавления 166 °С. Затем падает до величины 0,65 кал/(г·град) (для расплава). Высокоизотактический ПП практически не обнаруживает перехода второго рода. Зато при температуре, близкой к точке плавления кристаллитов, его удельный объем переходный. Характер кривых растяжения в области температуры стеклования также резко изменяется. Если ниже температуры стеклования полимер претерпевает разрыв в области малых гуконских деформаций, то в интервале температур от -10 до -15 °С на кривых растяжения отчетливо различаются предел текучести и начало ориентации испытуемого образца. Согласно результатам измерения динамического коэффициента потерь и удельной теплоемкости, температура стеклования ПП равна соответственно -20 и -12 °С, а согласно дилатометрическим исследованиям – колеблется в пределах от -18 до -35 °С [32].

Температура плавления кристаллического ПП, как и температура стеклования, зависит от используемого определения, а также стереоизомерного состава полимера, т. е. содержания в нем атактических и стереоблочных структур. Из работы Натта [33] известно, что температура плавления изотактического ПП с возрастанием атактических фракций снижается незначительно, тогда, как температура плавления стереоблоксополимера с понижением кристалличности резко падает.

Температура плавления полимера зависит от условий, в которых проходит кристаллизация. В работе [34] показано влияние давления в процессе охлаждения расплава на температуру плавления ПП и выведено уравнение:

$$T_{пл} = 171,0 + 0,040 (P - 50) \quad (3)$$

где $T_{пл}$ - температура плавления, °С; P - давления, ат.

Сополимеры пропилена с этиленом при низких температурах также характеризуются повышенной удельной ударной вязкостью снижения кристалличности и температуры стеклования.

1.2.1 Теплофизические свойства металлоценового полипропилена

В работе [35] изучали теплофизические свойства ПП с различной молекулярной массой и синтезировали на металлоценовом катализаторе. Он содержит разное количество стереодефектов. Использование металлоценовых катализаторов для синтеза изотактического ПП позволяет регулировать как молекулярную массу, так и число молекулярных изомерных дефектов и получать композиционно однородный полимер с их статистическим распределением вдоль цепи [36-38]. В зависимости от специфики металлоценового катализатора и от условий полимеризации полимер может содержать разное количество комбинаций стереодефектов (первичный энантиоморфизм) и региодефектов (вторичные мезо - и рацемические включения). Беспорядочное распределение дефектов в свою очередь влияет на среднюю длину кристаллизующихся полностью изотактических сегментов. Повышение концентрации дефектов, снижение степени изотактичности приводят к изменению структурных и теплофизических характеристик ПП, в частности и понижению степени кристалличности за уменьшения размеров и совершенства кристаллитов, а также к изменению надмолекулярной структуры, что проявляется в понижении температуры и теплоты плавления полимера [37, 39 - 41]. При этом меняются и механические свойства. Наблюдается переход от жестких термопластичных материалов к высокоэластическим с большим удлинением при вытяжке. Так, при содержании изотактических пентад менее 40 % кристалличность понижается до 10 % и, полимер начинает проявлять свойства эластомер [38, 40 - 41]. Таким образом, изменяя концентрацию дефектов, можно получить набор полимеров с непрерывным изменением механических свойств от термопластов до эластомеров, в которых аморфная матрица усилена трехмерной сеткой, образованной кристаллитами. Для формирования такой сетки важны размер, строение кристаллитов и их теплофизические характеристики. Изотактический ПП имеет сложное фазовое строение. Известны три различные кристаллические формы (α , β , γ фазы). Обнаруживается в ПП и мезоморфная (сметическая) форма [42-44]. Изотактический ПП, полученный с применением традиционных

гетерогенных каталитических систем Циглера - Натта обычно кристаллизуется в наиболее распространенной моноклинной α -форме. А гексагональная - β , и орторомбическая γ -формы появляются только при определенных условиях кристаллизации. В то же время образцы изотактического ПП, полученные на гомогенных металлоценовых катализаторах, легче образуют γ -форму. Обычно такие образцы состоят из смеси α , β -фаз. Структура орторомбической ячейки γ -фазы своеобразна - она имеет необычно большой размер, а оси макромолекул в соседних бислоях не параллельны, а наклонены под углом 80 градусов. Исследование ПП различной ММ при постоянной концентрации дефектов, а также образцов с разным содержанием дефектов (изотактичность 95 и 90,8 %, стерео - и региодефекты) показало, что дефекты, статистически распределенные вдоль цепи, благоприятствуют образованию γ -фазы [45]. В работе установлено, что содержание α - и γ - модификаций связано и с условиями кристаллизации. При изотермической кристаллизации доля γ - фазы проходит через максимум при определенной температуре кристаллизации в зависимости от содержания дефектов и ММ образцов. Там же рассмотрены термодинамические и кинетические аспекты образования γ - фазы. Отмечено, что быстрая кристаллизация расплава в ледяной воде или при 25 °С приводит к образованию α -фазы, а в более тонких пленках – смектической формы. Аналогичный вывод был сделан и в работах [38, 46]. Обнаружено, что неизотермическая кристаллизация при высоких скоростях охлаждения расплава дает α -фазу, в то время как низкие скорости охлаждения приводят к увеличению количества γ -фазы, при этом с ростом концентрации стереодефектов эта зависимость усиливается. Анализ плавления ПП [45, 46] привел к различным выводам. Так, в работе [45] было предложено, что пики плавления γ -фазы появляются при более низких температурах, чем α -фазы, хотя небольшая часть γ -кристаллитов может сохраняться вплоть до полного плавления. В то же время в работе [46] в образцах со степенью изотактичности 94, 93 и 91 % не было обнаружено отдельных пиков плавления α - и γ -фазы, и был сделан вывод о том, что эти модификации имеют очень близкие температуры плавления. Степень изотактичности образцов

определялось по содержанию пентад, и она изменялась от 25 до 95 % (М 25-М 95). Для сравнения использовали ПП с изотактичностью 95 %, синтезированного с использованием катализатора Циглера - Натта (ЦН 95). Термограммы нагревания образцов ПП (рисунок 4) имели характерные особенности, связанные как с изменением степени изотактичности образцов, так и с термической предысторией образцов.

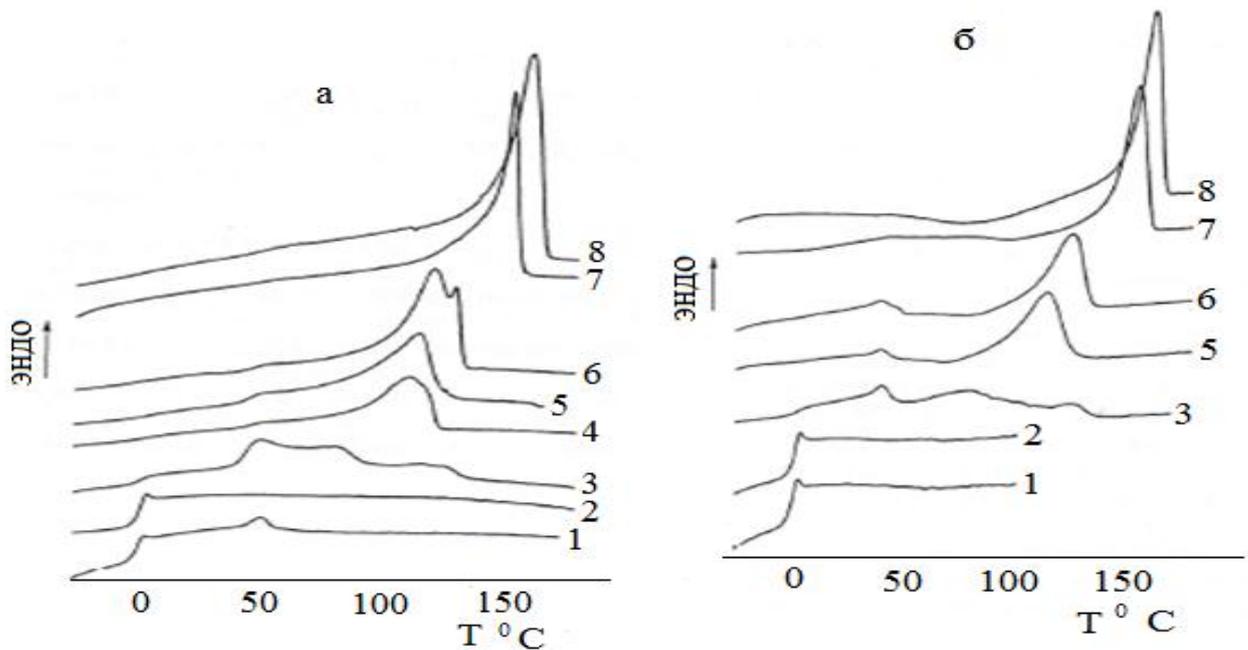


Рисунок – 4 ДСК-кривые нагревания медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов М 25 (1), М 29 (2), М 50 (3), М 72 (4), М 78 (5), М 82 (6), М 95 (7) и ЦН 95 (8) после их хранения при 20 °С в течение 30 суток (а) и при 0 °С в течении 15 суток (б). Скорость нагревания 20 град/мин

Общим для всех образцов низкой изотактичности (25 и 29 %) является отсутствие пиков плавления после расстекловывания (вблизи 0 °С) вплоть до 200 °С, что свидетельствует об их аморфном фазовом состоянии. При повторном нагревании наблюдается аналогичная картина. Заметный эндотермический пик с максимумом 50-53 °С появляется в образце М 25 лишь через месяц хранения при комнатной температуре (рисунок 4 а, кривая 1), а в высокомолекулярном М 29 - через несколько месяцев хранения, что, очевидно, связано с затрудненной кристаллизацией ПП с большим количеством стереодефектов при высокой ММ. В

свежеприготовленном низкомолекулярном образце М 50-К с высоким содержанием γ -фазы (89 %) присутствуют два примерно равных по площади пика плавления - низкий и широкий с максимумом при 72 °С и более узкий при 118 °С (рисунок 4а). Похожее поведение обнаруживается в образце и после охлаждения из расплава со скоростью 3 град/мин, в ходе которого фиксируются два пика кристаллизации с максимумами при 57 и 87 °С; их форма и площадь соответствуют пикам последующего плавления. Существование двух эндотермических пиков на кривых нагревания этих образцов не может быть связано с рекристаллизацией при сканировании. Такие эффекты следует относить либо к плавлению двух типов кристаллитов с разной степенью дефектности и разными размерами, либо к плавлению кристаллитов различной морфологии. Отметим, что подобное поведение наблюдалось ранее при плавлении и кристаллизации ПЭ [47]. Эти эндо - пики не относятся к плавлению кристаллитов разных модификаций (α и γ -фазы), о чем свидетельствуют данные ДСК для образцов с более высокой степенью изотактичности (М 72-К, М 78-К и М 82-К) (рисунок 5 а), которые также содержат большое количество γ - фазы. Однако на термограммах указанных образцов имеются одиночные пики плавления при 110, 114 и 120 °С и с началом плавления при 20 - 30 °С. Основные высокотемпературные пики плавления закаленных образцов соответствуют аналогичным пикам медленно охлажденных, однако их температура на 2 - 3 градуса выше, а низкотемпературные пики выражены более четко. Эти факты, а также форма кривой нагревания закаленных образцов с характерным прогибом перед основным пиком свидетельствуют о рекристаллизации в ходе сканирования, в результате которой мелкие и дефектные кристаллиты увеличивают свои размеры и (или) степень совершенства практически вплоть до самого пик плавления.

Появление множественных пиков плавления при хранении было изучено на примере образца М 50. При хранении в течение месяца при комнатной температуре в образце М 50-К постепенно появляется дополнительный

низкотемпературный пик с максимумом при 50 °С (рисунок 5а), а в М 50-3, хранящемся при 0 °С, через 15 суток наблюдается пик при 38 °С (рисунок 5 б).

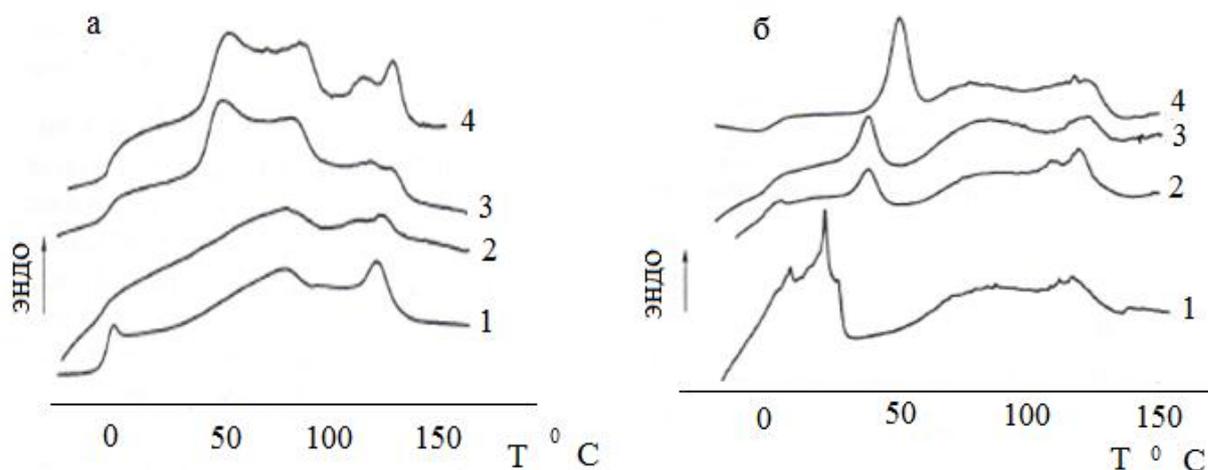


Рисунок 5 – ДСК - кривые нагревания образцов М50-К (а) и М50-3 (б). а: 1-сразу после охлаждения расплава со скоростью 3 град/мин, 2 - 4 –после хранения в течение 5 (2), 30 (3) и 50 суток (4) при 20 °С; б: 1-сразу после закалки расплава, 2-4 –после хранения в течение 3 (2), 180 суток (3) при 0 °С и 180 суток при 20 °С (4). Скорость нагревания 20 град/мин

При более длительном хранении температура и высота пиков увеличиваются. Особенно отчетливо это проявляется для медленно охлажденного образца М 50-К: со временем низкотемпературный пик при 70 °С, расщепляясь на два, возрастает по площади, тогда как высокотемпературный пик при 120 °С уменьшается, также расщепляясь на два (рисунок 5 а). Таким образом, при хранении происходит фракционирование полимера, и низкотемпературный пик связан с плавлением мелких кристаллитов, сформировавшихся в результате отжига при комнатной температуре. Аналогичный процесс рекристаллизации наблюдается и при хранении закаленного образца М 50-3 (рисунок 5 б). Понижение степени изотактичности (при переходе от М 95 до М 50) приводит к существенному уменьшению теплоты плавления как в медленно охлажденных образцах (от 113 до 54 Дж/г), так и в закаленных (от 84 до 44 Дж/г), что соответствует понижению кристалличности К ДН от 68 до 33 % для первого ряда и от 51 до 27 % для второго. Таким образом, теплофизические свойства

изотактического ПП в значительной степени определяются его молекулярным строением и надмолекулярной структурой, тогда как скорость процессов кристаллизации и рекристаллизации зависит от ММ, что в свою очередь отражается на строении кристаллической и аморфной фазы, однако в меньшей степени, чем влияние стереодефектов и термической предыстории образцов [35].

А в работе [48] изучали окисляемость металлоценового изотактического полипропилена. В последнее время растет интерес к ПП, который получают на современных высокоэффективных гомогенных металлоценовых катализаторах (МЦК) [49-52]. Последние в отличие от гетерогенных промышленных катализаторов вследствие однотипности активных центров позволяют направленно регулировать микроструктуру полимерной цепи и получать ПП с узким ММР. Использование МЦК открывает широкие возможности для производства новых материалов, расширения ассортимента и областей применения полиолефинов, и в первую очередь ПП. Известно, что надмолекулярная структура ПП влияет на процесс старения полимерного материала. В данной работе сравнивают устойчивость к термоокислительной деструкции изотактического ПП, полученного с использованием гомогенных МЦК и гетерогенного титанмагниевого катализатора, на основе анса – металлоценов, активированных полиметилалюмоксаном [52, 53]. Для расчета степени кристалличности ПП в качестве стандартной теплоты плавления использовали значение $\Delta H_0 = 165$ Дж/г [54]. Для изучения сорбции фенил – β -нафтиламина (ФНА) образцами изотактического ПП, были получены на разных катализаторах пленки. Образцы изотактического ПП получают в разных условиях и могут различаться между собой, как стереорегулярностью, так и уровнем беспорядка в упаковке макромолекул. Это определяет содержание аморфной и кристаллической фазы полимеров. При изотермической кристаллизации ПП образуется более регулярная структура, увеличивается степень кристалличности - и все это приводит к увеличению периода индукции окисления полимера. Исследованные образцы металлоценового изотактического ПП по основным показателям (ММ, степень изотактичности, температура плавления) близки к

полимеру, получаемому на титан - магниевом катализаторе. Основные отличия - более узкое ММР, более высокие значения теплоты плавления, и степени кристалличности. Период индукции для образцов, синтезированных на МЦК, значительно выше, чем для образца ПП, полученного на гетерогенном катализаторе. Увеличение периода индукции в ряду металлоценовых ПП с разной степенью кристалличности можно связать с изменением степени упорядочения образцов, синтез которых осуществлялся на МЦК различного типа. С уменьшением степени кристалличности также повышается скорость окисления ПП. Наибольшее отличие наблюдается при низких температурах окисления. Приведенные данные соответствуют об участии кристаллитов ПП в обрыве кинетических цепей реакции окисления. Об увеличении степени упорядочения образцов металлоценовых полимеров свидетельствуют и данные по сорбции ФНА. Механизм такой сорбции был рассмотрен в работе [55], в которой форма изотермы объяснялась перестройкой центров сорбции при высоких значениях осмотического давления ФНА, растворенного в полимере. Концентрация центров сорбции, в качестве которых выступают разнообразные переплетения полимерных цепей, в ПП, полученном на гетерогенном катализаторе, в 2 раза выше, чем в образцах ПП, синтезированных на МЦК.

Как показано в работах [56, 57], упаковка макромолекул в кристаллической фазе для металлоценового, изотактического ПП более совершенна по сравнению с изотактическим ПП, полученным на гетерогенном катализаторе. Кривые плавления этих образцов показывают более широкий пик плавления титанового ПП, по сравнению с узким пиком плавления для металлоценового изотактического ПП. Это свидетельствует о значительной разнице в распределении стерео - и региодефектов в полимерных цепях изотактического ПП, синтез которого осуществлялся на гетерогенных и гомогенных катализаторах. МЦК с однородными активными центрами обеспечивают синтез изотактического ПП с узким ММР и однородным распределением дефектов в полимерных цепях. Гетерогенные катализаторы, вследствие их полицентровости, приводят к получению изотактического ПП с широким ММР и широким набором

полимерных цепей различной стереорегулярности, причем фракции с более низкой ММ обладают более высоким содержанием стереодефектов [57]. Следствием более широкого распределения по ММ и стереосоставу является более широкий пик плавления этого полимера. Известно, что окисление протекает преимущественно в аморфной фазе полимеров. Можно полагать, что поскольку металлоценовый изотактический ПП обладает более однородным строением кристаллических областей и, как следствие этого, более однородной структурой межкристаллических проходных цепей, его аморфная фаза менее доступна как для сорбции ФНА, так и для протекания реакций окисления. Очевидно, что сорбционные характеристики и величины периодов окисления изотактического ПП, полученные на гомогенных и гетерогенных катализаторах, должны отличаться. Поэтому образцы с близкой степенью кристалличности, но синтезированные на катализаторах различного типа, могут иметь значительное отличие в величинах периодов индукции окисления. Таким образом, в зависимости от типа применяемого катализатора (гомогенного или гетерогенного) образцы изотактического ПП характеризуются разным строением кристаллической и аморфной областей, вследствие чего они отличаются как по сорбционной емкости по отношению к ФНА, так и по устойчивости к действию кислорода воздуха [48].

В работе [58] было высказано предположение о влиянии кристаллитов не только на растворимость кислорода в полимере, но и на кинетику радикальных реакций посредством участия кристаллических образований в обрыве кинетических цепей окисления. Работа [59] посвящена изучению термоокисления сополимеров пропилена и этилена, которые были синтезированы в среде жидкого полипропилена в присутствии высокоактивной гомогенной изоспецифической металлоценовой каталитической системы [60]. А также исследованию связи между структурой и термоокислительной способностью сополимеров пропилена с небольшим содержанием этиленовых звеньев. Металлоценовые катализаторы обладают уникальными возможностями для регулирования молекулярной структуры полиолефинов и открывают новые возможности в процессах гомо - и

сополимеризации α - олефинов [51, 61]. Сополимеры, синтезированные на гомогенных системах, характеризуются однородным распределением сомономеров в полимерной цепи и отсутствием низкомолекулярных фракций, обогащенных сомономером. С увеличением содержания этиленовых звеньев в полипропиленовой цепи уменьшается температуры плавления кристаллитов ПП, что непосредственно связано с изменением их морфологии: вместо α - модификации формируется γ - модификации. Изменение морфологии обусловлено разбиением полимерной цепи ПП этиленовыми звеньями на пропиленовые последовательности, которые кристаллизуются в γ -форме. Помимо изменения строения кристаллитов происходит уменьшение энтальпии плавления СПЭ, следовательно, падает степень кристалличности. Так как кристаллизуются только ПП последовательности, аморфные области сополимеров, определяющие термоокислительную способность полимера, обогащаются этиленовыми мономерными звеньями [59].

В работе [62] изучалась стойкость к термоокислительной деструкции изотактического и металлоценового полипропилена и сравнение со свойствами каплена. Стереоселективные катализаторы позволяют получать изотактические, синдиотактические и стереоблочные материалы с более высокой ударной вязкостью и твердостью [63]. В работе использовались образцы с различной морфологией, а, следовательно, с разной структурой кристаллических и аморфных областей, степенью кристалличности, температурой плавления и прочностными свойствами. В качестве модификатора был использован в работе [64] ДАФ. Одним из недостатков ПП является низкая стойкость к воздействию повышенных температур, как в процессе переработки, так и эксплуатации. В результате деструкции полимеров при переработке долговечность изделий в условиях эксплуатации снижается. Свойства полипропилена могут различаться в зависимости от морфологических форм кристаллических образований и от типа надмолекулярных структур [65]. В настоящей работе были получены зависимости энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ и кристаллизации $\Delta H_{кр}$, температуры плавления $T_{пл}$ и кристаллизации $T_{кр}$, полуширины пика плавления $h_{1/2}$ от времени окисления.

Энтальпией 1-го плавления является энтальпия плавления исходного материала, окисленного при различных временах. $\Delta H_{пл1}$ характеризует структуру исходного окисленного материала. В процессе окисления при больших временах кристаллические области разрушаются, а, следовательно, $\Delta H_{пл}$ и $T_{пл}$ падают. Энтальпия 2-го плавления – эта энтальпия плавления расплавленного и вновь закристаллизованного ПП. Кристаллизация и плавление происходят в одинаковых условиях. Энтальпия 1-го и 2-го плавления для каплена отличаются мало, что указывает на отсутствие влияния функциональных групп из-за малой степени окисления. Оба параметра проходят через максимум при времени окисления примерно 30 ч, что может объясняться отжигом кристаллитов. [66]. Теплота 2-го плавления располагается ниже теплоты 1-го плавления. При этом наблюдается небольшое падение теплоты плавления всех металлоценовых образцов в процессе окисления. При разрушении кристаллитов степень кристалличности меняется мало. Нелетучие продукты, образовавшиеся в процессе окисления, мешают повторной кристаллизации. В работе также исследовали влияние ДАФ на процесс окисления полипропилена. При добавлении ДАФ содержание ОН - групп во всех исходных материалах увеличивается, что объясняется наличием этих групп в модификаторе. В процессе окисления содержание гидроксильных групп для всех марок полипропилена снижается и изменяется механизм окисления, т.е. сначала окисляется ДАФ, а потом полипропилен. Введение ДАФ приводит к уменьшению температуры плавления полипропилена. А у образца 1033 температура плавления при длительном окислении увеличивается. И это свидетельствует о его повышенной стойкости к термоокислительной деструкции. Снижение степени кристалличности при переплавке объясняется протеканием реакции окисления этого материала. Степень кристалличности в процессе окисления также проходит через максимум, однако, снижается меньше, чем у немодифицированного образца. В то же время у модифицированного материала наблюдается более заметное снижение степени кристалличности после переплавки [68]. В процессе окисления полуширина 1-го и 2-го пиков плавления почти не меняется, и только при длительном окислении падает. Следовательно, введение ДАФ приводит к

получению более однородного материала. Таким образом, в этой работе изучено окисление полипропилена различных марок в твердой фазе и показано, что введение модификатора – диалкилфталата – приводит к повышению стойкости ПП к термоокислительной деструкции. Высокая стойкость к деструкции наблюдается у металлоценового полипропилена марки 1033 по сравнению с промышленным полипропиленом [62].

1.2.2 Термоокисление полипропиленов с разной молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением

Термоокисление полипропиленов с разными ММ и ММР сопровождаются структурными перестройками. Их изучали в работе [69]. Эндотермы плавления образцов изначально идентичные, представляющие собой один пик, в результате окисления изменяются по-разному. У окисленных образцов ПП-1 уже на начальной стадии процесса появляется низкотемпературное плечо. С ростом продолжительности окисления увеличивается его интенсивность и возникает еще один высокотемпературный максимум. Таким образом, на термограмме окисленного ПП имеются три пика, один из которых более чем на 10 °С ниже, другой выше $T_{пл.}$ кристаллитов неокисленного ПП. При глубоком окислении, когда в образце накапливаются заметные концентрации карбонил - и гидроксилсодержащих продуктов, происходит значительный рост интенсивности низкотемпературного пика, а также уменьшение интенсивности и $T_{пл.}$ в максимуме высокотемпературного пика. Повторное плавление окисленного ПП-1 после перекристаллизации приводит к исчезновению, как низкотемпературного плеча, так и высокотемпературного пика. Один пик плавления сохраняется и после многократной перекристаллизации образца. При этом изменение формы эндотермы сопровождается значительным падением величины энтальпии плавления. Причиной появления низкотемпературного плеча на кривой ДСК окисленного ПП-1 является сворачивание проходных межламельных цепей. Наименьшая степень свернутости при размораживании их подвижности характерна для поверхностей кристаллитов. Энергия активации эндотермических процессов в окисленных образцах (продолжительность окисления 60 мин) ПП-1 и

ПП-2 проводилась с использованием зависимости температуры в максимумах пиков плавления от скорости нагревания образца.

Оценка энергии активации определялась по формуле [70]:

$$E_a = (R T_1 T_2 / T_2 - T_1) \ln (v_2 / v_1), \quad (4)$$

где универсальная газовая постоянная $R = 8.31$ Дж/моль К; T_1 , T_2 - температуры в максимуме пика при скорости нагревания v_1 и v_2 соответственно. [71-72]. Различие энергии активации у ПП-1 и ПП-2, обусловлено разной исходной структурой кристаллитов. [70]. С другой стороны этот пик может возникать вследствие ускорения кристаллизации под действием окислительной деструкции выпрямленных межламелярных проходных цепей и принадлежать высокоплавкой фракции кристаллитов. У ПП-2 конформационные переходы выражены менее явно. Происходит рост содержания выпрямленных проходных цепей в спиральной TG - конформации в межкристаллитных областях. Конформационные переходы определяются степенью свернутости цепей. Поэтому они имеют возможность более явно реализоваться в ПП-1, чем в ПП-2 из-за большего содержания свернутых цепей [69].

Как влияет структура на процесс термоокисления смесей ПП высокой плотности было изучено в работе [73]. Добавление ПП в ПЭВП модифицирует его структуру [74 - 75]. Это отражается на реакционной способности полимера, на термоокислительной стабильности [75 - 76] и на процессе автоокисления [77]. Смешение ПП и ПЭВП приводит к изменению в механизме и кинетике процесса автоокисления исходных полимеров [77]. Характер изменения определяется составом смеси, так как от состава зависит степень гетерофазности, наличие межфазного слоя, его строение, а также микроструктура компонентов смеси. Согласно [77] межфазный слой, его строение определяют особенности механизма поглощения кислорода полимерной смесью. Кинетика поглощения кислорода, в основном, зависит от молекулярной структуры компонентов смеси. В этой работе использовали неингибированные полимеры. Полиэтилен высокой плотности ПЭВП, их смеси: № 1- из общего раствора полимеров в кипящем метаксилоле с последующим их соосаждением из горячего раствора холодным этиловым

спиртом, № 2 – соосаждением раствора после охлаждения, № 3 – смешением на шаровой мельнице в течение 60 мин. С последующим пропусканием через микроэкструдер при 180 градусов. Эти образцы имели состав 10 масс. % ПП и 90 мас. % ПЭВП. Как известно, влияние на морфологию и структуру смесей можно оказывать не только изменением состава смеси, но также изменением режима смешения при одном составе [78]. Исследование процесса окисления образцов смеси одного состава, полученных разными способами смешения, позволяет исключить влияние состава смеси на кинетику окисления и выделить роль структурных параметров. Эндотермы чистых полимеров имеют по одному пику в характерной для них области. На эндотермах плавления смеси №1 наблюдаются два пика в температурных областях, соответствующих плавлению ПЭВП и ПП. Эндотермы плавления образцов № 2 и 3 характеризуются также как у предыдущего образца пиками ПЭВП и ПП. Но ПП имеет сложную форму и состоит из двух перекрывающихся пиков - интенсивного низкотемпературного и мало интенсивного высокотемпературного у образца № 2 и мало интенсивного низкотемпературного и интенсивного высокотемпературного у образца № 3. Сопоставление параметров кристалличности исходных полимеров и компонентов смесей при смешении полимеров приводит к аморфизации обоих компонентов. Из трех образцов самое большое снижение степени кристалличности ПЭ компонента наблюдается в образце № 3, несколько меньше – в образце № 1 и самое малое – в образце № 2. В то же время уменьшение степени кристалличности – самое значительное у образца № 2, несколько меньше – у образца № 1 и самое малое у образца № 3. Таким образом, самую высокую степень кристалличности ПП компонента имеет образец, полученный медленным охлаждением раствора. Степень кристалличности несколько больше, чем у образца № 1. И степени кристалличности обоих компонентов близки в образце смеси, полученной механическим смешением полимеров.

1.3 Теплофизические свойства изотактического полипропилена и композитов

1.3.1 Теплофизические свойства полипропилена, модифицированного этиленпропиленовым сополимером

В работах [79,80] использовали изотактический полипропилен отечественного производства. Степень кристаллизации ПП из расплава получали с помощью изотерм по формуле [54]:

$$\alpha = \Delta H_t / \int \Delta H \quad (5)$$

где α – степень кристаллизации или превращения расплава в кристаллическую фазу,

$\Delta H_t / \int \Delta H$ – теплоты кристаллизации, выделившиеся за время t и за время процесса, ΔH пересчитывали на содержание ПП.

На рисунке 6. приведены эндотермы плавления ПП, СКЭП и их смесей разного состава. У чистого ПП имеется один пик плавления в температурной области, соответствующей плавлению α - модификации кристаллитов [26].

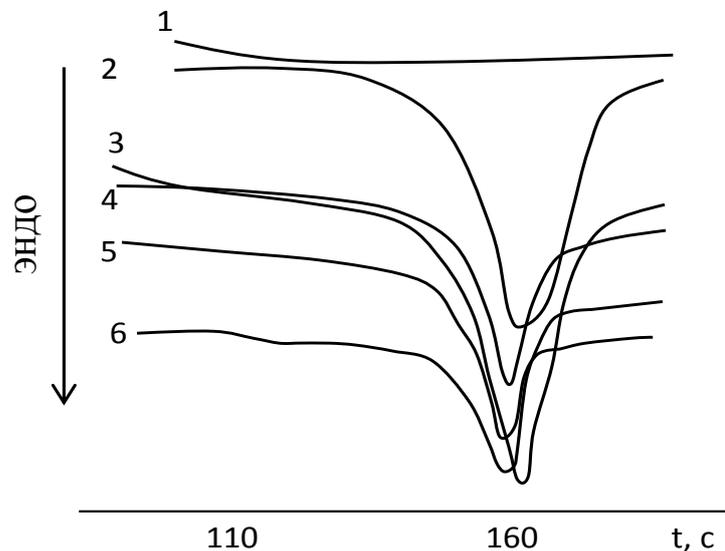


Рисунок 6 – Эндотермы плавления образцов СКЭП (1), ПП (2) и их смесей. Состав 9,1 (3), 23,1 (4), 28,6 (5) и 33,3 мас. % СКЭП (6)

На эндотерме плавления чистого СКЭП появляется малоинтенсивный пик около – 100 °С. Положение этого пика на температурной шкале позволяет его отнести к плавлению ПЭ кристаллитов. Эндотермы плавления смесей с низким

содержанием СКЭП имеют один пик плавления ПП компонента. Эндотермы плавления смесей с высоким содержанием СКЭП демонстрируют по два пика, относящихся к плавлению ПП и ПЭ кристаллитов. Наличие двух пиков плавления ПП и СКЭП на термограмме ДСК указывают на фазовое разделение компонентов в смеси, т. е. смеси являются гетерофазными системами.

Данные ДСК, полученные из эндотерм плавления и экзотерм кристаллизации ПП в смесях, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Теплофизические параметры образцов ПП-СКЭП

Содержание СКЭП, масс. %	$T_{\text{max.пл ПП}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{нач. пл ПП}}^{\circ\text{C}}$	$\Delta H_{\text{пл ПП}}$ Дж/г	$T_{\text{кр ПП}}^{\circ\text{C}}$	Степ. крис. ПП, %	Степ. крис. ПЭ, %
0	163,4	114,0	86,6-89,7	109,0	58,9-61,0	-
9,1	159,8	120,0	77,9-83,0	108,6	53,0-56,5	-
16,7	162,8	118,4	71,4-72,3	107,8	48,6-49,2	-
23,1	159,0	123,4	69,2-76,4	108,6	47,1-52,0	7,3-9,9
28,6	158,0	130,4	67,6-73,5	108,6	46,0-50,0	8,0-9,7
33,3	161,4	129,8	66,2-71,0	107,6	45,0-48,2	4,6-5,3
50,0	160,4	128,4	71,4-73,0	107	48,0-49,7	-
100,0	100 (ПЭ)		30-44 (ПП)	-	-	10-15

При расчете степени кристалличности удельная теплота плавления кристаллитов для ПП 147, для ПЭ 295 Дж/г [26].

Введение СКЭП в ПП приводит, во-первых, к изменению степени кристалличности компонентов, во-вторых, к изменению в строении ПП кристаллитов. Исходя из анализа эндотермических пиков плавления СКЭП, показывает, что степень кристалличности сополимера в смесях заметно снижается. С ростом содержания СКЭП $T_{\text{пл}}$ ПП фазы уменьшается, понижаются величины энтальпии плавления и, соответственно, степени кристалличности этого компонента $T_{\text{кр}}$ уменьшается незначительно. Пик плавления ПП сужается, уменьшается его полуширина $\Delta h^{1/2}$, что, указывает на увеличение однородности в строении кристаллитов. Падение теплоты плавления и степени кристалличности ПП свидетельствует о частичной аморфизации полимера. Увеличение $T_{\text{нач.пл}}$ и рост однородности кристаллических структур говорит, что аморфизация происходит за счет исчезновения низкоплавкой фракции кристаллитов. Известно,

что фаза каучука, распределенная в ПП, может играть роль гетерогенных зародышей кристаллизации и ускорять формирование кристаллитов. В то же время в случае взаимной растворимости компонентов друг в друге, т.е. при наличии межфазного слоя, формирование кристаллитов в смесях полимеров замедляется. Таким образом, закономерности процесса кристаллизации могут указать на особенности структуры смесей ПП – СКЭП. Кинетику изотермической кристаллизации ПП в смесях изучали также методом ДСК. Кинетику изотермической кристаллизации ПП описывает уравнение Аврами - Колмогорова [54]:

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (6)$$

где K – константа скорости, n – показатель, характеризующий геометрию растущего кристалла. Изотермы кристаллизации смесей спрямляются в координатах этого уравнения. Скорость формирования кристаллитов определяется по времени, за которое формируется половина кристаллитов, полупериод кристаллизации [54]:

$$t_{1/2} = 1/W_{кр.} \quad (7)$$

Во всех образцах константы скорости кристаллизации K уменьшаются, а $t_{1/2}$ экспоненциально растут с увеличением $T_{кр.}$ Скорости кристаллизации образцов смесей при низких $T_{кр.}$ близки, а при высоких $T_{кр.}$ уменьшаются. Введение СКЭП в ПП приводит к замедлению изотермической кристаллизации. В смесях наблюдается увеличение $t_{1/2}$ и падение K . Величина, на которую снижается скорость кристаллизации, зависит от состава смеси. Увеличение полупериода кристаллизации может быть связано с замедлением скорости роста кристаллитов. Скорость роста может снижаться из-за наличия взаимодействий между ПП и СКЭП на молекулярном уровне и при этом может мешать диффундировать макромолекулам ПП к центрам зародышеобразования и укладываться в складки.

В работах [81, 82] показано, что при введении СКЭПТ разных марок в разных концентрациях в ПП может приводить к незначительному снижению температуры плавления в максимуме эндотермы на 1,5-3 °С (в первичном и во вторичном плавлении). При введении СКЭПТ с меньшим содержанием

пропиленовых звеньев (СКЭПТ-552), почти не смещает температуру начала плавления (примерно на 1 °С по сравнению со СКЭПТ-505). Отсутствие четкой зависимости теплофизических параметров от структуры компонентов смесей показывает, что параметры определяются не только структурой компонентов смесей, но и их фазовым состоянием. Предполагается, что каучук в ПП играет роль зародышеобразователя. Введение каучука приводит к уменьшению размеров сферолитов ПП и изменяет степень кристалличности. В самом каучуке при смешении его с ПП наблюдается нарушение регулярности этиленовых последовательностей. В процессе окисления наблюдается увеличение теплоты плавления чистого полимера и падение теплоты плавления смесей ПП-СКЭПТ (рисунок 7).

Причем для систем с более высоким содержанием каучука это падение выражено сильнее. Уменьшение молекулярной массы полимера в процессе деструкции до некоторой степени может способствовать процессу кристаллизации полимера.

Снижение степени кристалличности смесей в процессе окисления обусловлено взаимодействием ПП и каучука в ходе окисления, т. е. окисление способствует совмещению компонентов и приводит к аморфизации ПП, либо происходит формирование сшивок между ПП и СКЭПТ. Это приводит к тому, что процесс кристаллизации для смесей со СКЭПТ 552 запаздывает.

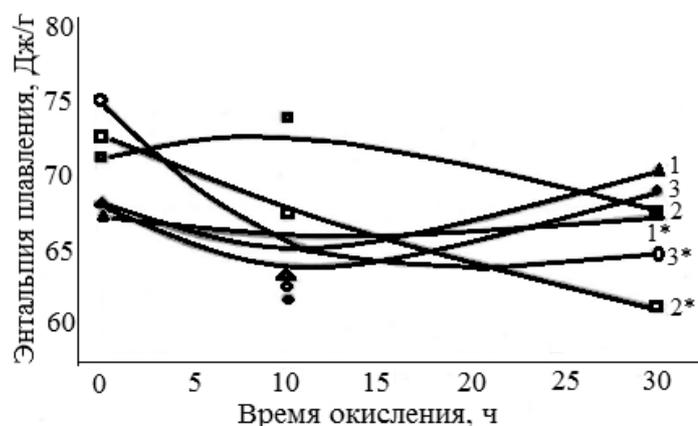


Рисунок 7 – Зависимость энтальпии 1-го и 2-го плавления, от времени окисления.

1, 1* - чистый ПП; 2, 2* – ПП+5 % СКЭПТ 505; 3, 3* – ПП+10 % СКЭПТ-505

Повышение содержания СКЭП-505 до 5 - 7 % приводит к увеличению степени кристалличности при первом и при втором плавлении. Для неокисленного и для окисленного в течение 30 часов полипропилена. Поэтому можно предположить, что оптимальным является содержание СКЭП-505 5 - 10 % масс. Введение СКЭП-552 оптимально до концентрации модификатора 5 - 7 %. При этом содержании каучука на первом плавлении наблюдается максимум степени кристалличности. Теплота кристаллизации немодифицированного ПП резко падает с увеличением времени окисления, в то время как для модифицированных композиций теплота кристаллизации в исследуемом диапазоне времен окисления меняется мало. Было показано, что модификация полипропилена этиленпропиленовыми каучуками может позволить улучшить не только эластичность и ударные характеристики материала, но и повысить стойкость ПП к термоокислительной деструкции [82].

Работа [83] свидетельствуют о том, что кристаллизация в фазе СКЭПТ в исследуемых образцах не происходит. На эндотермах плавления всех образцов наблюдается только один пик в области плавления чистого ПП и прослеживается тенденция к уменьшению величины полуширины пика плавления $h_{1/2}$ при введении каучука, что свидетельствует о формировании более однородной структуры ПП. Увеличение температуры кристаллизации, наблюдаемое для композиций ПП-15 % СКЭПТ 552 (каучук, обогащенный этиленовыми звеньями), может указывать на ускорение кристаллизации в случае данных композиций. Температура плавления $T_{пл}$ ПП остается неизменной при введении каучука, что свидетельствует о неизменности структуры его кристаллитов. Однако при этом происходит снижение степени кристалличности материала, на что указывает уменьшение величины теплоты плавления $\Delta H_{пл}$. Сравнение закономерностей формирования кристаллитов в образцах ПП, модифицированного СКЭПТ 552 и СКЭПТ 505, показывает, что определяющим фактором является химическое строение пластификатора. Последнее определяет его характер взаимодействия с полимерной матрицей и в результате закономерностей кристаллизации ПП. Ускорение кристаллизации ПП может быть обусловлено тем, что каучук,

формируя собственную фазу, может действовать как зародыш кристаллизации. В случае если он не формирует собственной фазы, он может, действовать как пластификатор, облегчать передвижение цепей ПП к центру кристаллизации. В образцах смесей с малым содержанием СКЭПТ 552 (5 %) каучук ускоряет формирование кристаллитов ПП, оказывая пластифицирующее действие на цепи ПП и способствуя облегчению их движения к поверхности раздела фаз. С другой стороны, усиление межмолекулярного взаимодействия СКЭПТ и ПП может приводить к замедлению процесса кристаллизации. Таким образом, при введении каучука в ПП происходит изменение структуры последнего. С одной стороны, СКЭПТ действует как агент зародышеобразования, или как пластификатор и ускоряет процесс кристаллизации ПП, процесс зародышеобразования. С другой стороны каучуковая фаза отвечает за появление нарушений, зацеплений и перепутываний в цепях ПП, что приводит к снижению скорости кристаллизации (скорости роста кристаллита) и степени кристалличности материала. Такие явления рассматривались в работах [84, 85]. На процесс кристаллизации ПП из расплава, который содержит каучуковую фазу и влияет на содержание и микроструктуру сополимера (СКЭПТ) [86].

Особенности плавления, стеклования, и кристаллизации этиленпропиленовых эластомеров рассматриваются в работе [87]. В широком интервале температур выше температуры стеклования T_c наблюдаются изменения релаксационных характеристик сополимеров, что объясняется со своеобразным проявлением процесса кристаллизации или с разрушением и образованием узлов из последовательностей звеньев одного типа. Метод ДСК позволил заключить, что наблюдаемые аномалии обусловлены фазовым переходом первого рода. Но из-за малых размеров кристаллитов и низкой степени кристалличности наличие их не фиксируется рентгенографическим методом и называется микрокристаллизацией. Морозостойкость сополимеров этилена и пропилена и вулканизатов на их основе будет выделяться двумя процессами: стеклованием и кристаллизацией. Исследование влияние состава сополимера характеризовали содержанием пропилена, на стеклование и кристаллизацию каучуков и

вулканизатов. Анализ изменения теплоемкости при стекловании позволяет разбить исследованные сополимеры на две группы. В первую группу входят сополимеры, для которых наблюдается обычный для всех сополимеров скачок теплоемкости при стекловании. Во вторую группу – сополимеры, для которых наблюдается аномалия в характере изменения теплоемкости, выражающаяся в появлении растянутого изотермического перехода, начинающегося непосредственно в высокотемпературной части интервала стеклования. Эта аномалия затрудняет изменения скачка теплоемкости ΔC_p при стекловании и температуры стеклования T_c по точке перегиба. При увеличении скорости охлаждения, предшествующего нагреванию, максимум эндотермического перехода смещается в сторону более высоких температур. Это указывает на способность кристаллитов к совершенствованию в процессе плавления. Изменения в процессе кристаллизации после вулканизации СКЭП и СКЭПТ значительно меньше. Это позволяет переносить закономерности, полученные при исследовании каучуков на свойства резин на их основе и наоборот [87].

А в работах [88, 89] изучено влияние межфазного слоя в смесях ПП – этилен-пропиленовый эластомер на их свойства. Одним из важных факторов, влияющих на характеристики материала, является структура межфазного слоя. Чтобы исключить влияние сшивки при смешении компонентов, в этой работе использовали СКЭП. Калориметрические исследования, температура стеклования T_c для СКЭП обоих типов, равно как и для смесей, одна и та же лежит в области -60...-65 °С. Влияние аморфного компонента смеси на $T_{пл}$ кристаллического полимера можно проанализировать на основе уравнения Nishi-Wang [90]:

$$T_{пл}/T_{пл}^* = 1 + B v_2/\Delta H_{пл}^* \varphi_2^2 \quad (8)$$

Здесь $B = \chi_{12}RT/v_2$ при $T = T_{пл}^*$ - температура плавления индивидуального ПП, измеренная при тех же условиях нагревания, что и для смесей; v_2 и v_1 - мольные объемы маслонеполненного СКЭП и ПП соответственно; $\Delta H_{пл}^*$ - стандартная энтальпия плавления ПП; χ_{12} - параметр совместимости; φ_2 – объемная доля СКЭП в смеси; R - универсальная газовая постоянная.

Уравнение (8) отвечает термодинамическим равновесным температурам плавления. В этой работе $T_{пл}$ смесей измеряли в одинаковых условиях сканирования без определения равновесных значений $T_{пл}$. Зависимость $T_{пл}$ от ϕ_2 , согласно уравнению (8), показывает что изменение $T_{пл}/T_{пл}^*$ действительно описывается уравнением (8). Параметр, B а, следовательно, и χ_{12} , отрицателен. Это указывает на ограниченную совместимость СКЭП₅₅₄ и ПП. При смешении компонентов в расплаве маслонаполненный СКЭП растворяет некоторое количество ПП молекул с низкой ММ и (или) более дефектной структурой. Это должно приводить к образованию межфазного слоя, обогащенного молекулами эластомера и ПП, и влиять на свойства смеси. Присутствие маслонаполненного СКЭП в смеси также должно влиять на кристаллизацию ПП. Действительно, $T_{кр}$ уменьшается с ростом содержания СКЭП₅₅₄, причем вначале $T_{кр}$ уменьшается линейно, а затем резко падает. При избытке СКЭП любого типа в смеси на ДСК - кривых при охлаждении наблюдается два пика кристаллизации. По-видимому, в этом случае формируются низкотемпературная и высокотемпературная фазы ПП. Приведенные результаты подтверждаются анализом кинетических кривых кристаллизации. Массовую долю $w(t)$ закристаллизованного полимера к моменту времени t определяли обычным образом [91]. Оказалось, что при большом содержании эластомера независимо от присутствия масла скорость кристаллизации резко уменьшается. При содержании ПП > 50 мас. % в смесях ПП-СКЭП₀₄₃ эластомер не влияет на кинетику кристаллизации. В присутствии масла в смесях ПП-СКЭП₅₅₄ индукционный период уменьшается с ростом содержания эластомера, а скорость кристаллизации ПП не зависит от содержания второго компонента. В данном случае молекулы второго компонента (эластомер-масло) оказываются зародышами кристаллизации ПП. При смешении ПП с маслосодержащим СКЭП происходит экстракция ПП - макромолекул и образование межфазного слоя ПП-СКЭП [88].

1.3.2 Теплофизические свойства полипропилена, модифицированного сложными эфирами

В работе [64] изучены кристаллизации ПП, модифицированными сложными эфирами. В основу метода модификации полимеров малыми добавками олигомеров представлена о существенном влиянии надмолекулярной структуры, и условий протекания релаксационных процессов на свойства полимеров. Повышение физико-механических свойств материала происходит при введении малого количества модификаторов [92], а также увеличивается долговечность, повышается работоспособность изделий из пластмасс. Понижение вязкости за счет модификации улучшает перерабатываемость материалов на стадии формования изделий, увеличивает производительность, уменьшает износ оборудования. Свойства модифицированных полимерных материалов в основном определяются совместимостью и характером распределения их компонентов. В этой работе представляется исследование сложноэфирных модификаторов различного химического строения, имеющих различную совместимость с ПП, на его структуру и свойства. В качестве модификаторов использовался дибутиловый эфир полипропиленгликольадипината (ППА-4), ди-2-этилгексильный эфир себадиновой кислоты (ДОС), ди-и-алкиловый эфир ортофталевой кислоты и спиртовых фракций C₇-C₉ (ДАФ). Из изотерм кристаллизации рассчитывался период полукристаллизации $t_{1/2}$ и по зависимости:

$$\lg [t] = f(-\lg[-\ln(1-\alpha)]) \quad (9)$$

вычислялось значение константы n уравнения Аврами, где α - степень кристалличности. При низких температурах кристаллизации добавки практически не влияют на ее скорость. Повышение температуры приводит к уменьшению скорости кристаллизации. Это проявляется особенно заметно при увеличении совместимости системы, а также при росте содержания сложного эфира. Зависимость степени кристалличности от времени рассматривает уравнение Аврами (6). Происходит не только первичная, но и вторичная кристаллизация. Величина параметра Аврами, где n для ПП равна 4, и это соответствует трехмерному росту сферолитов на термических зародышах кристаллизации [93].

У модифицированного полимера величины n близки к значениям показателя Аврами чистого полимера, только у образца с 10 % ДАФ эти величины немного ниже. Увеличение температуры кристаллизации приводит к росту температуры плавления композиций (рисунок 8). При введении модификаторов $T_{пл}$ понижается на 1-2 °С, наибольшие изменения характерны для ПП + 5 % ДОС.

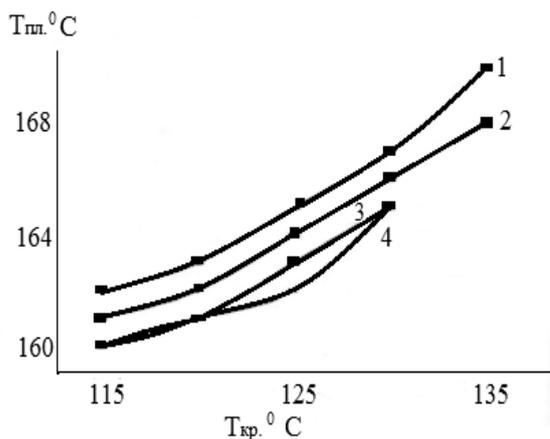


Рисунок 8

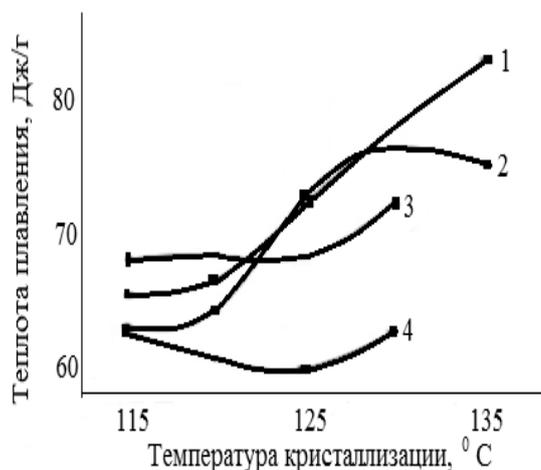


Рисунок 9

Рисунок 8 – Зависимость температуры плавления композиций на основе ПП от температуры кристаллизации

Рисунок 9 – Зависимость теплоты плавления композиций на основе ПП от температуры кристаллизации

На рисунке 9 представлены температурные зависимости теплоты кристаллизации. Имеет место изменение механизма изотермической кристаллизации при повышении температуры. Температура энthalпии возрастает и является характеристикой кристаллизующихся полимеров [94]. Эта температура называется "равновесной", хотя образующаяся структура при этом далека от равновесной. Теплота плавления (рисунок 8), а значит, и степень кристалличности при высоких температурах кристаллизации понижается с увеличением совместимости ПП с добавкой. С повышением температуры степень кристалличности ПП возрастает примерно на 20 %. Таким образом, уменьшение скорости кристаллизации системы ПП + ДАФ связано увеличением размеров

критического зародыша, а повышение скорости кристаллизации для ПП + ППА-4 - его уменьшением. [64]. А в работе [66] изучено термоокисление ПП, также модифицированным сложными эфирами дибутиловым эфиром полипропиленгликольадипината (ППА-4), ди-2-этилгексильный эфир себаценовой (ДОС) кислоты и ди-н-алкиловый эфир о - фталевой кислоты и спиртовых фракций C₇-C₉ (ДАФ). Зависимость от совместимости низкомолекулярной добавки с полимером изменяется характер ее воздействия на структуру полимера [95 - 98]. Эта совместимая добавка может приводить к изменению молекулярного строения полимерной матрицы, скорости релаксационных процессов [96 - 97]. В случае несовместимости добавки наблюдается фазовое разделение низкомолекулярного вещества и полимера. Эта добавка вызывает изменение надмолекулярной структуры полимерной матрицы, а под действием сил межфазного натяжения может увеличивать упорядоченность аморфных областей, обогащая их цепями в выпрямленной конформации на границе раздела фаз [95]. Варьирование совместимости низкомолекулярной добавки, вводимой в полимер, позволяет не только получить представление о характере влияния структуры на термоокисление модифицированного полимера, но также дает возможность оценить роль структурных эффектов в процессе термоокисления гетерофазных систем в целом. Сложные эфиры влияют на структуру как кристаллических, так и аморфных областей полимера. Характер этого влияния зависит от химической природы модификатора. В ПП с несовместимой добавкой происходило формирование более однородных по размерам кристаллитов, что следует из данных анализа эндотерм плавления ДСК. Температуры в максимуме эндотерм плавления ПП с ППА-4 несколько увеличиваются, а полуширина пика плавления $\Delta h_{1/2}$ уменьшается. У ПП с ДАФ и ДОС наблюдается уширение пика плавления ДСК, рост $\Delta h_{1/2}$ и снижение степени кристалличности, т.е. аморфизация полимера. При введении ДАФ и ДОС совместимые с ПП и ускоряют окисление полимера. Несовместимые с полимером ППА-4 замедляют окисление полимера. В первом случае наблюдается уменьшение периода индукции, а в последнем - его увеличение. На стадии

глубокого окисления величина предельной концентрации реакционноспособных RH - связей, участвующих в поглощении кислорода, в образцах ПП + ДАФ и ПП + ДОС выше, чем в чистом ПП. Скорость окисления образца ПП, наполненного ДАФ, больше, чем образца ПП с ДОС. Наблюдаются различия кинетики поглощения кислорода чистым и модифицированным ПП можно объяснить изменением реакционной способности ПП-матрицы, изменением в механизме окисления вследствие перестройки структуры в присутствии модификатора и участием в окислении молекул модификаторов. Структурные параметры влияют на каждую из кинетических констант скоростей отдельных стадий окисления таким образом, что соотношение между ними, характеризующее реакционную способность полимера, меняется мало. Важно отметить значительно меньшую реакционную способность чистых сложных эфиров по сравнению с чистым ПП. Если одной из причин роста реакционной способности системы ПП + ДАФ и ПП + ДОС является участие в окислении молекул модификаторов, то результаты указывают на рост их реакционной способности в полимерной среде [94].

Структурные параметры окисленных образцов чистого и модифицированного ПП. Окисление значительно изменяет структуру полимера, причем эти изменения зависят от модификатора, введенного в ПП, и глубины окисления образца. В начале окисления всех исследованных образцов в результате высокотемпературного воздействия происходит отжиг. Как следствие, структура кристаллитов ПП совершенствуется. Совершенствование структуры кристаллитов вытекает из роста температуры $T_{пл}$ и теплоты $\Delta H_{пл}$ их плавления, а также теплоты кристаллизации $\Delta Q_{кр}$. Перестройки структуры при температурном воздействии наиболее явно проявляются у образцов ПП. И ПП, модифицированными совместимыми добавками. Полипропилен, наполненный ППА-4, такой рост выражен в меньшей степени. Это объясняется как более высокими скоростями термоокисления, которые обеспечивают структурные перестройки в ПП с совместимыми добавками, так и разными механизмами изменения структуры в ПП с совместимыми и несовместимым сложным эфиром. С ростом глубины окисления изученных образцов полимеров наблюдается

снижение температуры в максимуме пика плавления кристаллитов $T_{пл}$. На стадии глубокого окисления падают теплота плавления и кристаллизации полимера, т.е. снижается степень кристалличности ПП, что указывает на аморфизацию полимерной матрицы. Помимо изменения $T_{пл}$, ΔH , и ΔQ окисление образцов приводит к уменьшению температуры неизотермической кристаллизации $T_{кр}$. Падение величины $T_{кр}$ является результатом снижения скорости формирования кристаллитов ПП. Это возможно из-за роста межмолекулярного взаимодействия цепей аморфной фазы, обогащенных продуктами окисления. Накопившиеся в ходе процесса они связаны с кристаллизующимися макромолекулами и тормозят процесс кристаллизации. У образца ПП + ППА-4 $T_{пл}$ снижается медленнее, чем у образцов с совместимыми добавками. Введение ингибитора в модифицированный ПП, приводит к изменению скорости деструкции. Если разрывы цепей появляются в развитом цепном процессе окисления на стадии продолжения или обрыва кинетических цепей, то влияние ингибитора существенно меньше на стадии инициирования за счет разрыва перенапряженных связей. Анализ изменения структурных параметров ПП при окислении в ингибированных образцах показывал замедление деструкции проходных цепей в ПП + ДАФ. В результате на начальной стадии окисления иницирующее действие окисленного ПП подавляет возможное ингибирующее действие сложных эфиров, т.е. ингибирующее действие последних в совместимых системах нивелируется. Механизм окисления изменяется только на более глубокой стадии: по мере включения добавки в процесс окисления повышается стационарная концентрация радикалов сложных эфиров, которые могут обрывать кинетические цепи окисления ПП, оказывая ингибирующее действие на полимер. Локализация ППА-4 в межсферолитных областях ПП происходит между цепями. В выпрямленной конформации, с совершенной структурой проявляется ингибирующее действие эфира. Происходит участие радикалов модификатора в обрыве кинетических цепей окисления. При замедлении окисления ПП в присутствии ППА-4 происходит ингибирующее действие модификатора и может увеличиваться

большей однородностью и упорядоченным строением кристаллитов в модифицированной полимерной матрице [94].

1.3.3 Теплофизические свойства полипропилена, модифицированного полибутилентерефталатом

Особенности структуры ПП и ПБТ были изучены в работе [99]. Одной из интересных в практическом аспекте систем является смесь полибутилентерефталата (ПБТ) и изотактического полипропилена (ПП), получаемая совместным плавлением этих полимеров. В работе [100] рассмотрена возможность модификации ПБТ полиолефинами. Эти полимеры несовместимы при больших соотношениях, в результате чего формируемые из таких смесей характеризуются низкими физико-механическими свойствами. Ослабление макронеоднородности таких смесей достигается введением в смесь полимеров небольшого количества стабилизаторов. Их добавление в гетерогенные смеси полимеров снижает межфазное поверхностное натяжение, способствуя повышению однородности получаемых композиционных материалов, что обеспечивает улучшение их эксплуатационных, в том числе и термомеханических характеристик [9, 101, 102]. Кривые ДСК для всего диапазона смесей приведены на рисунке 10 три экстремума, первый из которых проявляется при содержании ПБТ в смесях 100-40 % (масс.) кривые (f-n) и характеризуют область стеклования ПБТ (интервал 55,5 - 57,4). Второй – при содержании ПБТ в смеси 0-95 % (масс.) на кривых (a-m) соответствуют области плавления кристаллической фазы ПП (при 166,9-168,8 °С). Третий экстремум находится в интервале 220,2-224,7 °С, на кривых (f-n) и обусловлен областью плавления кристаллической фазы ПБТ.

На кривых ДСК смесей ПБТ/ПП температурная область расстекловывания полимерного субстрата, относящаяся к ПБТ, проявляется при содержании ПП в смеси менее 60 % (масс.). Известно, что во многих системах "полимер-полимер" были обнаружены две T_c , характерные для каждого смешиваемого компонента. Появление их на температурной зависимости механических или диэлектрических потерь, а также теплоемкости, означает, что оба полимера в смеси ведут себя независимо друг от друга. Наличие лишь одной T_c , значение которой изменялось

бы, с изменением состава смеси, принималось за признак совместимости компонент в смеси.

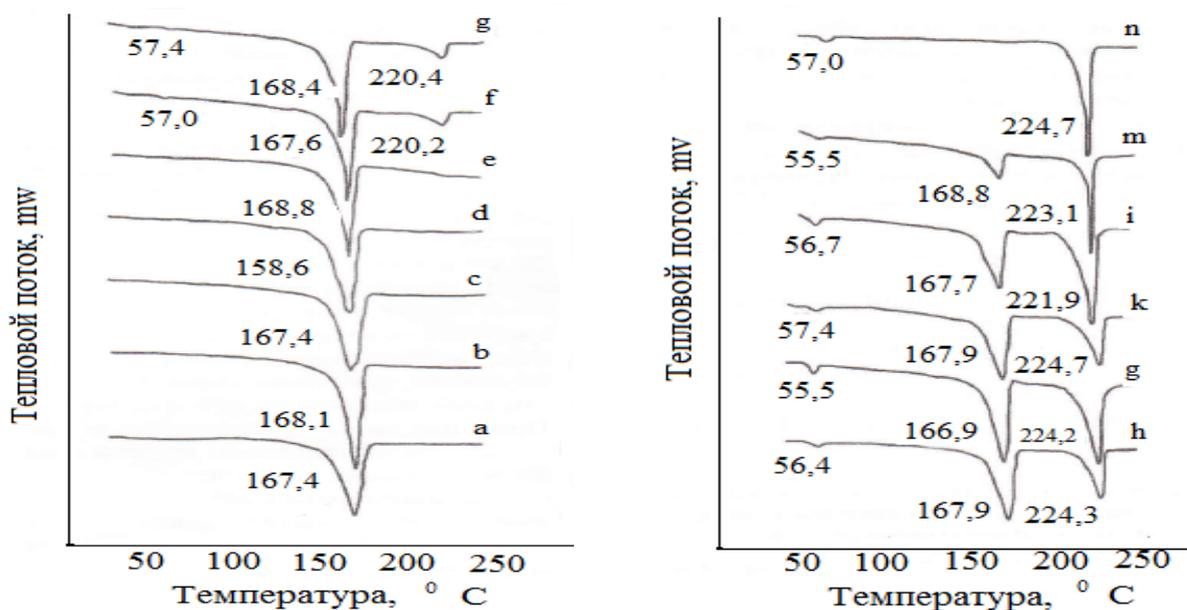


Рисунок 10 – Кривые ДСК смесей ПП/ПБТ с содержанием ПБТ(% масс.) (а)-0, (b) - 5, (c) - 30, (e) - 30, (f) - 40, (g) - 50, (h) - 60, (g) - 70, (k) - 80, (i) - 90, (m) - 95, (n) - 100

При увеличении содержания ПП в смеси более 60 % (масс.) сегментарная подвижность ПБТ частично подавляется. Эндотермические эффекты в областях $(166,9:168,4) ^\circ\text{C}$ - ($T_{\text{пл}}$ ПП) и $(220,2:220,4) ^\circ\text{C}$ - ($T_{\text{пл}}$ ПБТ), характерные для каждого смешиваемого полимера проявляются на кривых ДСК аналогично (рисунок 9). По полученным результатам можно оценить степень кристалличности полимерного субстрата. Для вычисления степени кристалличности, а также оценки возможности совместимости этих полимеров в твердом состоянии сопоставлены положение и интегральная интенсивность второго и третьего пиков. В области содержания ПБТ в смеси до 40 % (масс.), экстремум, соответствующий области плавления ПБТ отсутствует. Это объяснено либо частичным подавлением сегментарной подвижности ПБТ в результате образования совместных структур с ПП, либо недостаточной чувствительностью этого метода к содержанию небольших количеств ПБТ в смеси [103]. Кроме того отмечается увеличение площади эндотермы плавления кристаллической фазы ПП в области небольших

(до 30 % (масс.)) добавок ПБТ в матрицу ПП, что может быть объяснено образованием областей сегментарно-смешанных структур. Оценка степени кристалличности методом ДСК была проведена по формуле [104]:

$$A_{k,t,x} = \Delta H_m / \Delta H_m^* \quad (10)$$

где: ΔH_m - энтальпия плавления исследуемого образца,

ΔH_m^* - энтальпия полностью кристаллического полимера.

Энтальпия плавления полностью кристаллического ПП равна 146,5 Дж/г [104], а ПБТ составляет 142 Дж/г [105]. Отмечено увеличение степени кристалличности при введении малых добавок ПБТ в матрицу ПП.

1.4 Термические свойства полипропилена и композитов на его основе

Исследования термических свойств полимеров, в частности полипропилена, их термической деструкции, имеют первостепенное значение с научной точки зрения. Они не только объясняют поведение полимеров в условиях воздействия высоких температур и помогают в отборе самого подходящего типа из существующих уже материалов, но, что иногда даже важнее, дают возможность предопределить структуру и пути синтеза новых материалов с заданными свойствами. Природные и синтетические полимеры в последнее время широко применяются в новых областях науки, техники и промышленности, где используемые температуры значительно выше обычных. Эти материалы очень часто подвергаются воздействию высоких температур во время их переработки, например в процессе прессования, экструзии или литья. Поэтому очень важно знать, какое воздействие оказывает тепло на полимеры. Из имеющихся сведений видно, что молекулярный вес вначале, когда потеря веса составляет несколько процентов, падает очень быстро, а затем уменьшение молекулярного веса происходит медленно. [105].

Для правильного применения полипропилена в различных областях очень важно знать процессы его деструкции. При термической деструкции ПП в

инертной атмосфере или вакууме снижается молекулярный вес и образуются летучие продукты.

Снижение молекулярного веса полимера зависит от температуры и продолжительности пиролиза и выражается уравнением:

$$\bar{M} = \frac{\bar{M}_0}{1 + \frac{S}{gN} \bar{M}_0 t} \quad (11)$$

где \bar{M} - молекулярный вес ПП после пиролиза;

\bar{M}_0 - молекулярный вес исходного образца ПП;

g - масса образца, г;

S - число разорванных за минуту связей;

N - число Авогадро;

T - продолжительность пиролиза, мин.

В литературе приводятся следующие значения $S/g \cdot 10^{-17}$: [32].

0,608 (300 °C)	4,76 (350 °C)
1,69 (325 °C)	20,8 (375 °C)

1.4.1 Термоокислительная стабильность смесей полипропилена и каучуков различной природы

В последнее время все более возрастает интерес к процессам реакционного смешения как к возможности совмещения в одной стадии диспергирования компонентов и химической реакции между ними [106]. Одним из частных случаев таких процессов является метод динамической вулканизации, позволяющий на основе термопластов и вулканизованных каучуков получать особый класс композиций, называемых термопластичными вулканизатами (ТПВ). Способность ТПВ перерабатываться подобно термопластам, связана с реологическими характеристиками компонентов смеси. Термопласт благодаря более низкой по сравнению с каучуками вязкости способствует образованию непрерывной фазы даже при небольшом содержании в смеси. Получение ТПВ на основе ПП позволяет сдвинуть верхнюю границу интервала работоспособности материала в сторону более высоких температур по сравнению, например, с ПЭВП. В работе

[107] изучена термоокислительная стабильность смесей полипропилена и каучуков различной природы. Несмотря на то, что вопросы, связанные с термодеструкцией ПП и его стабилизацией исследованы достаточно широко, до последнего времени оставалась мало изученной термостабильность микрогетерогенных смесей ПП с эластомерами, в частности с сополимерами ПП и ПЭ. Среди появившихся за последнее время публикаций, посвященных исследованию данных объектов, следует отметить работу, в которой исследована кинетика поглощения кислорода смесей ПП-СКЭПТ в процессе автоокисления при температуре, не превышающей 110 °С. [108]. В данной работе исследовалась термоокислительная стабильность смесей ПП с каучуками различной природы в условиях воздействия высоких температур, приближенных к тем, которые могут возникнуть в экстремальных условиях переработки и эксплуатации материала. Для сравнения исследовали термостабильность смесей как с невулканизированной, так и с вулканизированной фазой каучука. Оптимальным диапазоном температур для изотермических термогравиметрических исследований ПП является 240 - 290 °С. Рабочей была выбрана температура 280 °С, так как при более низких температурах слишком мала величина потери массы для каучуков. На рисунке 11. представлены кривые ТГА, снятые в изотермических условиях на воздухе для ПП, СКЭПТ и их смесей при различном соотношении компонентов.

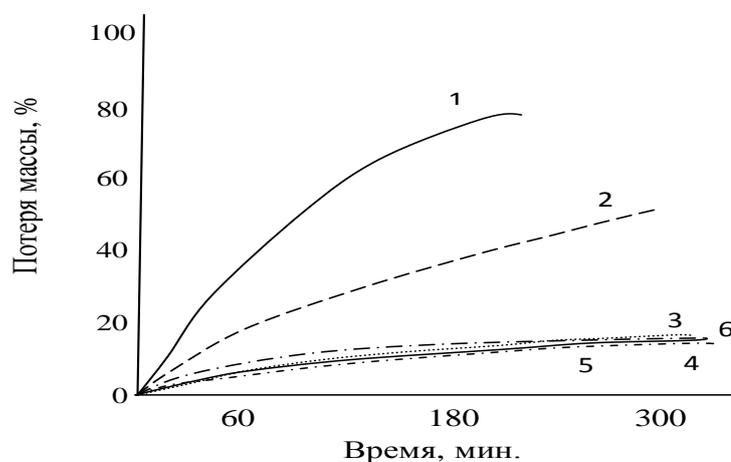


Рисунок 11 – Изотермические кривые ТГА (280 °С, воздух): 1-ПП, 6-СКЭПТ, 2-5-смеси ПП: СКЭПТ в массовом соотношении 95:5 (2), 20:80 (3), 50:50 (4) и 80:20 (5)

Кривые показывают термостабильность смесей СКЭПТ с ПП в исследованном диапазоне соотношений концентраций практически идентична. Высокую термостабильность смесей ПП-СКЭПТ в широком диапазоне соотношения компонентов не объясняют аддитивным законом в зависимости от содержания каучука. Можно выделить следующие причины низких величин потери массы смесей в данных условиях.

1. Ограничение доступа воздуха к ПП, который находится в смеси с каучуком. Известно, что в отсутствие кислорода ПП и ПЭ не подвергаются заметной термической деструкции в изотермических условиях при температурах, не превышающих 290 °С [105].

2. Стабилизация окислительной деструкции ПП полисопряженными продуктами термоструктурирования, образующимися за счет вторичных реакций.

Исходный ПП в этих условиях практически полностью деструктировал. Исследованные образцы каучука и смеси имели близкие значения потери массы. Однако индивидуальный каучук после испытаний потемнел во всем объеме, а его смесь с ПП сохранила внутри объема свой первоначальный цвет, в то время как поверхность образца была покрыта тонкой темно-коричневой пленкой. Темный цвет термообработанных образцов обусловлен образованием обогащенных углеродом полисопряженных структур за счет протекания вторичных реакций с участием продуктов термоокислительной деструкции. У индивидуального каучука такие процессы идут во всем объеме образца, а в случае смеси каучука с ПП только на поверхности. Это связано с тем, что в последнем случае в реакциях термоструктурирования наряду с каучуком принимает участие ПП и продукты его термоокислительной деструкции. Эти процессы могут приводить к формированию на начальном этапе структуры, которая препятствует дальнейшей диффузии кислорода. Ограничение доступа кислорода воздуха к поверхности ПП возможно за счет образования в межфазной области и на поверхности макрообразца с участием продуктов деструкции.

Связь структурных параметров межфазной области с процессом поглощения кислорода при 110 °С исследована на примере смеси ПП-СКЭПТ в

работе [108]. Показано, что межфазная область, формируется в процессе переработки смеси и замедляет процесс поглощения кислорода. А так же и имеет переменный химический состав, включающий наряду с исходными компонентами продукты окисления ПП и тройного сополимера. Вероятно, что обнаруженные в работе [108] структурные изменения в межфазной области, при условиях воздействия высокой температуры – 280 °С предопределяют формирование "защитной" пленки, которая препятствует диффузии кислорода внутрь образца. Высокая термостабильность смесей, которая содержит малые добавки СКЭПТ связана со структурными особенностями в межфазной области. Согласно работе [108], эта область обогащена компонентом, которым обеднена исходная смесь, в данном случае каучуком СКЭПТ.

Таким образом, "защитный" слой образуется за счет реакций, протекающих преимущественно в межкомпонентной области, в смесях с малым содержанием СКЭПТ в зоне реакции концентрация каучука будет существенно выше. Таким образом, возможно совмещение процессов стабилизации и формирования "защитного" слоя. Для количественной оценки стабилизирующего эффекта использовали величину Δm , рассчитанную из данных изотермического термогравиметрического анализа по формуле:

$$\Delta m = [\alpha m_1 + (1 - \alpha) m_2] - m_c \quad (12)$$

где α , - массовая доля ПП в композиции, m_1 - потеря массы ПП, m_2 - потеря массы каучука, m_c - потеря массы смеси.

В таблице 2 приведены значения Δm для смесей ПП с различными каучуками при массовом соотношении ПП: каучук (80:20) и различных временах температурного воздействия 60, 120, 180 мин.

Из таблицы видно, что стабилизирующий эффект изменяется в ряду ПП: СКН-40 < ПП: СКИ-3 < ПП: СКЭПТ

Таблица 2 –Зависимость величины потери массы от времени и природы каучука при изотермических термогравиметрических испытаниях смесей ПП:

каучук 80:20 мас. % при 280 °С

Композиция	Потеря массы (%) после термообработки в течение		
	60 мин	120 мин	180 мин
ПП: СКН-40	12,1	20,2	21,1
ПП: СКИ-30	14,8	28,8	37,9
ПП: СКЭПТ	22,9	40,0	49,9
ПП: СКЭПТ (1 % серы)	23,8	40,4	48,9

Таким образом, термостабильность исходного каучука не является определяющим фактором. Так, потеря массы термостойкого СКН-40 при 280 °С не превышает 3 %, а для СКИ-3 и СКЭПТ соответствующее значение возрастает до 13 %, что свидетельствует о существенно более низкой термостабильности последних. В то же время, наибольший стабилизирующий эффект ПП наблюдается в его смесях со СКЭПТ. На рисунке 12 представлены кривые ТГА, снятые в тех же условиях для индивидуальных каучуков. Следует, что стабилизирующий эффект и величина потери массы смесей в процессе деструкции практически не зависят от того, была ли вулканизирована фаза каучука или нет (рисунок 12, кривые 4, 5).

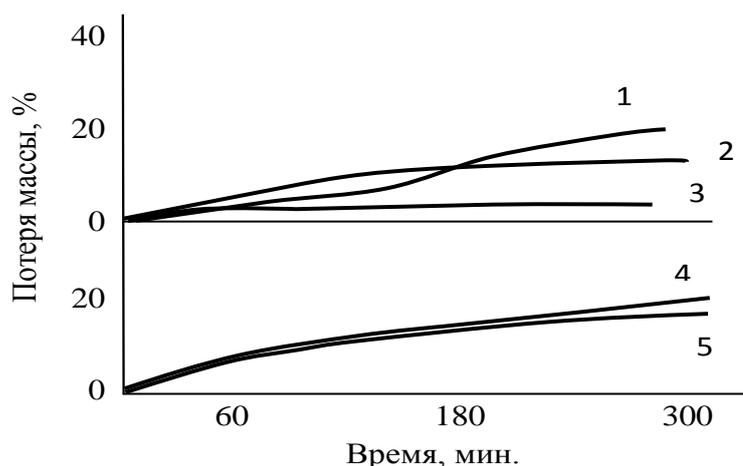


Рисунок 12 – Изотермические кривые ТГА (280 °С, воздух) индивидуальных каучуков СКИ-3 (1), СКЭПТ (2), СКН-40 (3) и смеси ПП:СКЭПТ (30:70 мас. %) (4, 5); 4- вулканизированная фаза СКЭПТ, 5-невулканизированная

В работе [109] изучали тепловые свойства смесей полипропилена и этилен-пропилен-диенового каучука, заполненные керамическим порошком. Термическая стабильность порошков была исследована ТГА. Термограммы модифицированных образцов показывают два этапа характерной потери веса в 200 - 350 °С и 350 - 550 °С. Однако с порошком первая эндотерма появляется только около 320 °С, и это представляет собой потеря массы – 1,5 % мас. Втором этап начинается при 500 °С и продолжается до 600 °С. Разложение ниже 450 °С можно объяснить деструкцией органического состава. Эндотермический пик выше 500 °С соответствует для композитов с керамическим порошком (SiO₂). Вес керамического порошка остается постоянным даже при 600 °С. Существует значительное различие в тепловом поведении между немодифицированными и модифицированными образцами.

1.4.2 Термические свойства смесей полипропилена и сэвилена

В работе [110] были изучены термические свойства полипропилена и сэвилена. В эти смеси добавляли порошок из древесной муки (WP) с различным составом и смешивали. Смешивание является важным для достижения улучшения конкретных свойств [111 - 112]. Смешивание различными способами, с применением различных стабилизаторов имеют следующие преимущества, как дешевизна, легко перерабатываемые и т. д. [111 - 114]. Смешивание PP с различными полимерами является экономичным и эффективным способом улучшить недостатки [115 - 118]. Одним из способов улучшения свойств является введение наполнителей, потому, что это эффективный и быстрый метод, чтобы изменить свойства базового материала [119 - 121]. Степень улучшения часто зависят от типа наполнителя, размера частиц, формы, содержание наполнителя. Термогравиметрический анализ (ТГА) был использован, чтобы исследовать температурную стабильность и деградацию PP, сэвилена, смесь PP / сэвилена и PP / сэвилена / WP. Самый термостабильный сэвилена. ПП менее стабилен чем смеси. Тем не менее, сочетание ПП и его смесей термическая деструкция проходит медленнее, чем чистого ПП, за счет влияния термически стабильного сэвилена. Разложение в смесях проходит в два этапа. Термодеструкция снижается с

увеличением содержания WP. Второй этап разложения смеси ПП - сэвилен (50/50) начинается при более высоких температурах. Предполагают, что это связано с межфазным взаимодействием между WP и сэвиленом и с задержкой образования продуктов распада. В работе [122] сообщалась причина в задержки термической деструкции с добавлением глины за счет снижения скорости развития летучих продуктов. А в работе [117] сообщалась, что второй этап разложения сэвилена – наноглины произошло при более высокой температуре в присутствии глины. Такое поведение связали с эффектом диффузии, который ограничивал эмиссию газообразных продуктов распада, что приводит к увеличению термостабильности во второй стадии разложения.

1.4.3 Термические свойства полипропилена, наполненных гидроксидами металлов

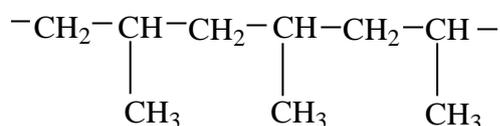
В работе [123] изучали термические свойства ПП, с добавлением гидроксидов металлов, такие как гидроксид алюминия. Термогравиметрический анализ проводился для исследования композитов при нагревании в инертной и окислительной среде. В работе [124] было подтверждено, что температура разложения ПЭПП с привитым силаном был выше, чем у чистого ПП. В этом случае, оба материала разлагаются в одну стадию между 300 - 500 °С. и сшивание реакции не происходит, так как обе температуры разложения были похожи. Но с другой стороны нет дополнительного пика разложения. Было отмечено, что ПП всегда разлагается в одинаковом диапазоне во всех композитах. Анализ, выполненный в атмосфере азота, особо не влияет на деструкцию ПП. Тем не менее, небольшое разложение наблюдается около 300 °С для всех композитов и соответствует приблизительно 20 мас. % потери. Кривые разложения материалов в окислительной среде отличались. Температура разложения ПП снижается до 320 °С, а в композитах колеблется от 350 до 410 °С. Тем не менее, во всех случаях, они были ниже, чем в инертной среде [125].

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

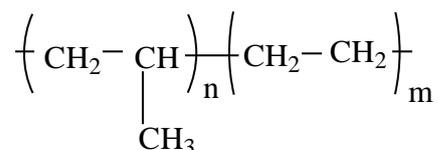
2. 1 Характеристика используемых материалов

2. 1. 1 Полипропилен

Гомополимер полипропилена-



Блок-сополимер пропилена и этилена-



В работе использовались наиболее широко распространенные марки ПП, которые обладают высокой термостабильностью и улучшенными технологическими свойствами [126]. Используемые в работе марки ПП представлены в таблице 3, а их основные свойства представлены в таблице 4 и 5.

Таблица 3 – Марки ПП

Марка	Производитель	Вид	Условное обозначение
Ставролен PPG 1035 - 08	ООО «Лукойл- Нефтехим»	гомополимер	ПП
PP 8300 N	ОАО «Нижекамскнефтехим»	блок-сополимер пропилена и этилена	ППС

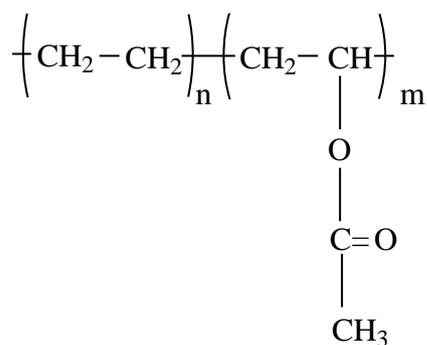
Таблица 4 – Механические и реологические свойства различных марок ПП

Свойства	ПП	ППС
Показатель текучести расплава, г/10мин.	4,9	15
Модуль упругости при изгибе, МПа	964	860
Модуль упругости при растяжении, МПа	1110	920
Ударная вязкость с надрезом, Дж/м ²	4650	8000
Относительное удлинение при разрыве, %	550	600
Предел текучести, МПа	29,5	22,6

Таблица 5 –Термические свойства различных марок ПП

Свойства	ПП	ППС
Температура плавления, °С	166,5	167,5
Температура кристаллизации, °С	120	120,7
Энтальпия плавления, Дж/г	61,5	54
Энтальпия кристаллизации, Дж/г	85	82
Степень кристалличности, %	42	37
Начальная температура разложения, °С	260	264

2. 1. 2 Сэвилен



Сополимер этилена с винилацетатом марки 12206-007, производства «Казаньнефтехим» представляет собой высокомолекулярное соединение, который относится к полиолефинам. Получают его методом, аналогичным методу производства полиэтилена низкой плотности (высокого давления).

Сэвилен превосходит полиэтилен по прозрачности и эластичности при низких температурах, обладает повышенной адгезией к различным материалам.

Свойства сэвилена зависят, главным образом, от содержания винилацетата (5 - 30 вес.). С повышением содержания винилацетата уменьшаются твердость, теплостойкость, кристалличность (разрушающее напряжение при растяжении), в то время как плотность, эластичность, прозрачность и адгезия увеличиваются. В таблице приведены основные свойства сополимеров этилена с винилацетатом.

Таблица 6 – Основные характеристики сэвилена

Наименование показателей	Марка сэвилена
	12206-007
Плотность, г/см ²	0,945 + 0,005
ПТР, г/10 мин, в пределах: при t=125°C при t=190°C	- 0,5-1
Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, %	±15
Массовая доля винилацетата, %, в пределах	15-20
Кол-во включений, шт. не более	15
Прочность при разрыве, МПа, (кТс/см ²), не менее	16,0 (163)
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600
Температура плавления, °C	90
Энтальпия плавления, Дж/г	39,5
Степень кристалличности, %	13,4
Начальная температура разложения, °C	265

2.2 Методика получения композитов

Для получения композиций на основе полипропилена сначала готовились сухие смеси компонентов, затем производилось смешение в расплаве на двухшнековом экструдере фирмы “JIANGSU XINDA SCIENCE & TECHNOLOGY”, с диаметром шнека 20 мм при температуре 190 - 230°C и скорости вращения шнека 120 - 150 об/мин. Затем экструдаты гранулировали и использовались для изготовления соответствующих образцов для термических исследований.

2.2.1 Приготовление образцов для испытаний

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине Polytest компании Ray-Ran при температуре материального цилиндра 230-240 °С, температуре формы 100 °С и давлении запираия 8 бар.

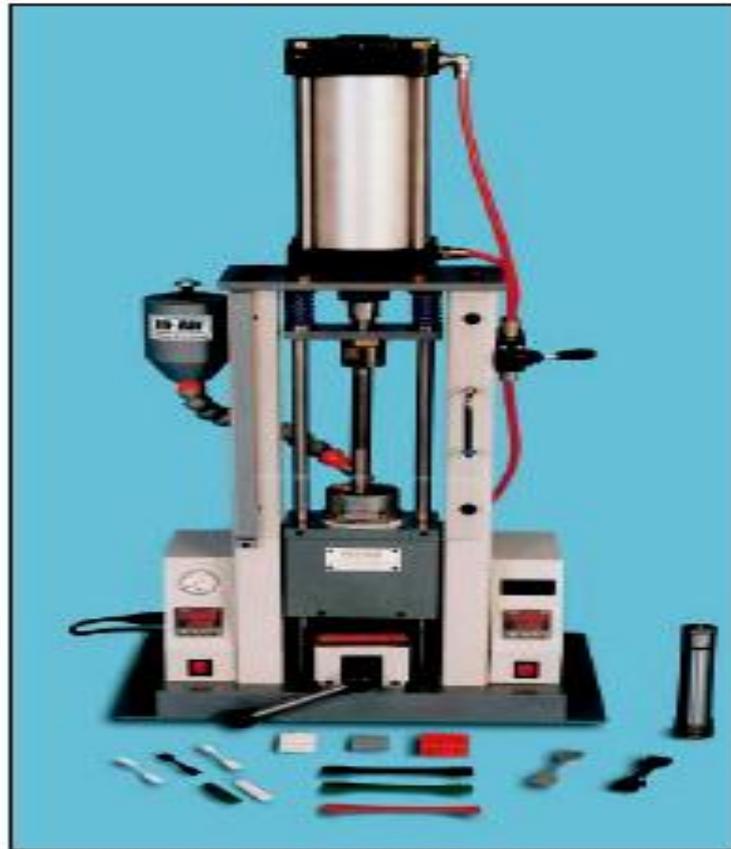


Рисунок 13 – Малая инжекционно – литьевая машина RR/TSMP 2 (Ray – Ran, Великобритания)

Принцип действия литьевой машины: устанавливается необходимая температура материального цилиндра, так же предварительно подогревается пресс-форма в течение нескольких минут. После достижения заданной температуры полимер подается в цилиндр и расплавляется. Пневматический поршень, опускаясь по цилиндру, продавливает расплав полимера в приемный блок заданной формы в течение нескольких минут. После чего отлитые образцы извлекались из формы и кондиционировались в стандартной атмосфере по ГОСТ 12423—66 не менее 16 ч. Основные технические характеристики приведены в таблице 7

Таблица 7– Технические характеристики инжекционно – литьевой машины

Максимальное давление, бар	430
Максимальный объем пробы, см ³	48
Максимальный размер образца, мм	длина – 175 ширина – 40 толщина – 12,7
Электропитание, В/Гц	220/50
Мощность, Вт	100

Соответствует стандартам ARTM, ISO, DIN, JIS, ГОСТ и др.

2.3 Методики проведения испытаний

2.3.1 Методика проведение термогравиметрического анализа. ГОСТ 29127-91 (ИСО 7111-87)

Для исследования термостойкости использовался термогравиметрический анализ (ТГА), который проводился на приборе Perkin Elmer TGA 4000. Механизм термовесов TGA 4000 расположен в отдельном металлическом корпусе, стенки которого выполняют роль радиатора. Малая масса печи и держателя образца снижает общую теплоемкость измерительной системы, что позволяет задавать высокие скорости нагрева. Кроме того, малый объем печного пространства позволяет максимально снизить время смены атмосферы при переключении газов. Охлаждающая система термовесов позволяет быстро и эффективно охладить печное пространство и исследуемый образец. Для охлаждения системы через камеру может пропускаться любая жидкость или газ, не приводящие к коррозии материалов прибора.

Управление термовесами TGA4000 осуществляется с компьютера, оснащенного ПО Pyris™ Thermal Manager, которое предназначено как для управления анализатором, так и для обработки экспериментальных данных.



Рисунок 14 – Perkin Elmer TGA 4000 (США)

Технические характеристики:

Температурный диапазон: от 15 до 1000 °С

Диапазон / чувствительность измерения веса образца: 1500 мг / 1 мкг

Скорость сканирования: 0,1 °/мин – 200 °/мин

Точность задания температуры: $\pm 0,8^\circ$

Точность взвешивания: $\pm 0,01\%$

Время охлаждения: от 1000 °С до 100 °С – менее 12 мин

Дрейф весов: не более 50 мкг в диапазоне 50 – 1000 °С при скорости нагрева 20 °/мин

Тигли для образцов: Al₂O₃ , 180 мкл

Охлаждение: воздушное, жидкостное

Контроллер газовых потоков: встроенный, на 2 газа с возможностью автоматического переключения.

ТГА является одним из основных методов исследования относительно быстрых процессов термической или термоокислительной деструкции при глубоких степенях деструктивного превращения в полимерах. Такие процессы протекают, как правило, в полимерах, находящихся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии, и сопровождаются заметным изменением веса полимера. В сочетании с методами исследования продуктов деструкции этот метод

позволяет изучать кинетику быстрых деструктивных процессов и устанавливать их механизм.

Термогравиметрия — метод исследования (анализа) состава вещества по изменению веса нагреваемого вещества в зависимости от температуры. Термогравиметрический анализ широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации полимеров, влажности различных материалов, доли органических и неорганических компонентов, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ. Метод также пригоден для определения скорости коррозии при высоких температурах.

Поскольку многие термогравиметрические кривые выглядят сходно, может потребоваться их дополнительная обработка, прежде чем они могут быть правильно интерпретированы. Производная термогравиметрической кривой позволяет установить точку, в которой изменение веса происходит наиболее быстро. Возможны два способа проведения термогравиметрического эксперимента: изотермический, термогравиметрический при постоянной температуре печи, и наиболее распространенный — динамический, термогравиметрический при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева). В результате получают кривые зависимости изменения массы Dm образца (термогравиметрическая кривая) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая) от времени или от температуры.

Воспроизводимость термогравиметрических кривых плохая. На их вид влияют много факторов: скорость нагрева, форма печи, природа материала контейнера для образца, размер частиц исследуемого образца (а иногда и их форма), его масса, плотность, теплопроводность. Растворимость в нем выделяющихся газов. Атмосфера в печи, место расположения термопары и термогравиметрия. Тем не менее, различные участки кривой позволяют определить термин, устойчивость исходного образца, промежуточных соединений и конечного продукта. Зная состав исходного образца, можно рассчитать состав соединения на разных стадиях термического разложения. Обычно для

характеристики вещества методом термогравиметрии фиксируют начальную (T_k) и конечную (T_n) температуры разложения. Разность $T_k - T_n$ называют интервалом реакции.

Термоанализатор состоит из высокоточных весов с тиглями (как правило, платиновыми), которые размещаются в камере небольшой электропечи. В непосредственной близости от образца, например, под донышком тигля, находится контрольная термопара, с высокой точностью измеряющая температуру. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций. Для управления измеряющей аппаратурой и снятия показаний используется компьютер.

В процессе анализа температура поднимается с постоянной скоростью, и записывается изменение массы в зависимости от температуры. Верхний предел температуры ограничен только возможностями прибора, и может достигать 1500 °С и более. При этом, благодаря хорошей теплоизоляции печи температура на ее внешней поверхности невысока и не вызывает ожога.

В методе термогравиметрического анализа высокого разрешения такое достигается за счет наличия петли обратной связи между весом образца и его температурой. Нагрев замедляется по мере изменения веса образца, и, таким образом, температуру, при которой изменяется вес можно установить с большой точностью. Многие современные термоанализаторы позволяют подключить к выходному штуцеру печи инфракрасный спектрофотометр для непосредственного анализа химического состава газа.

Для определения величины эффективной энергии активации процесса разложения органических полимеров можно использовать данные динамической термогравиметрии (ТГ). В ряде методик для определения кинетических параметров предлагается брать несколько ТГ-кривых снятых при разных скоростях нагрева, что в несколько раз увеличивает время проведения эксперимента. Поэтому наибольший интерес представляют методы, основанные на обработке одной ТГ-кривой.

2.3.2 Методика проведения дифференциальной сканирующей калориметрии

Теплофизические свойства смесей ПП исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter» DSC 4000 (США).

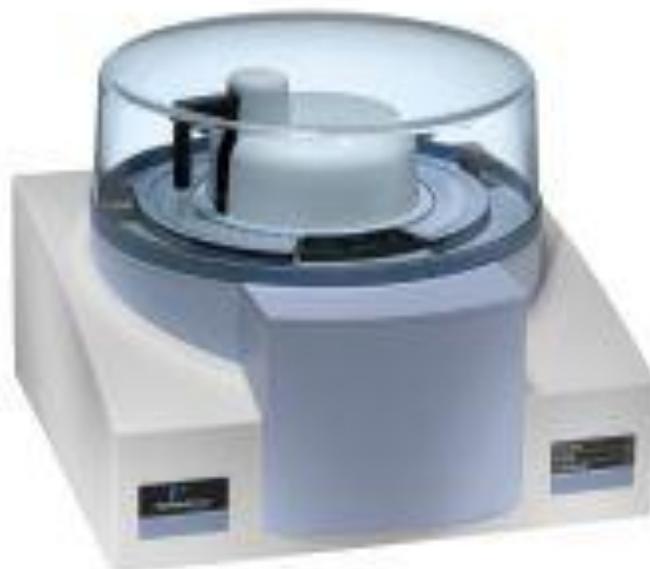


Рисунок 15 – Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter DSC 4000 (США)

Технические характеристики DSC 4000:

Принцип работы: калориметр по тепловому потоку с 1 печью

Температурный диапазон:

DSC 4000 от -100 до 450 °С

Чувствительность: 1 мкВт, точность $< \pm 2$ %, воспроизводимость $< 0,1$ %

Динамический диапазон: ± 175 мВт

Разрешение: $0,02$ мкВт

Точность измерения температуры: лучше, чем $\pm 0,1$ °С

Воспроизводимость: лучше, чем $\pm 0,02$ °С

Скорость сканирования: $0,01$ °/мин – 100 °/мин

Скорость охлаждения: от 100 °С до 0 °С – за 4 мин (охлаждение фреоном)

Тигли для образцов: Al, Au, Pt, Cu, графит, Al_2O_3 , нерж. сталь покрыт. Au, нерж. сталь, Ti

Приставки: автосемплер на 45 образцов, приставка для фотокалориметрии.

Управление и обработка данных на калориметре DSC 4000 осуществляется с компьютера, оснащенного ПО Pyris Thermal Manager. Прибор имеет высокую стабильность сигнала, обеспечивает высочайшее разрешение среди приборов начального уровня. Благодаря интегрированному контроллеру газовых потоков прибор идеален для определения таких важнейших показателей для полимерной промышленности, как индекс окислительной стабильности или время индукции полиолефинов, а также удобен для измерения температур плавления и стеклования полимеров. Плоская конструкция сенсоров позволяет снизить зависимость результатов анализа от пробоподготовки.

ДСК входит в группу методов термического анализа, с помощью которых определяются энергетические изменения в исследуемом веществе. Метод основан на нагревании и охлаждении образца с заданной скоростью и фиксировании изменения температуры образца при фиксированном тепловом потоке. Он позволяет определять температуры фазовых переходов, энтальпии фазовых переходов первого рода, теплоемкость и некоторые другие параметры материалов.

Принцип образования сигнала ДСК приведен на рисунке 16. Два тигля, один с исследуемым образцом, а второй пустой, помещают в печь и нагревают с постоянной скоростью. До начала плавления температуры образца и эталона совпадают. Во время плавления температура образца не изменяется. Образец поглощает тепло. Температура эталона продолжает возрастать. Разница температур возрастает до полного плавления металла. Температура образца затем принимает значение температуры эталона. Разница температур сокращается и в итоге значения температуры образца и эталона снова совпадают. Площадь пика А пропорциональна теплоте плавления.

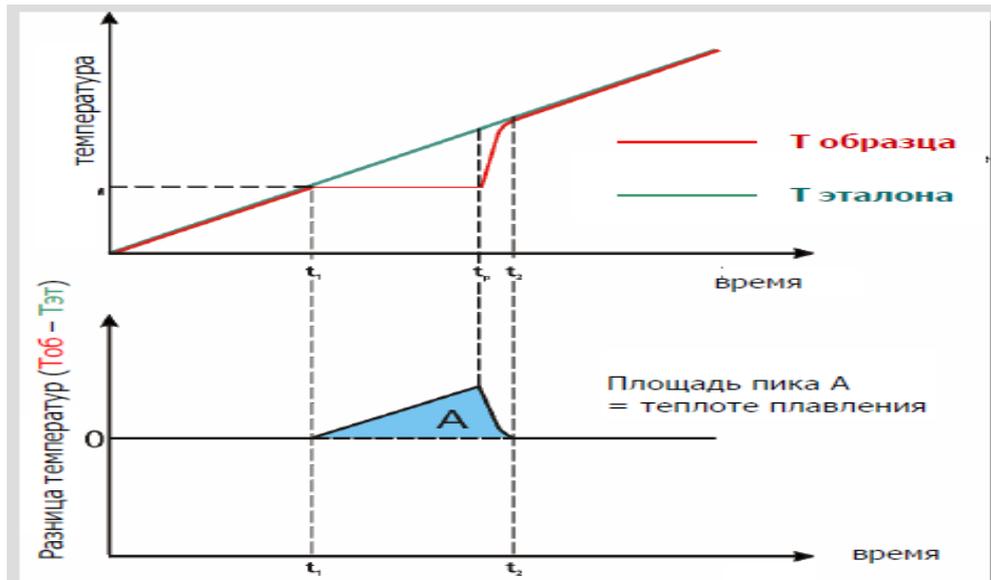


Рисунок 16 – Образование сигнала ДСК

ДСК можно использовать для анализа смесей различных полимеров, пользуясь различием их температур плавления, которые для каждого полимера индивидуальны и известны. На рисунке 17 показаны характерные эндотермические пики для большинства термопластичных полимеров.

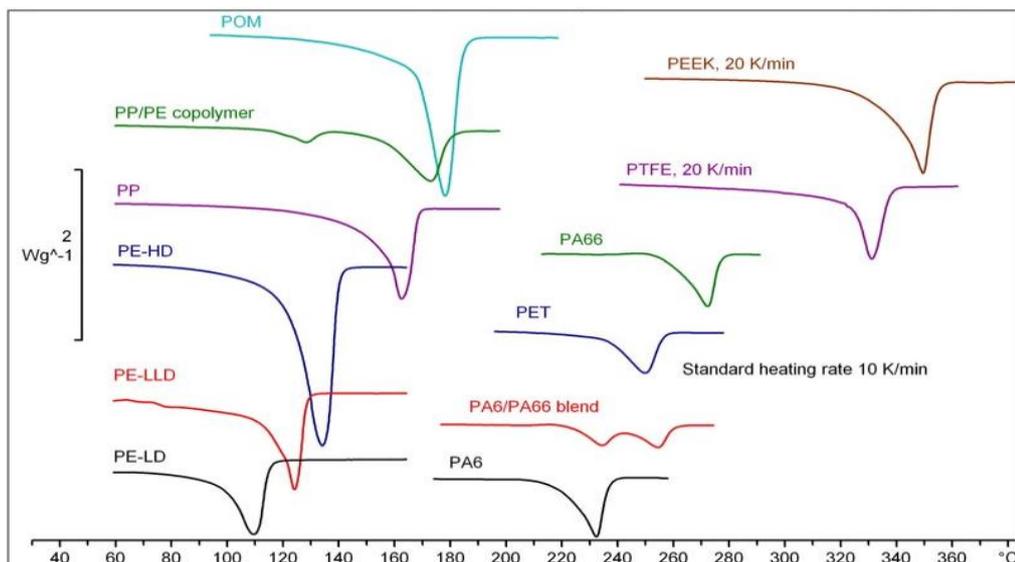


Рисунок 17 – Идентификация термопластичных полимеров методом ДСК

Анализ происходит следующим образом. Образец и эталон нагреваются одним источником теплоты, а температуру измеряют чувствительными датчиками. Измеряемой является между температурами образца и эталона в виде функции от времени нагревания или температуры. Далее автоматическая программная обработка позволяет рассчитать, какое количество теплоты требуется для

изменения температуры в измерительной ячейке. Это изменение пропорционально изменению энтальпии и теплоемкости.

Образцы исследовали методом ДСК на приборе DSC4000 фирмы PerkinElmer (США) при скорости сканирования 5 - 20 °С/мин. В течение всего времени сканирования образцы находились в атмосфере воздуха и азота соответственно. Температуры плавления/кристаллизации определены по максимальной интенсивности пиков. Энтальпия плавления/кристаллизации прямо пропорциональна площадям пиков на термограммах. Коэффициент пропорциональности рассчитывался с помощью стандартных веществ с известной теплотой плавления (согласно ISO 11357). Энтальпия плавления/кристаллизации в свою очередь прямо пропорциональна степени кристалличности полимера. В приведенных значениях энтальпии учтено влияние массовой доли наполнителя на интенсивность пиков ДСК. Все данные приведены для образцов с одинаковой термической историей.

Метод ДСК позволяет определять теплоемкость исследуемых веществ и сравнивать и ее с расчетными значениями.

Теплоемкость – количество теплоты, необходимое для изменения температуры тела на 1 градус:

$$C = \frac{dQ}{dT},$$

где C – теплоемкость, Дж/К;

T – температура, К;

Q - количество тепла, Дж;

Различают удельную и мольную теплоемкости.

Удельная теплоемкость – количество тепла, необходимое для нагревания на 1 градус единицы массы, Дж/(кг·К).

Молярная теплоемкость – количество тепла, необходимое для нагревания на 1°С одного моля вещества Дж/(моль·К). Различают теплоемкости при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_v :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p ; C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v ,$$

где H – внутренняя упорядоченность; U - внутренняя энергия теплового движения макромолекул.

Различают истинную и среднюю молярные теплоемкости.

Истинной молярной теплоемкостью называют отношение бесконечно малого приращения количества тепла dQ , подводимого к 1 молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры dT , которое при этом наблюдается,

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Средней молярной теплоемкостью в интервале температур от T_1 до T_2 называют отношение количества тепла Q , подведенного к 1 молю вещества, к разности температур, т. е.

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

В термодинамических расчетах обычно используют значения истинной теплоемкости.

Теплоемкость характеризует способность системы поглощать энергию, которая выделяется вследствие молекулярного движения составляющих ее макромолекул.

Теплоемкость твердых полимеров стеклообразных и кристаллических с учетом цепного характера макромолекул является суммарной функцией двух составляющих. Первая функция обусловлена колебаниями в основной цепи, вторая характеристическими колебаниями отдельных боковых атомов и групп в повторяющемся звене. Колебания основной цепи макромолекул являются низкочастотными, вносят основной вклад в теплоемкость твердых тел и зависят главным образом от массы повторяющегося звена. Характеристические колебания боковых радикалов проявляются в области более высоких частот и,

следовательно, более высоких температур. Они зависят от соотношения масс атомов основной цепи и бокового заместителя.

При отсутствии структурных изменений в полимерной системе выше температуры стеклования C_p возрастает линейно.

Ниже температуры стеклования T_c значения C_p для одного и того же полимера, находящегося в аморфном и кристаллическом состоянии, близки. Для аморфных полимеров переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние сопровождается скачкообразным возрастанием теплоемкости. Скачок теплоемкости зависит от химической структуры полимера, наблюдается при стекловании кристаллических полимеров, причем его значение обусловлено степенью кристалличности полимера и может быть использовано для ее оценки.

В наполненных системах теплоемкость определяется по закону аддитивности:

$$C_{p_{\text{пкм}}} = C_{p_{\text{н}}} + \varphi(C_{p_{\text{н}}} - C_{p_{\text{п}}}),$$

где $C_{p_{\text{н}}}$ - теплоемкость наполнителя;

$C_{p_{\text{п}}}$ - теплоемкость полимера;

φ - объемная доля наполнителя.

В случае определения теплоемкости методом ДСК необходимо провести 3 измерения. Во время первого вместо образца помещают пустой тигель (базовое измерение). Это измерение необходимо для исключения влияния измерительной системы на измеряемую величину. Во время второго измерения в качестве образца используется вещество с известной теплоемкостью (эталон). В данном случае использовался сапфир. Это измерение позволяет учесть величину теплового сопротивления измерительной системы. В третьем измерении определяется тепловой поток исследуемого вещества.

Пример расчета теплоемкости данным способом представлен на рисунке 18.

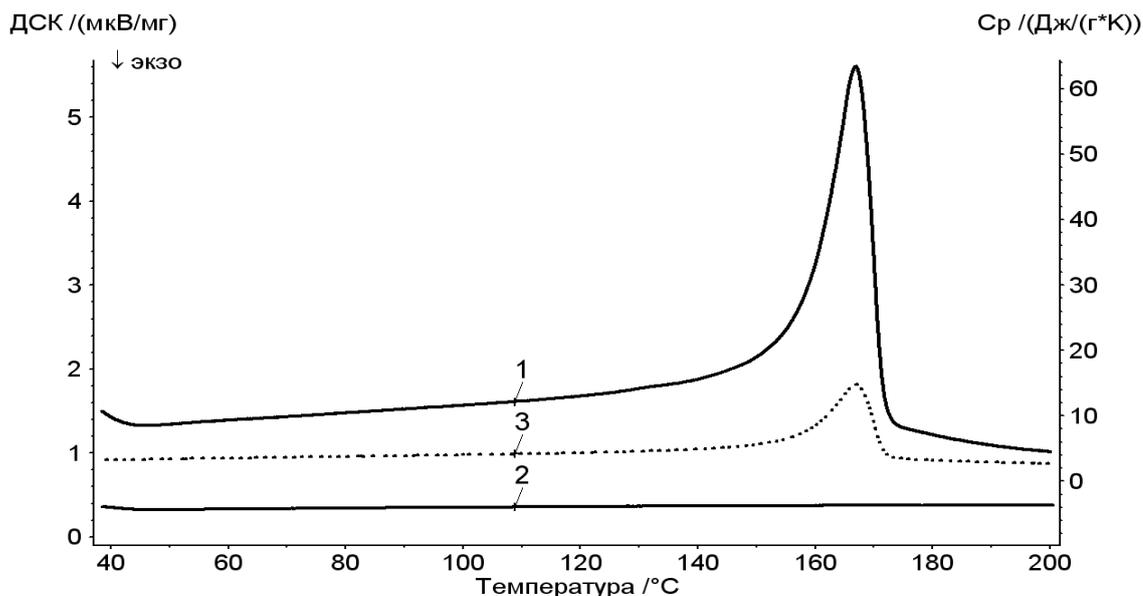


Рисунок 18 – Расчет теплоемкости методом ДСК на примере определения теплоемкости чистого полипропилена.

Кривые 1, 2 сигналы ДСК с учетом базового измерения исходного полипропилена и сапфира соответственно; 3 расчетная кривая теплоемкости полипропилена

Кривая теплоемкости 3 рассчитывается по формуле:

$$C_p = C_p^{cal} \frac{m^{cal} (\Phi - \Phi_{bl})}{m (\Phi_{cal} - \Phi_{bl})}, \text{ Дж/Г}$$

где, а C_p , C_p^{cal} – теплоемкость исследуемого вещества и эталона, Дж/г;

m , m^{cal} – масса исследуемой навески и эталона, мг;

Φ , Φ_{cal} , Φ_{bl} – тепловой поток при измерении навески образца, эталона и базового измерения, мВт/мг.

2.3.3 Метод растровой электронной микроскопии

Растровый электронный микроскоп (РЭМ, англ. Scanning Electron Microscope, SEM) – прибор, основанный на принципе взаимодействия электронного пучка с веществом, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением (несколько нанометров), а также о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв.

Принцип работы РЭМ, заключающийся в сканировании поверхности образца сфокусированным электронным пучком и анализе отраженных от

поверхности частиц и возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом рентгеновского излучения. Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации [127].



Рисунок 19 – Растровый электронный микроскоп (РЭМ, англ. Scanning Electron Microscope, SEM)

Композиционные материалы на основе полипропилена исследовались методом растровой микроскопии на микроскопе с высоким разрешением Quanta 3D (США).

2.3.4 ИК – спектроскопические исследования

ИК – спектры полипропиленовых смесей получали с помощью прибора фирмы Perkin Elmer FT-IR Spectrometer-Spectrum TWO.



Рисунок 20 – Perkin Elmer FT-IR Spectrometer- Spectrum TWO

Технические характеристики:

Принцип: однолучевой сканирующий интерферометр Dynascan™

Оптика: герметичная, осушаемая, защищенная от вибрации

Лучеделитель: Ge/KBr или ZnSe

Источник: стабилизированный по температуре с воздушным охлаждением

Детекторы: LiTaO₃ или DTGS

Спектральный диапазон: 8300 – 350 см⁻¹ (оптика KBr), 6500 – 550 см⁻¹ (оптика ZnSe)

Разрешение: лучше, чем 0,4 см⁻¹

Воспроизводимость установки длины волны: ± 0,01 см⁻¹

Отношение сигнал/шум: лучше, чем 14500:1 (5 с сканирования, разрешение 4 см⁻¹, KBr, DTGS)

Интерфейс: Ethernet, протокол TCP/IP, USB, WiFi

Габариты и вес: 450 x 300 x 210 мм, 13 кг

Приставки: универсальная алмазная НПВО, приставки сторонних производителей (диффузное отражение, многократное НПВО, зеркальное отражение и др.).

В спектрометре инфракрасное излучение расщепляется на два луча, один из которых проходит через исследуемый образец, а другой является стандартом для

сравнения. Затем с помощью электронных устройств сравниваются по интенсивности двух лучей и на ленте самописца регистрируется зависимость относительной интенсивности света, прошедшего через исследуемый образец, от длины волны. Спектрометр автоматически сканирует спектр с очень высокой скоростью. Данные, полученные в результате многократного сканирования спектра, накапливаются в памяти компьютера; при необходимости из спектра вещества можно вычесть спектр фона, а сам спектр воспроизвести в виде обычного графика [128]. Присутствие характеристических полос в инфракрасном спектре обусловлено определенными особенностями структуры молекул поглощающего свет вещества. Структурный анализ по инфракрасным спектрам сводится в настоящее время к отысканию характеристических полос поглощения и их отнесению к соответствующим структурным элементам с учетом численных значений частот максимумов поглощения, контура (формы) и интенсивности полос.

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротко-волновой (высокочастотной) области частот основных колебаний молекул от 2,5 до 7 мкм (ν от 4000 до 1500 см^{-1}) эта область имеет первостепенное значение для структурного анализа. Длинноволновая часть инфракрасного спектра $\lambda > 7$ мкм ($\nu < 1500 \text{ см}^{-1}$) обычно гораздо более сложна и содержит наряду с характеристическими полосами большое число интенсивных полос поглощения, положение и контур которых сугубо индивидуальны для каждой сложной молекулы. Поэтому длинноволновая часть ИК – спектра исключительно важна для идентификации (отождествления) органических препаратов, а участок спектра с $\lambda > 7$ мкм получил в связи с этим название «области отпечатков пальцев» (контур спектра в этой области индивидуален для каждого вещества). «Область отпечатков пальцев» используется в структурном анализе для подтверждения отнесения характеристических высокочастотных полос и для обнаружения некоторых группировок большой массы (из тяжелых атомов или большого числа легких атомов).

Спектры были записаны в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} . И анализировались с помощью таблицы [129] с отнесением основных характеристических полос для различных классов полимеров.

2.3.5 Рентгеновские исследования

Рентгеновские измерения проводили на настольном порошковом дифрактометре D2 PHASER Bruker AXS Германия 2011. с (V-30 кV, A-10 mA), с рентгеновским излучением Cu K α (0,1542 нм). Анализ проводили по значениям положения и ширины большауглового рефлекса. В интервале углов 2θ от 10 до 80, с шагом - 0,03 °



Рисунок 21 – Настольный порошковый дифрактометр D2 PHASER Bruker AXS Германия 2011

Дифрактометр D2 PHASER позволяет получить необходимый результат качественного и количественного определения фазового состава, параметров кристаллических решеток. Настольный порошковый дифрактометр D2 PHASER, оснащенный интегрированным ПК и монитором с плоским экраном. Программное обеспечение DIFFRAC SUITE позволяет быстро и просто провести измерения и получить результаты.

Дифракционная картина в дифрактометрах регистрируется последовательно. Детектор фиксирует интенсивность дифракции в узком угловом интервале в каждый момент времени. Поэтому интенсивность первичного пучка должна быть стабильной во времени, а схема съемки – фокусирующей для увеличения интенсивности в каждой точке регистрации. Это обеспечивается

наличием у дифрактометров высокостабилизированного источника питания рентгеновской трубки, точного гониометрического устройства и блоков электронной регистрации. Основными частями рентгеновского дифрактометра являются:

- рентгеновская трубка;
- генераторное устройство, обеспечивающее подачу на трубку выпрямленного высокого напряжения;
- система стабилизации напряжения на трубке, анодного тока и тока накала;
- питание цепи накала трубки;
- система охлаждения рентгеновской трубки;
- система регулирования, контроля и обеспечения безопасности работы;
- блок установки образцов (гониометр);
- блок регистрации спектров (самописец).

Измерение порошковых рентгенограмм.

На диаграммной ленте самописца в дифрактометре фиксируется кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения 2Θ .

Расчет рентгенограммы состоит из следующих этапов:

1. На рентгенограмме фиксируются и нумеруются все линии, у которых отношение интенсивности сигнала к интенсивности фона $I_{\text{сигнала}} / I_{\text{фона}}$ больше
2. Определяется в градусах 2Θ положение максимума интенсивности каждой линии. Положение пиков измеряют от ближайшего штриха-метки с точностью $\Delta\Theta = 0.01^\circ$. Штрихи – отметчики автоматически фиксируют на рентгенограмме значения брэгговских углов 2Θ . Измерения необходимо производить аккуратно, так как большая величина $\Delta\Theta$ может привести к значительным ошибкам в определении фазового состава образца. Интенсивность пика оценивают по его высоте или площади. Определение интенсивности I линий по высоте осуществляется измерительной линейкой в мм., отсчет ведется от уровня спектра.
3. Регистрация рентгенограмм осуществляется при автоматическом синхронном вращении образца и детектора в горизонтальной плоскости вокруг

общей вертикальной оси гониометра с соотношением скоростей $V_{сч} = 2v$ обр. При этом счетчик измеряет интенсивность дифракционной картины последовательно под разными углами отражения.

4. Показания счетчика регистрируются на диаграммной ленте, которая движется синхронно с вращением счетчика. В результате на ленте фиксируется кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения - дифрактограмма.

Первичную информацию о состоянии вещества можно получить из внешнего вида рентгеновских спектров. Хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные пики, плохо окристаллизованный, неоднородный материал – широкие и низкие.

Типичная дифрактограмма поликристалла представляет собой серию пиков на плавной линии фона. Каждый пик является отражением n -го порядка от серии плоскостей $(h\ k\ l)$ с межплоскостным расстоянием $d_{h\ k\ l}$. Его положение на рентгенограмме (угол Θ) при регистрации рентгенограммы на излучении с длиной волны λ определяется по формуле Брэгга - Вульфа:

$$n \lambda = 2d_{h\ k\ l} \sin\Theta$$

рассчитывают значения межплоскостных расстояний. Результаты заносят в таблицу. Отражения с близкими значениями $d_{h\ k\ l}$ на рентгенограмме могут накладываться, что затруднит ее расшифровку. Число возможных наложений пропорционально количеству рефлексов и определяется фактором повторяемости. Оно минимально в случае высокосимметричных кристаллов с небольшой ячейкой.

Рентгенограмма аморфного образца имеет характерный вид - это широкая линия (галло) с угловой шириной $2\Theta = 10-20^\circ$. Возникают такие отражения за счет существования ближнего порядка в расположении атомов аморфной фазы. В простейшем случае (плотная упаковка сферических атомов элементов нулевой группы) положение первого такого максимума примерно соответствует кратчайшему межатомному расстоянию [130].

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Полимер-полимерные композиты на основе ПП и сополимера этилена и винилацетата (сэвилена)

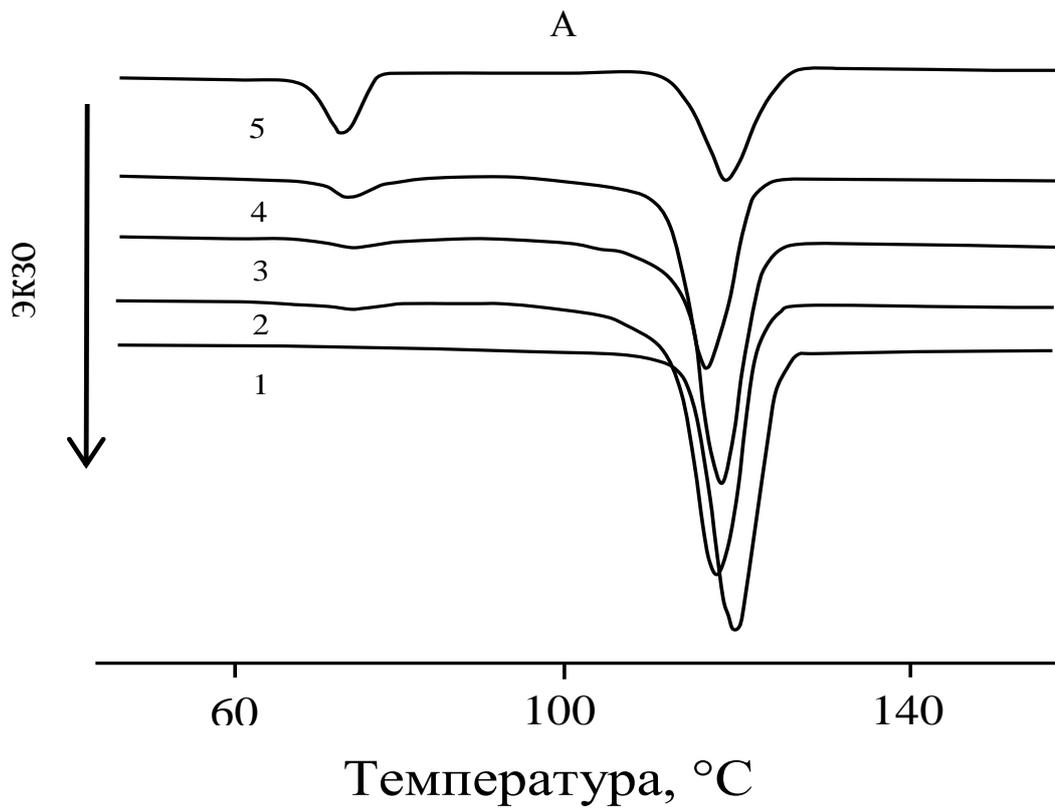
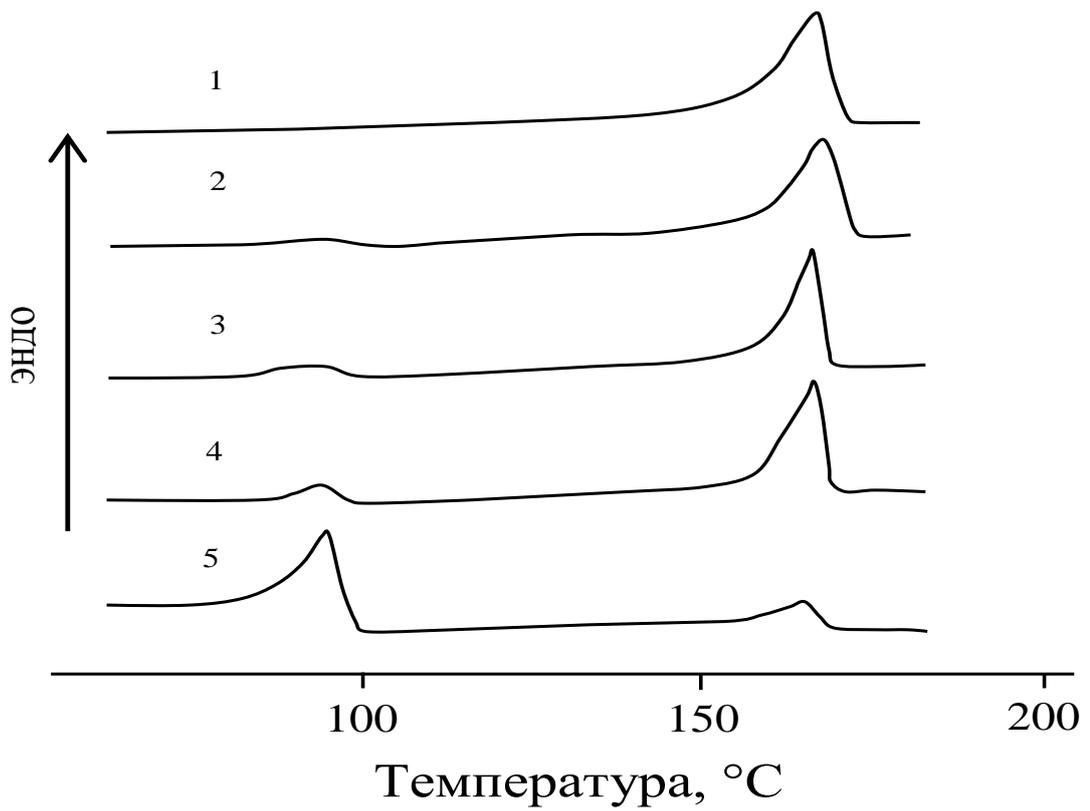
Сэвилен обладает рядом хороших свойств, что делает его ценным материалом для изготовления различных товаров широкого потребления. Среди его достоинств: высокая прозрачность, морозостойкость, долговечность, термо- и износостойкость, небольшие значения плотности, высокие диэлектрические свойства и адгезия. Исходя из этого, представляло интерес исследование структуры и термических свойств полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен, которые, как показывает практика, могут использоваться как морозостойкие и ударопрочные пластики.

Для исследования термических свойств были получены полимер-полимерные композиты на основе ПП и сэвилена, с массовой долей винилацетата равной 15-20 %.

3.1.1 Теплофизические свойства полипропилена и сополимера этилена и винилацетата.

Теплофизические свойства композитов ПП/сэвилен исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), путем анализа термограмм плавления и кристаллизации. Скорость нагрева и охлаждения составляла 10 °С/мин. Сканирование осуществлялось в среде воздуха.

На рисунке 22 представлены термограммы кристаллизации и плавления ПП и полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен.



Б

Рисунок 22 – Термограммы плавления (а) и кристаллизации (б) композитов ПП/сэвилен: 1 - 100/0; 2 - 90/10; 3 - 80/20; 4 - 70/30; 5 - 60/40.

Как видно на кривых ДСК, чистый ПП имеет одиночный тепловой эффект в области 160 – 180 °С, который обычно характерен для гомополимеров ПП (рисунок 22 а – кривая 1). При введении в композит сополимера, в области 90–95 °С наблюдается появление нового теплового эффекта, характерного для плавления низкоплавких полимеров (полиэтилена или его сополимеров). Известно, что сэвилен, содержащий длинные последовательности этиленовых звеньев может формировать кристаллиты ПЭ. Дальнейшее увеличение содержания сэвилена (рисунок 22 а – кривые 3 - 5) сопровождается значительным увеличением теплового эффекта в этой области. Аналогичная картина наблюдается и на кривых кристаллизации данных систем (рисунок 22 б). Исходя из этих результатов, можно сказать, что данные полимеры при смешении образуют гетерофазную структуру.

Основные теплофизические свойства полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты обработки данных ДСК композитов ПП/сэвилен

Состав ПП/сэвилен	T _{макс. пл} , °С		ΔH _{пл} , кДж/кг		X _к , % (ПП)*	X _к , % (сэвилен)	X _к , % (композ.)
	ПП	сэвилен	ПП	сэвилен			
100/0	166	-	61,5	-	42	-	42
90/10	168	93	64	1	44	0,5	44
80/20	166	91	66	2	45	1	46
70/30	165	91	57	8	39	2	41
60/40	166	94	20	26	14	9	23
50/50	164	91	37	16	25	5	30
40/60	164	92	30	20	20	7	27
30/70	163	92	22	28	15	9	24
10/90	163	92	3,5	27	2,5	9	12
0/100	-	90	-	39	-	13	13

При расчете степени кристалличности удельная теплота плавления кристаллитов ПП была принята 146,5 кДж/кг; а для сэвилена 295 кДж/кг (удельная теплота плавления 100 % кристаллического ПЭ).

Исходя из данных ДСК, можно сказать, что при введении в ПП сэвилена происходит небольшое смещение температуры плавления ПП в область более низких температур, что говорит об изменении структуры и появлении более низкоплавких кристаллитов (рисунок 23).

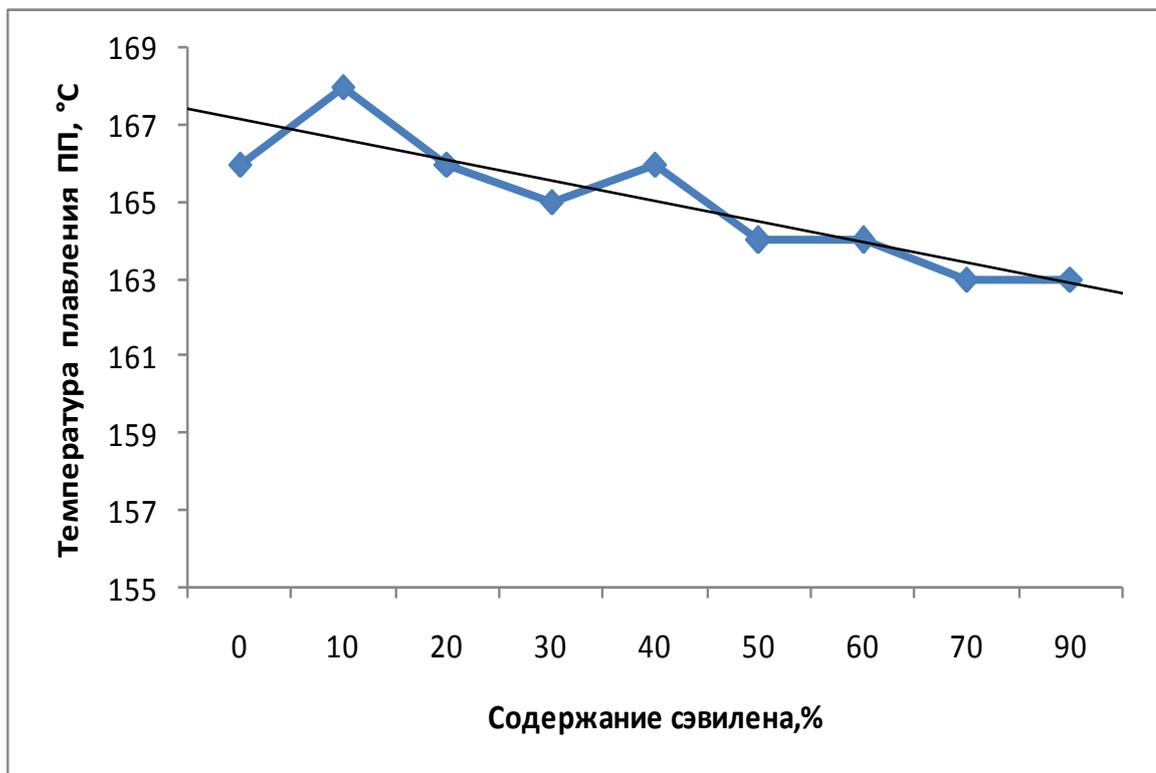


Рисунок 23 – Зависимость температуры плавления ПП от содержания сэвилена

Кроме того, с ростом содержания сэвилена, в целом, понижаются энтальпии плавления, а следовательно, и степень кристалличности ПП (рисунок 24). Это свидетельствует о его частичной аморфизации. Наблюдаемое небольшое повышение X_k ПП, может быть обусловлено тем, что при малых концентрациях сэвилена может выступать в качестве зародышеобразователя кристаллизации. Наименьшей степенью кристалличности характеризуется состав 60/40.

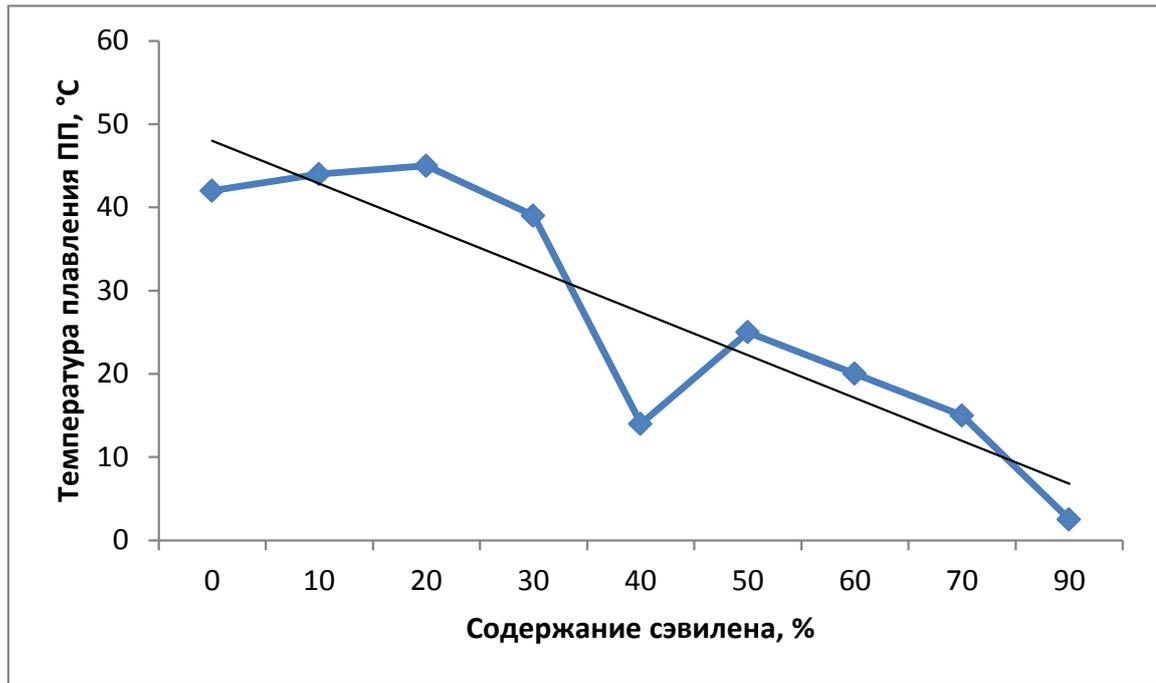


Рисунок 24 – Зависимость степень кристалличности ПП от содержания сэвилена

Реологические свойства и подробный анализ параметров кристаллизации композитов ПП/сэвилен представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Реологические свойства и параметры кристаллизации ПП в композитах ПП/сэвилен

Состав ПП/сэвилен	ПТР, г/10 мин.	$T_{\text{макс. кр}},$ °C	$T_{\text{нач. кр}},$ °C	$\Delta H_{\text{кр}},$ кДж/кг	$t_{1/2},$ сек.	$K,$ кДж/кг/сек
100/0	5,0	120	124	85	24	1,8
90/10	6,0	118	123	76	30	1,3
80/20	5,5	118	123	78	27	1,4
70/30	5,0	117	122	64	30	1
60/40	3,5	117	112	36	30	0,6
50/50	3,0	119	125	40	36	0,5
40/60	2,5	111	116	28	30	0,5
30/70	1,5	108	113	3	30	0,05

Закономерности процесса кристаллизации указывают на особенности структуры смесей ПП/сэвилен. Скорость формирования кристаллитов определяли по времени, за которое формируется половина кристаллитов (полупериод кристаллизации):

$$t_{1/2} = (T_{\text{кр.нач.}} - T_{\text{макс.кр.}}) / V_{\text{охл.}}$$

где $T_{\text{кр.нач.}}$ - начальная температура кристаллизации; $T_{\text{макс.кр.}}$ - максимальная температура кристаллизации (пик); $V_{\text{охл.}}$ - скорость охлаждения.

Скорость кристаллизации оценивалась по скорости выделения теплоты при данном процессе, которая вычислялась как отношение энтальпии ко времени кристаллизации:

$$K = \Delta H_{\text{пл}} / 2t_{1/2}$$

Как известно, скорость формирования кристаллитов полимера в смеси, определяется скоростью зародышеобразования и скоростью диффузии макроцепей из расплава к поверхности зародыша кристаллизации. Сэвилен не оказывает существенного влияния на зародышеобразование. Существенно большее влияние он оказывает на рост кристаллитов. При этом, видимо, определяющим фактором является химическое строение сэвилена. Являясь по большей части аморфным полимером, а также содержание полярных ацетатных групп, определяет характер взаимодействия с полимерной матрицей. Образуется более рыхлая структура, вследствие увеличения аморфной части. При этом, возможно образование межфазного слоя, который затрудняет передвижение макромолекул ПП к центру кристаллизации, о чем также свидетельствует повышение вязкости расплава (рисунок 25). Это сопровождается увеличением полупериода кристаллизации, т.е. замедлением скорости роста кристаллитов и снижением степени кристалличности (таблица 9).

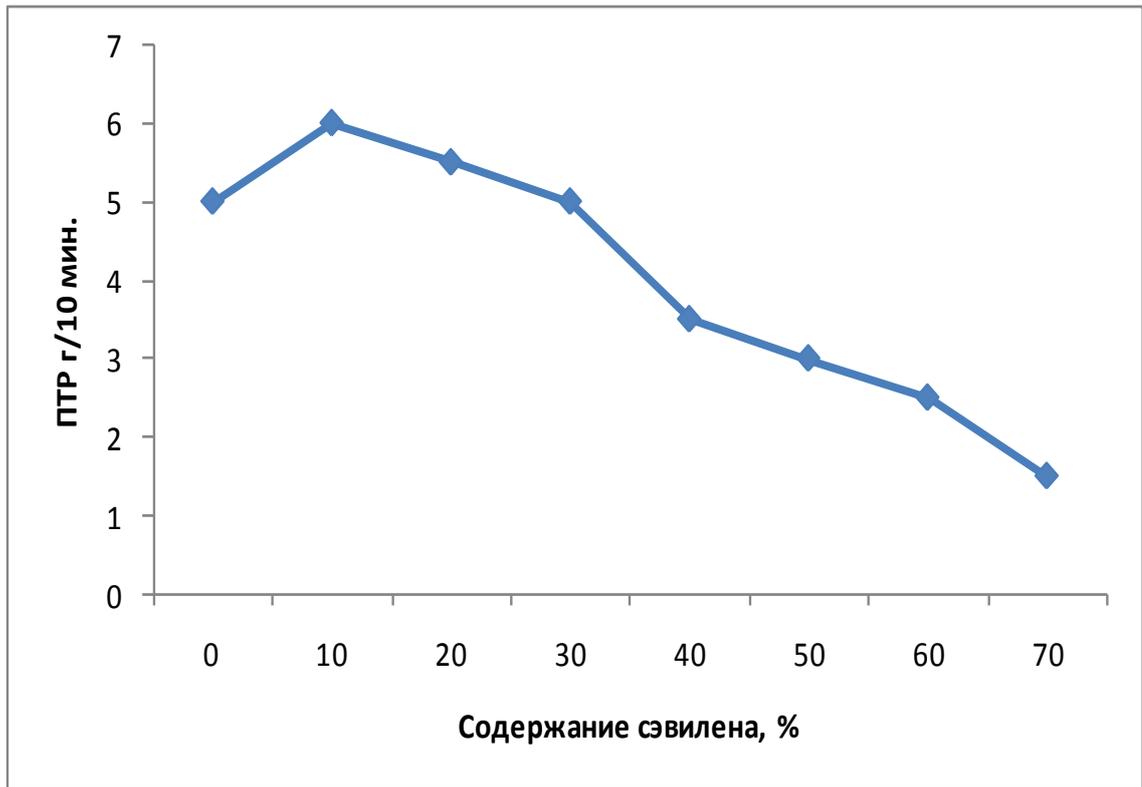


Рисунок 25 Зависимость ПТР ПП от содержания сэвилена

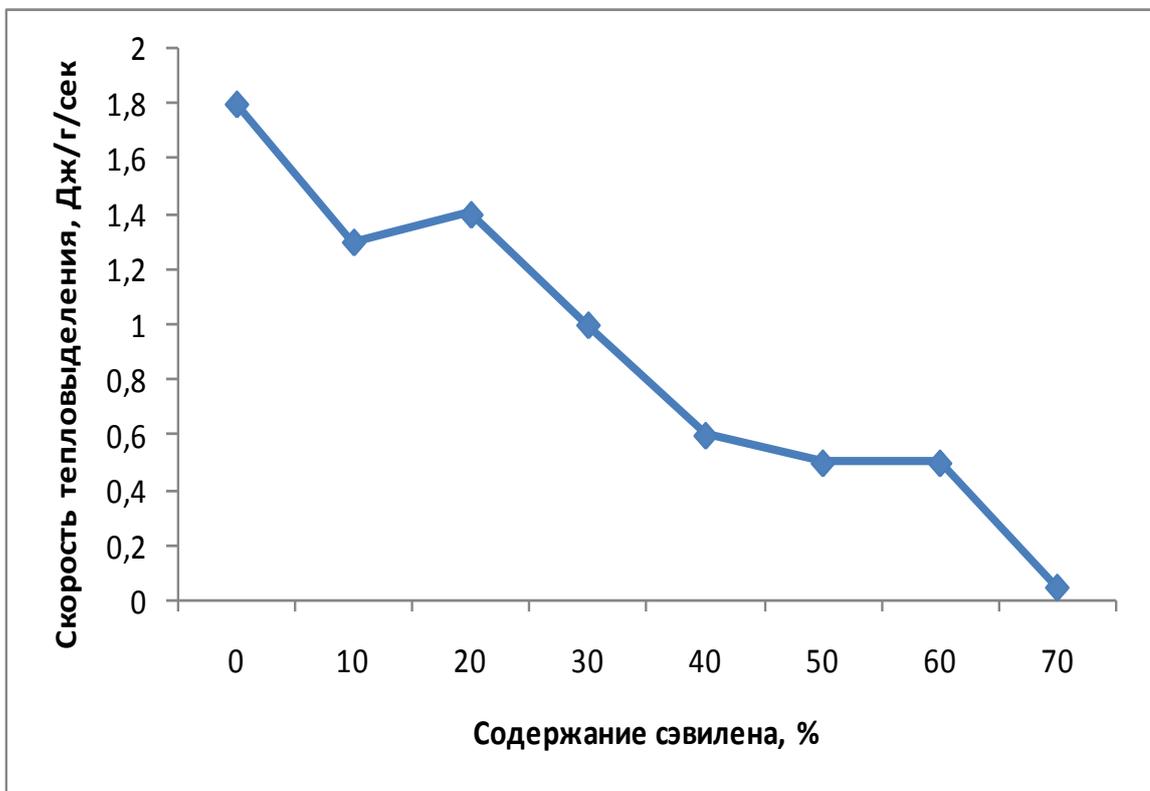


Рисунок 26 – Зависимость скорости тепловыделения при кристаллизации ПП от содержания сэвилена

При этом нужно отметить, что параметры кристаллизации ПП изменяются достаточно монотонно с увеличением концентрации сэвилена. Однако при достижении содержания сополимера 40 % происходит явный «скачок», т.е. снижение указанных параметров ($T_{кр}$, $\Delta H_{кр}$, K – рисунок 2 б). Это, видимо, обусловлено переходом сэвилена в непрерывную фазу, и достижением максимальной гетерогенности структуры, где обширный межфазный слой затрудняет процесс кристаллизации.

Таким образом, введение сэвилена приводит к изменению структуры ПП. С одной стороны, при малых концентрациях, он может выступать в качестве зародышеобразователя кристаллизации, с другой его высокая аморфность и адгезия может вызвать нарушения и затруднения кристаллизации макроцепей ПП.

3.1.2 Выявление особенностей структуры полипропилена и сополимера этилена и винилацетата.

Формирование в композите новой самостоятельной фазы при введении в ПП сэвилена подтверждается электронными снимками (рисунок 27).

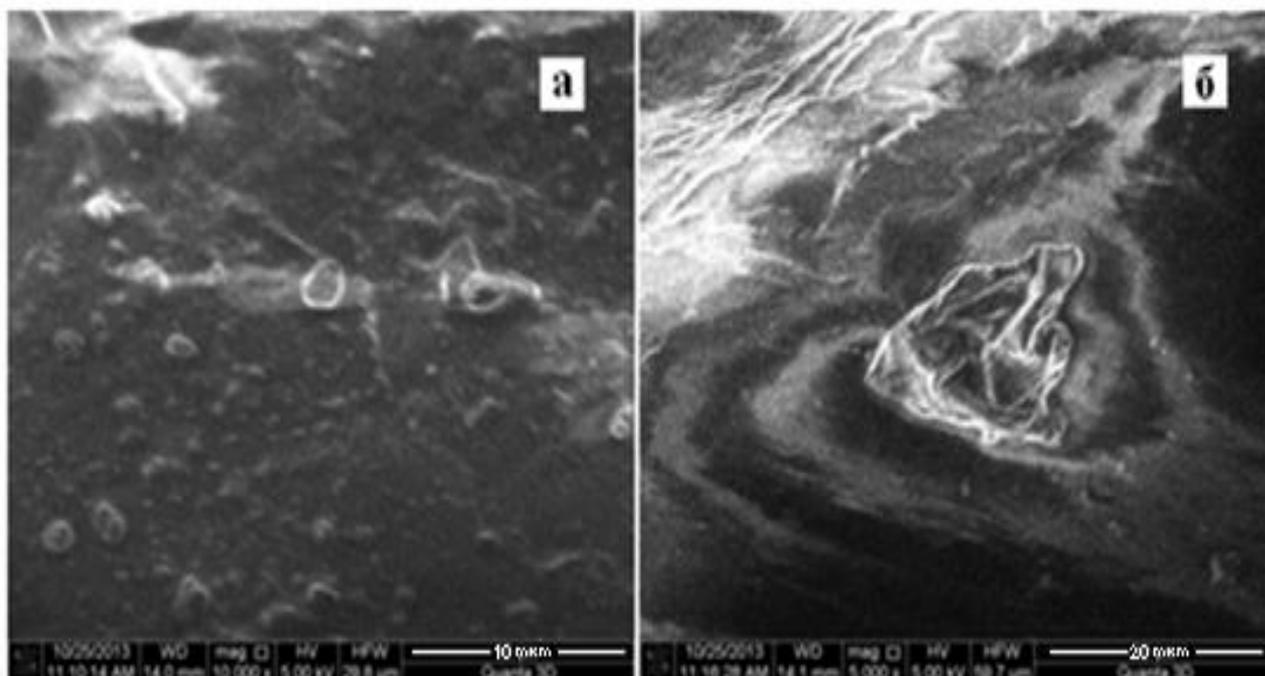


Рисунок 27 – Микроструктурные образования сэвилена в матрице ПП:

а – 5 % сэвилена; б – 30 % сэвилена

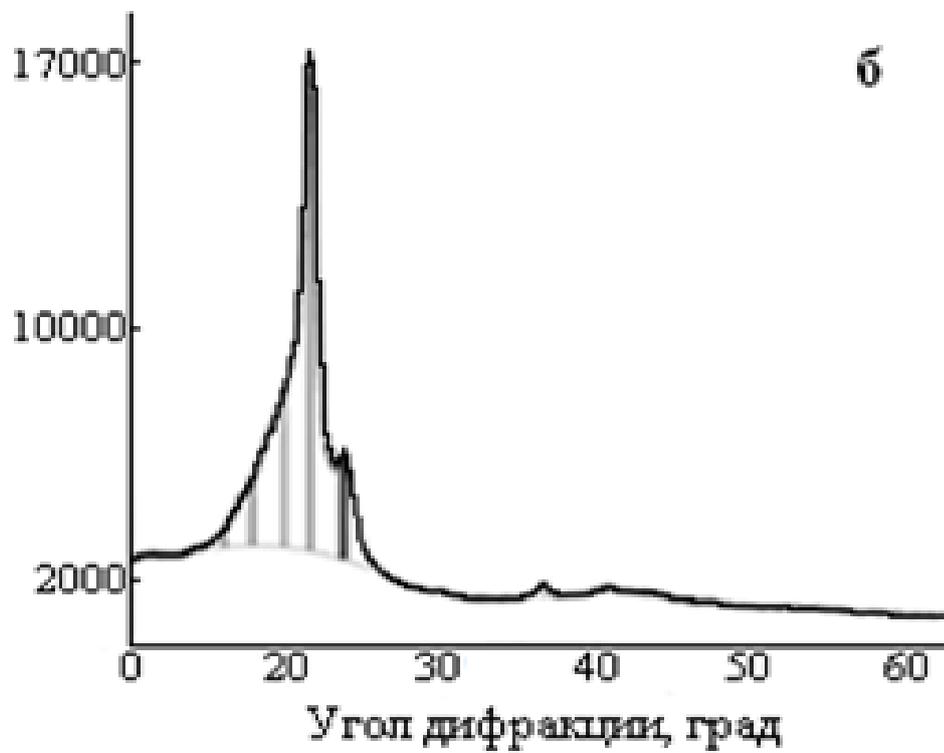
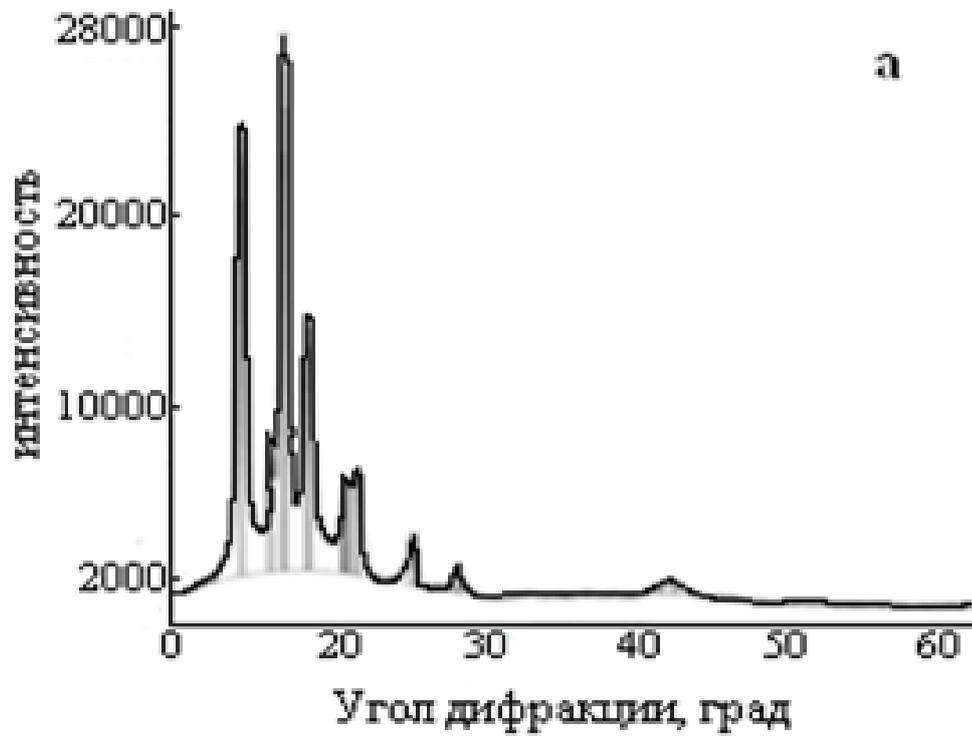
Видно, что микроструктура композита, где доля сэвилена составляла 5 %, представляет собой структуру, где в основной матрице (ПП) равномерно распределен сэвилен в виде небольших глобул (рисунок 27 – а). Дальнейшее увеличение доли эластомерной составляющей заметно изменяет картину структурообразования (рисунок 27 – б). В этом случае отдельные глобулярные образования сливаются в более крупные. Видно, что когда содержание сополимера в композите достигает 30 %, глобулярная составляющая представлена кольцевыми образованиями, в пределах которых имеет место формирование глобул большого размера. Таким образом, имеет место расслоение фаз, которое, однако, носит не хаотичный характер.

На рисунке 28 представлены дифрактограммы РСА образцов чистого ПП, сэвилена и смеси ПП/сэвилена (90/10 и 60/40). Как видно, в чистом ПП формируются в основном кристаллиты α – модификации (рисунок 28 – а). Об этом говорит наличие характерных для них рефлексов ($2\theta = 14; 16,7; 18,3; 21,5^\circ$). Однако имеются также 2 пика характерных для β -формы ($2\theta = 15,8; 21^\circ$) с параметрами решетки 5,53 и 4,17 Å, в которых элементарная ячейка ПП имеет гексагональную структуру.

На рентгенограмме чистого сэвилена (рисунок 28 – б) наблюдается два основных пика, которые являются рефлексами кристаллитов полиэтилена низкой плотности ($2\theta = 21,3; 23,5^\circ$). Как говорилось ранее, этиленовые блоки в сэвилене формируют микрокристаллиты ПЭ. Высокая интенсивность аморфного гало говорит о низкой степени кристалличности, что в свою очередь обусловлено достаточно высоким содержанием винилацетата.

В образцах смесей с содержанием 10 и 40 % сэвилена (рисунок 28 – в, г) происходит исчезновение пиков характерных для β -формы кристаллитов ПП, а также снижение интенсивности рефлексов кристаллитов α -модификации. На фоне аморфного гало наблюдаются рефлексы α -кристаллитов ПП, а также накладывающихся пиков, относящихся к кристаллитам ПЭ. Причем повышение концентрации сэвилена приводит к увеличению аморфной области и снижению интенсивности рефлексов кристаллитов как ПП так и ПЭ, т. е. происходит

взаимное влияние компонентов на процессы кристаллизации и по-видимому на строение полимерных цепей.



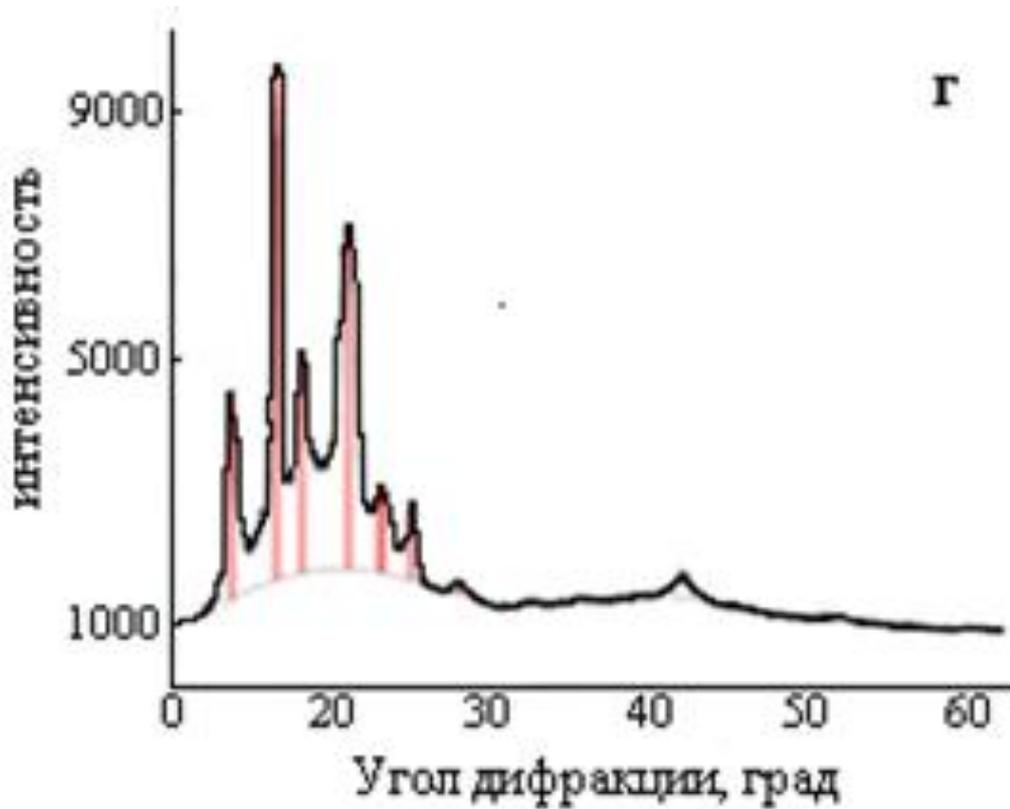
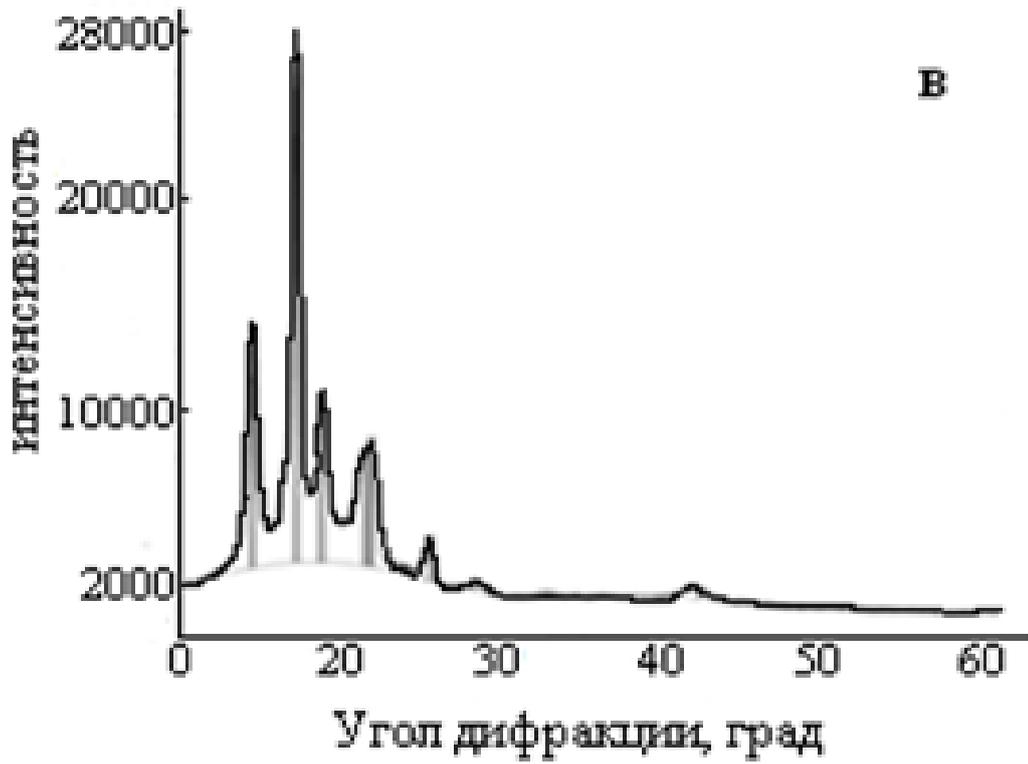


Рисунок 28 – Рентгеноструктурный анализ полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен: а – ПП, б – сэвилен, в – ПП + 10 % сэвилен; г – ПП + 40 % сэвилен

В подтверждение выше сказанному ниже приведены ИК-спектры ПП, сэвилена и их смеси (50/50) (рисунок 29).

На спектре полипропилена присутствуют все характерные для данного полимера полосы. Полосы на волновых числах, 998 см^{-1} , 973 см^{-1} и 841 см^{-1} принято относить к полосам регулярности, то есть к линиям, обусловленным областями регулярности полимера, также их иногда называют полосами кристалличности ПП, поэтому они использовались в качестве характеристических частот для определения кристаллической структуры ПП.

В ИК-спектре сэвилена наблюдаются полосы поглощения в области, 1738 см^{-1} – $\text{C}=\text{O}$ валентные колебания, CH_3 деформационные колебания в $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OR}$, 1239 см^{-1} $\text{C}-\text{O}$ валентные колебания в $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{R}$, 1019 см^{-1} – $\text{C}-\text{O}$ валентные колебания в $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. В качестве характеристической полосы использовалась область 719 см^{-1} , которой соответствуют – CH_2 маятниковые колебания (плоский зигзаг в триклинном кристалле), с помощью которой можно оценить изменение структуры блоков ПЭ.

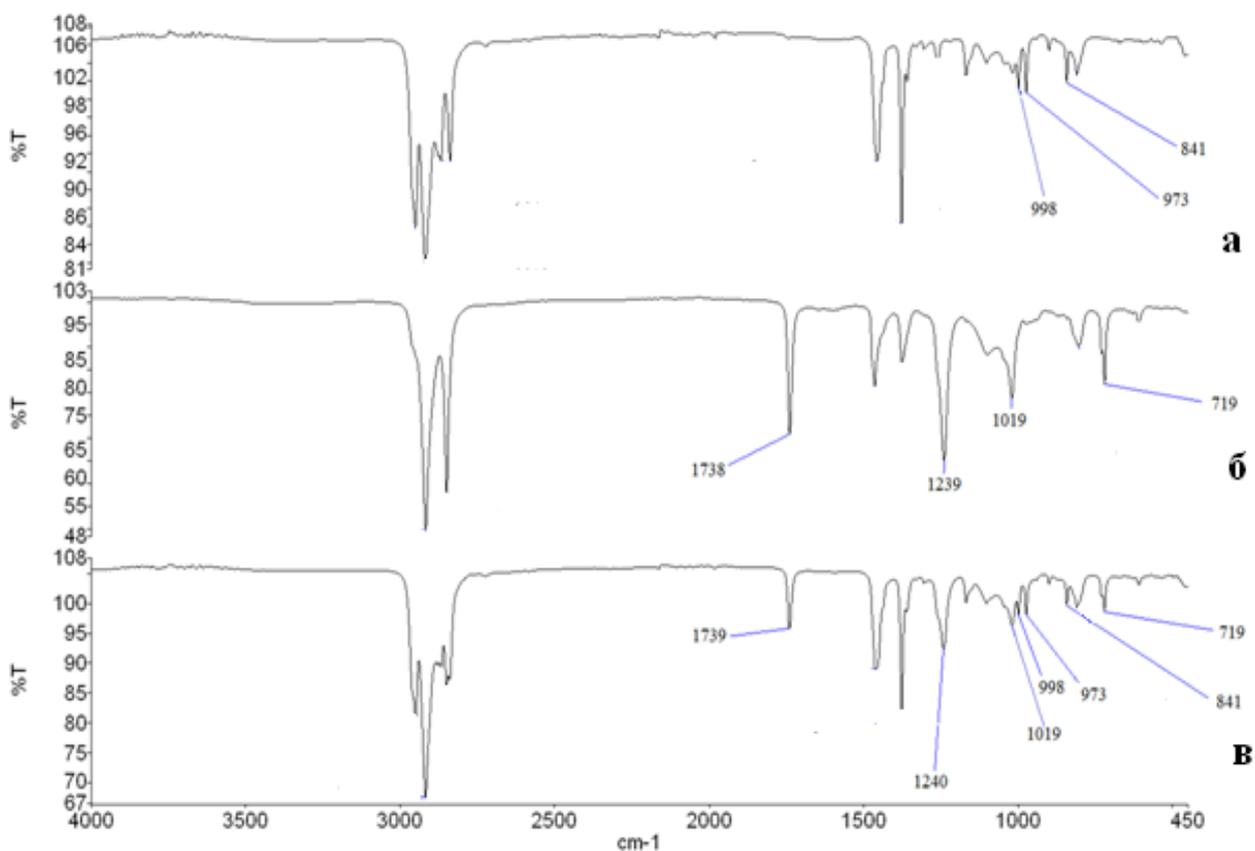


Рисунок 29 – Ик-спектры: а – ПП; б – сэвилен; в – композит ПП/сэвилен (50/50)

Известны 3 конфигурации ПП. Для изотактических цепей характерна структура спирали, с моноклинной симметрией элементарной ячейки, тогда как для синдиотактической конфигурации принята структура – плоский зигзаг. Считается, что для промышленного ПП преобладает изотактическая конфигурация молекул (более 95 %), с конформацией спирали (998 см^{-1}). Однако на спектре чистого ПП видно, что интенсивность полосы при 973 см^{-1} , для которой характерна конформация плоского зигзага, практически равна последней, что говорит о содержании синдиотактических цепей или возможности изотактического ПП образовывать как спираль так и плоский зигзаг.

В композите ПП/сэвилен (50/50) наблюдается уменьшение интенсивности полос при 840 и 998 см^{-1} , что говорит о снижении числа выпрямленных конформеров и увеличении дефектности кристаллитов ПП, что согласуется с данными РСА и ДСК. В сэвилене также происходит уменьшение метиленовых последовательностей, что следует из снижения интенсивности полосы при 719 см^{-1} , которая как говорилось ранее относится к $-\text{CH}_2-$ маятниковым колебаниям в случае кристаллического состояния. Эти изменения, по-видимому, являются результатом межмолекулярной связи, возникающей благодаря наличию полярных ацетатных групп и как следствие адгезии сэвилена к ПП, которое приводит к образованию межфазного слоя. Наличие в спектрограмме данной смеси всех полос характерных для чистых ПП и сэвилена, а также отсутствие новых рефлексов, говорит о том, что данные полимеры не вступают в химическое взаимодействие.

3.1.3 Исследование термостойкости полипропилена и сополимера этилена и винилацетата

Для исследования термостойкости полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен использовался динамический термогравиметрический анализ (ДТГА). Анализ проводился в среде воздуха, скорость нагрева составляла $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. На рисунке 26 приведены кривые ДТГА.

Как видно, сэвилен обладает значительно большей температурой разложения по сравнению с ПП (рисунок 30, кривая 6). Его разложение происходит в два этапа. На первом этапе, вероятно, происходит процесс деацетилирования, с выделением газообразной уксусной кислоты и образованием двойных связей ($-\text{CH}=\text{CH}-$). На втором – окисление и разложение основной цепи.

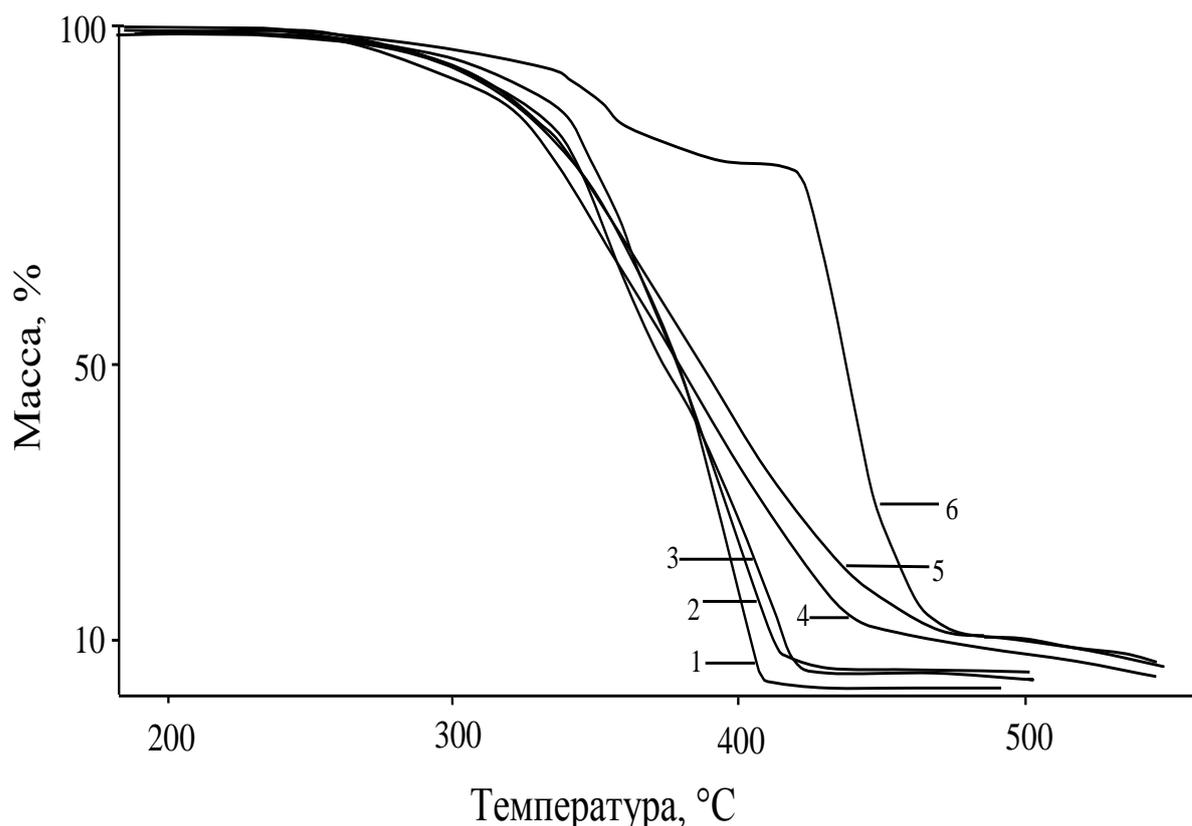


Рисунок 30 – ДТГА полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен: 1 – ПП; 2 – 90/10; 3 – 80/20; 4 – 70/30; 5 – 60/40; 6 – сэвилен.

ПП более подвержен деструкции чем ПЭ и его сополимеры. Это связано с тем, что половина углеродов ПП связана с метильными группами, которые оказывают активирующее действие на атом водорода при третичном атоме углерода, в следствие чего он оказывается более реакционноспособен чем водород метиленовой или метильной группы.

Увеличение содержания сэвилена в композите приводит к равномерному повышению конечной температуры разложения. Более подробно влияние сэвилена на термостойкость ПП рассмотрено в таблице 10.

Из таблицы 10 видно, что изменение термостойкости полимер-полимерных композитов не совсем подчиняется аддитивным законам, т.е. концентрация более термостойкого сэвилена в смеси не является определяющим фактором, термостойкости композита в целом.

Таблица 10 – Результаты обработки данных ДТГА композитов ПП/сэвилен

Состав ПП/сэвилен	$T_{\text{макс}}^*$, °C	T_5 , °C	T_{10} , °C	T_{20} , °C	$T_{\text{кон}}$, °C
100/0	379	300	320	342	407
90/10	406	308	330	348	413
80/20	389	304	323	343	420
70/30	373	294	316	336	562
60/40	366	285	319	339	567
50/50	417	305	329	357	568
40/60	399	331	350	365	573
30/70	436	341	352	379	580
10/90	437	340	357	409	573
0/100	445	330	349	404	580

* Температура максимальной скорости потери массы

При введении до 20 % сополимера происходит рост температур потери 5, 10 и 20 % массы ПП. А также температуры максимальной скорости разложения ($T_{\text{макс}}$) (рисунок 31).

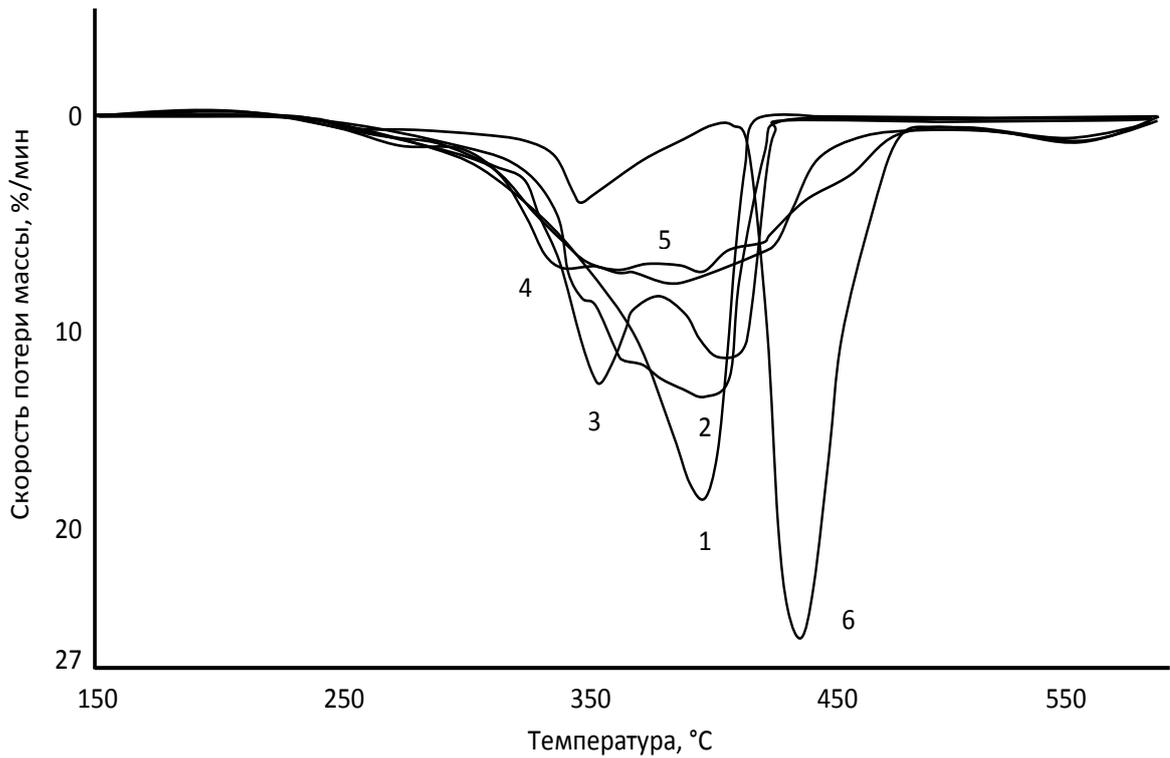
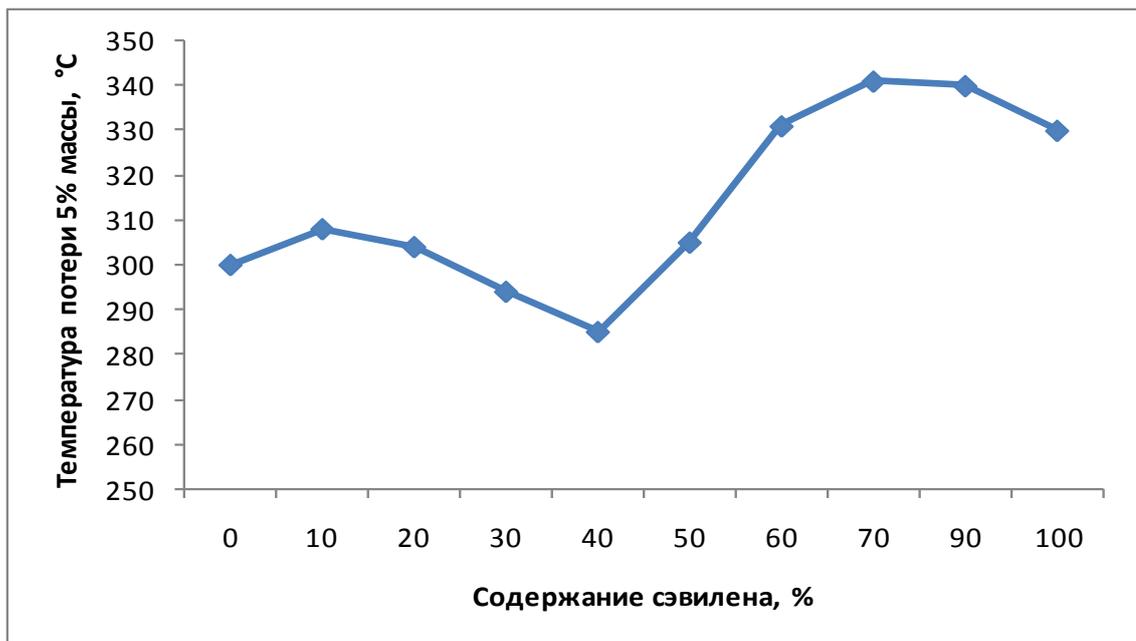
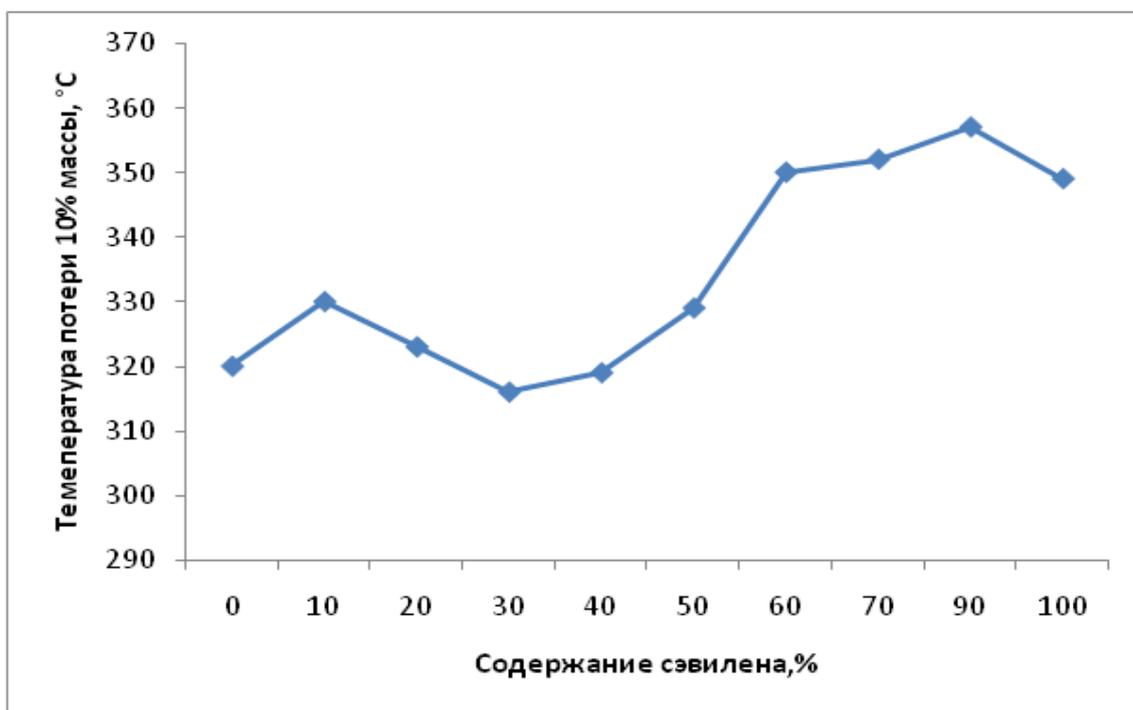


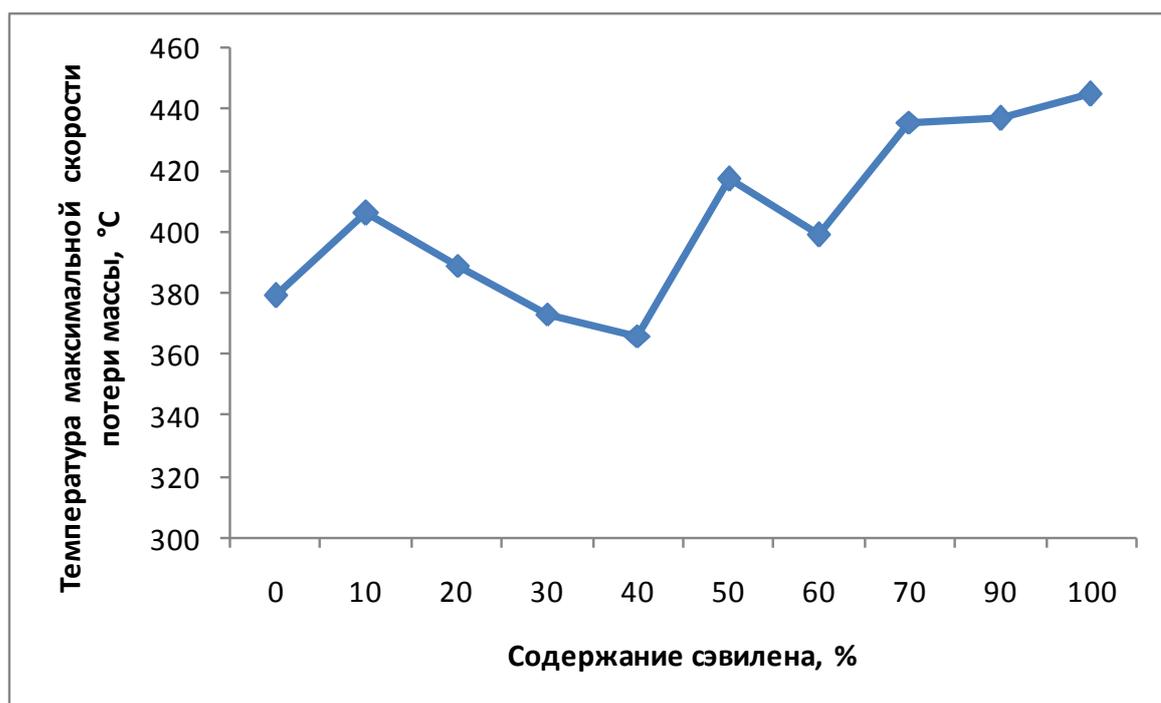
Рисунок 31 Кривые скорости потери массы полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен: 1 – ПП; 2 – 90/10; 3 – 80/20; 4 – 70/30; 5 – 60/40; 6 – СЭВ

В данном случае термостабилизирующий эффект сэвилена может быть обусловлен затруднением диффузии кислорода к цепям ПП вследствие формирования межфазного слоя.





б



в

Рисунок 32 – зависимость термостойкости ПП от содержания стирена: а – 5 %-ая потеря массы; б – 10 %-ая потеря массы; в – температура максимальной скорости разложения

Дальнейшее повышение концентрации сополимера приводит к снижению указанных параметров. Минимальные значения термостойкости соответствуют композиту с содержанием 40 % сэвилена. Вероятно, достигающиеся при данной концентрации критические значения являются результатом перехода сэвилена в непрерывную фазу и достижения максимальной гетерогенности композита. В структуре с двумя непрерывными фазами ПП и сэвилена, сокращаются площадь контакта полимеров и образующегося межфазного слоя. Начиная с 60 %-го содержания сэвилена и далее, снова наблюдается повышение температуры разложения. Здесь вновь происходит переход от матричной структуры к дисперсной, где матрицей уже является сэвилен, а ПП выступает в качестве дисперсной фазы.

Таким образом, при определенных соотношениях данные полимеры могут образовывать термостойкие композиты, которые превосходят исходные компоненты. Термостойкость данных смесей в свою очередь зависит от образуемой структуры и межмолекулярного взаимодействия компонентов. В частности, наиболее высокие результаты показывают композиты с дисперсной структурой и минимальной гетерофазностью.

3.1.4 Сравнительное исследование теплофизических свойств полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен при различных скоростях сканирования методом ДСК

Сравнение теплофизических свойств смесей ПП/сэвилен при различных скоростях сканирования также поможет установить некоторые особенности структуры и закономерности фазовых переходов. В таблице 11 представлены значения температур плавления и кристаллизации ПП/сэвилен при скоростях сканирования 5, 10, 20 °С/мин.

Как отмечалось ранее, повышение содержания сэвилена в ПП приводит к изменению структуры кристаллитов и снижению его $T_{пл}$, что прослеживается при всех скоростях сканирования (рисунок 33).

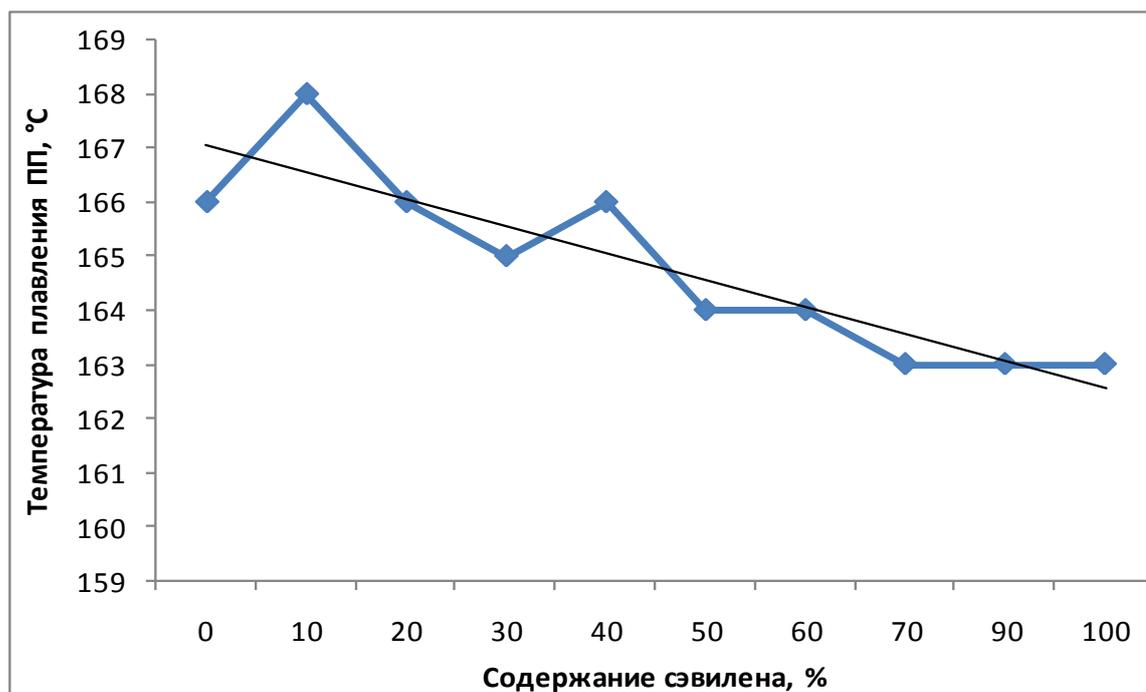


Рисунок 33 – Зависимость температуры плавления ПП от содержания сэвилена при скорости нагревания 10 °C/мин

При этом с ростом скорости нагревания от 5 до 10 °C/мин $T_{пл}$ как ПП так и сэвилена практически не меняются (в пределах погрешности – 1 °C), за исключением 2 составов: 90/10 и 60/40 в, где наблюдаются рост $T_{пл}$ ПП (2 °C) и сэвилена (3 °C) соответственно. Однако при повышении скорости до 20 °C/мин., можно заметить, что $T_{пл}$ повышается для всех составов.

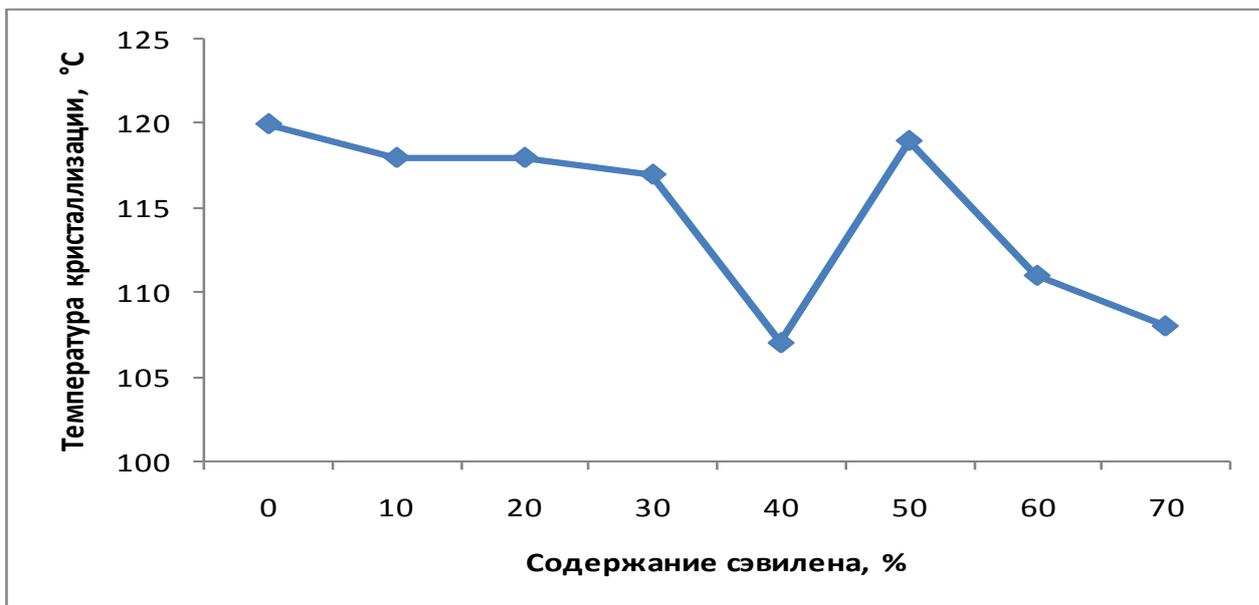
При малых скоростях нагревания может происходить отжиг и реорганизация структуры, что приводит к образованию в полимере кристаллов с более высокой температурой плавления. При высоких же скоростях имеют место эффекты перегрева образцов, т.е. при быстром нагревании система не успевает достичь равновесного состояния. Это также приводит к повышению $T_{пл}$. Таким образом, преобладание одного из противоположных факторов определяет характер изменения $T_{пл}$ от скорости нагрева. В композитах ПП/сэвилен, по видимому, не происходит существенной реорганизации кристаллической структуры, а наблюдаемое повышение $T_{пл}$ является результатом перегрева, т.е. скорость подачи тепла превосходит скорость его поглощения при плавлении.

Таблица 11 – Результаты обработки данных сравнительного исследования различных скоростей сканирования в ДСК ПП/сэвилен

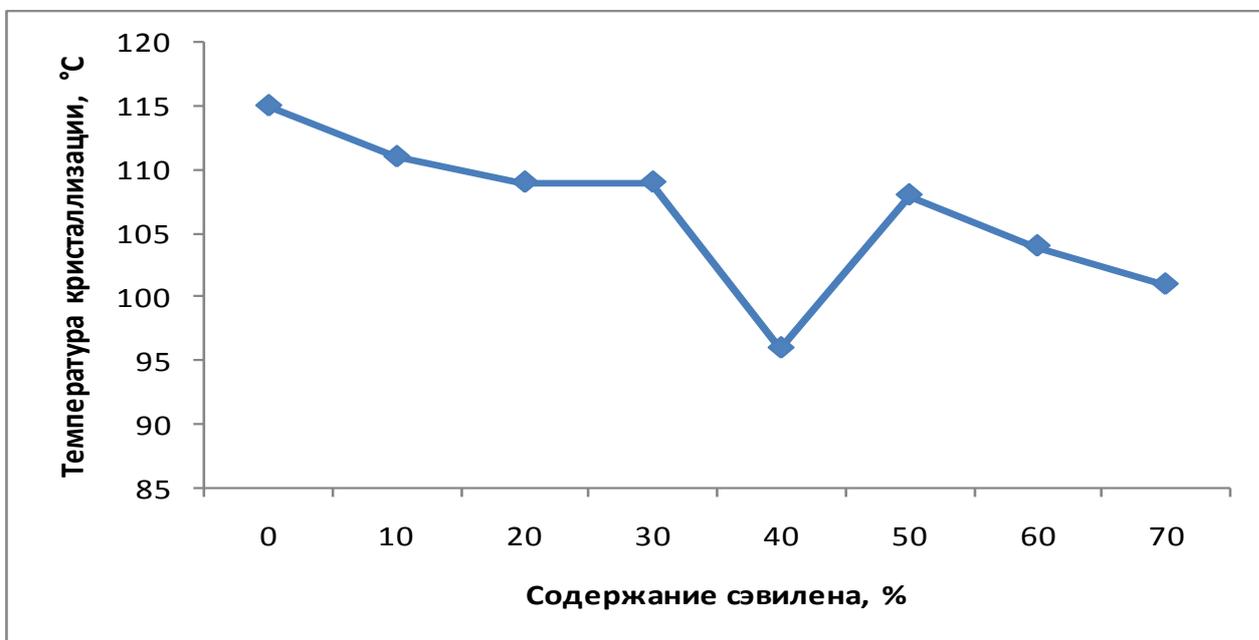
Состав ПП/ сэвилен	5 °С/мин		10 °С/мин		20 °С/мин		5 °С/мин		10 °С/мин		20 °С/мин	
	T _{пл} , °С						T _{кр} , °С					
	ПП	СЭВ	ПП	СЭВ	ПП	СЭВ	ПП	СЭВ	ПП	СЭВ	ПП	СЭВ
100/0	166	-	166	-	168	-	124	-	120	-	115	-
90/10	166	91	168	92	167	94	122	76	118	74	111	69
80/20	166	91	166	91	168	94	119	75	118	75	109	69
70/30	166	91	165	91	169	95	124	74	117	74	109	68
60/40	165	91	166	94	169	96	121	74	107	72	96	68
50/50	165	91	164	91	167	96	119	74	119	73	108	67
40/60	164	92	164	92	168	96	114	74	111	74	104	68
30/70	164	92	163	92	167	96	112	74	108	73	101	67
20/80	164	91	163	91	163	94	-	74	-	73	-	69
10/90	163	91	163	92	167	98	-	74	-	72	-	62
0/100	-	90	-	90	-	95	-	74	-	74	-	65

T_{кр} ПП уменьшается с ростом скорости охлаждения от 5 до 20 °С/мин на 9-10 °С. В композициях также наблюдается такая зависимость. При малой скорости охлаждения полимер успевает закристаллизоваться и образовать более совершенные кристаллические структуры. С более высокой T_{пл}, тогда как при высоких скоростях расплав «проскакивает» эту область, и кристаллизация наступает уже при более низких температурах – там, где образуется

низкотемпературная форма. Это особенно хорошо наблюдается для состава 60/40. Видно, что при повышении скорости охлаждения для этого состава характерно более существенное снижение $T_{кр}$, что говорит о том, что в данном композите кристаллизация ПП особенно затруднена, вследствие перехода сэвилена в непрерывную фазу (рисунок 34).



а



б

Рисунок 34 – Зависимость температуры кристаллизации ПП от содержания сэвилена: а – при скорости охлаждения 10 °С/мин; б - при скорости охлаждения 20 °С/мин

3.2 Полимер-полимерные композиты на основе гомополимера ПП и блок-сополимера пропилена и этилена ППС

Для исследования термических свойств материала были получены полимер-полимерные композиты на основе полипропилена марки PPG 1035-08 (ПП) с введением блок-сополимера пропилена и этилена марки PP 8300 N с содержанием 5 % этилена (ППС). В предыдущих исследованиях данные смеси зарекомендовали себя как достаточно высокомолекулярные и ударопрочные материалы, исходя из чего, представляло интерес изучить их структурные особенности и термические свойства.

3.2.1 Теплофизические свойства полимер-полимерных композитов ПП/ППС

На рисунке 35 приведены термограммы ДСК композитов ПП/ ППС.

Исследование обоих полимеров методом ДСК показало их различие в отношении ММР, средней молекулярной массы и соотношения аморфной и кристаллической фаз. Это особенно хорошо наблюдается по тепловым эффектам плавления и кристаллизации. В случае плавления блок-сополимера (рисунок 35 – 2) заметен более уширенный тепловой эффект несимметричной формы с пологим пиком, что указывает на широкое ММР.

Приведенные ниже значения показателей текучести расплавов (ПТР) данных полимеров и их смесей (рисунок 36) также показывают, что ППС имеет существенно более высокое значение ПТР, что, по-видимому, обусловлено более низкой молекулярной массой. Исходя из литературных данных, $MM_{ПП}$ составляет 380000 г/моль, тогда как $MM_{ППС}$ равна 226000 г/моль

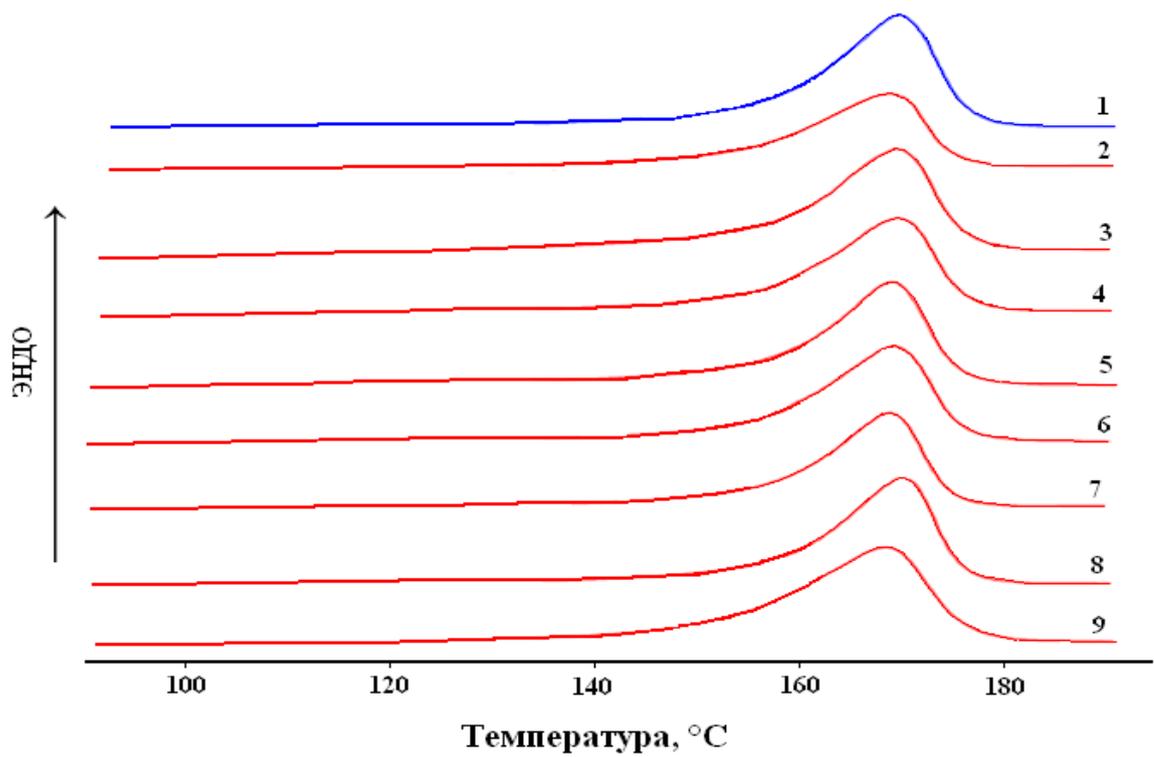


Рисунок 35 – Термограммы ДСК композитов ПП/ППС, %: 1 – ПП, 2 – ППС, 3 – 80/20; 4 – 70/30; 5 – 60/40; 6 – 50/50; 7 – 40/60; 8 – 30/70; 9 – 20/80

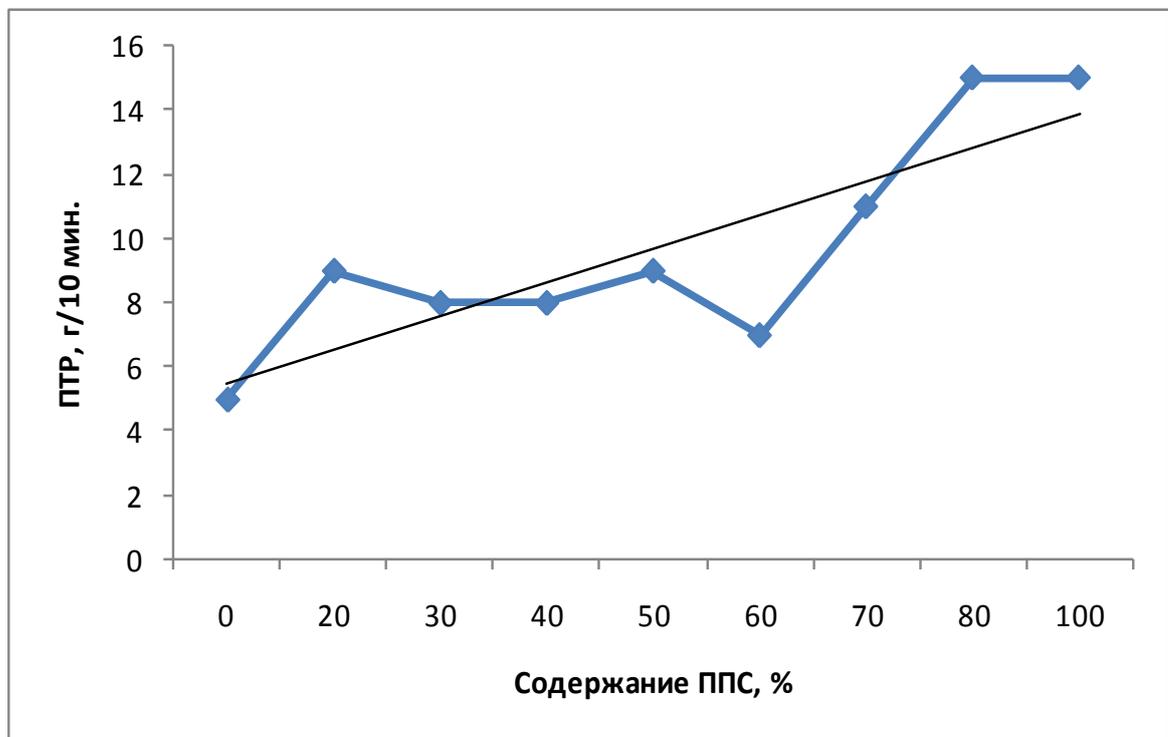


Рисунок 36 – зависимость ПТР ПП от содержания ППС

Оба полимера являются полностью совместимыми и образуют однофазную систему в любых соотношениях компонентов, о чем говорит проявление одиночного пика плавления. Исходя из этого, также можно заключить, что блоки ПЭ в ППС остаются в аморфной области и не кристаллизуются.

Из таблицы 12 видно, что температуры плавления исходных компонентов практически не меняются, что указывает на то, что структура кристаллитов остается неизменной. Также заметно, что изменение степени кристалличности смесей с увеличением содержания ППС не подчиняется правилу аддитивности.

Таблица 12 – Данные ДСК полимер-полимерных композитов ПП/ППС

Состав ПП/ППС	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, кДж/кг	X , % (ПП)
100/0	166,5	61,5	42
80/20	167,5	48,5	33
70/30	166	56,5	38
60/40	166,5	47	32
50/50	166,5	56	38
40/60	167	43	29
30/70	167	54,5	37
20/80	167	56	38
0/100	167,5	54	37

В целом можно сказать, что сополимер ППС и весь ряд смесей ПП/ППС имеют незначительно, но более низкие значения степени кристалличности по сравнению с чистым ПП. Вероятно, в этом играет свою роль присутствие аморфного полиэтилена, который затрудняет переориентацию цепей ПП.

Из таблицы 13 видно, что ППС обладает высокой скоростью кристаллизации, очевидно, благодаря более коротким цепям макромолекул. Этот факт оказывает влияние и на кристаллизацию ПП.

Таблица 13 – Параметры кристаллизации ПП в смесях ПП/ППС

Состав ПП/ППС	$T_{\text{макс. кр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач. кр}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{кр}},$ кДж/кг	$t_{1/2}, \text{сек}$	$K,$ кДж/кг/сек
100/0	119,5	125	80	33	1,2
80/20	115,5	119,5	75	24	1,5
70/30	117,5	121,5	82	24	1,7
60/40	116,5	120,5	68	24	1,4
50/50	116	120	84	24	1,7
40/60	116	120	60	24	1,2
30/70	116	120	93	24	1,9
20/80	117	121	87	24	1,8
0/100	120,5	124	82	21	2

В смесях, с увеличением содержания ППС, наблюдается рост скорости кристаллизации ПП, что, по-видимому, обусловлено пластифицирующим действием ППС (рисунок 37). Однако одновременное повышение аморфной составляющей (ПЭ), вызывает затруднения к кристаллизации ПП в местах их контакта, что приводит к снижению степени кристалличности.

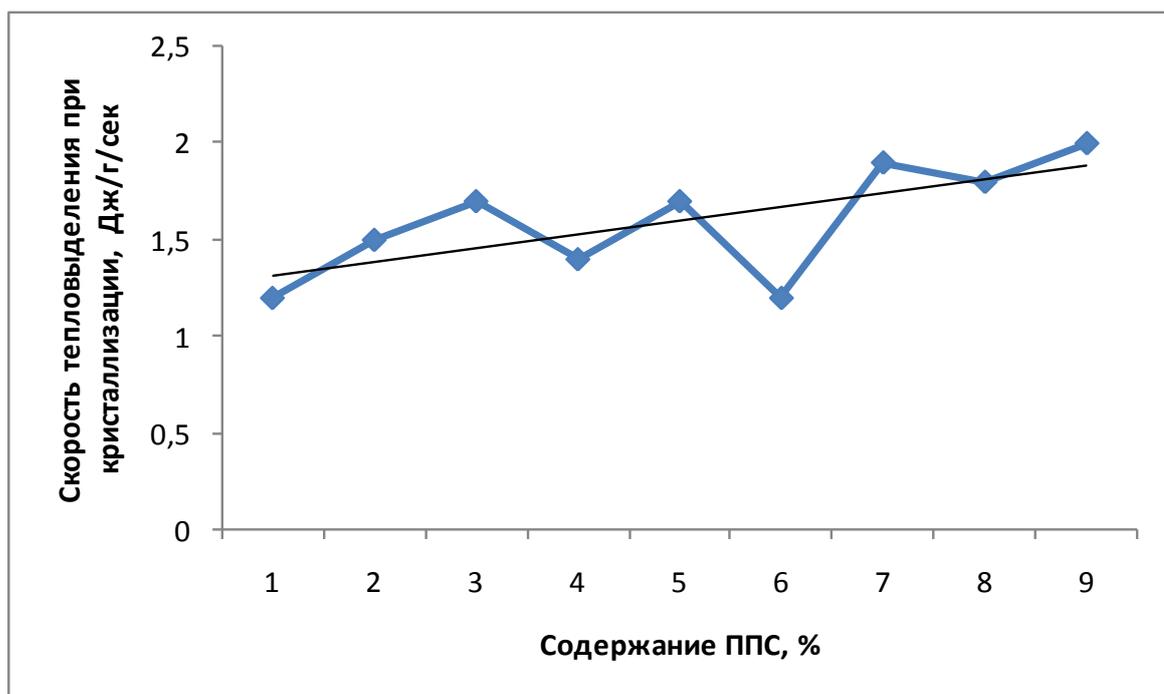


Рисунок 37 – Зависимость скорости тепловыделения при кристаллизации ПП от содержания ППС

3.2.2 Выявление особенностей структуры полипропилена и блок-сополимера пропилена и этилена

Как и в случае с предыдущей системой, для исследования структуры ПП/ППС были проанализированы инфракрасные спектры ПП, ППС и их смеси с соотношением 50/50 (рисунок 38). В качестве характеристических частот ПП использовались полосы на волновых числах 998 см^{-1} , 973 см^{-1} и 841 см^{-1} , а для ПЭ полоса 719 см^{-1} .

Видно, что на спектрограмме ППС, присутствуют все характерные для ПП полосы поглощения. При этом также обнаруживаются пики, характерные для ПЭ ($-\text{CH}_2$ колебания на частоте 719 см^{-1}). Данная область, как говорилось ранее, относится к области кристалличности ПЭ. Интенсивность данной полосы очень мала, а в композите ПП/ППС (50/50) становится еще меньше, что указывает на практически полную аморфность ПЭ-блоков, что согласуется с данными ДСК.

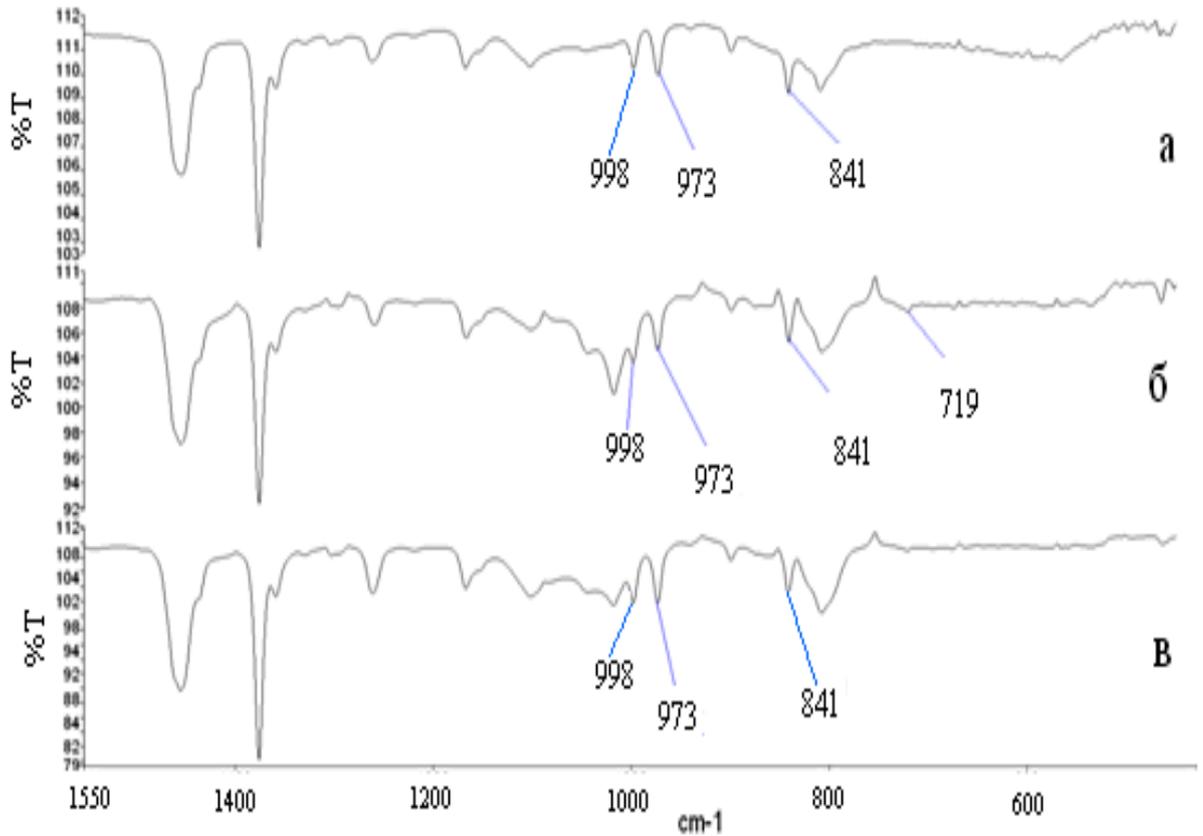
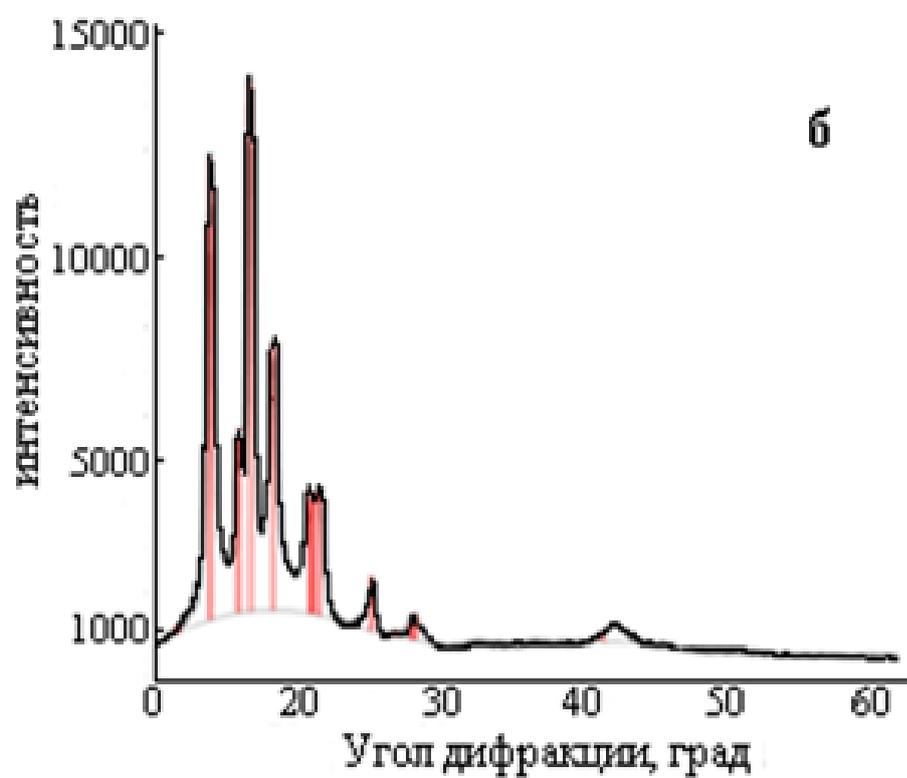
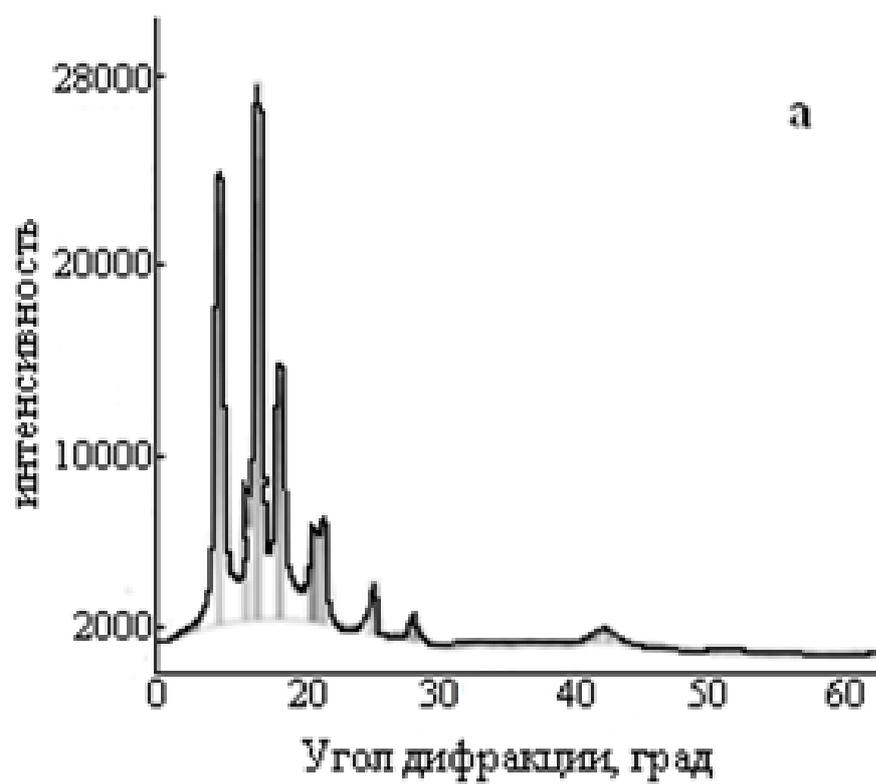


Рисунок 38 – ИК-спектры полимер-полимерных композитов ПП/ППС: 1 – ПП; 2 – ППС; 3 – ПП-ППС (50:50).

Характеристические полосы регулярности ПП остаются практически неизменными, что говорит о незначительном взаимном структурном влиянии смешиваемых полимеров и подтверждает образование однофазной системы.

На рисунке 39 представлены дифрактограммы РСА образцов чистых ПП, ППС и смеси ПП/ППС. Как видно (рисунок 39 – а, б), для ППС характерны аналогичные кристаллические структуры, что и для ПП: также имеют место кристаллиты α -модификации и 2 пика характерных для β -формы кристаллитов ($2\theta = 15,8; 21^\circ$). Однако рефлексы проявляют меньшую интенсивность. При этом не наблюдается пиков характерных для ПЭ ($2\theta = 21,3; 23^\circ$). Возможно, что первый пик ПЭ может перекрываться четвертым пиком ПП, однако это маловероятно, так как ранее установлено, что цепи ПЭ в ППС находятся в аморфной фазе и данный анализ служит лишь тому подтверждением.



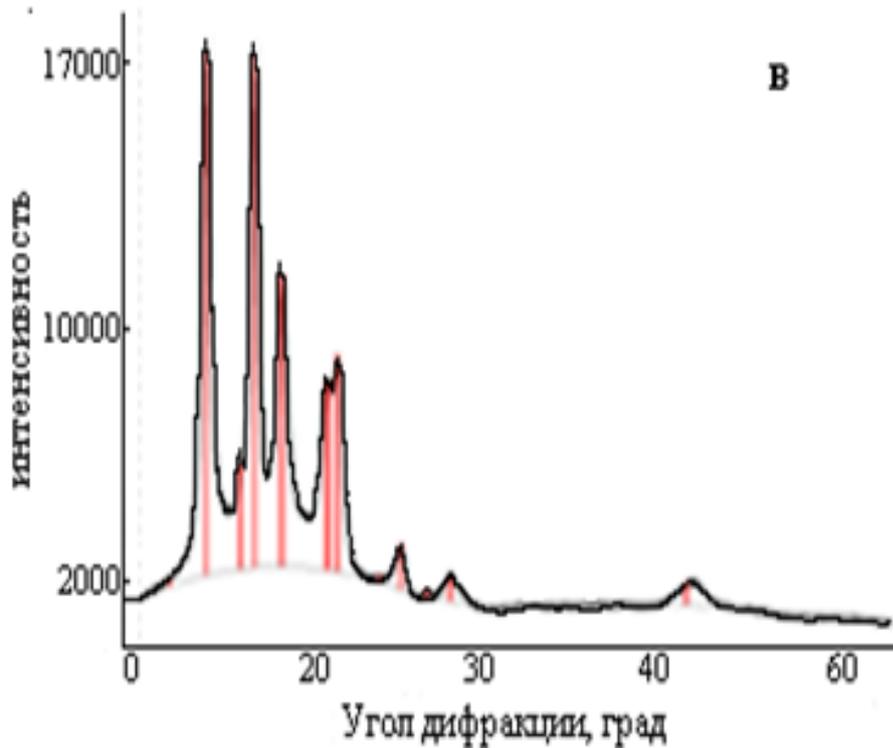


Рисунок 39 – Рентгеноструктурный анализ полимер-полимерных композитов ПП/ППС: а – ПП; б – ППС; в – ПП+50 % ППС.

При смешении данных полимеров интенсивности рефлексов также изменяются неаддитивно. Обобщенно можно сказать, что все соотношения ПП/ППС имеют более низкие интенсивности по сравнению с чистым ПП, что согласуется с выводами исследования сделанными выше по методу ДСК. Т.е. для каждого состава ПП/ППС полипропиленовые цепи макромолекул ПП и ППС образуют совместную кристаллическую структуру, которая не отличается от их изначальной структуры, однако присутствие аморфного ПЭ делает их менее выраженной.

3.2.3 Сравнительное исследование термостойкости полипропилена и блок-сополимера пропилена и этилена в разных средах.

Как видно из рисунка 40, при переходе от окислительной среды к инертной, процесс потери массы замедляется и смещается в область более высоких

температур. Наименьшая деструкция наблюдается в среде азота, так как отсутствие диффузии кислорода в расплав полимера, приводит к замедлению деструктивных процессов.

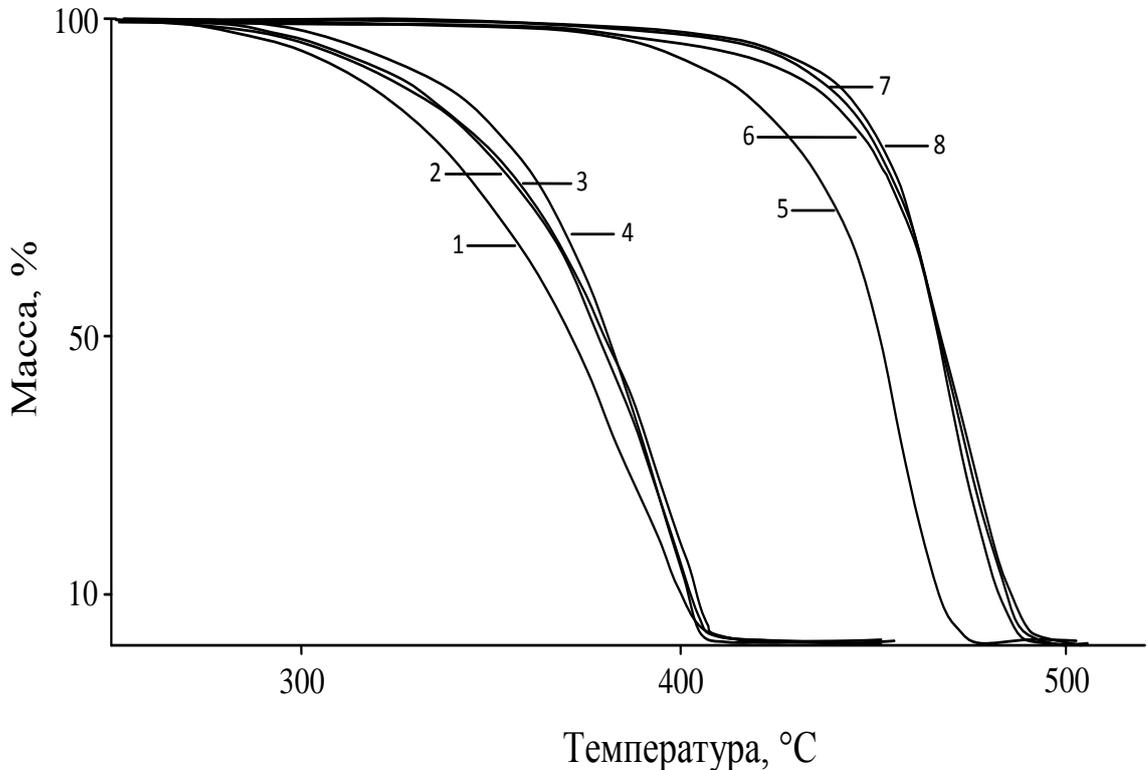


Рисунок 40 – ДТГА полимер-полимерных композитов ПП/ППС в разных средах:

- 1 – ППС; 2 – 30/70; 3 – 40/60; 4 – ПП – воздух;
 5 – ППС; 6 – 40/60; 7 – 30/70; 8 – ПП – азот.

Более подробный анализ термостойкости полимер-полимерных композитов ПП/ППС представлен в таблице 14.

Из таблицы 14 видно, что ПП обладает более высокой устойчивостью к термической деструкции по сравнению с ППС. Разница температур разложения исходных полимеров в инертной среде составляет примерно 30 °С. Однако испытания на воздухе показывают, что термостойкости данных полимеров имеют практически равные значения, т.е. одинаковую устойчивость к термоокислительной деструкции.

Таблица 14 – Результаты обработки данных ДТГА композитов ПП/ППС в различных средах: в азоте и на воздухе

Состав	$T_5, ^\circ\text{C}^*$	$T_5, ^\circ\text{C}$	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$
ПП/ППС	азот	воздух	азот	воздух	азот	воздух
100/0	425	300	441	320	472	365
80/20	401	304	417	324	463	364
70/30	400	298	415	314	459	363
60/40	402	298	419	313	465	362
50/50	390	309	410	328	456	369
40/60	415	309	434	328	472	368
30/70	422	307	437	325	472	369
20/80	410	302	420	319	468	364
0/100	393	300	413	316	455	364

* Температуры 5, 10 % потери массы

Эта закономерность просматривается во всех данных термогравиметрического анализа (T_5 , T_{10} и $T_{\text{макс}}$ – рисунок 41). Потеря 5 % массы для ПП происходит при 425 °С в среде азота и 300 °С на воздухе, тогда как для блок-сополимера ППС равна 393 °С в среде азота и также 300 °С на воздухе.

Можно отметить, что при 60 и 70 %-ой концентрации ППС, термостойкость композитов выше исходных компонентов в воздушной среде (~10 °С), тогда как в инертной среде они не превосходят значений термостойкости ПП (таблица 14). Из этого ясно, что термостабилизирующий эффект в данных композитах также связан с диффузией кислорода, которая снижается при определенных соотношениях компонентов.

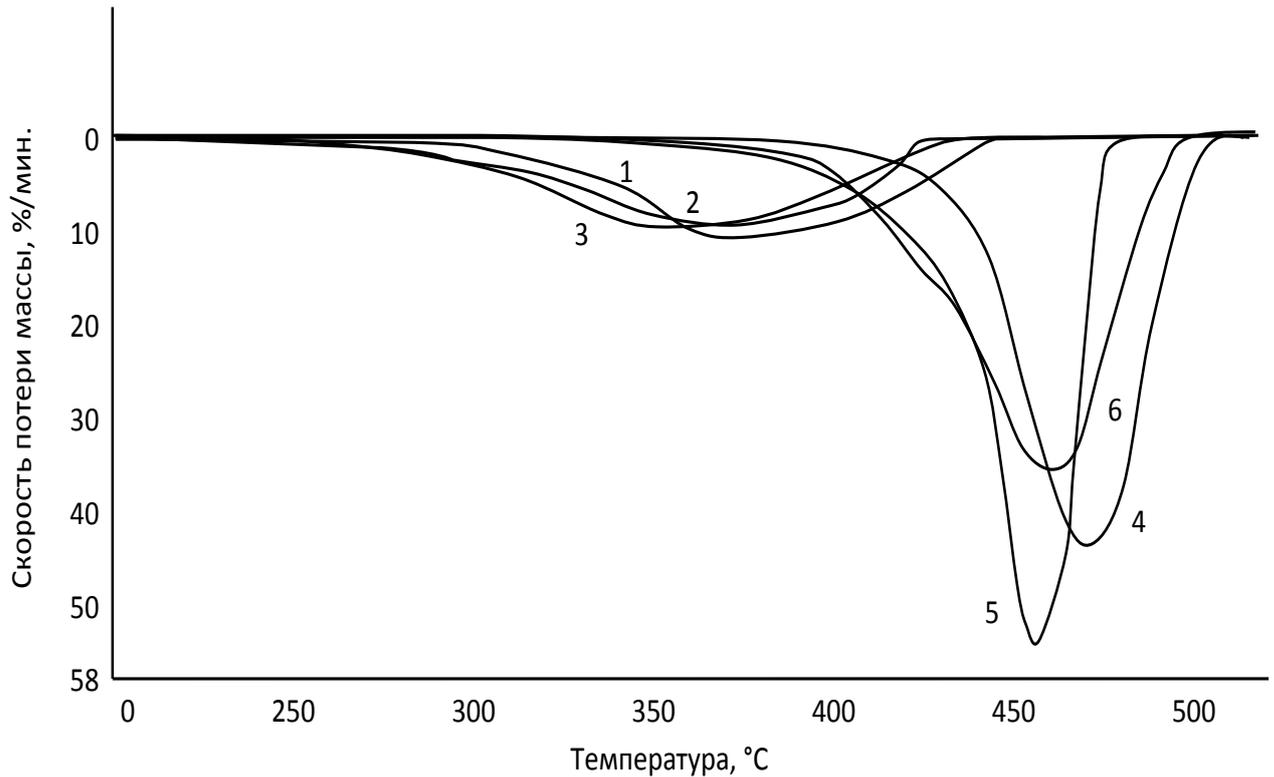


Рисунок 41 Кривые скорости потери массы полимер-полимерных композитов ПП/ППС в разных средах:

1 – ПП; 2 – 30/70; 3 – ППС 4 – 40/60 – воздух;
5 – ПП; 6 – ППС; 7 – 30/70; 8 – 40/60; – азот.

На сегодняшний день известно, что термостойкость полимера может зависеть не только от химического строения, но и от физической структуры. При температурах разложения материал находится в состоянии «бесструктурности», т.е. отсутствия надмолекулярных структур, но структура макромолекулярного клубка в расплаве остается важным структурным фактором. Возможно, что при указанных соотношениях (40/60 и 30/70) плавление кристаллитов вызывает появления в расплаве флуктуаций с высокой плотностью, которые затрудняют диффузию оксиданта.

Возможно также изменение механизма радикальной цепной реакции окисления с образованием неактивных продуктов, например, вследствие реакции между пероксидными радикалами ПП и ППС.

Выводы

1. Исследованы структура и термические свойства композитов на основе полипропилена и сополимера этилена с винилацетатом, полипропилена и блок-сополимера пропилена и этилена. Установлены основные закономерности и даны им объяснения.

2. Показано, что ПП и сэвилен образуют гетерофазную структуру, которая при малых концентрациях сэвилена представлена в виде равномерно распределенных в матрице ПП небольших глобул сополимера. Дальнейшее повышение содержания сэвилена приводит к образованию более крупных структурообразований, которые при достижении определенной концентрации (40 %) могут переходить в непрерывную фазу.

3. Увеличение содержания сэвилена в композите приводит к изменению структуры ПП и снижению его температуры плавления. Методом ИК-спектроскопии, подтверждено взаимное влияние ПП и сэвилена на структуру и процессы кристаллизации. Наблюдается снижение интенсивности полос областей регулярности ПП (841 и 998 см^{-1}) и сэвилена (719 см^{-1}), что говорит об снижении степени кристалличности ПП, в том числе за счет кристаллитов α -модификации и формирования межфазного слоя.

4. Показано, что сэвилен, при нахождении в ПП в качестве дисперсной фазы (наибольшей площади межфазового слоя), способен повысить термостойкость ПП. Однако, достижение концентрации, при которой композит представлен двумя матричными фазами (40 %), приводит к значениям термостойкости композита более низким, чем у исходных компонентов (достигается максимальная гетерогенность). Увеличение концентрации сэвилена и обратный переход от матричной к дисперсной структуре, где матрицей уже выступает сэвилен, вновь приводит к повышению термостойкости, что в целом связывается нами с увеличением и сокращением площади межфазного слоя препятствующего диффузии кислорода к цепям ПП.

5. Изучены процессы кристаллизации полимер-полимерных композитов на основе ПП и блок-сополимера пропилена и этилена (ППС). Установлено, что

полимеры являются совместимыми и образуют однофазную систему в любых соотношениях. Выявлено небольшое снижение степени кристалличности композита и увеличение скорости кристаллизации за счет пластифицирующего действия ППС.

6. Введение ППС в ПП не вызывает заметных изменений структуры последнего, о чем свидетельствуют постоянная температура их плавления, а также стабильность полос регулярности ПП (840 см^{-1} , 998 см^{-1}).

7. Разработаны составы полимер-полимерных композитов ПП/ППС по термоокислительной стойкости превосходящие исходные компоненты в воздушной среде, что предположительно связано с появлением в расплаве флуктуаций более высокой плотности или изменением механизма окисления полимеров.

8. Сравнение влияния использованных сополимеров на термические свойства ПП позволяет заключить, что композиты с сэвиленом имеет ярко выраженную гетерофазную структуру и в большинстве случаев, изменения термических свойств подчиняется аддитивным законам (кроме термостойкости). Композиты же ПП/ППС являются совместимыми при любых соотношениях, однако свойства меняются неаддитивно, т.е. в каждом конкретном случае определяются соотношением компонентов и образуемыми ими структурой. Использование сэвилена приводит к значительным структурным изменениям ПП по сравнению с ППС, однако в обоих случаях выявлены соотношения обладающие более высокими термическими свойствами.

9. Результаты проведенных исследований использованы при разработке композитных материалов на основе ПП для производства крупногабаритной тары для транспортировки и хранения плодовоовощной продукции на ООО «Строймаш».

Список литературы

1. Тагер, А.А. Термодинамическая совместимость полимеров / А.А. Тагер, В.С. Блинов // Успехи химии. - 1987.-Т. LVI. –Вып. 8. – С.1004.
2. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг – М.:Химия, –1979. – 58 с.
3. Olabisi, O. Mechanical Properties and Testing of Polymers O. Olabisi, L.M. Robeson, M.T. Shaw // Polymer – Polymer Miscibility. New York – London – Toronto – Sydney – San Francisco: Acad. Press. – 1979. –P. 19.
4. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. – 7 с
5. Полимерные смеси. Под ред. Д Пола, С.М. Ньюмена. – М.: Мир, 1981.
6. Krause, S. Solution and Solid-State Blend Compatibility of Poly (vinylalcohol) and Poly (methyl methacrylate // J. Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem. – 1972. –V. 7. –P. 251.
7. Нестеренко, А.Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров / А.Е. Нестеренко, Ю.С. Липатов. - Киев: Наук. Думка, 1984. - 300 с
8. Master, L.P. Aspects of Polymer-Polymer Thermodynamics // Macromolecules. - 1973. - V. 6. - P.760.
9. Кулезнев, В.Н. Состояние теории «совместимости» полимеров.// В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Под ред. Голда Р. Ф. М.: Химия, - 1974. - 8 с.
10. Koningsveld, R. Issledovanie dinamicheskogo strukturoobrazovaniya v vodnykh rastvorakh / R. Koningsveld, L.A. Kleintjens, H.M. Schoffellers // Pure Appl. Chem. -1974. - v. 39. - P.1.
11. Koningsveld, R. Kleintjens L. A // Polym. Sci: Polym. Symp. - 1977. № 61. - P. 221.
12. Patterson, D., Configurational Thermodynamics of the Liquid and Glassy Polymeric States / D. Patterson, A. Robard // Macromolecules. - 1978. – V. 11. - P. 690.

13. Nishi, T. J. Supramolecular Polymers / T.J Nishi // *Macromol. Sci: Phys.* - 1980. - V. 17. - P.517.
14. Paul, D.R., Phase Phase behaviors in blends of poly(vinyl methyl ether) and polystyrene - cobutadiene / D.R. Paul, I.W. Barlow. J. // *Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem.* - 1980. - V. 18. - P. 109.
15. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А Тагер М.: Химия, - 1978. - 471 с.
16. Пригожин, И. Химическая термодинамика. / И. Пригожин, Р. Дэфэй Новосибирск: Наука, - 1966. - 510 с.
17. Scott, R.L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures / R.L. Scott // *J. Chem. Phys.* -1949. - V. 17. - P.279.
18. Тагер, А.А. Термодинамика смешения полимеров и термодинамическая устойчивость полимерных композиций / А.А Тагер // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* - 1977, - Т. 19., - С.1659.
19. Noel, O.F., Primary spherulite nucleation / O.F. Noel, J.F Carley // *Polymer Engineering and Science* - 1975. - V. 15. - № 1. - P. 117.
20. Robertson, R.E. Raoul D. R. // *J. Appl. Polymer Sci.* - 1973. V. 17. № 8. - P. 2579.
21. Ten, J. W. // *J. Appl. Polymer Sci.* -1983. V. 28. № 2. - P. 605.
22. Ragosta, G. Primary spherulite nucleation / G. Ragosta, R. Greco, E. Martuscellt // *Polymer.* - 1982. - V. 23. - № 3. - P. 466.
23. Lovinger, A.J. Structure and Mechanical Behavior of the Mesomorphic Form in a Propylene-b-Poly(ethylene-co-propylene) Copolymer and Its Comparison with Other Thermal Treatments / A.J. Lovinger, M.L. Williams // *J. Appl. Polymer Sci.* -1980. - V. 25. - № 8. -P. 1703.
24. Попов, А.А. Смесевые композиции полипропилена и полиэтилена высокой плотности. Свойства изотропных образцов. / А.А. Попов, А.В Руссак, М.П. Гладинин, Г.Е. Заиков. // *Высокомолекулярные соединения. Т.(А) XXVIII.* -1986. - № 5. - С.1083.

25. Вундерлих, Б. Теплоемкость линейных параметров / Б. Вундерлих, Г. Баур. Пер. с англ. и нем. Ю.К. Годовского М.: Мир, - 1972, - 238 с.
26. Годовский, Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. / Ю.К. Годовский. М.: Химия, - 1976. - 216 с.
27. Виноградов, Г.В. Исследование совместимости полиэтилена и полипропилена — плавление и кристаллизация их смесей / Г.В. Виноградов, Ю.Г. Яновский, В.Н. Кулезнев, Т.А. Иваненко // Коллоид. журнал. - 1966. - т. 28. - № 5. -С. 640.
28. Михайлов, Н.В. О совместимости системы полиэтилен полипропилен / Н.В. Михайлов, Э.З. Файнберг, В.О. Горбачева // Высокомолекулярные соединения. -1962. - № 4. - С. 237.
29. Кулезнев, В.Н., Конюх И.В., Виноградов Г.В., Дмитриева И.П. Взаимная эмульгирование компонентов в полимер – полимерных системах / В.Н. Кулезнев, И.В. Конюх, Г.В. Виноградов, И.П. Дмитриева // Коллоидный журнал. -1965 - № 27. - С. 550.
30. Кулезнев, В.Н. О поверхностном натяжении на границе растворов несовместимых полимеров / В.Н. Кулезнев, Л.С. Крохина, Ю.И. Лякин, Б.А. Догадкин Б.А // Коллоидный журнал. -1964. - № 26. - С.475.
31. Тертышная, Ю.В. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии для изучения окисленных смесей полимеров / Ю.В. Тертышная, Л.С. Шибряева // Пластические массы. - 2006. - № 1. - С. 46.
32. Полипропилен. Под редакцией В.И. Пилиповского, и И. К. Ярцева. М.: Издательство Химия, - 1962. - 110 с.
33. Натта, Д. Химия и технология полимеров, -1959. - № 1. - С.98.
34. Fortune L. R., Malcolm C. N. //J. Pliys. Chem. -1960. - № 64. -Р. 934.
35. Селихова, В.И. Влияние стереорегулярности на структуру и теплофизические свойства изотактического полипропилена / В.И. Селихова, Н.П. Бессонова, Е.В. Конюхова, Я.И. Одарченко, Е.А. Синевич, С.Н. Чвалун, В. Rieger // Высокомолекулярные соединения А. - 2008. - Т. 50. - № 10. -С. 1810-1822.

36. Resconi, L. Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts / L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi // *Chem. Rev.* - 2000. - V.100. - № 4. - P. 125.
37. De Rosa, C. Structure–Property Correlations in Polypropylene from Metallocene Catalysts: Stereodeficient, Regioregular Isotactic Polypropylene / C. De Rosa, F. Auriemma, C. Spera, G. Talarico, O. Tarallo // *Macromolecules.* - 2004. - V. 37. № 4. - P. 1441.
38. Dietrich, U. Control of Stereoerror Formation with High-Activity “Dual-Side” Zirconocene Catalysts: A Novel Strategy To Design the Properties of Thermoplastic Elastic Polypropylenes / U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, M Leskela. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - V. 121. - № 18. - P.4348.
39. J. Van der Burgt F.P.T. Influence of thermal treatments on polymorphism in stereoirregular isotactic polypropylene; effect of stereo-defect distribution / J. Van der Burgt F.P.T., S. Rastogi, J.C. Chadwick, B Rieger // *Macromol, Sci., Phys.* - 2002. - V. 41. - № 4-6. - P. 1091.
40. Boger, A. Mechanical and temperature dependant properties, structure and phase transitions of elastic polypropylenes / A. Boger, B. Heize, C. Troll, O. Marti, B. Rieger // *Eur. Polym. J.* -2007. - v. 43. - № 2. - P. 634.
41. Hild, S. Elastomeric polypropylene from «dual-side» metallocenes: Reversible chain transfer and its influence in polymer microstructure / S. Hild, C. Cobzaru, C. Troll, B. Rieger // *Macromol, Chem. Phys.*- 2006. - v. 207. № 7. - P. 665.
42. Brucknet, S. Polymorphism in isotactic polypropylene / S. Brucknet, S. V. Meille, V. Petraccone, B. Pirozzi // *Prog. Polim. Sci.* - 1991. - V. 16. - № 2 - 3. -P. 361.
43. Lotz, B. Single crystals of γ phase isotactic polypropylene: combined diffraction and morphological support for a structure with non-parallel chains / B. Lotz, S. Graff, S. Straupe, J.C Wittmann // *Polym. J.* - 1991. - V. 32. - № 16. - P. 2902.

44. Meille, S.V. γ -Isotactic polypropylene. A structure with nonparallel chain axes. / S.V Meille, S. Brucknet, W. Porzio // *Macromolecules*. -1990. - V. 23. - № 18. - P. 4114.

45. Alamo, R.G. Structural and Kinetic Factors Governing the Formation of the γ Polymorph of Isotactic Polypropylene / R.G. Alamo, Kim Man-Ho, M.J. Galante, J.R. Isasi, L. Mandelkern // *Macromolecules*. - 1999. - V. 32. - № 12. - P. 4050.

46. Perez, E. Crystallization behaviour of fractions of a copolymer of propene and 1-hexane / E. Perez, D. Zucchi, M.C. Sacchi, F. Forlini, A. Bello // *Polym. J.* - 1999. - V. 40. - P. 675.

47. Селихова, В.И. Изменение структуры и свойств сополимеров этилена с октенем -1 и сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности под воздействием ионизирующего излучения / В.И Селихова, В.М. Неверов, Е.А. Синевич, В.С Тихомиров, С.Н. Чвалун // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. - 2005. - Т. 47. - № 2. - С. 228.

48. Монахова, Т.В. Сорбционные свойства и окисляемость металлоценового изотактического полипропилена / Т.В. Монахова, П.М. Недорезова, В.И. Цветкова, Ю.А. Шляпников // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2004. - Т. 46. - № 4. - С. 744-748.

49. Brinzinger, H.H. Modeling of the primary structure of the resulting polymer / H.H. Brinzinger, D. Fisher, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. Waymouth // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1995. - V. 34. - P. 1143.

50. Scheirs J., Kaminsky W. // *Metallocene-Based Polyolefins*. Berlin: Wiley. – 2000. - V. 1, 2.

51. Цветкова, В.И. Металлоценовый катализ в процессах полимеризации α -олефинов. / В.И. Цветкова // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. - 2000. - Т. 42. - № 11. - С. 1954.

52. Недорезова, П.М. Стереоспецифическая полимеризация пропилена с использованием высокоэффективных металлоценовых катализаторов / П.М. Недорезова, В.И. Цветкова, А.М. Аладышев, Д.В. Савинов, А.Н. Клямкина,

В.А. Оптов, Д.А. Леменовский // Высокомолекулярные соединения А. – 2001. - Т. 43. - № 4. - С. 595.

53. Недорезова, П.М. Особенности изоспецифической полимеризации пропилена в массе при использовании Анса – металлоценов, представляющих собой смесь транс- и мезо- изомеров / П.М. Недорезова, А.М. Аладышев, Д.В. Савинов, Э.Н. Векслер, В.И. Цветкова, Д.А. Леменовский // Кинетика и катализ. – 2003. - № 3. - С. 1.

54. Вундерлих, Б. Физика макромолекул. М.: Мир. – 1979. - Т.2

55. Колесникова, Н.Н. Окисление атактического полипропилена в присутствии 2,6-ди-трет-бутил-4-фенилфенол. / Н.Н. Колесникова, Ю.А. Шляпников // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1995. - Т. 37. - № 3. - С. 546.

56. Lehtinen, A. Thermal stability of low molecular weight isotactic metallocene and Ziegler-Natta polypropylene / A. Lehtinen, R. Paukkeri // Macromol, Chem. Phys. - 1994. - V. 195. - P. 1539.

57. Alamo, R.G. The Role of Defect Microstructure in the Crystallization Behavior of Metallocene and $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta isotactic Poly(Propylenes) / R.G. Alamo, J.A. Blanco, P.K. Agarwal, J.C. Randall // Macromolecules. - 2003. - V. 36. - P. 1559.

58. Шибряева, Л.С. Структура и термоокисление двойных этиленпропиленовых сополимеров / Л.С. Шибряева, Г.В. Лунис, Т.В. Монахова, А.А. Попов // Химическая физика. – 2002. - Т.21. - № 2. - С.77.

59. Монахова, Т.В. Термоокисление сополимеров пропилена с этиленом, полученных на металлоценовой каталитической системе / Т.В. Монахова, А.А. Ковальчук, П.М. Недорезова, А.Н. Клямкина, Л.С. Шибряева, А.А. Попов // Пластические массы. - 2008. - № 3. - С.10-12.

60. Ковальчук, А.А. Синтез эластомерного полипропилена в среде жидкого мономера с использованием Анса-металлоценов симметрии C_1 . / А.А. Ковальчук, А.Н. Клямкина, А.М. Аладышев, В.А. Оптов, Б.Ф. Шклярчук, В.И. Клейнер, Е.М Антипов // Пластические массы. – 2005. - № 8. - С.10.

61. Недорезова, П.М. Стереоспецифическая полимеризация пропилена с использованием высокоэффективных металлоценовых катализаторов / П.М. Недорезова, В.И. Цветкова, А.М. Аладышев, Д.В. Савинов, А.Н. Клямкина, В.А. Оптов, Д.А. Леменовский // *Высокомолекулярные соединения А.* – 2001. - Т. 43. - № 4. - С. 605.

62. Мамонова, И.Ю. Изучение стойкости к термоокислительной деструкции изотактического и металлоценового полипропилена / И.Ю. Мамонова, Ю.И. Молодчикова, М.Л. Кербер, Л.С. Шибряева, И.Ю. Горбунова // *Пластические массы.* – 2008. - № 3 - С. 5-8.

63. Пономарева, В.Т. Использование пластмассовых отходов за рубежом. / В.Т. Пономарева, Н.Н. Лихачева // *Пластические массы.* - 2001. - № 4. – С. 5.

64. Шибряева, Л.С. Особенности кристаллизации полипропилена, модифицированного сложными эфирами / Л.С. Шибряева, Ю.Ю. Ашменевич, С.Ю. Владимирова, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, А.А. Попов // *Высокомолекулярные соединения А.* – 2001. Т. 43. № 2. - С. 217-223.

65. De Rosa, C. Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Regiodefective, Highly Stereoregular Isotactic Polypropylene: Effect of Regiodefects versus Stereodeflects and Influence of the Molecular Mass / C. De Rosa, F. Auriemma, L. Resson. // *Macromolecules.* - 2005. - V. 38. - P. 10080-10088.

66. Шибряева, Л.С. Термоокисление изотактического полипропилена, модифицированного сложными эфирами. / Л.С. Шибряева, Ю.А. Решмин, Е.С. Куксенко, О.В. Шаталова, А.В. Кривандин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* - 2007, - Т. 49. - № 1. - С. 18-35.

67. Шибряева, Л.С. Структурные эффекты в процессе окисления изотактического полипропилена / Л.С. Шибряева, О.В. Шаталова, А.В. Кривандин, О.Б. Петров, Н.И. Корж, А.А. Попов // *Высокомолекулярные соединения серия А.* – 2003. - Т. 45. - № 3. - С.1-12.

68. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров./ Мадорский С. Под ред. Рафикова С. Р. М.: Химия, 1967. 9-12 с.

69. Шибряева, Л.С. Структурные эффекты в процессе окисления изотактического полипропилена / Л.С. Шибряева, О.В. Шаталова, А.В. Кривандин, О.Б. Петров, Н.И. Корж, А.А. Попов // Высокомолекулярные соединения Серия А. – 2003. - Т. 45, - № 3. - С.424-435.

70. Берштейн, Т.М. Общий механизм перехода в полимерах / Т.М. Берштейн, В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова // Высокомолекулярные соединения. Серия А.- 1985. - Т. 27. - № 8. - С.1637.

71. Берштейн, Т.М. Конформация макромолекул / Т.М. Берштейн, О.Б. Птицын. - М.: Наука, - 1964.

72. Егоров Е.А. Термодинамические характеристики поверхности полиэтиленовых ламелей, изучение ДСК / Е.А. Егоров, В.В. Жиженков, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, Л.А. Ганн, В.П. Будто. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1985. - Т. 27. - № 8. - С.1637.

73. Шибряева, Л.С. Влияние структурных факторов на процесс автоокисления смесей полипропилена и полиэтилена высокой плотности / Л.С. Шибряева, И.Г. Калинина, К.З. Гумаргалиева, А.А. Попов // Пластические массы. – 1998. - № 1. - С.9-16.

74. Ерина, Н. А. Влияние условий получения на свойства композиций на основе полиэтилена и вулканизированных эластомеров / Н.А. Ерина, Л.В. Компаниец, Э.В. Прут, Н.С. Ениколопян // Механика композитных материалов. – 1987. - № 6. - С. 963.

75. Попов, А.А. / А.А. Попов, А.В. Руссак, О.А. Леднева, Г.Е. Заиков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1986. - Т. 28. - № 9. - С.1836.

76. Леднева, О.А. Некоторые формализованные понятия и количественные оценки в химическом анализе на ЭВМ / О.А. Леднева, А.А. Попов, Г.Е. Заиков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. - 1990. - Т.31. - № 10. - С. 785.

77. Шибряева, Л.С. Низкотемпературное автоокисление смесей изотактический полипропилен-полиэтилен высокой плотности / Л.С. Шибряева,

А.А. Попов // Высокомолекулярные соединения А. - 1994, - Т. 36. - № 8. - С. 1362.

78. Symp. Adv. Compos. Mater. Moscow. Sept. 30. –Oct. 6. - 1991. P. 301.

79. Шибряева, Л.С. Некоторые особенности структуры и их влияние на термоокисление смесей изотактического полипропилена и этиленпропиленового сополимера / Л.С. Шибряева, Л.П. Мясникова, Тин Маунг Тве, О.В. Шаталова, А.В. Кривандин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер // Пластические массы. – 2007. - № 4. - С.17-22.

80. Мясникова, Ю.В. Особенности кристаллизации окисленного изотактического полипропилена / Ю.В. Мясникова, Л.С. Шибряева // Теоретические основы химической технологии. Октяб. – 2007. - Т. 41. - № 5. - С. 557-561.

81. Тин Маунг Тве Изучение свойств полипропилена, модифицированного этиленпропиленовыми каучуками / Тин Маунг Тве, Д.В. Болеева, И.Ю. Мамонова, Л.С. Шибряева, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер // Пластические массы. – 2007. № 2. - С. 36-39.

82. Соловова, Ю. В. Некоторые особенности кристаллизации смесей на основе полипропилена и тройного этиленпропиленового сополимера / Ю.В. Соловова, Л.С. Шибряева // Материаловедение. – 2010. - № 6. - С. 27-33

83. Мясникова, Ю.В. Кристаллизация полипропилена, модифицированного этиленпропиленовым тройным каучуком / Ю.В. Мясникова, Л.С. Шибряева, Д.В. Болеева, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, О.В. Шаталова, А.В. Кривандин // Пластические массы. – 2008. - № 10. - С. 16-19.

84. Lopez Manchado, M.A. Polypropylene crystallization in an ethylene-polypropylene – diene rubber matrix / M.A. Lopez Manchado, J. Biagiotti, L. Torre, J.M Kenny // Journal of Therm. Anal. And Calorimetri. - 2000. - V. 16. - P. 437-450.

85. Kenny, M.G. Crystallization kinetics of poly (phenylene Sulfide) (PPS) and PPS/Carbon Fiber Composites / M.G. Kenny, A. Maffezzoli // Polym. Eng. Sci. - 1991. - V. 31. - № 8. - P.607-614.

86. D. Orazio L. Isotaktie polypropylene / ethylene copropylene blends: effect of composition on rheology, morphology and properties of injection moulded samples. / D. Orazio L., G. Cecchin G // Polymer. - 2001. V. 42. - P. 2675-2684.

87. Зорина, Н.М. Особенности стеклования, кристаллизации и плавления этиленпропиленовых эластомеров / Н.М. Зорина, М.Ф. Бухина, В.Н. Волошин, Г.А. Руденко, И.Н. Котова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 1989. Т. 31. - С. 1106-1112.

88. Баранов, А.О. Влияние межфазного слоя в смесях изотактического полипропилен - этиленпропиленовый эластомер на их свойства / А.О. Баранов, Н.А. Ерина, Т.И. Мединцева, С.А. Купцов, Э.В. Прут // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2001. Т.43, - № 11, - С.2001-2008.

89. Шибряева, Л.С. Влияние строения межфазного слоя на термоокисление смесей изотактического полипропилена и тройного этиленпропиленового сополимера. / Л.С. Шибряева, А.А. Попов. // Хим. Физика. - 2001. - № 1, - С.47.

90. Nishi T., Wang T. T. J. // Macromol. Sci: Phys. -1975. V. 8. - № 6. - P. 909.

91. Берштейн, Т.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / Т.М. Берштейн Т.М., В.М. Егоров. - Л.: Химия, - 1990.

92. Акутин, М.С. Материалы повышенной прочности на основе полиамидов с регулируемой структурой / М.С. Акутин, М.Л. Кербер, Е.Д. Лебедева, Т.П. Кравченко // Пластические массы. - 1992. - № 4, - С.20.

93. Малкин, А.Я. Влияние деформации на фазовое состояние поли (винилацетата). / А.Я. Малкин, С.А. Болгов, В.П. Бегишев, О.С. Мазалов // Инж.-физ. журн. - 1991. - Т.61. - № 3. - С. 399.

94. Dolgopolsky, I. Effect of nucleating agent on the crystallization behavior and the properties of polypropylene and its copolymers with ethylene / I. Dolgopolsky I, A. Silberman, S. Kening // Polym. Adv. Techn. - 1995. - V .6. - № 7. - P. 653.

95. Соколова, Л.В. О влиянии молекулярного пластификатора на структуру неполярного эластомера / Л.В. Соколова, В.А. Волгин, Б.К. Гаврилюк // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1998. Т. 30. - № 3. - С. 480.
96. Соколова, Л.В. Исследование влияния пластификатора на структуру неполярного эластомера / Л.В. Соколова, О.А. Чеснокова, В.А. Шершнева // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1987. - Т. 29. № 1. - С. 25.
97. Горбунова, И.Ю. Динамические механические свойства ПЭНД, модифицированного сложным олигоэфиром / И.Ю. Горбунова, Г.А. Луцейкин, М.Л. Кербер // Пластические массы. – 1989. - № 6. - С.46.
98. Горбунова, И.Ю. Исследование влияния малых добавок олигоэфиров на свойства ПЭНД методом обращенной газовой хроматографии / И.Ю. Горбунова, О.К. Барашков, Е.А. Подорожко, М.Л. Кербер // Пластические массы. – 1989. - № 8. - С.58.
99. Лапковский, В.В. Изучение «тонкой структуры» смесей изотактического полипропилена и полибутилентерефталата / В.В. Лапковский // Пластические массы. – 2008. - № 8. - С.4.
100. Борукаев, Т.А. // Доклады Адыг. (Черкесской) Международ. акад. наук. / Т.А. Борукаев, М.Х. Гаева, Н.И. Машуков, А.Х. Микитаев.- 2001. Т. 5. - № 2. – С.125-128.
101. Hosti - Mittinen, R.M. Reactive Compatibilization and In-line Morphological Analysis of Blends of PET and a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer / R.M. Hosti - Mittinen, M.T. Heino, J.V. Seppala // J. Appl. Polym. Sci. - 1995. - V. 57. - P. 573-586.
102. Песецкий, С.С. Современные полиэфирные композиционные материалы. / С.С. Песецкий // Материалы третьей Белорусской научно – практической конференции «Научно – технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси» Могилев, Беларусь, - 2007. - С. 278-291.

103. Макнайт, В. Фазовые и релаксационные переходы в твердых полимерных смесях / В. Макнайт, Ф. Караш, Дж. Фрид // В кн. Полимерные смеси. Под ред. Пол Д., Ньюмен С. М.:Мир, - 1981. - С. 219-281.

104. Nurul, H.M. A study of the crystallinity index of polypropylene fibres / H.M. Nurul, H. Dragaun, S. Bayer. // Colloid and Polymer Sci. - 1995. - v. 263. - P.730-737.

105. Song K., Li W., Escert O. J., Wu D., Apfel O. R. // J. of Mat. Sci. - 1999. - v.34. - P.5387-5395.

106. Баранов, А.О. Влияние состава на фазовую структуру смесей полиэтилентерефталата / А.О. Баранов, А.В. Котова, А.Н. Зеленецкий, Э.В. Прут // Успехи химии. – 1997. - Т. 66. - № 10. – С.972.

107. Скачкова, В.К. Особенности термоокислительной стабильности смесей полипропилена и каучуков различной природы / В.К. Скачкова, Н.А. Ерина, Э.В. Прут // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - Т. 42. - № 9. – 2000. - С.1563-1568.

108. Шибряева, Л.С. Термоокисление смесей на основе полипропилена и тройного этилен-пропиленового сополимера / Л.С. Шибряева, А.А. Веретенникова, А.А. Попов, Т.А. Гугуева, А.А. Канаузова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1999. - Т. 41. - № 4. - 695с.

109. . Witold, Brostow. Thermal and mechanical properties of EPDM/PP + thermal shock - resistant ceramic composites / Brostow Witold, Tea Datashvili, James Geodakyan, Jesse Lou // J. Mater Sci. - 2011. - V. 46. - P. 2445–2455.

110. Dikobe, D. G. Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites / D.G. Dikobe, A.S. Luyt // EXPRESS Polymer Letters. - 2009. - V. 3. - P. 190-199.

111. Jayanarayan, K. Morphology, static and dynamic mechanical properties of in situ microfibrillar composites based on polypropylene / K. Jayanarayan, S. Thomas, K. Joseph. // Poly (ethylene terephthalate) blends. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. - 2008. - V. 39. - P. 164–175.

112. Yu L. Polymer blends and composites from renewable sources / L Yu, K. Dean, Li L // *Progress in Polymer Science*. - 2006. - V. 31. - P. 576–602.
113. Si X. Preparation and study of polypropylene/polyethylene terephthalate composite fibres / X. Si, L Guo, Y. Wang, K-T Lau // *Composites Science and Technology*. - 2008. - V. 68. - P. 2943–2947.
114. Lou, C-W. PET/PP blends with bamboo charcoal to produce functional composites / C-W Lou, W-L. Lin, C-H. Lei, K-H. Su, C-H. Hsu, Z-H. Liu, J-H. Lin // *Journal of Materials Processing Technology*. - 2007. - V. 192–193. - P. 428–433.
115. Huerta-Martinez, B.M. Compatibility mechanisms between EVA and complex impact heterophasic PP-EP_x copolymers as a function of EP content. /. B.M Huerta-Martinez, E. Ramirez-Vargas, F.J. Medellin-Rodrequez, R.C. Garcia // *European Polymer Journal*. – 2005. - V 41. - P. 519–525.
116. Albano, C. Influence of gamma irradiation on the thermal stability of blends with previously treated sisal fibre. / C. Albano, J. Reyes, M. Ichazo, J. Gonzalez, M.I. Chipara // *Polymer Degradation and Stability*. - 2001. - V. 73. - P. 225–236.
117. Duquesne, S. Elaboration of EVA-nanoclay systems-characterization, thermal behaviour and fire performance. / S. Duquesne, C. Jama, M. Le Bras, R. Delobel, P. Recourt, J.M. Gloaguen // *Composites Science and Technology*. - 2003. - V. 63. - P. 1141–1148.
118. Liu, Y. The structure and physical properties of polypropylene and thermoplastic olefin nanocomposites containing nanosilica / Y. Liu, M. Kontopoulou // *Polymer*. - V.47. - P. 7723–7731.
119. Suarez, J.C.M. SEM studies of tensile fracture surfaces of polypropylene - sawdust composites / J.C.M. Suarez, F.M.B. Coutinho, T.H. Sydentricker // *Polymer Testing*. - 2003. - V. 22. - P. 819–824.
120. Premphet, K. Phase structure of ternary polypropylene/elastomer /filler composites: Effect of elastomer polarity. / K. Premphet, P. Horanont. // *Polymer*. - 2005. - V. 41. - P. 9283–9290.

121. Uotila, R. Compatibilization of PP/elastomer/ microsilica composites with functionalized polyolefins: Effect on microstructure and mechanical properties / R. Uotila, U. Hippel, S. Paavola, J. Seppala // *Polymer*. - 2005. - V. 46. - P. 7923–7930.

122. Peeterbroeck, S. Poly (ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties / S. Peeterbroeck, M. Alexandre, R. Jérôme, Ph. Dubois // *Polymer Degradation and Stability*. - 2005. - V. 90. - P. 288–294.

123. So[^]nia Marli[^] Bohr Nachtigall. Macromolecular coupling agents for flame retardant materials / So[^]nia Marli[^] Bohr Nachtigall, Maximiliano Miotto, Elisa[^]ngela Edila Schneider, Raquel Santos Mauler, Maria Madalena Camargo Forte // *European Polymer Journal*. - 2006. - V. 42. - P. 990–999.

124. Shieh, Y.T. Thermal properties of silane-grafted water-crosslinked polyethylene. / Y.T. Shieh, K.I. Hsao // *J Appl Polym Sci*. - 1998. - V.70. - P. 1075–82.

125. Hull, R. An investigation into the decomposition and burning behaviour of ethylene–vinyl acetate copolymer nanocomposite materials / R. Hull, D. Price, Y. Liu, CL. Wills, J. Brady. // *Polym Degrad Stab*. - 2003. - V. 82. - P. 365–71.

126. Иванюков, Д.В. Полипропилен (свойства и применение). / Д.В. Иванюков Д.В., М.Л. Фридман.- М.: Химия, - 1974. - 272 с

127. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин. - В 2-х книгах. Книга 1. Пер. с англ. – М.: Мир, - 1984. – С.303.

128. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ. / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзберм. - Пер. с англ. Кирюшкина А. А. – М.: Мир, -1992. – 38 с.

129. Купцов, А.Х. Фурье КР и Фурье ИК Спектры полимеров / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин // М. – Физматлит. – 2001. – С.26-30.

130. Кузнецова, Г.А. Методические указания. Качественный рентгенофазовый анализ. / Г.А. Кузнецова. // Иркутск – 2005.

131. Marosi, Gy. Termal analysis of fibre forming polymers multiphase systems. / G.Y Marosi, GY. Bertalan, P. Anna, A. Tohl, R. Lagner, I. Balogh, P.F. La Mantia // *J. Thermal Analysis*. - 1996. - V. 47. - P. 1155.

132. Румянцев, С.П. Блок-сополимеры пропилена и этилена. Структура и свойства / С.П. Румянцев, Т.Л. Горбунова, А.Н. Иванов, Е.В. Калугина, Н.В. Киселева, Н.И. Смоленцева, Л.Ю. Колесникова, Н.Г. Волохова, А.А. Слипченко // Пластические массы. – 2011. - № 8. - С.41-43.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает свою благодарность сотрудникам:

- лаборатории УНИИД (КБГУ), кандидату технических наук Слонову
Азамату Ладиновичу;

- лаборатории УНИИД (КБГУ), кандидату химических наук Жанситову
Азамату Аслановичу;

- лаборатории ЦКП (КБГУ) «Рентгеновской диагностики материалов»;

«Утверждаю»
Проректор КВУ им. УР
А.Г. Казаров
« 20 » 10 / 2014 г.

АКТ

использования результатов научно-исследовательской работы младшего
научного сотрудника Кучменовой Л.Х. в учебном процессе

Результаты научно-исследовательской работы Кучменовой Л.Х.
используются при чтении лекций и проведении практических и
лабораторных работ по следующим дисциплинам направлению подготовки
240100.68 Химическая технология (магистерская программа «Технология и
переработка полимеров»):

1. Химия и физика полимеров;
2. Технология пластических масс;
3. Переработка полимеров;
4. Технология изделий из пластмасс и композитных материалов;
5. Полимерные нанокompозиты.

Акт составлен 20.10.2014 г.

Декан ХФ

Лигидов М.Х.