

УДК 541.64:539.3

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИДЕЦЕНА

© 2023 г. Т. И. Мединцева<sup>1\*</sup>, А. И. Сергеев<sup>1</sup>, Н. Г. Шилкина<sup>1</sup>, Э. В. Прут<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: tatmedintseva@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022;  
после доработки 29.06.2022;  
принята в печать 20.09.2022

Получены смеси изотактического полипропилена и синтезированных сверхвысокомолекулярных полидецен с различной молекулярной массой. Исследована их структура, теплофизические, деформационные и реологические свойства. Показано, что различия в молекулярной структуре полидеценов являются основным фактором, определяющим фазовую структуру исследованных смесей. Добавление полидецена изменяет теплофизические и деформационные свойства полипропилена. ЯМР-исследования показали, что с увеличением содержания полидецена полимерные материалы становятся более легоплавкими, изменяется структура аморфных областей. Молекулярные характеристики, вязкость и количественное содержание полидецена определяют реологическое поведение исследованных смесей.

**Ключевые слова:** полипропилен, полидецен, структура, теплофизические свойства, механические свойства, реологические свойства.

**DOI:** 10.31857/S0207401X23050096, **EDN:** GIPJU

### ВВЕДЕНИЕ

Изотактический полипропилен (ПП) является одним из наиболее востребованных полимеров благодаря своим свойствам, низкой стоимости, разнообразным способам получения и обработки [1]. Он широко применяется в машиностроении, приборостроении, автомобилестроении, строительстве, медицине и других областях.

Однако ПП, обладая ценными физико-механическими, эксплуатационными и технологическими характеристиками, имеет ряд недостатков, ограничивающих его область применения, таких как низкая стойкость к действию УФ-излучения, ударной нагрузки и образованию трещин, высокая хрупкость при низких температурах и др. [2]. Основные недостатки ПП можно устранить путем подходящей его модификации, что расширяет возможности создания полимерных материалов с широким спектром свойств, удовлетворяющих требованиям применения в разных сферах промышленности [3].

Целенаправленный выбор модифицирующих соединений позволяет в широком диапазоне изменять эксплуатационные свойства конечного материала [4]. Так, например, использование небольшого количества полимерных добавок (5–20 мас.%), оказывающих пластифицирующее действие на

ПП, в частности полиэтилена, эластомеров, блок-сополимеров, высших  $\alpha$ -олефинов и других, позволяет повысить ударную прочность, работу разрушения и вязкость расплава, снизить хрупкость и модуль упругости ПП [5, 6].

Полимеры линейных высших  $\alpha$ -олефинов широко используются в качестве основы синтетических масел, применяемых в различных отраслях промышленности, а также в качестве теплоносителей, компонентов смазочно-охлаждающих и гидравлических жидкостей. Сверхвысокомолекулярные полимеры гексена-1, октена-1 и децена-1 используют также в качестве компонентов анти-турбулентных присадок [7].

Методика синтеза полимеров высших линейных  $\alpha$ -олефинов на модифицированном катализаторе Циглера с диизобутилхлоридом алюминия  $Al(iso-Bu)_2Cl$  в качестве сокатализатора была разработана в ФИЦ ХФ РАН [8]. Получаемые сверхвысокомолекулярные аморфные полимеры являются преимущественно изотактическими, регио-регулярными и не содержат двойных связей. Было показано, что сверхвысокомолекулярный полидецен (ПД) по своим механическим свойствам близок к эластомерным материалам, поэтому он может быть эффективным модификатором жестких полимеров [9].

Цель данной работы – получение смесей ПП и синтезированных ПД, а также исследование их структуры, теплофизических, деформационных и реологических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие полимеры:

1) изотактический ПП марки 21030-16 (Россия) с  $M_n = 7.7 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 3.4 \cdot 10^5$ , плотностью  $0.907 \text{ г/см}^3$ , степенью кристалличности 55%, температурой плавления  $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$ , показателем текучести расплава 2.3 г/10 мин, определенного при температуре  $190^\circ\text{C}$  и нагрузке 2.16 кг;

2) ПД-1 со средневязкостной молекулярной массой  $M_n = 6.4 \cdot 10^6$ , характеристической вязкостью  $[\eta] = 9 \text{ дл/г}$ , модулем упругости  $E = 0.45 \text{ МПа}$ ;

3) ПД-2 с  $M_n = 18.0 \cdot 10^6$ ,  $[\eta] = 20 \text{ дл/г}$ ,  $E = 0.27 \text{ МПа}$ .

Полидецены были синтезированы на модифицированном катализаторе Циглера с диизобутилхлоридом алюминия  $\text{Al}(\text{iso-Bu})_2\text{Cl}$  в качестве сокатализатора при температуре  $2^\circ\text{C}$  [9, 10]. Введение в полимеризационную среду небольших добавок дибутила магния  $\text{MgBu}_2$  приводило к увеличению активности каталитической системы. Изменяя соотношение  $\text{Mg/Al}$ , можно с высокой эффективностью получать полиолефины в широком диапазоне молекулярных масс, в том числе и сверхвысокомолекулярные.

Смеси полимеров получали в пластографе Brabender® (Germany) в течение 10 мин при температуре  $190^\circ\text{C}$  и скорости вращения роторов 100 об/мин. Содержание ПД составляло 20 и 50 мас.%. Для проведения исследования структуры и свойств ПП и смесей ПП/ПД образцы полимерных материалов прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при  $190^\circ\text{C}$  и давлении 10 МПа в течение 10 мин. Затем пластины охлаждали со скоростью  $20^\circ\text{C/мин}$ .

Морфологию смесей изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа Phenom® Pro X производства компании Thermo Scientific (USA). Исследовали поверхность образцов, полученную сколом в жидком азоте, с последующей экстракцией из смеси фазы ПД толуолом при комнатной температуре в течение 1 сут.

Теплофизические исследования проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 204 F1 Phoenix® производства компании Netzsch (Germany) с программным обеспечением Proteus® Software (Great Britain) в динамических условиях в среде аргона в закрытой ячейке с отверстием в крышке [11]. Скорость нагревания составляла  $10^\circ\text{C/мин}$ .

Изучение спада намагниченности проводили с использованием импульсного релаксометра PC120 компании Bruker® (Germany) с рабочей частотой 20 МГц. Изменение времен спин-решеточной,  $T_1$ , и спин-спиновой,  $T_2$ , релаксации образцов ПП/ПД в зависимости от температуры изучали с помощью температурной установки, разработанной в ФИЦ ХФ РАН. Точность определения температуры составляла  $1^\circ\text{C}$ . Перед измерением образец предварительно термостатировали при заданной температуре в течение 20 мин. Масса образца составляла 0.5–0.6 г.

Времена релаксации  $T_1$  измерялись двухимпульсным методом  $180^\circ\text{--}\tau\text{--}90^\circ$ . Длительность  $90^\circ$ -ного импульса – 2.3 мкс, количество точек на кривой спада – 20, задержка между парой импульсов – 3 с. Полученные данные обрабатывали с использованием математической программы MULTI T2 (Bruker®).

Времена релаксации  $T_2$  измерялись двумя импульсными методами: спадом индуцированного сигнала (СИС) и импульсной последовательностью Карра–Парселла–Мебиума–Гилла (КПМГ). Длительность  $90^\circ$ -ного импульса – 2.3 мкс, временная задержка между  $90^\circ$ -ным и  $180^\circ$ -ным импульсами – 20 мкс, накопление – 16 сканов, количество спин-эхо-сигналов в методе КПМГ – 1500. Спад индуцированного сигнала, характеризующий начальный участок кривой спада намагниченности, получали оцифровыванием аналогового сигнала с интервалом 1 мкс. При СИС заметное влияние неоднородности магнитного поля начинает проявляться с момента времени спада 200–250 мкс.

Так как каждый метод применим в определенном временном промежутке спада намагниченности, получение достоверной кривой спада намагниченности представляло собой совмещение двух кривых спада во временной области 100–200 мкс (это 4–5 точек кривой КПМГ при временной задержке 25–30 мкс между  $90^\circ$ -ным и  $180^\circ$ -ным импульсами). Полученные данные обрабатывали с использованием математической программы Origin 9, которая позволяет представить кривую спада намагниченности суммой экспонент, определяя времена спин-спиновой релаксации  $T_2$  и вклад каждой компоненты в суммарную кривую. Точность подбора каждой компоненты определяли коэффициентом корреляции, диапазон изменений которого лежал в пределах 0.999–0.930 [12].

Деформационное поведение ПП и его смесей при одноосном растяжении исследовали с помощью разрывной машины Instron® 3365 (Great Britain) при комнатной температуре и постоянной скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин [13]. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с длиной рабочей части 35 и шириной 5 мм.

Из диаграмм напряжение ( $\sigma$ ) — удлинение ( $\epsilon$ ) определяли следующие механические параметры:

- 1) модуль упругости  $E$  по начальному участку кривой;
- 2) предел текучести  $\sigma_t$  и удлинение  $\epsilon_t$ , соответствующие максимуму пика текучести;
- 3) минимальное напряжение после образования шейки —  $\sigma_m$  (нижний предел текучести) и соответствующее этому напряжению удлинение —  $\epsilon_m$ ;
- 4) предел прочности,  $\sigma_p$ ;
- 5) удлинение при разрыве,  $\epsilon_p$ .

Результаты усредняли по 10–14 образцам. Погрешность измерения  $E$  и  $\sigma_p$  не превышала 10%, а  $\epsilon_p$  — 20%.

Сравнительное исследование реологических свойств расплавов ПП и смесей ПП/ПД проводили при помощи модифицированного капиллярного вискозиметра на базе ИИРТ-5 (Россия) при температуре 190 °С в режиме постоянной нагрузки [14, 15]. Использовали капилляр с отношением его длины к диаметру, равным 16. Были получены кривые течения, из которых рассчитывали зависимости эффективной сдвиговой вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$ . Результаты усредняли по трем измерениям. Погрешность не превышала 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Морфология смесей ПП/ПД

Изображения СЭМ сколов поверхностей образцов ПП/ПД показаны на рис. 1. Темные области на снимках соответствуют фазе ПД, экстрагированной в толуоле в течение 1 сут, более светлые — ПП.

Видно, что смеси, содержащие 20 мас.% ПД, имеют мелкодисперсную структуру (рис. 1а, б). Мелкие сферические частицы наполнителя распределены однородно по всему объему образца, однако максимальный размер их несколько различен: частицы ПД-1 не превышают 2 мкм (рис. 1а), а ПД-2 — почти в 2 раза больше (рис. 1б).

Увеличение количества наполнителя до 50 мас.% приводит к значительному возрастанию размеров частиц ПД-1 и их коалесценции в матрице ПП (рис. 1в). Для смеси ПП/ПД-2 наблюдается переход к морфологии взаимопроникающих фаз (рис. 1г) в отличие от аналогичной смеси ПП/ПД-1, в которой по-прежнему сохраняется матричная структура.

### Теплофизические свойства смесей ПП/ПД

Теплофизические свойства ПП и смесей его с ПД были исследованы методом ДСК. На рис. 2 для примера приведены термограммы кристаллизации и плавления смесей ПП/ПД-1 разного состава, которые характеризуются наличием одного

Таблица 1. Теплофизические свойства ПП и смесей ПП/ПД

| Образец       | $T_{пл},$<br>°С | $\Delta H_{пл},$<br>Дж/г | $T_{кр},$<br>°С | $\Delta H_{кр},$<br>Дж/г | $K, \%$ |
|---------------|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|---------|
| ПП            | 166.5           | 87.0                     | 113.0           | 90.0                     | 55.0    |
| ПП/ПД-1 80/20 | 165.4           | 87.9                     | 111.3           | 85.7                     | 52.6    |
| ПП/ПД-2 80/20 | 166.0           | 86.3                     | 110.5           | 83.8                     | 51.6    |
| ПП/ПД-1 50/50 | 160.7           | 53.5                     | 110.7           | 55.5                     | 51.2    |
| ПП/ПД-2 50/50 | 160.4           | 54.9                     | 111.6           | 55.7                     | 51.2    |

эндотермического пика на кривой плавления и одного экзотермического пика на кривой кристаллизации. Положение пиков сдвигается в область более низких температур с увеличением количества ПД в смеси. Для смесей, содержащих ПД-2, наблюдается аналогичная картина.

В табл. 1 представлены значения теплофизических характеристик и степень кристалличности, рассчитанная из термограмм, для ПП и его смесей с ПД. Видно, что увеличение содержания ПД снижает температуру плавления смесей. Так, например,  $T_{пл}$  полипропилена составляет 166.5 °С, смеси ПП/ПД-1 состава 80/20 — 165.4 °С, а смеси ПП/ПД-1 состава 50/50 — 160.7 °С, т.е. на 6 °С ниже температуры плавления ПП. Температура кристаллизации  $T_{кр}$  смесей ПП/ПД ниже  $T_{кр}$  полипропилена примерно на 2 °С и практически не зависит от содержания ПД в смеси. Такая же тенденция наблюдается и для зависимости степени кристалличности  $K$  от содержания ПД для всех исследованных материалов.

Введение 20 мас.% ПД немного понижает энтальпию кристаллизации,  $\Delta H_{кр}$ , изотактического ПП, при этом энтальпия плавления,  $\Delta H_{пл}$ , практически не изменяется. Увеличение содержания ПД до 50 мас.% значительно понижает  $\Delta H_{пл}$  и  $\Delta H_{кр}$  полипропилена. Следует отметить, что молекулярно-массовые характеристики ПД практически не влияют на теплофизические свойства смесей, содержащих 20 и 50 мас.%.

### Исследования структуры смесей ПП/ПД методом ЯМР-релаксации

В течение многих лет для исследования морфологии и молекулярной подвижности полиолефинов использовались различные методы спиновой релаксации ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Протонная широколинейная ЯМР-спектроскопия и эксперименты по релаксации часто применялись для изучения влияния химической структуры, молекулярной массы и температуры на фазовый состав и молекулярную подвижность полимерных материалов [16].

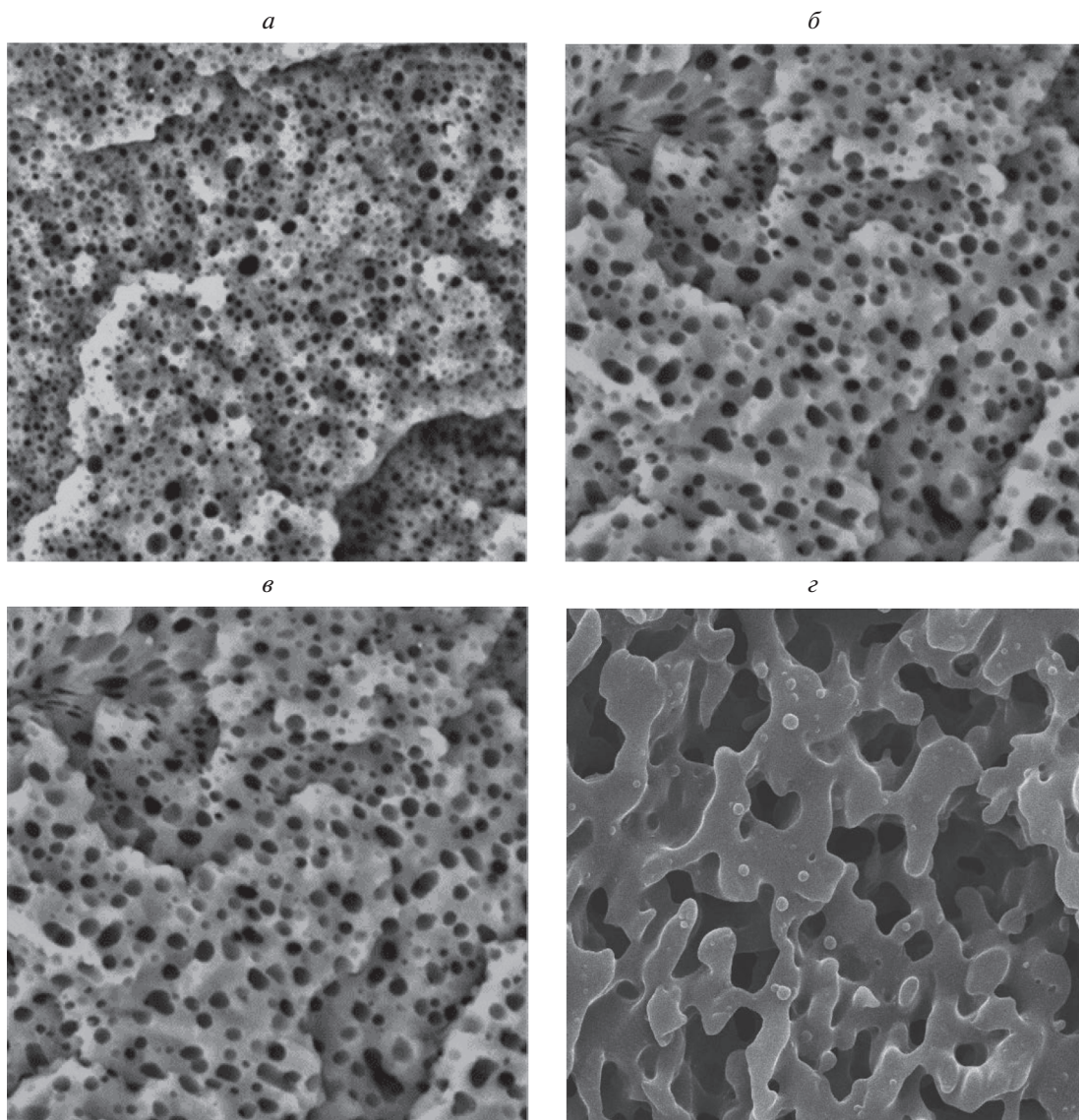


**Рис. 1.** Изображения СЭМ смесей ПП/ПД-1 (а, в) и ПП/ПД-2 (б, г). Содержание ПД-1 равно 20 (а) и 50 мас.% (в), а ПД-2 – 20 (б) и 50 мас.% (г). Размер изображений –  $65 \times 65$  мкм.

Время спин-спиновой релаксации  $T_2$  характеризует спад намагниченности (векторная сумма магнитных моментов протонов) после воздействия электромагнитного импульса резонансной частоты определенной длительности (90°-ный импульс). Взаимодействие вектора намагниченности протона с флуктуирующими магнитными полями окружающих молекул приводит к релаксации магнитного момента протона. Флуктуация магнитных полей происходит при движении молекул (трансляционном, вращательном) и таким образом, магнитная релаксация характеризует подвижность молекул протонной системы. Подвижность определяется временем корреляции, т.е. временем перемещения молекулы на расстояние, сравнимое с размером молекулы или време-

нем поворота молекулы на 1 рад. Данная величина изменяется в широких пределах для разных веществ и материалов, что позволяет детально различать области протонной системы с различной подвижностью в полимерных материалах. Времена релаксации  $T_2$  при этом изменяются в пределах  $10^{-5}$ – $10^{-2}$  с.

В табл. 2 представлены результаты измерений времен спин-спиновой релаксации,  $T_2$ , в образцах ПП/ПД состава 80/20. На кривой спада намагниченности данных образцов можно выделить по меньшей мере две области с различной подвижностью – с короткой компонентой  $T_2'$  (8–10 мкс), вклад которой уменьшается с ростом температуры (но величина  $T_2$  практически не ме-

няется), и длинной компонентой  $T_2''$ , вклад и величина которой увеличиваются с ростом температуры. Условно можно назвать эти компоненты, характеризующие состав полимера, кристаллической и аморфной. Как следует из литературных данных [12, 17], время спада намагниченности кристаллической фазы полимеров составляет примерно  $10^{-5}$  с, что позволяет в нашем случае отнести компоненту с  $T_2' = 8-10$  мкс к кристаллической.

Величины  $T_2''$  для компоненты, характеризующей аморфную фазу смеси на основе ПД-1, значительно выше, чем у смеси, содержащей ПД-2, что говорит о большей подвижности протонов аморфной фазы в смеси ПП/ПД-1. В табл. 3 представлены результаты измерений времен  $T_1$  и  $T_2$  спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в образцах ПП/ПД состава 50/50. Исчезновение кристаллической компоненты у образца ПП/ПД-1 состава 50/50 происходит при более низкой температуре, равной  $64^\circ\text{C}$ , по сравнению со  $103^\circ\text{C}$  для образца ПП/ПД-2 состава 50/50. Следовательно, можно заключить, что последний образец более легкоплавкий.

Изменение вклада промежуточной компоненты  $T_2''$  для смесей, содержащих 50 мас.% ПД, носит экстремальный характер с максимумом (56%) в момент исчезновения кристаллической компоненты. Такой характер может отражать плавление кристаллической фазы и, как следствие, изменение промежуточной фазы, зависящей от кристаллической поверхности. Время релаксации  $T_2''$  существенно увеличивается с ростом температуры в отличие от кристаллической компоненты ( $T_2'$ ), для которой изменения незначительны. Это постоянство может служить дополнительным подтверждением заключения о соответствии этой компоненты кристаллической области исследованного материала.

С увеличением содержания ПД до 50 мас.% появляется третья компонента, которая характеризуется постоянным увеличением как вклада, так и времени релаксации  $T_2'''$  с ростом температуры. Эта компонента, по-видимому, характеризует промежуточные области, в которых полимерные цепи образуют физическую сетку за счет зацеплений [12]. Величины времен релаксации аморфной и промежуточной фаз для образца ПП/ПД-1 состава 50/50 больше, чем у образца ПП/ПД-2 того же состава, что может говорить о большей подвижности соответствующих протонных фракций. Эти фракции могут принадлежать к определенным аморфным структурам с большей пластичностью в образце ПП/ПД-1 состава 50/50.

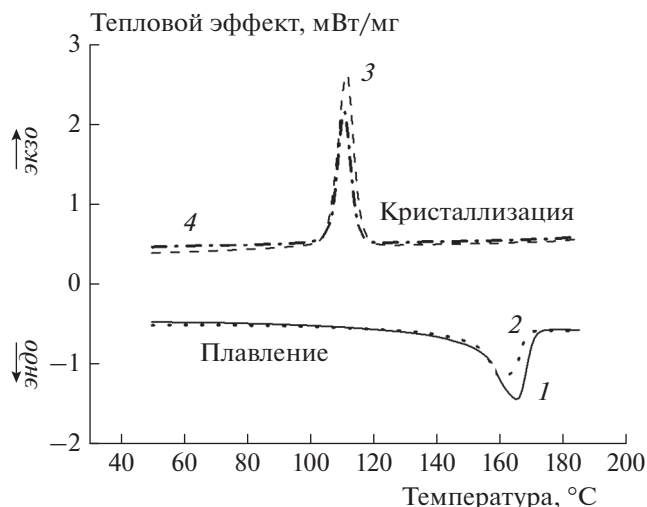


Рис. 2. Термограммы кристаллизации и плавления смесей ПП/ПД-1, полученные методом ДСК. Содержание ПД-1 в мас.%. 1, 3 – 20; 2, 4 – 50.

Процентный вклад аморфной компоненты увеличивается с ростом температуры, причем для образца, содержащего 50 мас.% ПД-1, это происходит в большей степени (табл. 3), что говорит о большем процентном содержании подвижной фракции протонов. Все эти данные свидетель-

Таблица 2. Температурная зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  смесей ПП/ПД состава 80/20

| Температура, $^\circ\text{C}$ | Кристаллическая фаза |          | Аморфная фаза |          |
|-------------------------------|----------------------|----------|---------------|----------|
|                               | $T_2'$ , мкс         | Вклад, % | $T_2''$ , мкс | Вклад, % |
| ПП/ПД-1                       |                      |          |               |          |
| 28                            | 8.9                  | 92       | 118           | 8        |
| 51                            | 12.0                 | 80       | 399           | 20       |
| 69                            | 9.7                  | 88       | 619           | 12       |
| 88                            | 10.6                 | 83       | 709           | 17       |
| 109                           | 10.9                 | 82       | 907           | 18       |
| 131                           | 10.4                 | 83       | 1035          | 17       |
| 152                           | 9.5                  | 81       | 1010          | 19       |
| 171                           | 7.8                  | 73       | 1728          | 27       |
| 193                           | 7.9                  | 70       | 1711          | 30       |
| ПП/ПД-2                       |                      |          |               |          |
| 25                            | 8.3                  | 98       | 74            | 2        |
| 48                            | 8.4                  | 92       | 71            | 8        |
| 67                            | 8.3                  | 92       | 69            | 8        |
| 85                            | 8.5                  | 91       | 77            | 9        |
| 106                           | 8.4                  | 87       | 95            | 13       |
| 128                           | 8.8                  | 86       | 110           | 14       |
| 135                           | 9.0                  | 83       | 161           | 17       |
| 144                           | 7.7                  | 85       | 208           | 15       |
| 159                           | 7.7                  | 68       | 580           | 32       |
| 181                           | 8.5                  | 57       | 607           | 43       |

Таблица 3. Температурная зависимость времен ЯМР-релаксации смесей ПП/ПД состава 50/50

| Температура,<br>°C | Кристаллическая фаза |          | Промежуточная фаза |          | Аморфная фаза |          | $T_1$ , мс |
|--------------------|----------------------|----------|--------------------|----------|---------------|----------|------------|
|                    | $T_2'$ , мкс         | вклад, % | $T_2'''$ , мкс     | вклад, % | $T_2''$ , мкс | вклад, % |            |
| ПП/ПД-1            |                      |          |                    |          |               |          |            |
| 29                 | 12.8                 | 72       | 198                | 17       | 2872          | 11       | 51.2       |
| 45                 | 16.3                 | 61       | 792                | 23       | 8333          | 16       | 59.4       |
| 64                 | —                    | —        | 1363               | 56       | 14324         | 44       | 75.2       |
| 76                 | —                    | —        | 2117               | 49       | 19015         | 51       | 79.0       |
| 98                 | —                    | —        | 2494               | 43       | 21905         | 57       | 91.8       |
| 109                | —                    | —        | 2797               | 40       | 24059         | 60       | 98.8       |
| 122                | —                    | —        | 3442               | 34       | 27402         | 66       | 125.5      |
| 139                | —                    | —        | 3572               | 29       | 28874         | 71       | 134.6      |
| 148                | —                    | —        | 8905               | 29       | 66209         | 71       | 152.9      |
| ПП/ПД-2            |                      |          |                    |          |               |          |            |
| 29                 | 14.3                 | 68       | 402                | 15       | 3410          | 17       | 60         |
| 45                 | 27.6                 | 44       | 494                | 25       | 5308          | 31       | 72         |
| 60                 | 21.3                 | 36       | 584                | 42       | 5498          | 22       | 80         |
| 75                 | 26.4                 | 21       | 1344               | 49       | 12270         | 30       | 92         |
| 92                 | 21.9                 | 20       | 1828               | 26       | 16607         | 54       | 98         |
| 103                | —                    | —        | 2406               | 38       | 19393         | 62       | 104        |
| 123                | —                    | —        | 3365               | 36       | 24792         | 64       | 91         |
| 144                | —                    | —        | 3676               | 38       | 25349         | 62       | 84         |

ствуют о более пластичной структуре образца ПП/ПД-1 состава 50/50 по сравнению с образцом ПП/ПД-2 того же состава.

Из сравнения экспериментальных результатов можно заключить, что смеси, содержащие 50 мас.% ПД, более легкоплавкие, поскольку их кристаллическая фаза исчезает при более низких температурах. У смесей, содержащих 20 мас.% ПД, времена релаксации кристаллической фазы фиксируются во всем исследованном температурном диапазоне, что свидетельствует о наличии у этих материалов кристалличности и при повышенных температурах. К такому же выводу приходят авторы работ [12, 17], исследовавшие термическое поведение смесей ПП с полиэтиленом. Они обнаружили наличие в расплаве ПП около 25% “упорядоченной” (псевдокристаллической) структуры, которая при кристаллизации является источником центров образования кристаллов. Отмечается также пластификация ПП небольшими добавками полиэтилена. Это может приводить к вероятному снижению зон сегментарной плотности псевдокристаллической структуры и снижению вероятности возникновения центров кристаллизации в ПП. Возможно, такую же роль играет ПД в исследованных нами смесях ПП/ПД.

Отмечая небольшое различие в результатах оценки кристалличности методами ДСК и ЯМР,

те же авторы указывают на то, что методом ДСК оценивается энтальпия плавления кристаллической области, а метод ЯМР-релаксация характеризует области с относительно высокой сегментарной плотностью, которые могут не быть полностью кристаллическими. Кристаллические сегменты могут быть вставлены в твердые зацепления и при температурном воздействии на полимер даже при плавлении сохранять структуру высокой сегментарной плотности, которая может меняться в зависимости от термической истории образца.

#### *Исследование деформационного поведения смесей ПП/ПД*

Диаграммы одноосного растяжения образцов ПД представлены на рис. 3. Видно, что кривые деформации имеют S-образную форму. На начальном участке наблюдается резкий рост напряжения, но по мере возрастания растяжения кривая деформации выходит на плато, после чего наблюдается значительное упрочнение образцов на конечной предразрывной стадии. В табл. 4 представлены деформационные характеристики ПД. Получено, что модуль упругости образца на основе ПД-2 почти вдвое выше, чем этот же показатель у ПД-1, а его удлинение при разрыве суще-

ственно ниже. Следовательно, можно заключить, что ПД-2 — более жесткий полимер.

На рис. 4 приведены деформационные кривые в координатах  $\sigma$ – $\epsilon$  ПП и смесей ПП/ПД. Одноосное растяжение ПП (рис. 4, кривая 1) характеризуется пластическим течением. На кривой деформации наблюдается пик текучести, максимум которого соответствует пределу  $\sigma_T$ . После достижения предела текучести напряжение падает до минимального значения,  $\sigma_M$ , и затем образуется плато высокоэластичности, характеризующее распространение шейки вдоль всей рабочей длины образца. В процессе дальнейшего растяжения  $\sigma$  монотонно возрастает вплоть до разрушения образца, т.е. после распространения шейки начинается однородное деформационное упрочнение полимера.

Параметры, характеризующие пик текучести на диаграммах растяжения приведены в табл. 4. Добавление 20 мас.% ПД приводит к значительному снижению прочности ПП во всей области деформирования и разрывного удлинения (рис. 4, кривые 2 и 3). Для смесей еще наблюдается четко выраженный пик текучести  $\sigma_T$ , но его значение примерно в 1.5 раза меньше, чем у исходного ПП. После достижения предела текучести напряжение падает, а затем происходит однородное деформационное упрочнение полимера, как и в случае ПП.

Форма пика текучести претерпевает заметные изменения — он существенно уменьшается по высоте и увеличивается по ширине. Тип ПД практически не влияет на прочностные параметры пика текучести смесей (табл. 4). Значения  $\sigma_T$ ,  $\sigma_M$  и  $\epsilon_T$  для смесей уменьшаются, а  $\epsilon_M$  возрастает по сравнению с ПП.

Исследование деформационного поведения ПП и его смесей показало, что добавление 20 мас.% ПД-1 существенно понижает модуль упругости ПП, его предельную прочность и удлинение при разрыве (табл. 4). Использование же в качестве добавки ПД-2 позволяет еще на 10% уменьшить модуль упругости материала при сохранении значений предела прочности и удлине-

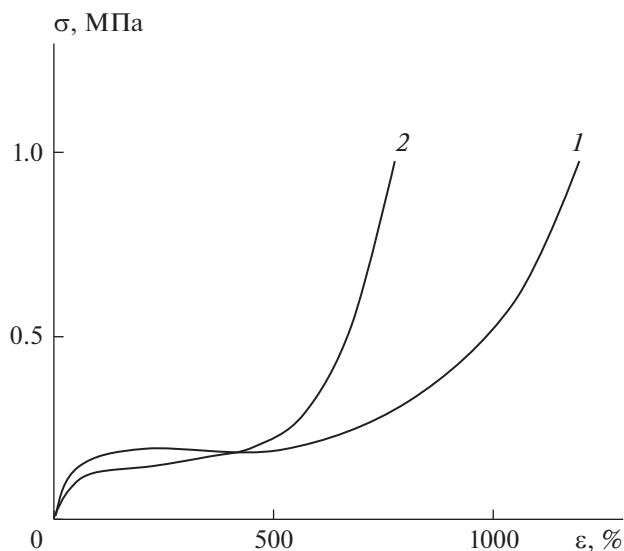


Рис. 3. Диаграммы растяжения ПД-1 (1) и ПД-2 (2).

ния при разрыве на уровне, соответствующем смеси ПП/ПД-1.

Увеличение содержания ПД до 50 мас.% еще больше понижает величину модуля упругости смесей ПП/ПД, их предельную прочность и удлинение при разрыве. Значения механических характеристик этих материалов совпадают в пределах погрешности эксперимента. Таким образом, деформационные характеристики смесей, содержащих 50 мас.% ПД, практически не зависят от типа используемого ПД.

#### Реологическое поведение смесей ПП/ПД

На рис. 5 представлены логарифмические зависимости эффективной сдвиговой вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$  для ПП и смесей ПП/ПД. Видно, что кривые смесей, содержащих 20 мас.% ПД (рис. 5, кривые 2 и 3), лежат немного ниже кривой изотактического ПП (рис. 5, кривая 1), за исключением начального участка кривой образца ПП/ПД-1, на котором вязкость смеси превышает вязкость ПП (рис. 3, кривая 2). При возрастании

Таблица 4. Деформационные характеристики ПП и смесей ПП/ПД

| Образец       | $E$ , МПа | $\sigma_T$ , МПа | $\epsilon_T$ , % | $\sigma_M$ , МПа | $\epsilon_M$ , % | $\sigma_p$ , МПа | $\epsilon_p$ , % |
|---------------|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ПП            | 1400.00   | 35.6             | 9.3              | 22.8             | 14.1             | 43.80            | 730              |
| ПД-1          | 0.14      | —                | —                | —                | —                | 0.98             | 1200             |
| ПД-2          | 0.27      | —                | —                | —                | —                | 0.97             | 740              |
| ПП/ПД-1 80/20 | 640.00    | 21.0             | 7.2              | 19.4             | 89.0             | 23.00            | 400              |
| ПП/ПД-2 80/20 | 570.00    | 19.6             | 8.3              | 17.5             | 33.5             | 25.30            | 410              |
| ПП/ПД-1 50/50 | 190.00    | —                | —                | —                | —                | 11.30            | 290              |
| ПП/ПД-2 50/50 | 190.00    | —                | —                | —                | —                | 12.20            | 280              |

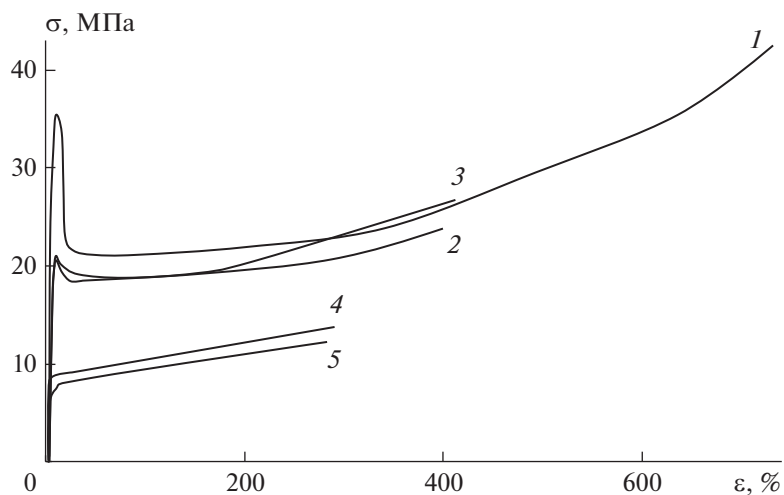


**Рис. 4.** Диаграммы растяжения ПП (1), ПП/ПД-1 состава 80/20 (2), ПП/ПД-2 состава 80/20 (3), ПП/ПД-1 состава 50/0 (4) и ПП/ПД-2 состава 50/50 (5).

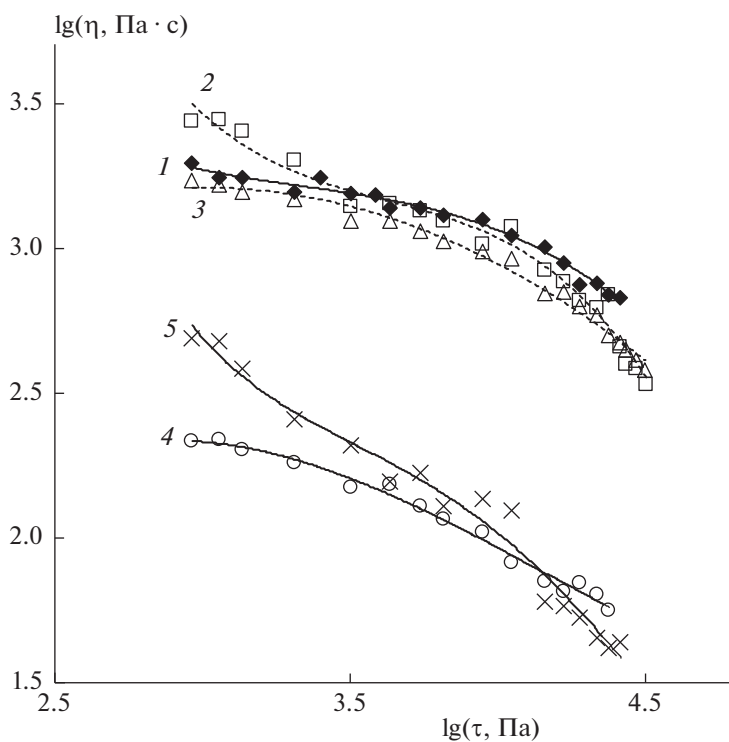


**Рис. 5.** Логарифмические зависимости сдвиговой вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$ : 1 – ПП, 2 – ПП/ПД-1 состава 80/20, 3 – ПП/ПД-2 состава 80/20, 4 – ПП/ПД-1 состава 50/0 и 5 – ПП/ПД-2 состава 50/50.

сдвигового напряжения вязкость смесей ПП/ПД уменьшается по сравнению с ПП. Следует отметить, что в области напряжений сдвига  $\lg \tau \geq 4.2$  [Па] вязкостные кривые практически сливаются, т.е. в области больших сдвиговых напряжений характеристики ПД не влияют на вязкость исследованных смесей.

Вязкость смесей, содержащих 50 мас.% ПД (рис. 5, кривые 4 и 5), на порядок ниже вязкости ПП и смесей ПП/ПД состава 80/20 во всем исследованном диапазоне напряжений сдвига. Вязкость смеси ПП/ПД-2 состава 50/50 намного превышает вязкость аналогичной смеси на основе ПД-1 на начальном и среднем участке кривой те-

чения. Вероятно, полученный результат объясняется различиями в морфологической структуре исследованных смесей.

Известно, что образование фазовой структуры полимерных гетерогенных материалов зависит от температуры расплава, молекулярных масс и вязкостей отдельных компонентов, а также от их концентрации [18]. С реологической точки зрения расплавы полимерных смесей представляют собой полимерные эмульсии или дисперсии, при течении которых происходит необратимое деформирование обеих фаз при постоянно возрастающем сдвиговом воздействии [19].

Как было рассмотрено выше, фазовые структуры смесей, содержащих 50 мас.% ПД, различны: смесь ПП/ПД-1 имеет матричную структуру в отличие от смеси ПП/ПД-2, для которой наблюдается переход к морфологии взаимопроникающих фаз (рис. 1*в* и *г*). Помимо этого, молекулярная масса и модуль упругости ПД-2 выше, чем у ПД-1. Таким образом, ПД-2 формирует в смеси более жесткую и объемную фазу, переплетенную с фазой ПП. Вероятно, при низких напряжениях сдвига дисперсная фаза ПД-1 легче деформируется в потоке расплава ПП, чем более крупная и менее вязкая фаза ПД-2, затрудняющая деформируемость ПП в потоке. Поэтому вязкость смеси, содержащей 50 мас.% ПД-1, в целом ниже, чем вязкость аналогичной смеси на основе ПД-2.

При дальнейшем возрастании сдвиговых напряжений ( $\lg \tau \geq 4.2$  [Па]) вязкость смеси ПП/ПД-2 становится меньше, чем аналогичной смеси на основе ПД-1. Очевидно, что такое реологическое поведение расплавов исследованных смесей ПП/ПД обусловлено их необратимыми структурными изменениями, происходящими при их течении через капилляр. Известно, что с возрастанием сдвиговых нагрузок происходит необратимая коалесценция дисперсной фазы в смесях с матричной структурой, а также укрупнение и, в некоторых случаях, расслоение фаз гетерогенных полимерных материалов [19]. Вероятно, при больших напряжениях сдвига необратимые структурные трансформации в смеси ПП/ПД-2 более значительные, чем в случае ПП/ПД-1; возможно также расслоение смеси с выходом менее вязкой фазы на поверхность материала, что и облегчает его течение.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, различия в молекулярной структуре используемых ПД являются основным фактором, определяющим фазовую структуру смесей ПП/ПД. Добавление ПД изменяет теплофизические свойства ПП. Увеличение содержания ПД до 50 мас.% значительно понижает температуру плавления, энтальпии плавления и кри-

сталлизации ПП, но практически не влияет на температуру кристаллизации и степень кристалличности смесей ПП/ПД.

Исследования методом ЯМР показали, что с увеличением содержания ПД изменяется структура аморфных областей исследованных полимерных материалов, которые становятся более легкоплавкими. Молекулярные характеристики ПД влияют на структуру смесей, содержащих 50 мас.% ПД. Получено, что процентный вклад аморфной фазы увеличивается с ростом температуры. Содержание подвижной фракции протонов выше для образца на основе ПД-1. Таким образом, смесь ПП/ПД-1 состава 50/50 характеризуется более пластичной структурой по сравнению с аналогичным образцом на основе ПД-2.

Новые гетерофазные композиции на основе изотактического ПП и сверхвысокомолекулярного ПД обладают меньшим модулем упругости и пределом прочности, чем исходный ПП. При увеличении содержания ПД деформационные характеристики смесей ПП/ПД уменьшаются. Тип ПД не оказывает существенного влияния на механические показатели материалов.

Показано, что молекулярные характеристики, вязкость и количественное содержание ПД определяют реологическое поведение смесей ПП/ПД. Исследованные композиции ПП/ПД — это новые материалы, которые позволяют расширить марочный ассортимент полимерных композиций.

Авторы благодарны Л.А. Ришиной за любезно предоставленные образцы полидеценнов.

Работа выполнена в рамках госзадания № FFZE-2022-0010.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polypropylene / Ed. Karger-Kocsis J. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999.
2. Polypropylene handbook: morphology, blends and composites / Eds. Karger-Kocsis J., Bárány T. Cham: Springer Intern. Publ., 2019.
3. Полимерные смеси. Т. II: Функциональные свойства / Под ред. Пола Д.Р., Бакнелла К.Б. Пер с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2009.
4. Композиты на основе полиолефинов / Под ред. Нвабунмы Д., Кью Т. Пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2014.
5. Shirvanimoghaddam K., Balaji K.V., Yadav R. et al. // Composites. Part B. 2021. V. 223. 109121; <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109121>
6. Chow W.S. // Polypropylene handbook: morphology, blends and composites / Ed. Karger-Kocsis J., Bárány T. Cham: Springer Intern. Publ., 2019. Ch. 8. P. 419.
7. Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.I. et al. Polymers and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins. New York: Hanser Publ., 1997.
8. Ришина Л.А., Галашина Н.М., Лалаян С.С. Способ получения катализатора для полимеризации выс-

- ших  $\alpha$ -олефинов и способ получения сверхвысокомолекулярных поли- $\alpha$ -полиолефинов. Патент РФ2368624 // Б.И. 2009. № 27.
9. Ришина Л.А., Лалаян С.С., Галашина Н.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2014. Т. 56. № 1. С. 27; <https://doi.org/10.7868/S2308113914010094>
10. Rishina L.A., Lalayan S.S., Krashennnikov V.G. et al. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2017. V. 55. № 11. P. 1844; <https://doi.org/10.1002/pola.28549>
11. Ломакин С.М., Хватов А.В., Сахаров П.А. др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110102>
12. Blum H.P., The J.W., Bremner T., Rudin A. // Polymer. 1998. V. 39. № 17. P. 4011.
13. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20050106>
14. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Мединцева Т.И. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 56; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020121>
15. Прут Э.В., Мединцева Т.И., Кузнецова О.П. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 47; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19090073>
16. Bremner T., Rudin A.J. // Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. P. 1247.
17. McBrierty V.J. // Polymer. 1974. V. 15. P. 503.
18. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007.
19. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.