

УДК 541.64:539.2:536.7

ВЛИЯНИЕ МАЛЕИНИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА НА СТРУКТУРУ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕН-СЛОИСТЫЙ СИЛИКАТ¹

© 2005 г. И. Л. Дубникова*, С. М. Березина*, Ю. М. Королев**, Г. Г. Никифорова***

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейанова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 16.11.2004 г.
Принята в печать 17.05.2005 г.

Методом интеркаляции из расплава получены нанокомпозиты ПП и слоистого силиката Na^+ -монтмориллонита (3 и 7 мас. %) с полярным модификатором – малеинированным ПП двух типов, различающихся по ММ и содержанию полярных групп. Исследовано влияние характеристик модификатора на его совместимость с ПП, структуру и динамические термомеханические свойства нанокомпозитов. Модификатор с низкой ММ и высоким содержанием полярных групп (4 мас. %) способствует интеркаляции ПП, но плохо совмещается с ним и ухудшает его термические свойства в нанокомпозите. Малеинированный ПП с низким содержанием полярных групп (0.3 мас. %) хорошо совмещается с ПП, и динамические модули нанокомпозита превышают модули немодифицированного композита с таким же содержанием монтмориллонита в температурном интервале от -30°C до температуры плавления ПП. Максимальная разность между динамическим модулем нанокомпозита с 3 мас. % глины и модулем ПП наблюдается при 80°C и составляет около 65%. Показано, что совместимость неполярного и полярного полимеров контролирует кристаллическую структуру и термические свойства матричной смеси полимеров и может играть доминирующую роль в термомеханическом поведении нанокомпозитов на базе частично кристаллических полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективность полимерных нанокомпозиционных материалов на основе слоистых силикатов обусловлена возможностью существенного повышения жесткости, термических и барьерных свойств полимера при введении малого количества наполнителя, т.е. без существенного увеличения плотности и ухудшении перерабатываемости материала. Эффективность слоистых силикатов как наполнителей полимеров связана с их способностью к диспергированию на монослои нанометровой толщины [1, 2] с высокой анизотропией (характеристическим отношением от 70 до 150). В 90-х годах XX века *in situ* полимеризацией мо-

номера в межслоевом пространстве монтмориллонита (ММТ) был синтезирован нанокомпозит на основе полиамида ПА-6 с гомогенно диспергированными в матрице силикатными слоями толщиной 10 Å и найдено, что при содержании силиката 2–6 мас. % существенно возрастают модуль упругости, деформационная теплостойкость и барьерные свойства материала по сравнению с соответствующими характеристиками “микрокомпозита” [3–6]. Такие же эффекты были установлены позднее для нанокомпозитов на базе широкого спектра полимеров [7–10].

В 1993 г. Giannelis с соавторами [11] предложили более эффективный метод получения нанокомпозиций, основанный на интеркаляции полимерных молекул в слоевое пространство силикатов из расплава (без использования растворителей). Органофильность и совместимость глин с поли-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32052).

E-mail: ill@chph.ras.ru (Дубникова Ирина Леонидовна).

мером в расплаве повышают их обработкой органическими модификаторами (как правило, четвертичными алкиламмониевыми солями) [12–16]. В результате внедрения органических молекул с длинными алифатическими группами расстояние между слоями в слоистом силикате увеличивается. Термодинамические и кинетические аспекты процесса интеркаляции полимерных молекул из расплава в межплоскостное пространство органически модифицированного слоистого силиката (**ОМСС**) теоретически и экспериментально проанализированы в работах [12, 13, 17, 18]. Показано существование двух термодинамически устойчивых наноструктур – интеркалированной (в результате внедрения макромолекул в межслоевое пространство силиката) и эксфолиированной (в результате диспергирования частиц с интеркалированным полимером на монослои). При несогласованности компонентов образуется так называемый микрокомпозит, наполненный частицами глины исходных размеров и аналогичный обычному дисперсно наполненному полимеру.

Модификация слоистых алюмосиликатов алкиламмониевыми солями снимает термодинамические ограничения при интеркаляции из расплава для большинства полярных полимеров (ПА, ПС, ПММА, ПК) [10], но не решает проблему совместимости для неполярных полимеров, в частности полиолефинов (ПЭВП, ПП). Интерес к материалам на основе полиолефинов объясняется их легкой перерабатываемостью, большей водостойкостью и стойкостью к агрессивным средам по сравнению с полярными полимерами. Однако результаты исследования нанокомпозитов на основе ПП и ПЭВП демонстрируют существенно меньшие эффекты модификации по сравнению с нанокомпозитами на базе полярных полимеров, в частности полиамидов, что связывают с низкой интеркационной способностью неполярных полимеров [16, 19]. Для улучшения совместимости ОМСС с полиолефинами применяют добавки функционализированных полимеров (или олигомеров) с привитыми полярными группами (как правило, малеинового ангидрида (МА) [14–16, 20–24]. Интеркационная способность функционализированного полимера определяется его ММ и содержанием полярных групп [10, 14–16, 20–25].

В то же время введение полярного полимера влечет за собой проблемы совместимости двух

кристаллизующихся полимеров и влияния модификатора на морфологию и свойства матричной смеси полимеров в нанокомпозите [16, 26, 27]. Фазовый состав бинарных полимерных смесей ПП с малеинированным ПП (**ПП-МА**) изучали в работах [28–30], где было показано, что в зависимости от условий кристаллизации, ММ и содержания функциональных групп в ПП-МА может иметь место как сокристаллизация полимеров, так и их независимая кристаллизация с образованием двухфазной системы. Однако при анализе физико-химических аспектов формирования нанокомпозитов на базе полиолефинов и слоистых силикатов вопросу о влиянии химической структуры полярного полимера на фазовый состав и термические свойства матричной полимерной смеси и соответственно на свойства нанокомпозита, уделено недостаточно внимания [26, 31, 32].

В настоящей работе смешением в расплаве получали композиции ПП и органически модифицированного Na^+ -монтмориллонита (**Cloisite20A**) на основе трех типов полимерных матриц: исходного ПП, малеинированного ПП-МА и смесей ПП с ПП-МА. Использовали два типа ПП-МА с разной ММ и с различным содержанием привитых групп МА (0.3 и 4 мас. %). В задачу работы входило изучение влияния типа и содержания полярного компонента на интенсивность процесса интеркаляции матричного полимера в ММТ, морфологию полимерных смесей ПП-ПП-МА и термические и динамические механические свойства нанокомпозиций ПП-ПП-МА-ММТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для получения нанокомпозитов в качестве наполнителя использовали промышленный продукт Cloisite20A (“Southern Clay Products”, США), представляющий собой природный Na^+ -монтмориллонит, модифицированный четвертичной алкиламмониевой солью (содержащей ~65% C_{18} , ~30% C_{16} и ~5% C_{14}), с катион-обменной емкостью 95 мэкв/100 г. Средний размер исходных частиц порошка Cloisite20A составлял 6 мкм.

Матрицей служил изотактический ПП (Московский нефтеперерабатывающий завод) с показателем текучести расплава (**ПТР**), равным 0.7 г/10 мин (2.16 кг/190°C). В качестве полярных модификаторов применяли два типа малеинированного

Таблица 1. Состав исследованных материалов

Материал	Содержание компонентов, мас. %		
	ПП	ПП-МА	ММТ*
ПП-ОПП-МА-4	80	20	—
ПП-ПП-МА-0.3	80	20	—
ПП-ММТ-3	97	—	3 (1.6)
ПП-ММТ-7	93	—	7 (3.8)
ОПП-МА-4-ММТ-3	—	97	3 (1.6)
ПП-МА-0.3-ММТ-3	—	97	3 (1.6)
ПП-ОПП-МА-4-ММТ-3	88	9	3 (1.6)
ПП-ОПП-МА-4-ММТ-7	72	21	7 (3.8)
ПП-ПП-МА-0.3-ММТ-3 (3 : 1)**	88	9	3 (1.6)
ПП-ПП-МА-0.3-ММТ-3 (5 : 1)**	82	15	3 (1.6)
ПП-ПП-МА-0.3-ММТ-7	72	21	7 (3.8)

* В скобках дано содержание в об. %.

** В скобках указано массовое соотношение ПП-МА : ММТ.

ПП, различающихся по ММ и содержанию привитых групп МА: олигомер Licomont AR 504 (фирмы "Clariant GmbH") с содержанием МА ~ 4 мас. % и $M_n \sim 2.9 \times 10^3$ (ОПП-МА-4) и более высокомолекулярный полимер Exxelor PO2011 (фирмы "Exxon Mobil") с содержанием МА ~ 0.3 мас. % и ПТР, равным 15 г/10 мин (1.05 кг/190°C) (ПП-МА-0.3).

Содержание ММТ в композитах 3 и 7 мас. % (1.6 и 3.8 об. %). В трехкомпонентных композитах с высокополярным модификатором массовое соотношение ПП-МА : ММТ = 3 : 1, а в случае модификатора с меньшим содержанием групп МА – 3 : 1 и 5 : 1. В полимер-полимерных смесях содержание ПП-МА равно 20 мас. %. Состав исследованных материалов и их обозначения приведены в табл. 1.

Приготовление нанокомпозитов

Композиции получали смешением компонентов в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе "Брабендер" в присутствии стабилизаторов ПП от термоокислительной деструкции при температуре 190°C и скорости вращения роторов 60 об/мин. Композиции имели разный состав: двухкомпонентные – на базе исходного ПП (без модификатора) или малеинированного полимера (ОПП-МА-4 или ПП-МА-0.3) и трехкомпонентные – на основе смесей исходного и малеинированного ПП. Трехкомпонентные композиты получали в две стадии: на первом этапе смешивали ПП с модификатором и термостабилизаторами в течение 2 мин, после чего в расплав добавляли порошок ММТ и дальнейшее смешение компонентов проводили в течение 10 мин. Бинарные композиты и полимер-полимерные смеси ПП-ПП-МА (без наполнителя) готовили в идентичных условиях. Для сравнения исходный ПП также подвергали обработке в смесителе.

Приготовление пленочных образцов для испытаний

Образцы для испытаний в виде пластин толщиной 0.5 и 0.3 мм готовили прессованием при 190°C и давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью 16 град/мин.

Рентгеноструктурный анализ

РСА проводили на пленочных образцах в режиме "на отражение" в диапазоне углов $2\theta = 0.5^\circ - 40^\circ$ при комнатной температуре с использованием компьютеризированного дифрактометра ДРОН-2 ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение) с модифицированной коллимацией. Межслоевые расстояния в ММТ определяли из угловых положений базальных рефлексов (00l) ММТ на дифрактограммах композитов. Степень интеркаляции полимера оценивали по изменению межслоевых расстояний в ММТ.

Электронно-микроскопический анализ

Дисперсность наполнителя в композитах изучали на просвечивающем электронном микроскопе EM-301 фирмы "Philips" (Голландия) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Для исследований готовили тонкие срезы пленочных образцов на ультрамикротоме ULTRATOME III® фирмы LKB (Швеция).

Атомно-силовая микроскопия

Структурный анализ композиций методом ACM проводили на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode™ Nanoscope IIIa ("Digital Instruments/Veeco Metrology Group", США) в полуkontakteчной моде. Такой режим позволяет получать высокий контраст при визуализации субмикронных структур в гомогенных образцах и распознавать различные компоненты в гетерогенных полимерных системах, не нарушая их поверхностной структуры [33]. Использовали кремниевые зонды с жесткостью ~40 Н/м и резонансной частотой 150–170 кГц. Для усиления фазового контраста сканирование осуществляли при условиях, когда рабочая амплитуда A_{sp} составляла 0.5–0.8 от амплитуды свободных колебаний зонда $A_0 = 25$ нм. В таком режиме более яркие места на фазовом изображении соответствуют более жесткому компоненту и наоборот [34, 35]. Для получения плоской поверхности образцы предварительно препарировали методом низкотемпературного микротомирования алмазным ножом при температуре –80°C на приборе MS-01 ("MicroStar Inc.", США).

Дифференциально-термический анализ

Теплофизические характеристики исходного ПП и полипропиленовой матрицы в композитах анализировали методом ДСК на сканирующем калориметре "Perkin-Elmer" (модель DSC-7) при скорости нагрева 10 град/мин в диапазоне 25–180°C. Температурный интервал неизотермической кристаллизации исходного ПП и полимерной матрицы в композициях определяли при постоянной скорости охлаждения 10 град/мин. Точность измерения температуры 0.1°C.

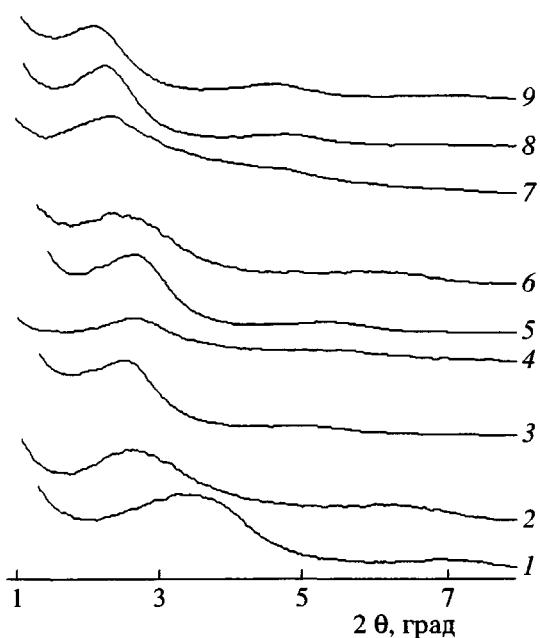


Рис. 1. Дифрактограммы широкогоуглового рентгеновского рассеяния для ММТ (1) и композиций на его основе ПП-ММТ-7 (2), ПП-МА-0.3-ММТ-3 (3); ПП-ПП-МА-0.3-ММТ-3 (3:1) (4); ПП-ПП-МА-0.3-ММТ-3 (5:1) (5); ПП-ПП-МА-0.3-ММТ-7 (6); ОПП-МА-4-ММТ-3 (7); ПП-ОПП-МА-4-ММТ-3 (8) и ПП-ОПП-МА-4-ММТ-7 (9).

Динамический механический анализ

Динамические механические характеристики образцов в виде пленок толщиной 300 мкм изучали на динамическом механическом анализаторе DMA-983 фирмы "DuPont" при скорости нагревания 1 град/мин и частоте колебаний $f = 1$ Гц в диапазоне от –30 до +140°C. Точность измерения механических характеристик составляла 10–15 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние полярности и ММ малеинированного ПП на его интеркаляционную способность и наноструктуру композитов

Эффективность интеркаляции ПП-МА в межслоевые пространства ММТ исследовали методом РСА по изменению межплоскостного расстояния алюмосиликата в композитах разного состава. На рис. 1 приведены широкогоугловые дифрактограммы в диапазоне $2\theta = 0.5^\circ$ – 10° для исходного ММТ, его двухкомпонентных композиций с исходным ПП и малеинированными полимерами ПП-МА-0.3 и ОПП-МА-4, а также для трехкомпонентных композиций на основе ПП, модифици-

Таблица 2. Межплоскостные расстояния d_{00l} в исходном ММТ и композитах на его основе

Материал	$d_{00l}, \text{ \AA}$	
	(001)	(002)
ММТ (Cloisite20A)	24.0	12.8
ПП–ММТ-3	32.0	16.4
ПП–ММТ-7	33.4	14.1
ОПП-МА-4-ММТ-3	37.4	18.8
ПП–ОПП-МА-4-ММТ-3	44.1	19.2
ПП–ОПП-МА-4-ММТ-7	43.7	19.4
ПП-МА-0.3-ММТ-3	35.3	17.7
ПП–ПП-МА-0.3-ММТ-3 (3 : 1)	33.5	16.3
ПП–ПП-МА-0.3-ММТ-3 (5 : 1)	34.2	16.9
ПП–ПП-МА-0.3-ММТ-7	37.4	15.1

рованного ПП-МА-0.3 и ОПП-МА-4. Межплоскостные расстояния d_{00l} в композитах, вычисленные из характеристик базальных рефлексов глины, суммированы в табл. 2.

Исходный ММТ (Cloisite20A) имеет базальные рефлексы в областях $2\theta \approx 3.5^\circ$ и 7.2° , соответствующие $d_{001} = 23.4 \text{ \AA}$ и $d_{002} = 12.8 \text{ \AA}$ (рис. 1, кривая 1). В полимерных композициях наблюдается сдвиг базальных рефлексов ММТ в область меньших углов, что указывает на раздвижение слоев в результате внедрения полимерных молекул и образования гибридных частиц (табл. 2). Из данных для бинарных композитов видно, что интеркаляционная способность полимера растет с увеличением его полярности в последовательности ПП < < ПП-МА-0.3 < ОПП-МА-4 и значения d_{001} для композитов, содержащих 3 мас. % ММТ, составляют соответственно 32.0, 35.3 и 37.4 \AA (табл. 2). Наблюданное повышение способности макромолекул к интеркаляции в межслоевое пространство глины с увеличением полярности и уменьшением ММ согласуется с литературными данными [16–18, 22, 25].

Из табл. 2 видно, что в трехкомпонентных композитах межслоевые расстояния зависят преимущественно от типа модификатора и также возрастают при увеличении полярности малеинированного ПП. В исследованом диапазоне составов не наблюдается существенной зависимости d от содержания ММТ и массового соотношения ПП-МА:ММТ. В то же время значения d_{001} для трехкомпонентных нанокомпозитов ПП–ОПП-МА-4/ММТ-7 и ПП–ПП-МА-0.3–ММТ-7 (44 и

37.4 \AA) несколько выше, чем для бинарных композитов на основе соответствующих полярных модификаторов (37.4 и 35.3 \AA). Эти данные можно рассматривать с точки зрения возможности повышения интенсивности процесса интеркаляции за счет оптимизации соотношения между полярным и неполярным полимерами. Такую закономерность предполагают результаты молекулярно динамического моделирования процесса интеркаляции [36]. Присутствие полярных групп, с одной стороны, способствует внедрению макромолекул в межплоскостное пространство ММТ. С другой стороны, сильная адгезия затрудняет дальнейшую диффузию макромолекул между слоями из-за так называемого эффекта "склеивания" слоев. Разбавление полярного полимера неполярным должно давать положительный эффект в результате ограничения взаимодействия между поверхностью глины и полярным полимером, а также облегчения диффузии неполярного полимера между слоями алюмосиликата вследствие увеличения расстояния между ними после внедрения полярных макромолекул.

Дополнительная информация о влиянии полярного модификатора на структуру композитов была получена в результате анализа дисперсности частиц ММТ в композитах методами электронной микроскопии (рис. 2) и АСМ (рис. 3). На фазовом АСМ-изображении более яркие места соответствуют более жесткому компоненту. Оба метода показывают, что наиболее грубо диспергирован наполнитель в композите ПП–ММТ-3, где присутствуют крупные исходные частицы с размером в несколько микрон (рис. 2а, 2г и 3а, 3г). Из данных электронной микроскопии, АСМ и РСА следует, что в отсутствие модификатора структура композита характеризуется наличием крупных агрегатов частиц наполнителя с незначительной степенью интеркаляции. В присутствии полярного модификатора размер частиц наполнителя меньше и они более гомогенно распределены в полимере (рис. 2б, 2в и 3б–3е). Такие композиты содержат преимущественно пачки слоистого силиката с интеркалированным полимером и незначительное количество эксфолиированных монослоев ММТ и могут быть охарактеризованы как нанокомпозиты смешанного типа. Однако количественно оценить содержание пачек и эксфолиированных частиц на данном этапе работы не представлялось возможным.

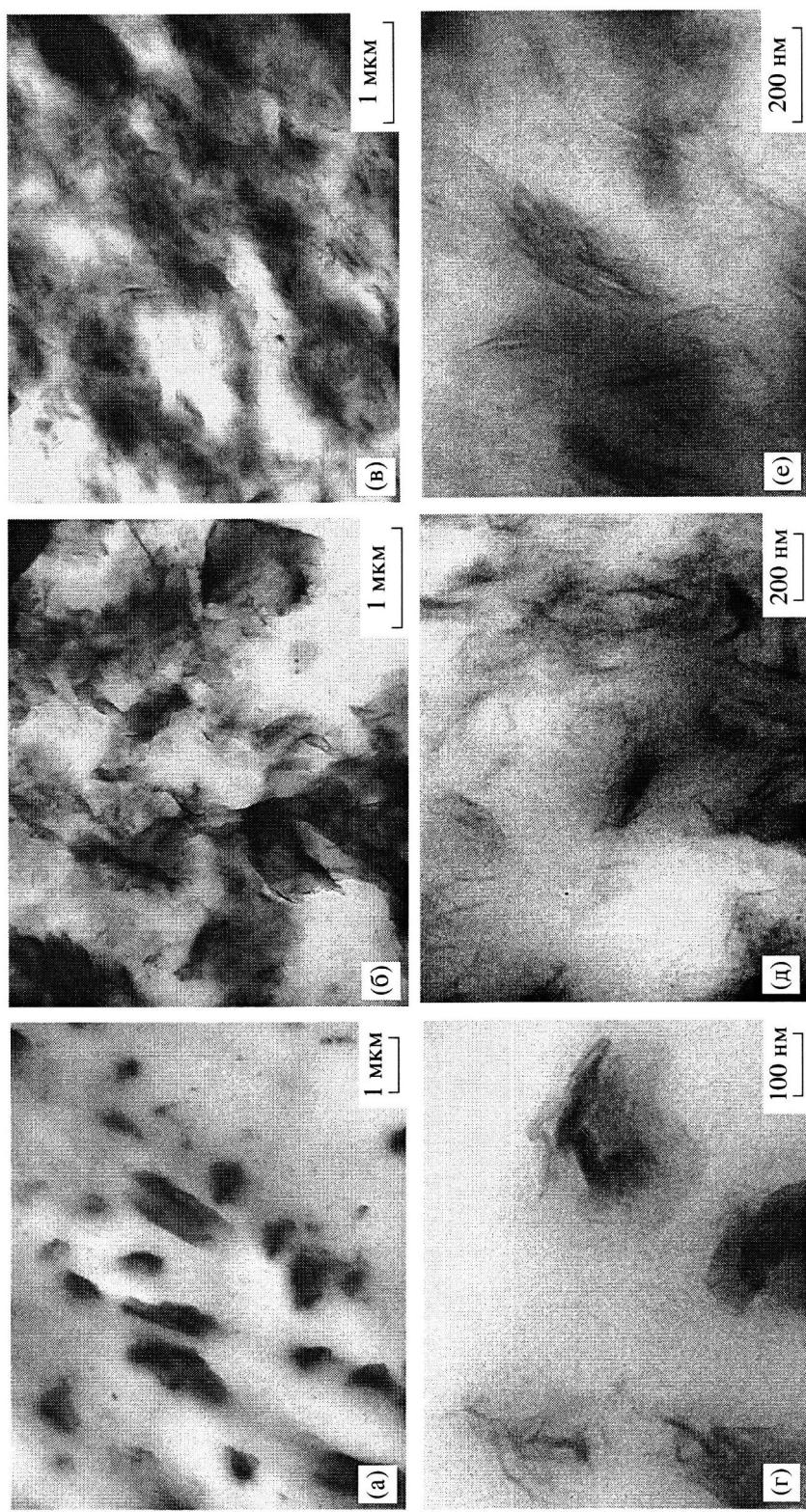


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии образцов композиций ПП-ММТ-7 (а, г); ПП-ПП-МА-0,3-ММТ-7 (б, д) и ПП-ОПП-МА-4-ММТ-7 (в, е). а-в – низкое увеличение; г-е – высокое.

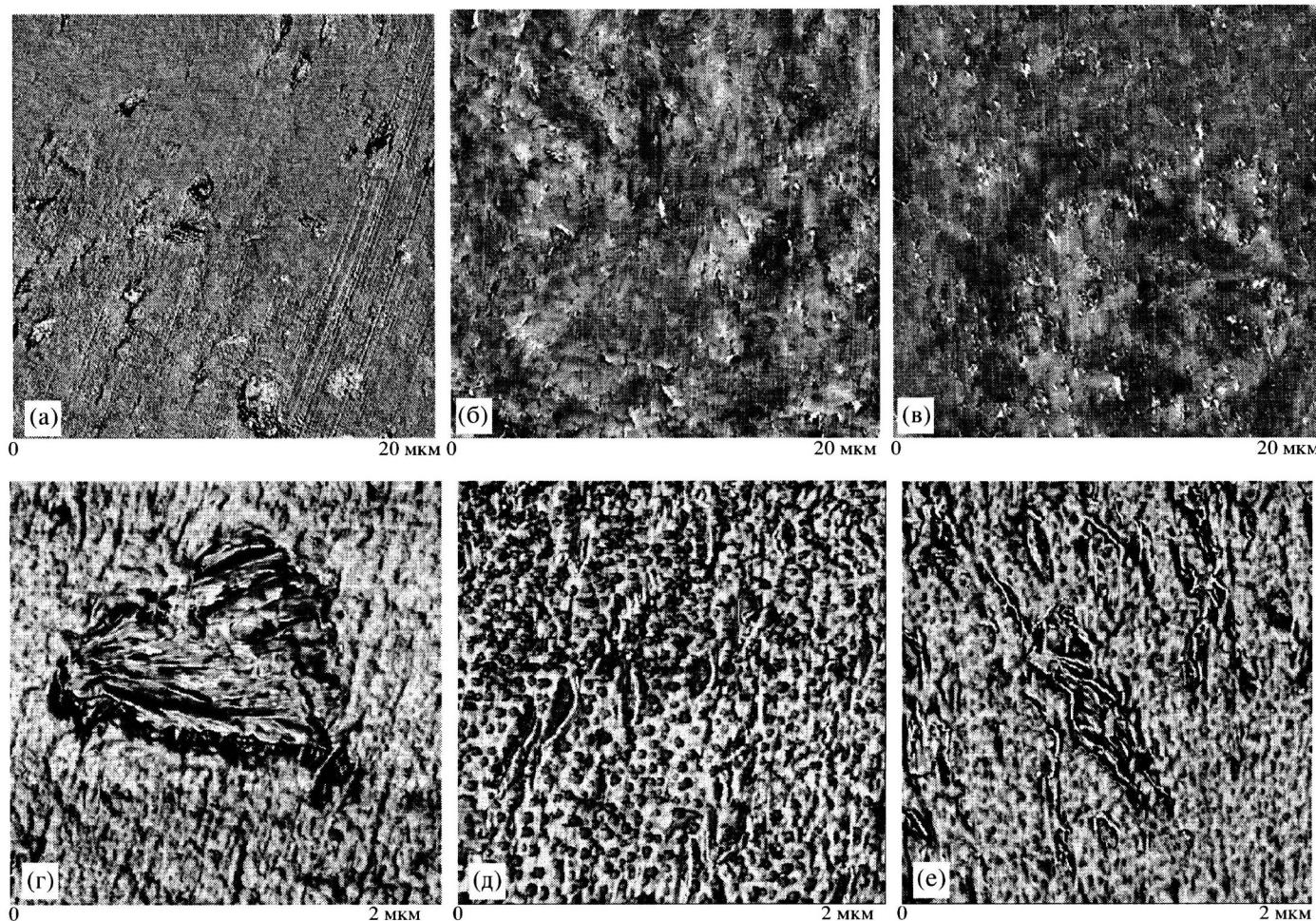


Рис. 3. Фазовое ACM-изображение поверхности срезов образцов композиций ПП–ММТ-7 (а, г), ПП–ПП–МА–0,3–ММТ–7 (б, д) и ПП–ОПП–МА–4–ММТ–7 (в, е). а–в – низкое увеличение; г–е – высокое.

*Влияние полярного полимера
на кристаллическую структуру и термические
свойства смесей ПП с малеинированным ПП*

На рис. 4 приведены ДСК-термограммы плавления (участки от 100 до 175°C) и кристаллизации (участки от 90 до 130°C) исходного ПП, малеинированных полимеров и их смесей – ПП–ОПП-МА-4 и ПП–ПП-МА-0.3, содержащих 20 мас. % полярного полимера. Термофизические характеристики этих материалов при первом и втором плавлении и при кристаллизации суммированы в табл. 3.

Температура кристаллизации T_{kp} олигомера ОПП-МА-4 с высоким содержанием полярных групп МА ниже, чем T_{kp} ПП (соответственно 104 и 112°C). ПП-МА-0.3, имеющий высокую ММ и низкое содержание МА групп, кристаллизуется при более высокой T_{kp} , чем ПП (120 и 112°C). Как видно из термограмм плавления, кристаллическая фаза малеинированных полимеров неоднородна по структуре и состоит из кристаллитов, заметно различающихся по температуре плавления T_{pl} . Температура плавления исходного ПП равна 163°C. В ОПП-МА-4 формируется двухфазная структура с температурами плавления фаз I и II $T_{pl}(I) = 138°C$ и $T_{pl}(II) = 149°C$ (рис. 4а, кривая 2). Пик плавления ПП-МА-0.3 (рис. 4а, кривая 3) имеет бимодальный характер с плечом при 161°C и максимумом при 164°C. Неоднородность кристаллической структуры малеинированных полимеров связана с нарушением регулярности молекулярной структуры полимера вследствие прививки функциональных групп к основной цепи ПП.

Характер термограмм кристаллизации и плавления смесей ПП с полярными полимерами дает информацию о совместимости полимеров при кристаллизации из расплава. Смесь ПП с ОПП-МА-4 кристаллизуется при $T_{kp} = 109°C$, промежуточной между T_{kp} ПП (112°C) и ОПП-МА-4 (104°C), т.е. присутствие полимера с высоким содержанием полярных групп и нерегулярной микроструктурой тормозит кристаллизацию ПП. Асимметричная форма пика плавления смеси (рис. 4а, кривая 5) и сдвиг максимума пика в низкотемпературную область ($T_{pl} = 160°C$ по сравнению с T_{pl} полипропилена 163.5°C) указывают на увеличение неоднородности распределения кристаллитов по размерам. Образование двух отдельных фаз не наблюдается, т.е. при данных услови-

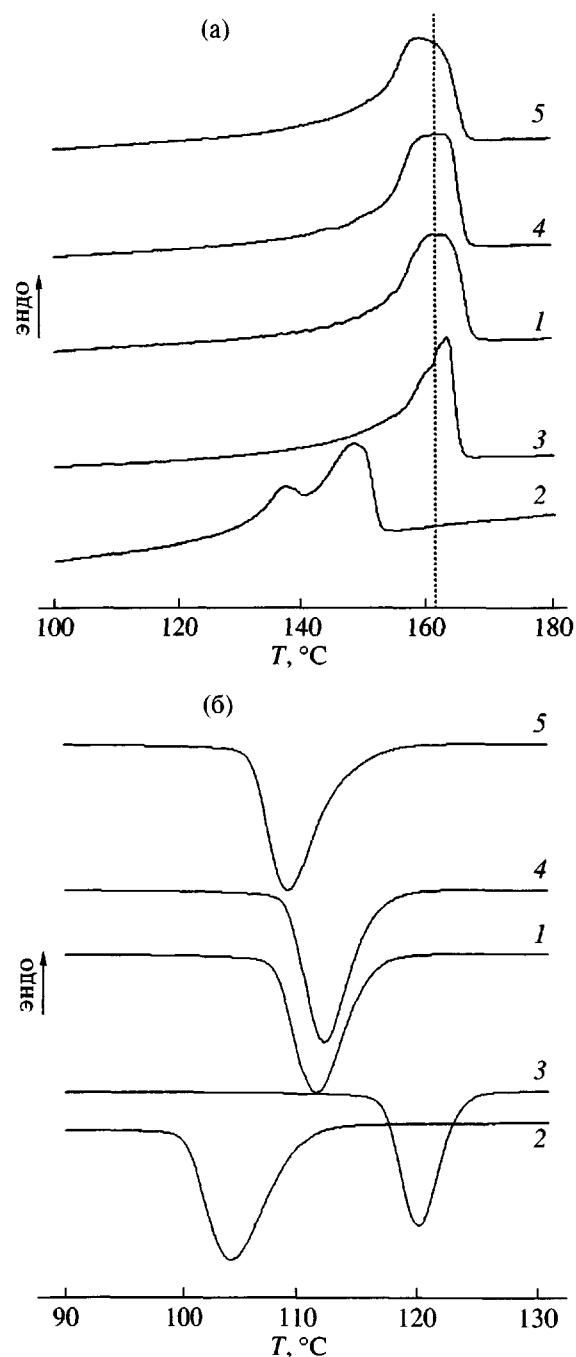


Рис. 4. Термограммы плавления (а) и неизотермической кристаллизации (б) ПП (1), ОПП-МА-4 (2), ПП-МА-0.3 (3) и их смесей ПП-ПП-МА-0.3 (4) и ПП-ОПП-МА-4 (5).

ях ПП и ОПП-МА-4 способны к частичной скристаллизации. Теплота плавления ΔH_{pl} смеси ПП–ОПП-МА-4 уменьшается незначительно, температура начала плавления T_h снижается со 153 до 150°C, а температурный интервал плавления ΔT_{pl} расширяется от 10 до 14°C, что указывает на низкую совместимость ПП с полярным оли-

Таблица 3. Термофизические характеристики при первом (числитель) и втором (знаменатель) плавлении и кристаллизации по данным ДСК для исходного ПП, смесей ПП с ПП-МА и композиций с ММТ

Материал	T_{kp} , °C	T_h , °C	T_{pl} , °C		ΔT_{pl} , °C	ΔH_{pl} , Дж/г ПП
			I	II		
ПП	112	153/153		163.5/163.5	10	100/100
ОПП-МА-4	104	130/131	138/139	149/150	19	59/59
ПП-ОПП-МА-4	109	149/150	162 (п)/160	164/163 (п)	14	96/97
ПП-МА-0.3	120	150/150	161 (п)/161	164/163	14	103/101
ПП-ПП-МА-0.3	112	153/154	160/161	163.5/163.5 (п)	10	100/101
ПП-ММТ-3	111	151/152	161/162		10	105/101
ПП-ОПП-МА-4-ММТ-3	110	151/151	160 (п)/160 (п)	164/164	13	97/98
ПП-ОПП-МА-4-ММТ-7	111	150/150	159 (п)/158 (п)	164/163.5	14	89/88
ПП-ПП-МА-0.3-ММТ-3 (5 : 1)	112	152/153.5	160/161		8	98/101

Примечание. T_h – температура начала плавления; п – плечо на мультиомодальном пике плавления; T_{pl} (I) и T_{pl} (II) – температуры плеча или максимума на мультиомодальных пиках плавления; $\Delta T_{pl} = T_{pl} - T_h$ – температурный интервал плавления; ΔH_{pl} – теплота плавления; T_{kp} – температура максимума пика кристаллизации.

гомером. В случае ПП-МА-0.3, имеющего высокую ММ и низкую полярность, полимеры сокристаллизуются при температуре кристаллизации ПП (рис. 4а и 4б, кривые 4; табл. 3). Термофизические показатели смеси ПП-ПП-МА-0.3 – T_h , ΔT_{pl} и ΔH_{pl} близки к соответствующим значениям для ПП. Можно отметить лишь незначительное увеличение в смеси доли менее совершенных кристаллитов с $T_{pl} = 160^\circ\text{C}$.

Из приведенных данных видно, что введение ОПП-МА-4 снижает термические характеристики ПП, в отличие от ПП-МА-0.3. При этом рентгенографические данные свидетельствуют о сохранении α -кристаллической модификации ПП.

Влияние малеинированного ПП и ММТ на кристаллическую структуру полимерной матрицы и термические свойства нанокомпозитов

На рис. 5 приведены термограммы плавления (участки от 100 до 175°C) и кристаллизации (участки от 90 до 130°C) композиций с ММТ – двухкомпонентных на основе исходного ПП и трехкомпонентных на основе ПП, модифицированного ОПП-МА-4 и ПП-МА-0.3. Термофизические характеристики этих материалов представлены в табл. 3.

Из характера термограмм кристаллизации следует, что частицы органически модифицированной глины не проявляют нуклеирующего действия в процессе кристаллизации ПП. Температура кристаллизации полимера снижается на 1–2°C по сравнению с T_{kp} ПП при введении ММТ и ММТ с ОПП-МА-4 и не изменяется при добавлении ММТ с ПП-МА-0.3. Введение ММТ снижает T_h и T_{pl} ПП на 2–3°C без изменения ΔT_{pl} и ΔH_{pl} . В нанокомпозите ПП-ПП-МА-0.3-ММТ-3 значение T_h такое же, как у исходного ПП, T_{pl} ниже на 2–3°C и ΔT_{pl} уже. Наиболее заметно изменение кристаллической структуры матрицы в нанокомпозитах на основе смеси ПП-ОПП-МА-4. С ростом содержания ММТ и ОПП-МА-4 значения T_h снижаются, ΔT_{pl} увеличивается, ΔH_{pl} уменьшается, и пик плавления становится мультиплетным.

Из анализа данных ДСК для полимер-полимерных смесей и нанокомпозитов на их основе следует, что высокомолекулярный полярный модификатор хорошо совмещается с ПП и не оказывает негативного влияния на структуру кристаллической фазы формирующейся матричной смеси в нанокомпозите. С другой стороны, высокополярный олигомерный модификатор ухудшает кристаллическую структуру матрицы и снижает T_{pl} матрицы по сравнению с исходным ПП. В то же время, как видно из термограмм плавления (рис. 5а, кривые 4, 5), в трехкомпонентных на-

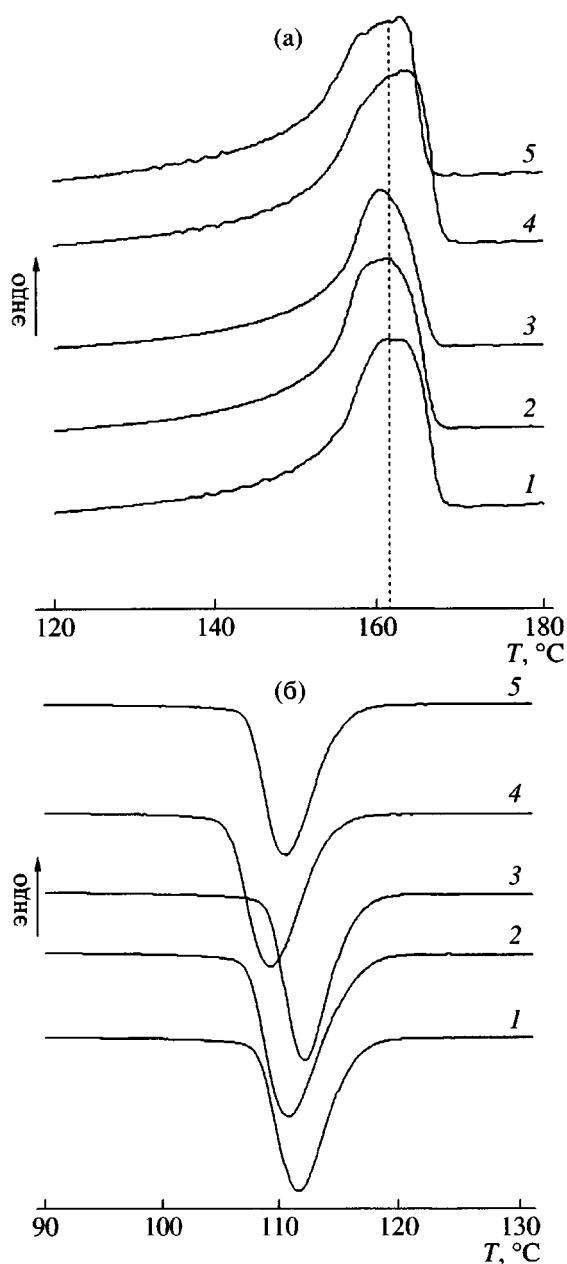


Рис. 5. Термограммы плавления (а) и неизотермической кристаллизации (б) ПП (1) и композиций ПП-ММТ-3 (2), ПП-ПП-МА-0.3-ММТ-3 (5 : 1) (3), ПП-ОПП-МА-4-ММТ-3 (4) и ПП-ОПП-МА-4-ММТ-7 (5).

в нокомпозитах с ОПП-МА-4 присутствует значительная доля высокоплавких кристаллитов с $T_{\text{пл}} = 164^\circ\text{C}$, чего не наблюдается ни в бинарной смеси ПП-ОПП-МА-4 без ММТ (рис. 4а, кривая 5), ни в двухкомпонентном композите ПП-ММТ без модификатора (рис. 4а, кривая 2). Причина данного явления остается неясной. Можно предположить, что эта особенность связана с интеркаляцией полимера в частицы ММТ в трехкомпонентных

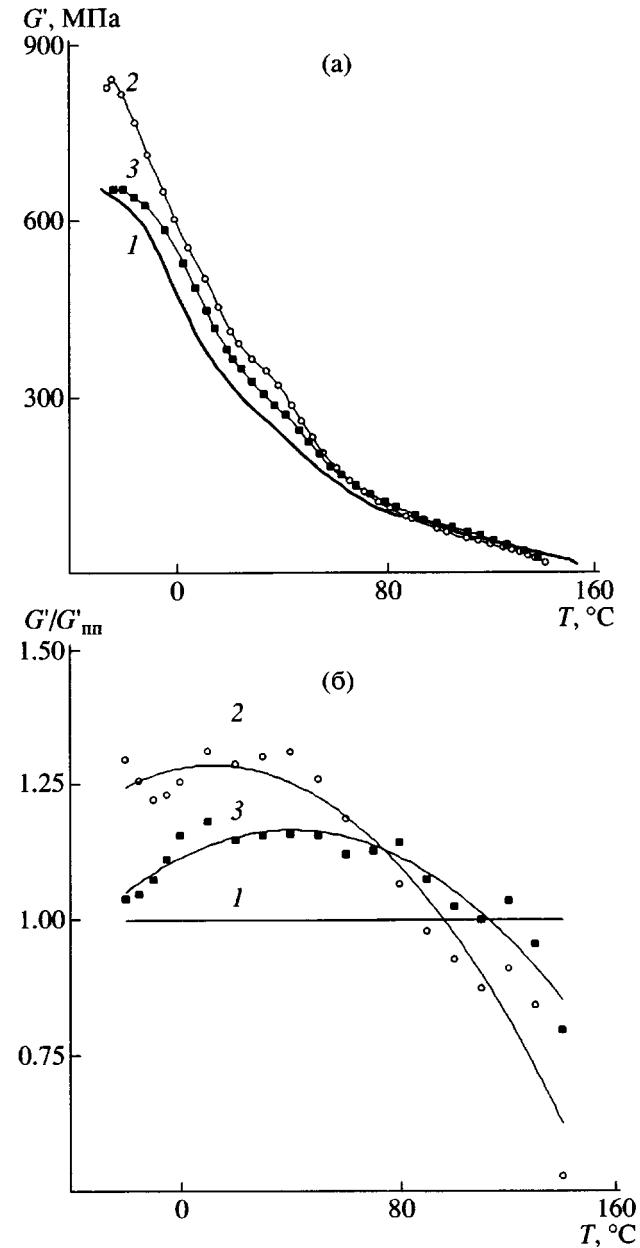


Рис. 6. Температурные зависимости динамического модуля упругости G' (а) и относительного динамического модуля упругости $G'/G'_{\text{ПП}}$ (б) для ПП (1) и полимер-полимерных смесей ПП-ОПП-МА-4 (2) и ПП-ПП-МА-0.3 (3).

композитах и повышенной термостабильностью кристаллитов ПП, ограниченных слоями силиката.

Влияние полярного модификатора на динамические механические свойства полимерных смесей с ПП

На рис. 6 приведены температурные зависимости динамического модуля упругости G' и относительного динамического модуля упругости

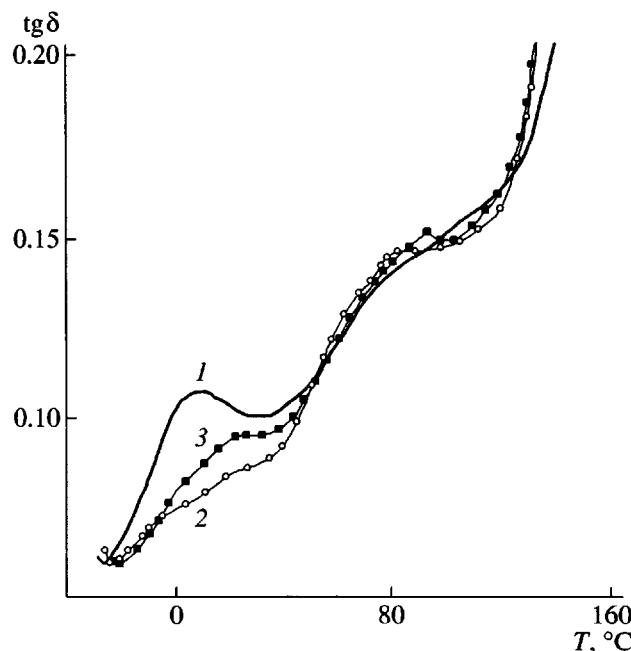


Рис. 7. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь для ПП (1) и полимер-полимерных смесей ПП-ОПП-МА-4 (2) и ПП-ПП-МА-0.3 (3).

$G'/G'_{\text{ПП}}$ для исходного ПП и полимерных смесей ПП-ОПП-МА-4 и ПП-ПП-МА-0.3 в диапазоне –30 до +150°C.

Для смесей с малеинированными полимерами величина G' несколько выше, чем для исходного ПП в диапазоне $T < 100$ – 110 °С, и более резко падает с дальнейшим ростом температуры (рис. 6б). Повышенная жесткость характерна для полярных полимеров, что связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия при возрастании числа водородных связей [37].

Влияние добавки малеинированных полимеров на температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ показано на рис. 7. В исходном ПП (рис. 7, кривая 1) в исследованном интервале температур наблюдаются два релаксационных перехода. Интенсивный пик с максимумом около 7°C соответствует температуре стеклования T_c , а слабый широкий пик с максимумом около 60–80°C – α -переходу, обусловленному ограниченной сегментальной подвижностью проходных макромолекул в межкристаллических областях [37]. При появлении в аморфной фазе полярных групп МА интенсивность пика механических потерь в области стеклования сни-

жается и область стеклования расширяется. В смеси с более полярным модификатором ПП-ОПП-МА-4 пик стеклования размыт заметнее (рис. 7, кривая 2), что отражает увеличение неоднородности аморфной фазы по химическому составу и существование областей с разными T_c .

С другой стороны, в области α -релаксационного перехода в смесях наблюдается слабая тенденция к повышению интенсивности пика потерь с возрастанием полярности ПП-МА при одновременном снижении температуры начала плавления кристаллической фазы. Облегчение диссиации энергии в полимерных смесях может быть следствием увеличения концентрации дефектов – нерегулярностей в молекулярной упаковке либо в размере кристаллитов (за счет уменьшения длины складки), что согласуется с результатами ДСК (табл. 3).

Исходя из таких представлений, более резкое снижение G' для смесей ПП с ПП-МА, чем для исходного ПП в области температур, близких к $T_{\text{пл}}$ (рис. 6б), можно объяснить более дефектной кристаллической структурой полимера в смесях с полярным модификатором. Действительно, в смеси с более полярным малеинированным олигомером ОПП-МА-4, содержащей (в соответствии с данными ДСК, табл. 3) некоторую долю низкоплавких кристаллитов, происходит более резкое снижение модуля с температурой.

Влияние типа полярного модификатора на динамические механические свойства нанокомпозитов

На рис. 8а приведены температурные зависимости динамического модуля упругости для композитов с ММТ на основе исходного и модифицированного ПП. На основании этих данных на рис. 8б сравнивается характер изменения относительного динамического модуля композитов $G'/G'_{\text{ПП}}$ с температурой для разных типов полярного модификатора. Наиболее высокие значения G' имеет нанокомпозит, модифицированный ПП-МА-0.3. Максимальная разность между G' и $G'_{\text{ПП}}$ наблюдается при 80°C и составляет около 65%. Модули нанокомпозитов с ОПП-МА-4 в области $T < 80$ °С несколько выше значений G' для композита ПП-ММТ-3 без модификатора и на 20–40 % превышают $G'_{\text{ПП}}$, но при $T > 80$ °С их значения резко пада-

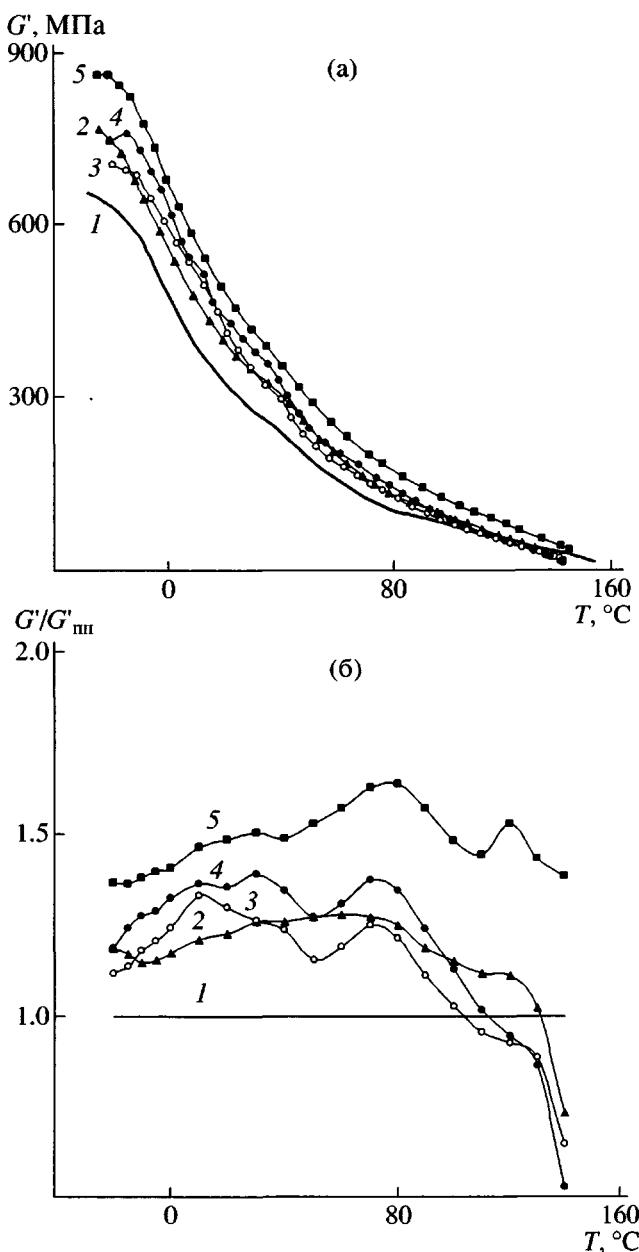


Рис. 8. Температурные зависимости динамического модуля упругости (а) и относительного динамического модуля упругости (б) для ПП (1), двухкомпонентного композита ПП-ММТ-3 (2) и нанокомпозитов ПП-ОПП-МА-4-ММТ-3 (3), ПП-ОПП-МА-4-ММТ-7 (4), ПП-ПП-МА-0.3-ММТ-3 (5 : 1) (5).

ют. При этом для нанокомпозитов с модификатором ОПП-МА-4 величина G' становится ниже G'_pp при более низких температурах (100–110 °C), чем для композита без модификатора (130 °C).

Из рис. 8б видно, что при одинаковом содержании ММТ (3 мас. %) относительный динамичес-

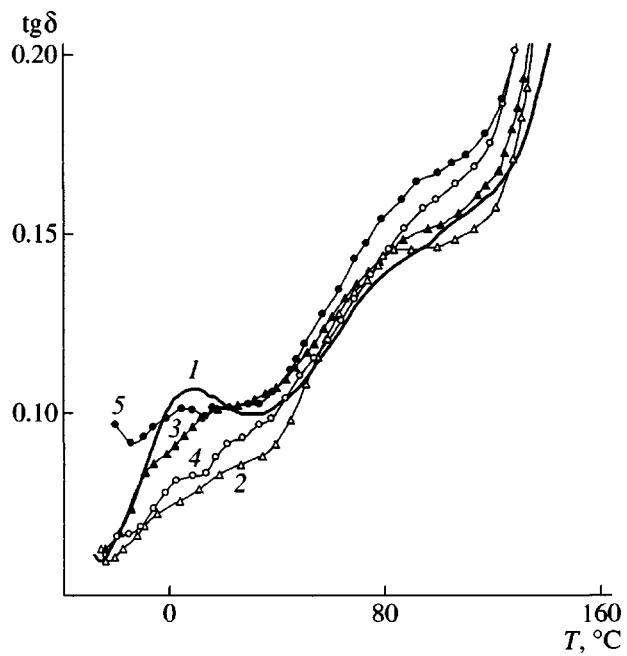


Рис. 9. Влияние полярного модификатора ОПП-МА-4 на температурные зависимости тангенса угла механических потерь композиций: 1 – ПП, 2 – смесь ПП-ОПП-МА-4, 3 – двухкомпонентный композит ПП-ММТ-3, 4, 5 – нанокомпозиты ПП-ОПП-МА-4-ММТ-3 (4) и ПП-ОПП-МА-4-ММТ-7 (5).

кий модуль G'/G'_pp и характер его изменения с ростом температуры зависят от природы модифицированной матрицы и структуры композитов. В случае ОПП-МА-4 значения G' для модифицированных нанокомпозитов (рис. 6) при высоких температурах становятся ниже модуля ПП, как и в полимерной матричной смеси ПП-ОПП-МА-4. С другой стороны, значения G' для нанокомпозита, модифицированного ПП-МА-0.3, остаются выше G'_pp во всем исследованном температурном интервале вплоть до плавления ПП. Сохранение более высоких значений G' по сравнению с G'_pp характерно лишь для трехкомпонентного нанокомпозита ПП-ПП-МА-0.3-ММТ (рис. 8а и 8б, кривые 5), тогда как в соответствующих двойных системах – ПП-ПП-МА-0.3 (рис. 8б, кривая 3) и ПП-ММТ (рис. 8б, кривая 2) – при повышенных температурах динамический модуль упругости становится ниже, чем G'_pp .

Температурные зависимости тангенса угла механических потерь композиций показаны на рис. 9 и 10. Как известно, механические потери в

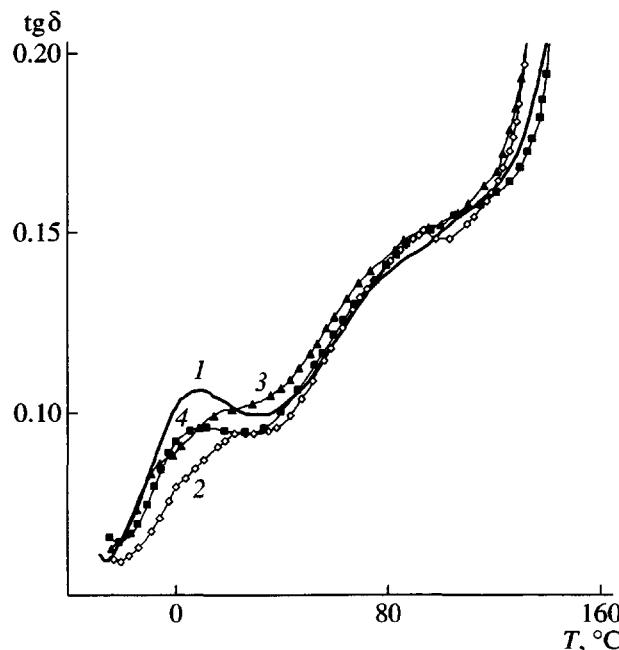


Рис. 10. Влияние полярного полимера ПП-МА-0.3 на температурные зависимости тангенса угла механических потерь композиций. 1 – ПП, 2 – смесь ПП-ПП-МА-0.3, 3 – двухкомпонентный композит ПП-ММТ-3, 4 – нанокомпозит ПП-ПП-МА-0.3-ММТ-3 (5 : 1).

наполненных полимерах в значительной степени зависят от характера межфазного взаимодействия и в большинстве случаев возрастают из-за возникновения дополнительных механизмов диссипации энергии, отсутствующих в исходных полимерах, – трения между частицами в агрегатах, трения между полимером и наполнителем при отсутствии адгезии и т.д. [37]. Адгезионное взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя ограничивает подвижность макромолекул, что приводит к смещению пика механических потерь и изменению T_c . Расширение пика потерь при T_c особенно велико в случае чешуйчатых наполнителей – графит, слюда [37].

В бинарном композите ПП-ММТ-3 (рис. 9 и 10, кривые 3) пик механических потерь в области стеклования заметно шире, чем в исходном ПП. Это может быть связано с различным характером адгезионного взаимодействия цепей в аморфной фазе с частицами или с присутствием крупных агломератов частиц. В трехкомпонентных нанокомпозитах с ОПП-МА-4 пик стеклования сильно размывается (рис. 9, кривые 4, 5), как и в полимерной смеси ПП-ОПП-МА-4 (рис. 9, кри-

вавая 2). Этот факт можно объяснить как неоднородностью морфологии полимерной матричной смеси, так и структурной организацией композита – уровнем адгезионной связанности с силикатом макромолекул разной полярности или разной плотностью упаковки молекул в блоке, на границе с поверхностью частиц или в межслоевых галереях частиц с интеркалированным полимером. Нанокомпозит с менее полярным модификатором ПП-МА-0.3 имеет T_c , соответствующую T_c ПП, и самый узкий и интенсивный пик стеклования по сравнению с другими исследованными композитами (рис. 10), что указывает, скорее всего, на хорошую совместимость аморфных фаз ПП и модификатора и на отсутствие крупных агрегатов силикатных частиц.

В области α -релаксационного перехода для нанокомпозитов с ОПП-МА-4 наблюдается тенденция к возрастанию механических потерь и снижению температуры начала плавления по сравнению с исходным ПП (рис. 9), как и для полимерной смеси ПП-ОПП-МА-4. В нанокомпозите с ПП-МА-0.3 механические потери и температура начала плавления близки к соответствующим значениям для исходного ПП (рис. 10).

Таким образом, характер температурных зависимостей динамических механических свойств показывает, что структура нанокомпозита, формирующаяся при использовании в качестве модификатора высокомолекулярного малеинированного ПП с низким содержанием полярных групп, обеспечивает более высокие термомеханические показатели материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты термического и механического анализа нанокомпозитов и смесей ПП с малеинированными полимерами показывают, что совместимость неполярного и полярного полимеров контролирует морфологию матричной смеси и может играть доминирующую роль в термомеханическом поведении нанокомпозитов на базе частично кристаллических полимеров.

Олигомер ПП с высоким содержанием полярных групп повышает интенсивность интеркаляции матричного полимера в межслоевые пространства ММТ из расплава, но оказывается неэффективным в плане улучшения термических и

механических свойств нанокомпозитов. Причина этого заключается в его недостаточной совместимости с ПП и ухудшении регулярности и термических характеристик кристаллической фазы матричной смеси. В отличие от олигомера ПП, высокомолекулярный малеинированный ПП с низкой концентрацией полярных групп обладает меньшей интеркаляционной способностью, но лучшей совместимостью с ПП. Такой модификатор не оказывает негативного влияния на кристаллическую структуру матричной смеси и ее термические свойства. Более высокие значения динамического модуля модифицированного композита во всем исследованном диапазоне температур по сравнению с бинарным композитом без модификатора с тем же содержанием ММТ могут быть обусловлены диспергированием слоистого силиката и формированиемnanoструктуры в композите.

Однако полученные данные не позволяют однозначно оценить вклад nanoструктуры композита, свойств полимера, интеркалированного между слоями алюмосиликата, и морфологии полимерной матрицы в термическое поведение нанокомпозитов. Этот вопрос требует проведения дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность фирме "Clariant GmbH" за предоставление малеинированного олигомера ПП Licomont AR 504, Н.А. Ериной (Veeco Metrology of LLC AFMs, Santa Barbara) за анализ структуры образцов композитов методом ACM, С.А. Писареву (ИФХ РАН) за исследование структуры композитов методом электронной микроскопии и А.Н. Щеголихину (ИБХФ РАН) за исследование образцов методом ДСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bridley S.W., Brown G.* Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Diffraction, London: Mineralogical Soc., 1980.
2. *Pinnavaia T.J.* // *Science*. 1983. V. 220. P. 365.
3. *Okada A., Fukushima Y., Kawasumi M., Inagaki S., Usuki A., Sugiyama S., Kurauchi T., Kamigaito O.* Pat. 4739007 USA. 1988.
4. *Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Fukushima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.* // *J. Mater. Res.* 1993. V. 8. № 5. P. 1179.
5. *Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.* // *J. Mater. Res.* 1993. V. 8. № 5. P. 1185.
6. *Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1993. V. 31. № 4. P. 983.
7. *Giannelis E.P.* // *Adv. Mater.* 1996. V. 8. № 1. P. 29.
8. *Frisch H.L., Marck J.E.* // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 8. P. 1736.
9. *Zilg C., Reichert P., Dietsche F., Engelhardt T., Mulhaupt R.* // *Kunststoffe*. 1998. V. 88. P. 1812.
10. *Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T.C.* // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. № 10. P. 3516.
11. *Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P.* // *Chem. Mater.* 1993. V. 5. № 12. P. 1694.
12. *Vaia R.A., Giannelis E.P.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 25. P. 7990.
13. *Vaia R.A., Giannelis E.P.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 25. P. 8000.
14. *Kato M., Usuki A., Okada A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 66. № 9. P. 1781.
15. *Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 67. № 1. P. 87.
16. *Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 20. P. 6333.
17. *Manias E., Chen H., Krishnamoorti R., Genzer J., Kramer E.J., Giannelis E.P.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 21. P. 7955.
18. *Balazs A. C., Singh C., Zhulina E.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 23. P. 8370.
19. *Ellis T.S., D'Angelo J.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 90. № 6. P. 1639.
20. *Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., Choi Y.S., Chung I.J.* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 24. P. 9819.
21. *Wang K.H., Chung I.J., Jang M.C., Keum J.K., Song H.H.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 14. P. 5529.
22. *Kaempfer D., Thomann R., Mulhaupt R.* // *Polymer*. 2002. V. 43. № 10. P. 2909.
23. *Koo C.M., Kim M.J., Choi M.H., Kim S.O., Chung I.J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. № 6. P. 1526.
24. *Xu W., Liang G., Wang W., Tang S., He P., Pan W.-P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. № 14. P. 3225.
25. *Morgan A.B., Gilman J.W.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 87. № 8. P. 1329.

26. Somwangthanaroj A., Lee E.C., Solomon M.J. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 7. P. 2333.
27. Chow W.S., Mohd Ishak Z.A., Karger-Kocsis J., Apostolov A.A., Ishiaku U.S. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 24. P. 7427.
28. Duvall J., Sellitti C., Myers C., Hiltner A., Baer E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 52. P. 195.
29. Duvall J., Sellitti C., Myers C., Hiltner A., Baer E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 52. P. 207.
30. Cho K., Li F., Choi J. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 27. P. 1719.
31. Ma J., Zhang S., Qi Z., Li G., Hu Y. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 83. № 9. P. 1978.
32. He J.-D., Cheung M.K., Yang M.-S., Qi Z. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. № 12. P. 3404.
33. Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. P. 57.
34. Zhong Q., In-nis D., Kjoller K., Elings V. // *Surf. Sci. Lett.* 1993. V. 290. P. 1688.
35. Magonov S.N. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / Ed. by Meyers R.A. Chichester: Wiley, 2000. P. 7432.
36. Sinsawat A., Anderson K.L., Vaia R.A., Farmer B.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2003. V. 41. № 24. P. 3272
37. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.

Effect of Maleated Polypropylene on Structure, Thermal Behavior, and Thermomechanical Properties of Polypropylene–Layered Silicate Composites

I. L. Dubnikova*, S. M. Berezina*, Yu. M. Korolev, and G. G. Nikiforova*****

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

***Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

****Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Nanocomposites based on polypropylene (PP), a layered aluminosilicate Na⁺ montmorillonite (3 and 7 wt %), and maleated PPs of two types with different molecular masses and contents of polar groups used as polar modifiers were prepared by melt intercalation. Effects of modifier characteristics on its compatibility with PP and the structure and dynamic thermomechanical properties of nanocomposites were studied. A low-molecular-mass modifier containing a large amount of polar groups (4 wt %) facilitates intercalation of PP but is poorly compatible with the polymer and worsens its thermal behavior in the nanocomposite. The maleated PP with a low content of polar groups (0.3 wt %) is well compatible with PP, and the dynamic moduli of the resulting composite are higher than the moduli of the unmodified composite containing the same amount of montmorillonite over the temperatures range extending from –30°C to the melting temperature of PP. The maximum difference between the dynamic modulus of the nanocomposite containing 3 wt % of the clay and the corresponding modulus of PP is observed at 80°C; it amounts to ~65%. It was shown that the compatibility of nonpolar and polar polymers controls the crystal structure and thermal behavior of the matrix polymer mixture and plays the dominant role in the thermomechanical behavior of nanocomposites based on semicrystalline polymers.