

На правах рукописи

Кучменова Леана Хасановна

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

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Нальчик – 2014

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Научный руководитель: **Микитаев Абдулах Касбулатович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Морозов Юрий Львович**
доктор технических наук, профессор,
ООО «Научно-исследовательский институт
эластомерных материалов и изделий»

Темираев Константин Борисович
доктор химических наук, доцент кафедры
химии Северо-Кавказского горно-
металлургического института

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Российский химико-
технологический университет им. Д. И.
Менделеева», г. Москва

Защита диссертации состоится «25» декабря 2014 г. В 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212 076 09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х. М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова

Автореферат разослан «15» ноября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Борукаев Т. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, потребности внутреннего рынка не обеспечены. В особенности испытывается потребность в литьевых марках со специальными свойствами: высокой ударпрочностью, 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 композитов. Совмещение ПП с другими полимерами позволяет регулировать упруго-прочностные и реологические характеристики материала, повысить стойкость к термоокислительной деструкции.

При этом основные свойства композитов, в особенности полимер-полимерных определяются во многом образуемой ими совместной структурой, изменение которой непременно влечет за собой изменение его термических и физико-механических 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 полимер-полимерных композитов 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 газовых средах - в азоте и на воздухе.

Научная новизна. 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 – сэвилен, 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/сэвилен.
- 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 имеет 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».

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), VIII Международной научно-практической конференции «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки» (г. Владикавказ, 2013), Международной научной конференции молодых ученых «Перспектива» (г. Нальчик, 2013).

Публикации. 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 рисунок, 14 таблиц, выводы и список использованной литературы, включающий 132 наименования.

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» (КБГУ).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, излагается научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 содержит обзор литературных данных по тематике исследования. Проанализированы работы, посвященные термодинамической совместимости полимеров, плавлению и кристаллизации ПП и его смесей; теплофизическим свойствам ПП и полимер-полимерных композитов на его основе; термической деструкции ПП.

В главе 2 изложены объекты и методы исследования.

В качестве объектов исследования использованы ПП марки PPG 1035-08 производства ООО «Ставролен»; сополимер этилена и винилацетата

(сэвилен) марки 12206-007 производства «Казаньнефтехим», а также блок-сополимер пропилена и этилена производства «Нижекамскнефтехим» марки РР 8300 N. Данные полимеры достаточно широко используются в производстве различных товаров и изделий ввиду их доступности и оптимального соотношения цены и качества. При этом они являются материалами отечественного производства.

В данной главе также описана методика получения композитов. Перечислены и охарактеризованы основные методы исследования, использованные в работе для изучения термических свойств и структуры полученных композиционных материалов: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), растровая электронная микроскопия (РЭМ), термогравиметрический анализ (ТГА), ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ (РСА).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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. Поэтому представляло интерес исследование структуры и термических свойств полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен, которые, как ожидается, 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 %.

1. 1 Теплофизические свойства полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен

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 рис. 1 представлены термограммы кристаллизации и плавления ПП и полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен.

Как видно на кривых ДСК, чистый ПП имеет одиночный тепловой эффект в области 160-180 °С, характерный для гомополимеров ПП (рис. 1 а – кривая 1). При введении в композит сополимера в области 90-95 °С наблюдается проявление 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 (рис. 1 а – кривые 3 - 5) сопровождается значительным увеличением теплового эффекта в этой области. Аналогичная картина наблюдается и на кривых кристаллизации данных систем (рис. 1 б). Исходя из этих результатов, можно сказать, что данные полимеры при смешении образуют гетерофазную структуру.

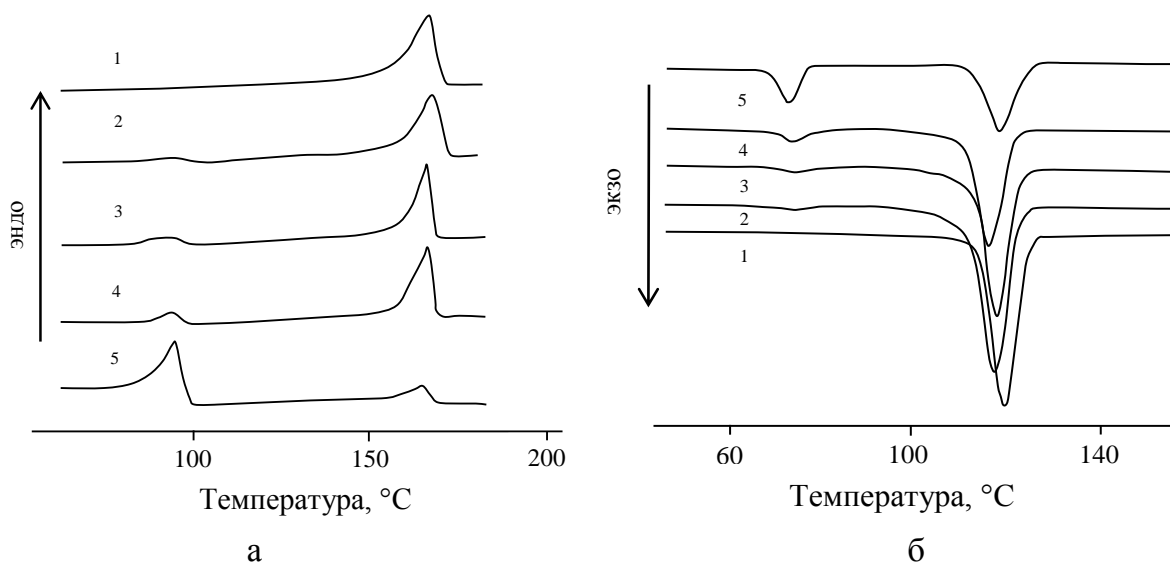


Рисунок 1 – Термограммы плавления (а) и кристаллизации (б) композитов ПП/сэвилен: 1 – 100/0; 2 – 90/10; 3 – 80/20; 4 – 70/30; 5 – 60/40

Основные теплофизические свойства полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты обработки данных ДСК композитов ПП/сэвилен

Состав ПП/сэвилен	T _{макс. пл.} , °C		ΔH _{пл.} , кДж/кг		X _к , % (ПП)*	X _к , % (сэвилен)	X _к , % (композит)
	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. Кроме того, с ростом содержания

сэвилена в целом понижается энтальпия плавления, а следовательно, и степень кристалличности ПП. 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.

Реологические свойства и подробный анализ параметров кристаллизации композитов ПП/сэвилена представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Реологические свойства и параметры кристаллизации
ПП в композитах ПП/сэвилена**

Состав ПП/сэвилена	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/сэвилена. 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. Сэвилена не оказывает существенного влияния на зародышеобразование. Существенно большее влияние он оказывает на рост кристаллитов. При этом видимо, определяющим фактором является химическое строение сэвилена. То обстоятельство, что сэвилена является по большей части аморфным полимером, а также содержание полярных ацетатных групп, определяют характер взаимодействия с полимерной матрицей. Образуется, вследствие увеличения аморфной части, более рыхлая структура. При этом возможно образование межфазного слоя, который затрудняет передвижение макромолекул ПП к центру кристаллизации, о чем также свидетельствует повышение вязкости расплава. Это сопровождается увеличением полупериода кристаллизации, т.е. замедлением скорости роста кристаллитов

и снижением степени кристалличности (табл. 2).

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. резкое снижение указанных параметров ($T_{кр}$, $\Delta H_{кр}$, K). 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.

1. 2 Выявление особенностей структуры полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен

Формирование в композите новой самостоятельной фазы при введении в ПП сэвилена подтверждается электронными снимками (рис. 2).

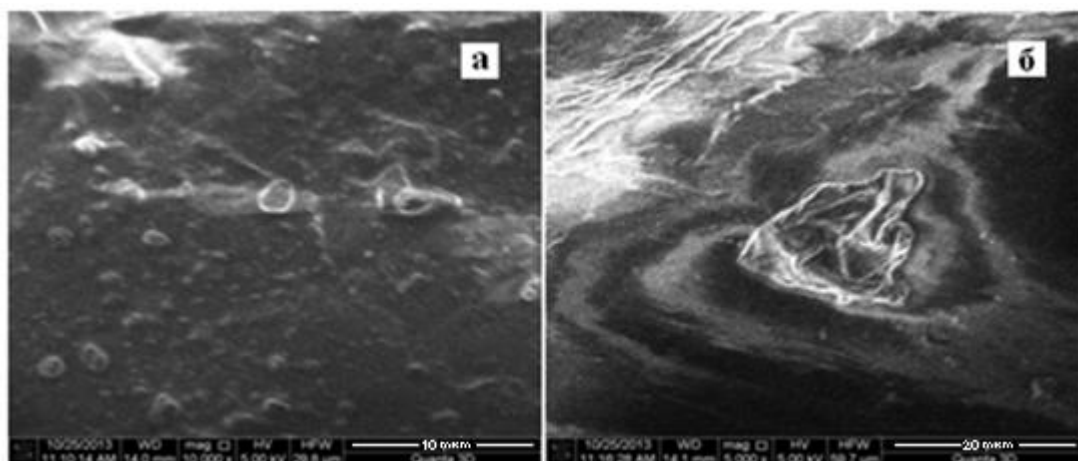


Рисунок 2 – Микроструктурные образования сэвилена в матрице ПП:
а – 5 % сэвилена; б – 30 % сэвилена

Видно, что микроструктура композита, где доля сэвилена составляла 5 %, представляет собой структуру, где в основной матрице (ПП) равномерно распределен сэвилен в виде небольших глобул (рис. 2 – а). Дальнейшее увеличение доли эластомерной составляющей заметно изменяет картину структурообразования (рис. 2 – 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 рис. 3 представлены дифрактограммы РСА образцов чистого ПП, сэвилена и смеси ПП/сэвилен (90/10 и 60/40). Как видно из анализа, в чистом ПП формируются в основном кристаллиты α -модификации (рис. 3 – 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 $4,17 \text{ \AA}$, в которых элементарная ячейка ПП имеет гексагональную структуру.

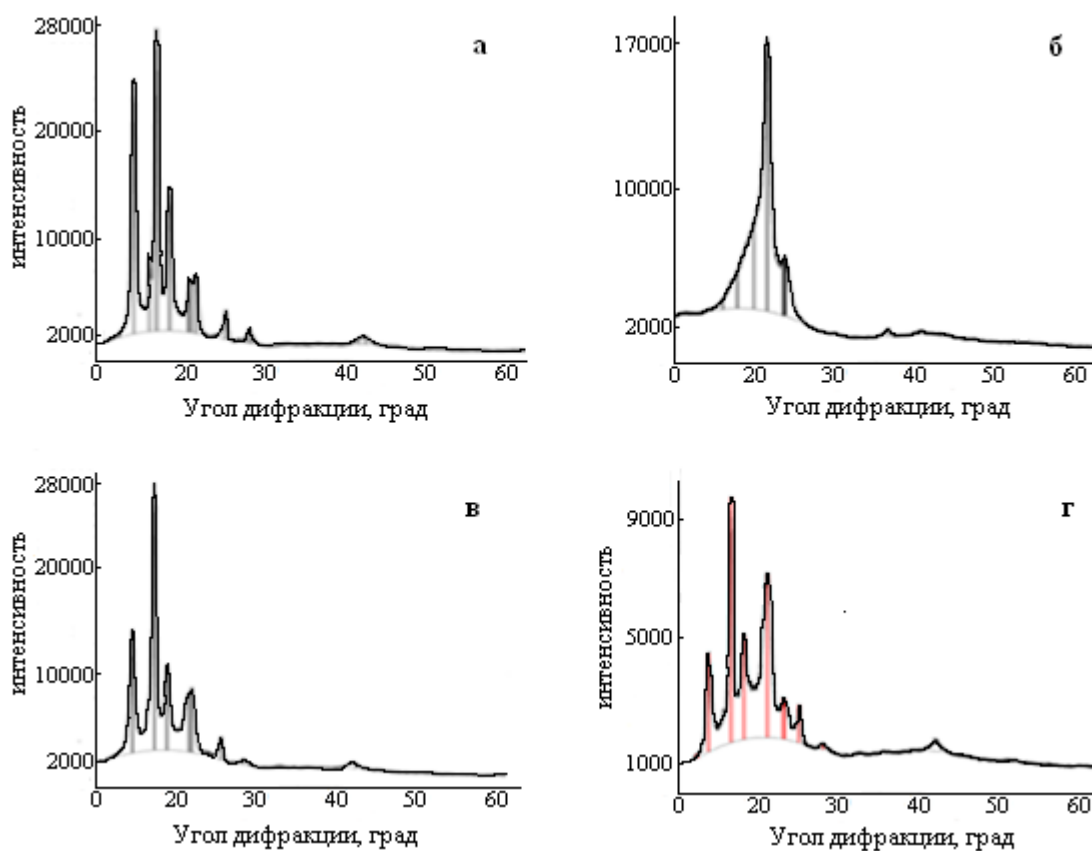


Рисунок 3 – Рентгеноструктурный анализ полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен: а – ПП, б – сэвилен, в – ПП + 10 % сэвилен; г – ПП + 40 % сэвилен

На рентгенограмме чистого сэвилена (рис. 3 – б) наблюдается два основных пика, которые являются рефлексами кристаллитов полиэтилена низкой плотности ($2\theta = 21,3; 23,5^\circ$). Как указано выше, 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 (рис. 3 – в, г) происходит исчезновение пиков характерных для β -формы кристаллитов ПП, а также снижение интенсивности рефлексов кристаллитов α -модификации. На фоне аморфного гало наблюдаются рефлекс α -кристаллитов ПП, а также накладывающихся пиков, относящихся к кристаллитам ПЭ. При этом 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.

В подтверждение выше сказанному ниже приведены ИК-спектры ПП, сэвилена и их смеси (50/50) (рис. 4).

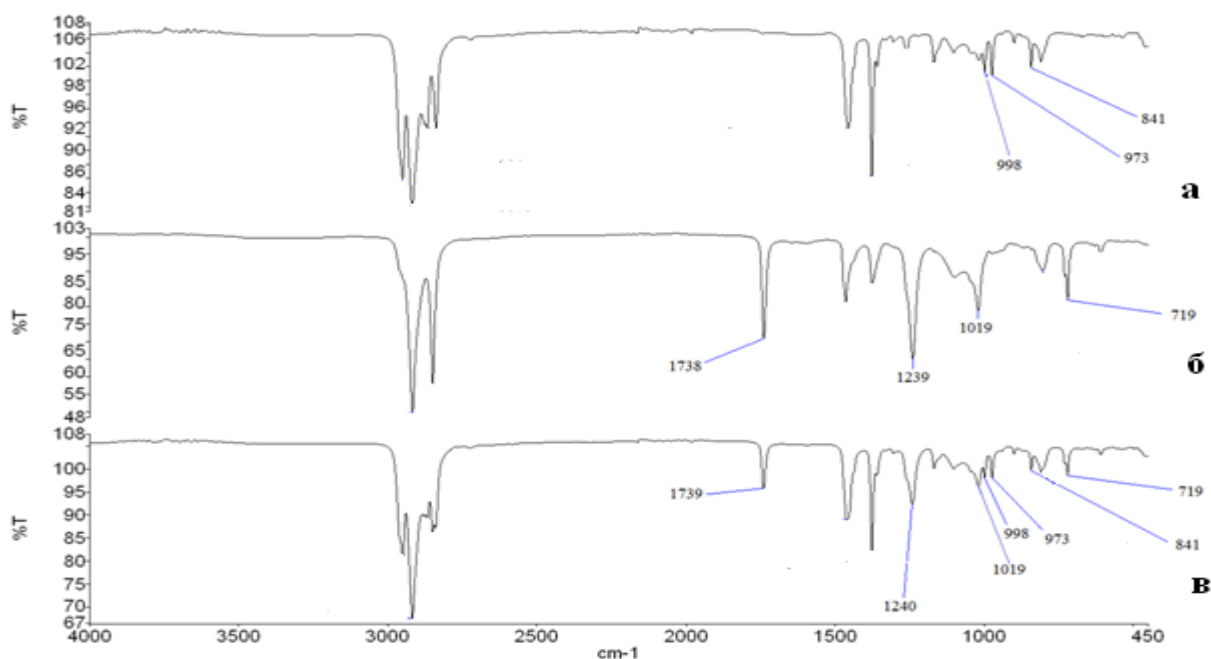


Рисунок 4 – ИК-спектры: а – ПП; б – сэвилен; в – композит ПП/сэвилен (50/50)

На диаграмме спектра полипропилена присутствуют все характерные для данного полимера полосы. Полосы в области волновых чисел 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.

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 маятниковым колебаниям $-\text{CH}_2-$ в случае кристаллического состояния. Эти изменения, по-видимому, являются результатом влияния межмолекулярной связи, возникающей благодаря наличию полярных ацетатных групп и, как следствие, адгезии сэвилена к ПП, что 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.

1. 3 Исследование термостойкости полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен

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 рис. 5 приведены кривые ДТГА.

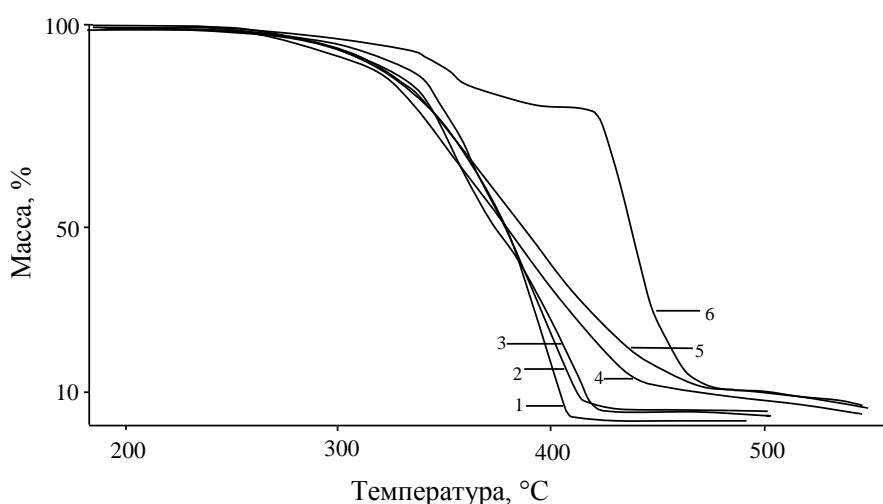


Рисунок 5 – ДТГА полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен:
1 – ПП; 2 – 90/10; 3 – 80/20; 4 – 70/30; 5 – 60/40; 6 – сэвилен

Как видно, сэвилен обладает значительно большей температурой разложения по сравнению с ПП (рис. 5 – 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.

ПП более подвержен деструкции, чем ПЭ и его сополимеры. Это связано с тем, что половина атомов углерода ПП связана с метильными группами, которые оказывают активирующее действие на атом водорода при третичном атоме углерода, вследствие чего он оказывается более реакционноспособным, 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 показано в табл. 3.

Таблица 3

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

Из табл. 3 видно, что изменение термостойкости полимер-полимерных композитов не совсем подчиняется аддитивным законам, т.е. концентрация более термостойкого сэвилена в смеси не является определяющим фактором в отношении термостойкости композита в целом. При введении до 20 % сополимера происходит рост значений температуры потери 5, 10 и 20 % массы ПП, а также температуры максимальной скорости разложения ($T_{\text{макс}}$). В данном случае термостабилизирующий эффект сэвилена может быть обусловлен затруднением диффузии кислорода к цепям ПП вследствие формирования межфазного слоя.

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 так же являются результатом перехода сэвилена в непрерывную фазу и достижения максимальной гетерогенности композита. В структуре с двумя непрерывными фазами (ПП и сэвилена) сокращаются площади 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 концентрационных 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.

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 табл. 4 представлены значения температур плавления и кристаллизации ПП/сэвилен при скоростях сканирования 5, 10, 20 °С/мин.

Таблица 4

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

Как отмечалось ранее, повышение содержания сэвилена в ПП приводит к изменению структуры кристаллитов и снижению его T_{пл}, что прослеживается при всех скоростях сканирования. При этом с ростом скорости нагревания от 5 до 10 °С/мин T_{пл} как ПП, так и сэвилена практически не изменяются (в пределах погрешности ~ 1 °С), за исключением 2 составов: 90/10 и 60/40, где наблюдаются рост T_{пл} ПП (2 °С) и сэвилена (3 °С) соответственно. Однако при повышении скорости до 20 °С/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 зависимости 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.

Значения $T_{кр}$ ПП уменьшаются с ростом скорости охлаждения от 5 до 20 °С/мин на 9 - 10 °С. В композициях наблюдается такая же 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.

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.

2. 1 Теплофизические свойства полимер-полимерных композитов ПП/ППС

На рис. 6 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 (рис. 6 – 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 (табл. 6) 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.

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.

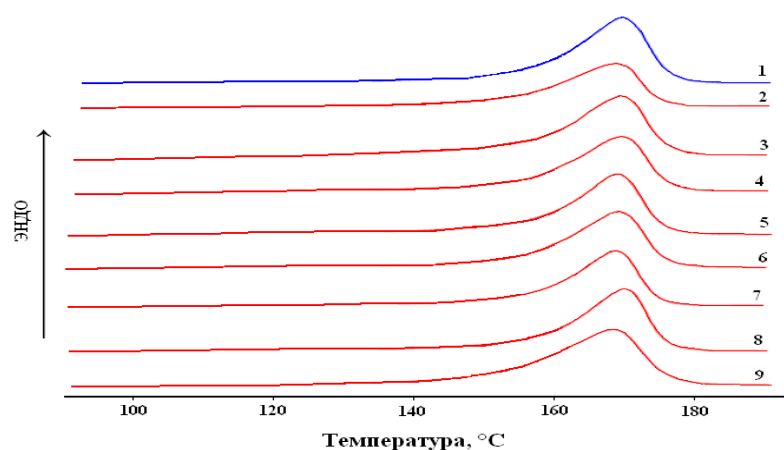


Рисунок 6 – Термограммы ДСК композитов ПП/ППС, %: 1 – ПП, 2 – ППС, 3 – 80/20; 4 – 70/30; 5 – 60/40; 6 – 50/50; 7 – 40/60; 8 – 30/70; 9 – 20/80

Таблица 6

Реологические свойства и данные ДСК композитов ПП/ППС

Состав ПП/ППС	ПТР, г/10 мин	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, кДж/кг	X, % (ПП)
100/0	5	166,5	61,5	42
80/20	9	167,5	48,5	33
70/30	8	166	56,5	38
60/40	8	166,5	47	32
50/50	9	166,5	56	38
40/60	7	167	43	29
30/70	11	167	54,5	37
20/80	15	167	56	38
0/100	15	167,5	54	37

Из табл. 6 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. 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.

Таблица 7

Параметры кристаллизации ПП в смесях ПП/ППС

Состав ПП/ППС	$T_{макс. кр}$, °C	$T_{нач. кр}$, °C	$\Delta H_{кр}$, кДж/кг	$t_{1/2}$, 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	2,0

Из табл. 7 видно, что ППС обладает высокой скоростью кристаллизации, очевидно, благодаря более коротким цепям макромолекул. Этот факт оказывает влияние и на кристаллизацию ПП. В смесях, с увеличением содержания ППС, наблюдается рост скорости кристаллизации ПП, что, по-видимому, обусловлено пластифицирующим действием ППС. Однако одновременное повышение аморфной составляющей (ПЭ), вызывает затруднения к кристаллизации ПП в местах их контакта, что приводит к снижению степени кристалличности.

2. 2 Выявление особенностей структуры смесей ПП/ППС

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 (рис. 7). 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} .

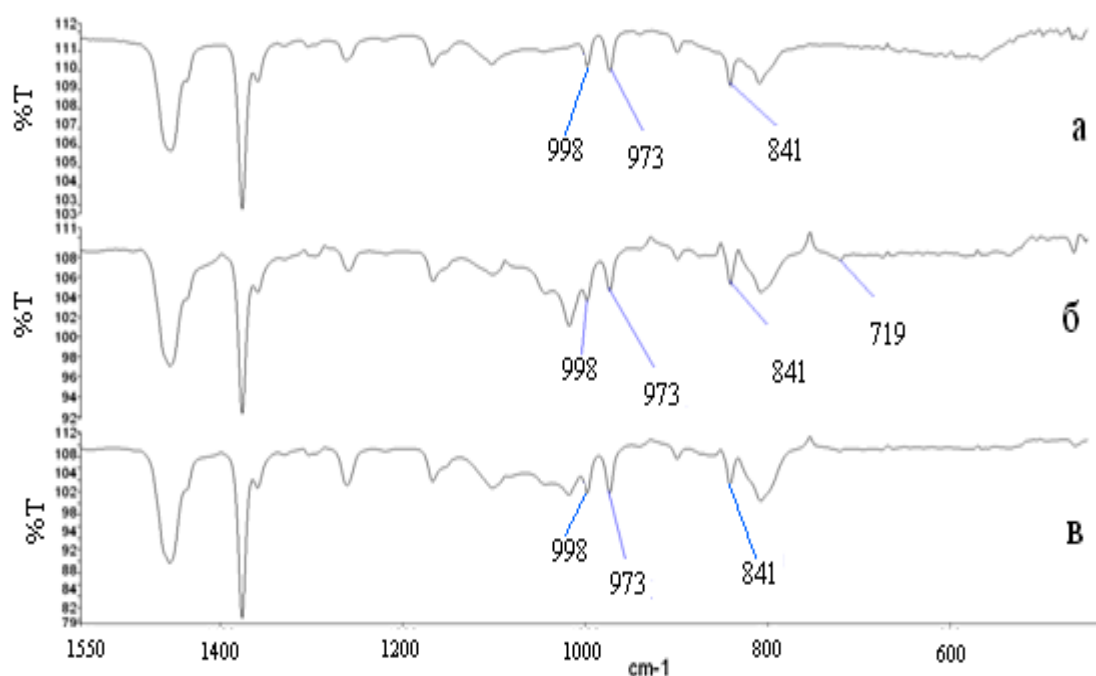


Рисунок 7 – ИК-спектры полимер-полимерных композитов ПП/ППС:
1 – ПП; 2 – ППС; 3 – ПП-ППС (50:50)

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

На рис. 8 представлены дифрактограммы РСА образцов чистых ПП, ППС и смеси ПП/ППС. Как видно (рис. 8 – 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 результаты данного анализа служат лишь тому подтверждением.

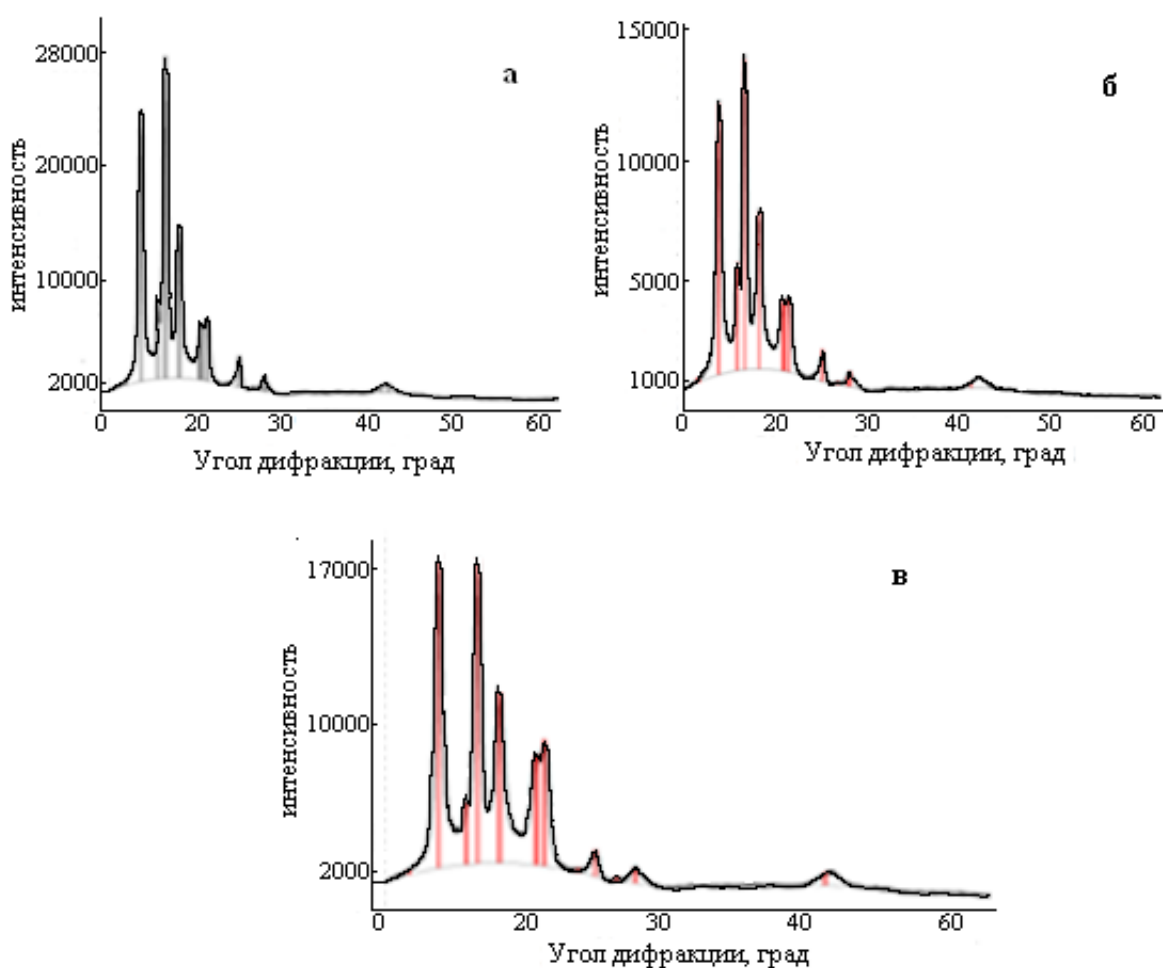


Рисунок 8 – Рентгеноструктурный анализ полимер-полимерных композитов ПП/ППС: а – ПП; б – ППС; в – ПП+50 % ППС

При смешении данных полимеров интенсивности рефлексов также изменяются неаддитивно. Обобщенно можно сказать, что все составы композитов ПП/ППС имеют более низкие интенсивности по сравнению с чистым ПП, что согласуется с выводами исследования, сделанными выше по методу ДСК. Это означает, что 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.

2.3 Сравнительное исследование термостойкости смесей ПП/ППС в различных газовых средах: в азоте и на воздухе

Как видно из рис. 9, 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.

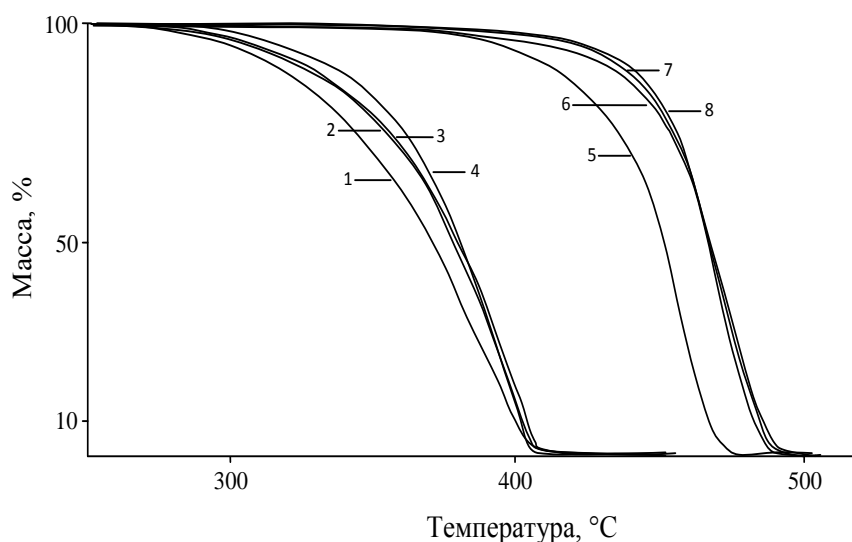


Рисунок 9 – ДТГА полимер-полимерных композитов ПП/ППС в разных средах:

1 – ППС; 2 – 30/70; 3 – 40/60; 4 – ПП – воздух;

5 – ППС; 6 – 40/60; 7 – 30/70; 8 – ПП – азот

Более подробно характеристики термостойкости полимер-полимерных композитов ПП/ППС представлены в табл. 8.

Таблица 8

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

Состав ПП/ППС	$T_5, ^\circ\text{C}^*$	$T_5, ^\circ\text{C}$	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$
	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

Из табл. 8 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 °C. Однако испытания на воздухе показывают, что термостойкости данных

полимеров имеют практически равные значения, т.е. одинаковую устойчивость к термоокислительной деструкции. Эта закономерность просматривается во всех данных термогравиметрического анализа (T_5, T_{10} и $T_{\text{макс}}$). Потеря 5 % массы для ПП происходит при 425 °С в среде азота и 300 °С на воздухе, тогда как для блок-сополимера ППС эта температура 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 она не превосходит значений термостойкости ПП (табл. 8). Из этого ясно, что термостабилизирующий эффект в данных композитах также связан с диффузией кислорода, которая снижается при определенных концентрационных соотношениях компонентов.

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».

**Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах,
рекомендованные ВАК РФ**

1. Кучменова Л. Х., Слонов А. Л., Шелгаев В. Н., Лигидов М.Х., Данилова-Волковская Г. М., Межидов В. Х., Кушхов Х.Б., Микитаев А. К. Исследование влияния сополимера этилена и винилацетата на свойства композитов на основе полипропилена // Известия КБГУ. – Т. 3. – №5. – С. 60-64.
2. Кучменова Л. Х., Слонов А. Л., Жанситов А. А. Шелгаев В. Н., Хаширова С. Ю., Лигидов М.Х., Микитаев А. К. Разработка и изучение свойств полимер-полимерных композитов на основе полипропилена // Известия КБГУ. – Т. 3. – №5. – С. 56-59.
3. Кучменова Л. Х., Слонов А. Л., Жанситов А. А., Шелгаев В. Н., Хаширова С. Ю., Микитаев А. К. Исследование термических свойств полимер-полимерных композитов на основе полипропилена // Пластические массы. – 2014. – № 7. – 8. – С. 7-9.

Научные статьи в сборниках и материалах конференций

1. Кучменова Л. Х., Слонов А.Л., Хаширова С. Ю. Исследование физико-механических и термических свойств наполненного полипропилена // Материалы международной научной конференции молодых ученых – Перспектива-2013. – Т. 2. – С.198-201.
2. Кучменова Л. Х., Слонов А. Л., Хаширова С. Ю. Получение и свойства композитов на основе полипропилена и меловых наполнителей // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки». – Владикавказ, 2013. – С. 31-34.
3. Кучменова Л. Х., Слонов А. Л., Жанситов А. А., Шелгаев В. Н., Микитаев А. К. Новые литые марки полипропилена на основе смесей гомо- и блок-сополимера пропилен и этилена // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик, 2013. – С. 183-187.
4. Кучменова Л. Х., Слонов А. Л., Жанситов А. А., Шелгаев В. Н., Хаширова С. Ю., Микитаев А. К. Структурные особенности и термические свойства смесей изотактического полипропилена и сэвилена // Материалы X Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик, 2014. – С. 177-182.