

УДК 541.64:539.2:542.943

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МАСЛОНАПЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ЕГО ТЕРМООКИСЛЕНИЕ

© 2007 г. Л. С. Шибряева\*, Н. Н. Корж\*, А. В. Кривандин\*, О. В. Шаталова\*,  
С. Г. Карпова\*, Л. М. Чепель\*\*, Э. В. Прут\*\*

\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

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

Поступила в редакцию 10.08.2006 г.  
Принята в печать 28.10.2006 г.

Изучены закономерности термоокисления изотактического ПП в присутствии этилен-пропиленового масла. Показано, что кинетические кривые поглощения кислорода маслонаполненного ПП имеют S-образную форму, характерную для цепного окисления с вырожденным разветвлением кинетических цепей. Введение масла в полимер понижает скорость окисления. Найдено, что механизм окисления маслонаполненного ПП зависит от содержания масла и режима охлаждения образцов. С помощью РСА, ДСК, ИК-спектроскопии определены структурные и теплофизические параметры маслонаполненного ПП. Показано, что условия охлаждения и содержание масла в образцах приводят к изменению строения аморфных и кристаллических областей, что влияет на кинетику термоокисления ПП. Рассмотрено влияние фазового состояния системы на реакционную способность маслонаполненного ПП.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение новых полимерных смесей является интенсивно развивающейся областью полимерного материаловедения. Изотактический ПП – один из активно используемых полимеров для этой цели. Наиболее широкое распространение получили смеси на основе ПП и эластомеров. В зависимости от соотношения компонентов такие смеси можно применять либо как ударопрочные материалы при малом содержании эластомера, либо как термопластичные эластомеры (ТПЭ) при большом содержании эластомера [1–3]. ТПЭ обладают уникальными свойствами резин при температурах эксплуатации и перерабатываются как термопласти при высоких температурах [4, 5]. Для улучшения свойств таких материалов часто применяют специальные добавки, например масло. Ранее было установлено, что использование масла в качестве пластификатора существенно влияет на структуру и свойства ТПЭ [6, 7]. В работе [8] изучена кинетика изотермической кристаллизации изотактического ПП в присутствии этилен-пропиленового масла (ЭПМ). Показано,

что растворимость масла в ПП и термодинамические параметры его кристаллизации зависят от структурных характеристик полимерной матрицы. Было предположено, что система ПП–ЭПМ представляет собой коллоидную систему, в которой масло распределяется в неупорядоченных областях ПП. С ростом концентрации, по-видимому, масло образует отдельную дисперсную фазу, характер локализации которой зависит от молекулярных параметров полимера.

Улучшение термостабильности ТПЭ является одной из актуальных задач при получении данного класса материалов [9–11]. Естественно возникает вопрос, как структура и свойства смеси ПП–ЭПМ влияют на термостабильность ТПЭ? При этом следует ожидать, что характер влияния ЭПМ на кинетику окисления полимеров в смеси будет зависеть от морфологии системы, реакционной способности масла и его концентрации.

Цель настоящей работы – изучение влияния ЭПМ на кинетику термоокисления изотактического ПП в зависимости от фазового состояния системы и структуры полимерной матрицы.

E-mail: shibr@pochtamt.ru (Шибряева Людмила Сергеевна).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изотактический ПП (марка "Буплен", Болгария) с ПТР, равным 4.0 г/10 мин (230°C, 2.16 кг), модулем упругости  $E = 1330$  МПа, предельной прочностью  $\sigma_p = 25.0$  МПа, удлинением при разрыве  $\varepsilon_p = 625\%$ .

Пленки получали прессованием в атмосфере азота при 190°C и давлении 10 МПа при медленном (~10 град/мин) и быстрым (~1000 град/мин) охлаждении до комнатной температуры. Толщину пленок варьировали от 40 до 80 мкм.

ЭПМ имело плотность  $\rho = 0.860\text{--}0.895$  г/см<sup>3</sup> при 15°C, показатель преломления, равный 1.48–1.49 при 20°C, вязкость 80–95 сП при 50°C и 9–17 сП при 100°C. ПП смешивали с ЭПМ в лабораторном смесителе (типа "Брабендер") при 190°C и скорости вращения роторов 100 об/мин.

ИК-спектры полимерных пленок регистрировали на приборе "Specord M-80". Содержание масла в ПП контролировали по интенсивности полос при 720 и 730 см<sup>-1</sup> [12]. Этот же метод использовали для изучения строения (конформационного набора) полимерных цепей. Число цепей в выпрямленной конформации спирали  $Z_1$ , образованных из последовательности чередующихся *транс-гопи*-конформеров длиной  $(TG)_{n \geq 10-13}$ , рассчитывали из полос при 840 и 998 см<sup>-1</sup> [13, 14]. Аналогичные последовательности длиной  $(TG)_{n \geq 4}$  вычисляли из полосы 975 см<sup>-1</sup> [14, 15]. Первые относят к кристаллическим областям ПП, последние – к кристаллическим и аморфным областям. Количество цепей в свернутой конформации рассчитывали из интенсивности полосы 1155 см<sup>-1</sup> [13, 16, 17]. Погрешность определения параметров 10%.

Теплофизические параметры смеси ПП с ЭПМ получали методом ДСК на микрокалориметре DCM-2M. Скорость сканирования составляла 16 град/мин, навеску варьировали от 10 до 50 мг. Калибровку калориметра осуществляли по индиию. Температуру плавления устанавливали по максимуму эндотермического пика. Погрешность вычисления температур составляла ±0.5 град, теплоты плавления и кристаллизации ±10%.

Сегментальную подвижность полимерных цепей изучали с помощью парамагнитного зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида. Нитроксильный радикал вводили в пленку из насыщенных паров. Концентрация радикала достигала

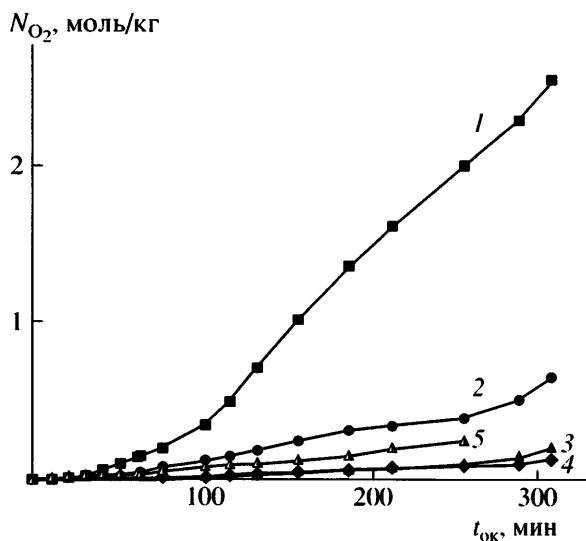
0.001 моль/л. Время корреляции, характеризующее вращательную подвижность зонда, рассчитывали по ширине спектральных линий по методике [18]. Погрешность определения времени корреляции составляла ±15%.

Исследования в области малых и больших углов рассеяния проводили на автоматизированном дифрактометре с линейным координатным детектором [19]. Применили рентгеновское излучение  $CuK_\alpha$ . При обработке дифрактограмм из экспериментальных кривых вычитали фоновое рассеяние, измеренное без образца, и вводили коллимационную поправку по методу [20]. Экспериментальные кривые аппроксимировали по формуле:

$$I(S) = S^{-2} I_{\max} \exp[-\pi(S - S_{\max})^2/\Delta s^2] + \\ + a \exp[-(2\pi SR)^2/3] + h,$$

где малоугловой рефлекс описывается функцией Гаусса (первое слагаемое):  $S = (2 \sin \theta)/\lambda$ ;  $\theta$  – половина угла рассеяния,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (для  $CuK_\alpha$  значение  $\lambda = 0.1542$  нм),  $I_{\max}$  – интенсивность малоуглового рефлекса в максимуме,  $S_{\max}$  – координата этого максимума,  $\Delta s$  – интегральная ширина рефлекса (отношение площади к высоте),  $S^2$  – поправка Лоренца, учитывающая разориентацию ламелей в изотропном полимере. Диффузное рассеяние аппроксимировали функцией Гинье (второе слагаемое),  $R$  – радиус инерции частиц [21]. Используя полученные значения параметров  $S_{\max}$  и  $\Delta s$ , проводили анализ структуры кристаллических областей по методу Цванкина [22], модифицированному Buchanan [23]. Этим методом определяли толщину кристаллитов  $l$ , аморфных прослоек  $a$  и большой период  $c = a + l$ , индекс кристалличности  $x = l/c$ .

Кинетику поглощения кислорода изучали с помощью манометрической установки. Для анализа продуктов окисления использовали ИК-спектроскопию. Концентрацию карбонилсодержащих продуктов окисления определяли по полосам в области 1700–1800 см<sup>-1</sup> [24, 25], гидроксилсодержащих – одиночных групп OH – по полосе при 3560, блочных спиртовых групп OH – по максимуму полосы при 3370 и блочных гидропероксидных групп OH – по максимуму полосы при 3420 см<sup>-1</sup> [26]. Погрешность определения струк-



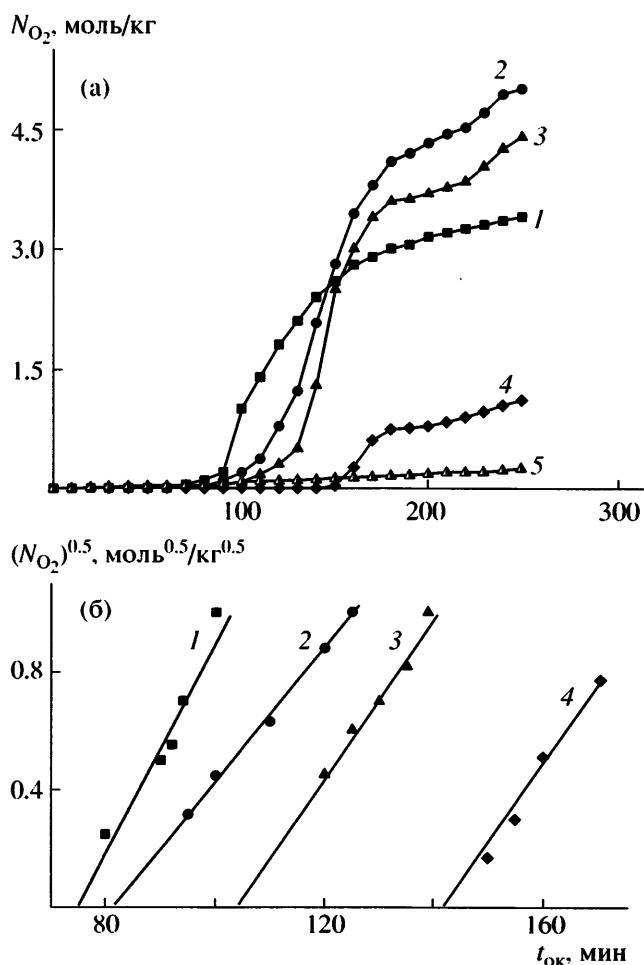
**Рис. 1.** Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении медленно охлажденных образцов исходного ПП (1), ПП, содержащего 5 (2), 10 (3), 30% масла (4) и исходного масла (5).  $T_{\text{ок}} = 130^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$

турных, кинетических параметров и содержания продуктов не превышала 10%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Кинетика поглощения кислорода маслонаполненными образцами ПП

Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении медленно и быстро охлажденных образцов маслонаполненного ПП представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Как видно, кривые всех изученных образцов имеют S-образную форму, характерную для цепного окисления с вырожденным разветвлением кинетических цепей. Введение масла в ПП приводит к замедлению его окисления на начальной стадии и увеличению периода индукции  $\tau_{\text{инд}}$  (табл. 1). Исходное масло слабо окисляется в исследованном диапазоне времени. За период индукции принимали время, за которое не происходит заметного ускорения реакции  $\tau_{\text{инд}}$ . Величину  $\tau_{\text{инд}}$  определяли как отрезок на оси времени, полученный отсечением линейной анаморфозы кинетической кривой в координатах  $(N_{\text{O}_2})^{0.5} - f(t_{\text{ок}})$  (рис. 2б). Важно отметить влияние исходной структуры образцов на кинетику термоокисления. Замедление окисления сильнее выражено у маслонаполненных медленно охлажденных образцов. Как следует из



**Рис. 2.** Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении быстро охлажденных образцов исходного ПП (1), ПП, содержащего 5 (2), 10 (3), 30% масла (4) и исходного масла (5) (а), а также линейные анаморфозы кинетических кривых поглощения кислорода в координатах  $(N_{\text{O}_2})^{0.5} = f(t_{\text{ок}})$  для быстро охлажденных образцов исходного ПП (1), ПП, содержащего 5 (2), 10 (3), 30% масла (4) (б).

табл. 1, у них величины  $\tau_{\text{инд}}$  больше, а максимальные скорости окисления  $W_{\text{O}_2\text{max}}$  меньше, чем у исходного ПП, приготовленного в том же режиме. У быстро охлажденных образцов кинетика поглощения кислорода ПП с большим и малым содержанием масла различается. У образца, содержащего 30 мас. % ЭПМ, процесс поглощения кислорода замедляется по сравнению с соответствующим чистым ПП, как и в случае медленно охлажденных образцов. При этом увеличивается  $\tau_{\text{инд}}$  и понижается  $W_{\text{O}_2\text{max}}$ . В то же время у образцов, содержащих 5 и 10 мас. % ЭПМ, ве-

Таблица 1. Параметры окисления маслонаполненных образцов ПП ( $T_{ок} = 130^\circ\text{C}$ ,  $p_{O_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$ )

Содержание масла, мас. %	Период индукции $\tau_{инд}$ , мин	Параметр $b \times 10^4$ , моль $^{0.5}/\text{кг}^{0.5}\text{с}$	Максимальная скорость поглощения кислорода, $W_{O_2\max} \times 10^4$ , моль/кг с
Медленно охлажденные образцы			
0	60–70	1.3	2.7
5	100–108	0.7	1.2
10	300–320	0.4	1.0
30	320	0.4	1.1
Быстро охлажденные образцы			
0	70–80	6.6–7.2	10.0
5	80–90	4.0–4.6	13.0
10	105–110	5.0–5.5	18.0
30	140–145	4.6–4.9	5.0

личина  $\tau_{инд}$  больше, но и максимальная скорость процесса выше, чем у исходного ПП.

Разный вид кинетических кривых поглощения кислорода у медленно и быстро охлажденных образцов с различным содержанием масла может быть объяснен его влиянием на реакционную способность полимерной матрицы. Реакционную способность полимера можно оценить из кинетического параметра  $b$ . Этот параметр определяют по величине наклона линейной анаморфозы кривой поглощения кислорода на стадии процесса до поглощения 1 моль/кг  $O_2$  в координатах  $\Delta N_{O_2}^{0.5} = f(t)$  [27, 28] (рис. 2б). Величина  $b$  связана с соотношением констант скоростей отдельных стадий процесса окисления следующим образом:

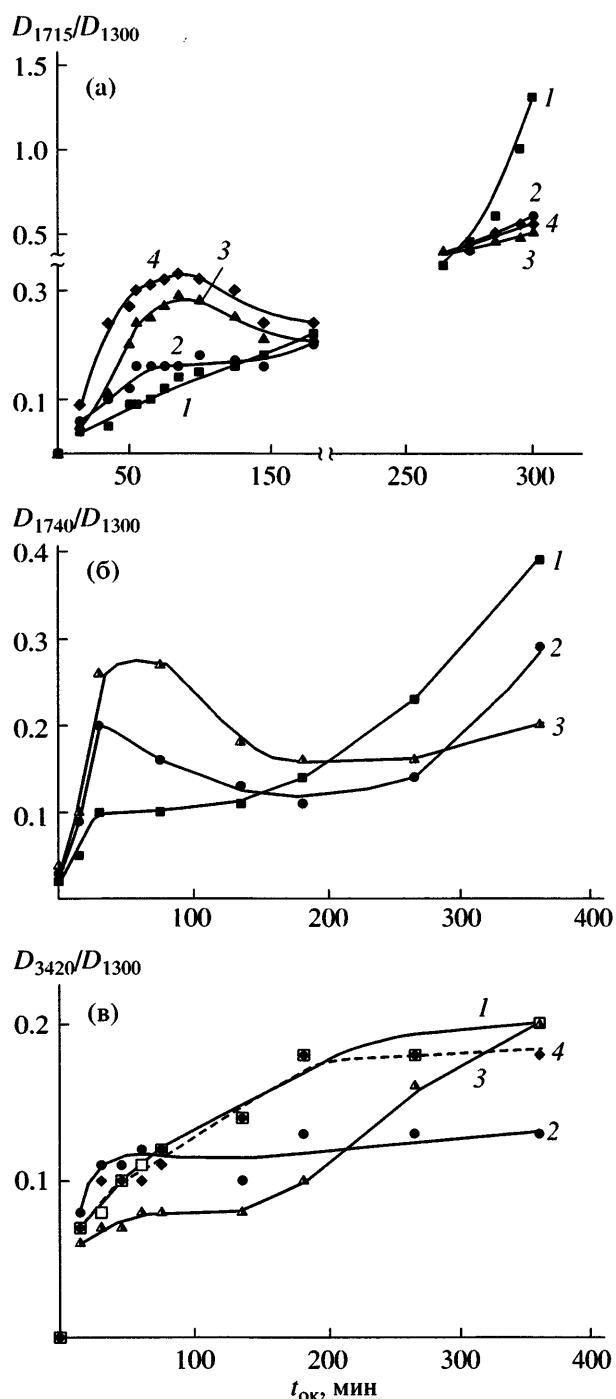
$$\begin{aligned} \Delta N_{O_2}^{0.5} &= b(t - t_0) = \\ &= (\alpha \sigma k_2 k_4 [RH]^{3/0.5}) (t - t_0) / (8k_6)^{0.5} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\Delta N_{O_2}$  – изменение количества поглощенного кислорода на начальной стадии процесса окисления, на котором скорость окисления лимитируется скоростью накопления гидропероксида, а концентрация мономерных звеньев  $[RH]$  остается неизменной;  $t_0$  – отрезок, отсекаемый линейной анаморфозой по оси времени, т.е.  $\tau_{инд}$ ;  $k_2$ ,  $k_6$  – константы скорости продолжения и квадратичного обрыва кинетических цепей окисления соответственно;  $k_4$  – константа скорости распада гидропероксида;  $\alpha$  – выход гидропероксида на 1 моль поглощенного кислорода;  $\sigma$  – вероятность вырож-

денного разветвления кинетических цепей окисления.

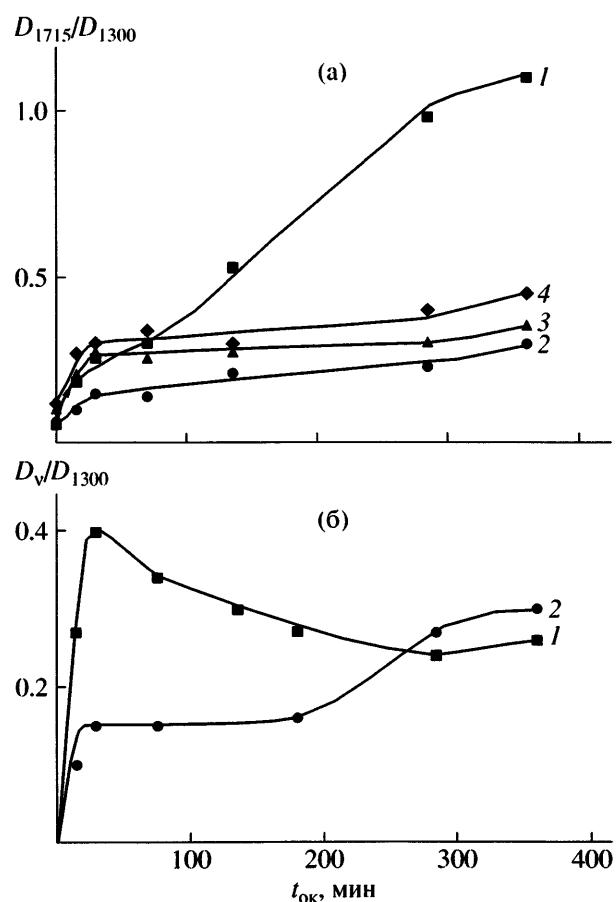
Полученные величины  $b$  для медленно и быстро охлажденных маслонаполненных образцов ниже, чем у образцов чистого ПП, приготовленных в тех же режимах (табл. 1). При этом у медленно охлажденных образцов значения  $b$  меньше, чем у быстро охлажденных.

Разное влияние содержания ЭПМ на кинетику окисления быстро и медленно охлажденных образцов указывает на сложный характер влияния масла на данный процесс. Наблюдаемые особенности термоокисления маслонаполненного ПП, изменение закономерностей окисления ПП после введения в него ЭПМ могут быть обусловлены структурными перестройками, происходящими в полимерной матрице под влиянием масла. Различия между величинами кинетических параметров окисления образцов исходного и маслонаполненного ПП также могут быть связаны как со структурными перестройками в полимерной матрице, так и с участием масла в процессе поглощения кислорода. Однако в последнем случае реакционная активность масла по отношению к кислороду должна быть в смеси с полимером выше, чем в исходном состоянии. Кроме того, из анализа литературных данных [27–30] следует, что влияние структуры на процесс окисления полимеров в большей степени отражается на начальной стадии окисления, на величине периода индукции, чем на значениях текущих скоростей и кинетических параметров окисления.



**Рис. 3.** Кинетические кривые накопления кетонов и кислот (а), альдегидов (б) и гидроксилсодержащих продуктов окисления (в) для медленно охлажденных образцов исходного ПП (1) и ПП, содержащего 5 (2), 10 (3) и 30% масла (4).

С целью выявления причин наблюдаемого влияния масла на кинетику окисления ПП был исследован состав продуктов окисления и кинетика их накопления.



**Рис. 4.** а – кинетические кривые накопления кетонов и кислот для быстро охлажденных образцов исходного ПП (1) и ПП, содержащего 5 (2), 10 (3) и 30% масла (4); б – кинетические кривые накопления альдегидов (1) и гидроксилсодержащих (2) продуктов окисления для быстро охлажденного образца ПП, содержащего 30% масла.

#### Кинетика накопления нелетучих продуктов окисления в образцах маслонаполненного ПП

Анализ состава продуктов окисления исходных и маслонаполненных образцов ПП с помощью ИК-спектроскопии продемонстрировал существенную разницу между содержанием карбонил- и гидроксилсодержащих групп для быстро и медленно охлажденных образцов, а также для образцов с высоким и низким содержанием масла. Эта разница изменяется с глубиной окисления образца. Из кинетических кривых накопления нелетучих продуктов окисления исходных и маслонаполненных образцов ПП, представленных на рис. 3 и 4, видно заметное различие скоростей образования разных функциональных групп. Для маслонаполненных образцов на кинетических кривых накопления указанных продуктов наблюдаются

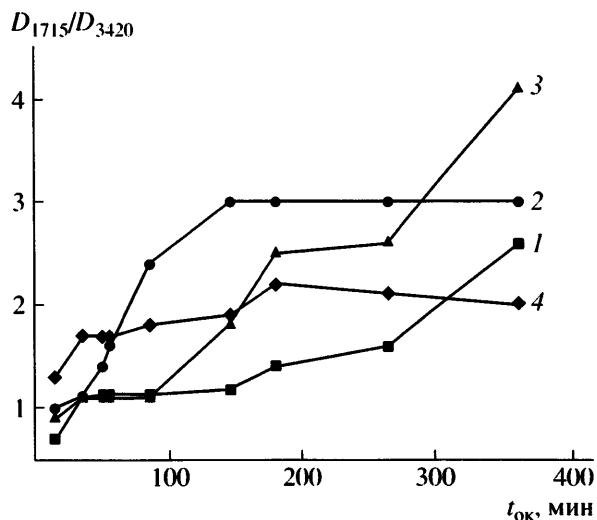


Рис. 5. Изменение соотношения между содержанием карбонильных и гидроксильных групп при окислении медленно охлажденных образцов исходного ПП (1) и ПП, содержащего 5 (2), 10 (3) и 30% масла (4).

два участка, относящиеся к начальной и глубокой стадии окисления. На начальной стадии окисления маслонаполненного ПП по сравнению с исходным ПП происходит накопление карбонилсодержащих продуктов, а концентрация гидроксилсодержащих изменяется мало. Скорость накопления карбонилсодержащих групп возрастает с увеличением содержания ЭПМ в образце (рис. 3а, 3б, 4). В то же время скорость накопления гидроксилсодержащих продуктов для всех маслонаполненных образцов приближается к исходному ПП (рис. 3в, 4б). В результате для маслонаполненных образцов, полученных в режимах быстрого и медленного охлаждения, при окислении в течение первых 100 мин в составе продуктов преобладают карбонилсодержащие группы, включая кетоны и кислоты (рис. 3а, 4а), и альдегиды (рис. 3б, 4б). При длительном окислении маслонаполненных образцов скорость накопления карбонильных групп падает (рис. 3а, 3б, 4), а гидроксильных растет (рис. 3в, 4в).

Таким образом, содержание карбонильных групп, особенно концевых альдегидных, у маслонаполненных образцов выше, чем у исходного ПП (рис. 3б, 4б). Важно отметить, что концевые альдегидные группы являются одними из основных продуктов окисления исходного масла. При более длительном окислении маслонаполненных

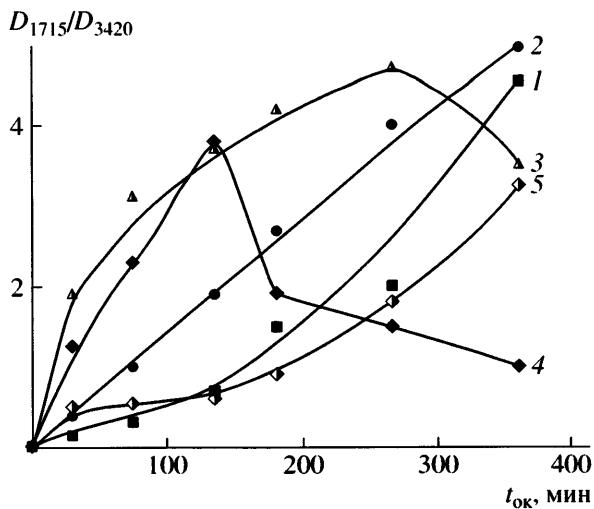


Рис. 6. Изменение соотношения между содержанием карбонильных и гидроксильных групп при окислении быстро охлажденных образцов исходного ПП (1) и ПП, содержащего 5 (2), 10 (3) и 30% масла (4), а также образца, содержащего 30% ЭПМ, из которого перед окислением оно экстрагировано (5).

образцов доля карбонильных групп в составе продуктов значительно уменьшается.

Различия в составе продуктов на начальной и более глубокой стадиях окисления медленно и быстро охлажденных образцов наиболее четко видны из изменения соотношений между концентрациями карбонильных и гидроксильных групп, представленных интенсивностями полос 1715 и 3420  $\text{cm}^{-1}$  соответственно (рис. 5 и 6). При окислении маслонаполненных образцов соотношение  $D_{1715}/D_{3420}$  сначала увеличивается, а затем падает до величины, характерной для исходного ПП. При длительном окислении маслонаполненных образцов значения  $D_{1715}/D_{3420}$  приближаются к таковым для исходного ПП.

Изменение состава продуктов окисления, рост концентрации концевых групп с увеличением содержания ЭПМ в маслонаполненных образцах позволяет сделать вывод о том, что особенности термоокисления указанных образцов могут быть связаны не только с замедлением диффузии кислорода в полимерную матрицу, но и с участием масла в окислительном процессе. В пользу этого предположения свидетельствует также более высокий выход карбонильных групп на моль поглощенного кислорода для маслонаполненных образцов по сравнению с их выходом для исходного

**Таблица 2.** Потери массы и изменение интенсивности ИК-полос карбонильных групп в спектрах окисленных образцов исходного и маслонаполненного ПП после экстракции продуктов окисления ( $T_{ок} = 130^\circ\text{C}$ ,  $p_{O_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $t_{ок} = 75 \text{ мин}$ )

Содержание масла, мас. %	Потери массы, %	Отношение оптических плотностей ИК-полос, %		
		$D_{1715}/D_{1300}$	$D_{1760}/D_{1300}$	$D_{3420}/D_{1300}$
Медленно охлажденные образцы				
0	0	0	0	0
5	9.8	100	100	0
10	13.0	62.5	100	0
30	25.0	45.5	67.9	33.3
Быстро охлажденные образцы				
0	0	0	0	0
5	9.3	28.6	100	28.6
10	12.4	62.0	100	20.0
30	23.5	29.4	68.2	13.3

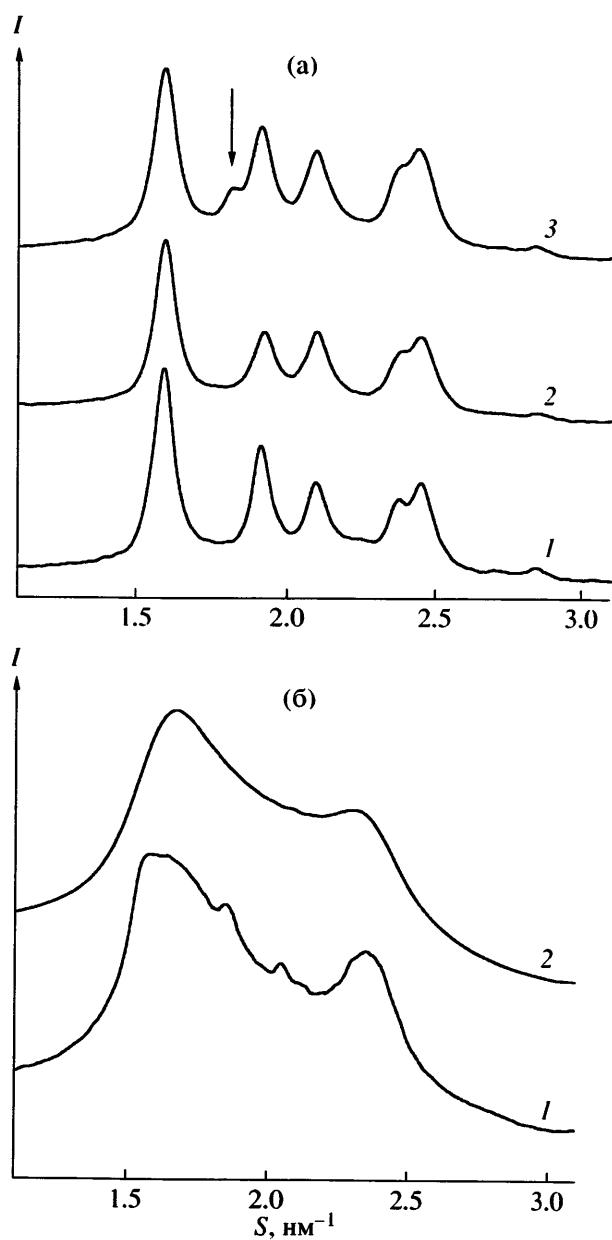
ПП. При окислении ЭПМ в маслонаполненной системе скорость начальной стадии окисления должна зависеть от ее фазового состояния.

Другое объяснение особенностей окисления маслонаполненных образцов может быть связано с изменением механизма окисления полипропиленовой матрицы. Повышение концентрации концевых карбонильных групп происходит вследствие изменения структуры полимерных цепей. Например, рост сегментальной подвижности ПП в присутствии масла может увеличивать вклад межмолекулярной передачи кинетических цепей окисления ПП и, следовательно, способствовать падению их длины, росту скорости деструкции макромолекул и образованию концевых карбонильных групп.

Для выяснения роли ЭПМ при окислении из образцов, окисленных до неглубокой стадии, масло было экстрагировано гептаном и хлороформом при комнатной температуре. Затем анализировали ИК-спектры отмытых образцов и рассчитывали уменьшение интенсивностей характеристических полос, относящихся к продуктам окисления полимера и масла. Уменьшение интенсивности этих полос было сопоставлено с потерей массы образца (табл. 2). Полученные данные показали, что у исходного ПП на начальной стадии окисления ( $t_{ок} = 75 \text{ мин}$ ) концентрация низкомолекулярных продуктов окисления полимера ничтожно мала, и потери его массы не наблюдаются. У экстрагированных маслонаполнен-

ных образцов вместе с маслом удаляются продукты окисления полимерного образца (табл. 2). При этом величина потери массы образца после экстрагирования продуктов окисления у ПП с низкой концентрацией масла превышает массу масла, а у образцов с высоким содержанием масла они близки. Из данных ИК-спектроскопии были вычислены доли отмытых карбонил- и гидроксилсодержащих групп для исходных и экстрагированных окисленных маслонаполненных образцов ПП. Оказалось, что потеря массы обусловлена не только экстракцией ЭПМ, но и удалением продуктов окисления, по-видимому, принадлежащих маслу. Однако после экстракции часть продуктов окисления остается в образце. По составу эти группы представляют собой предельные кетоны и кислоты, являющиеся продуктами окисления полимерной матрицы, т.е. для образцов с высокой концентрацией масла на начальной стадии окисление протекает не только в масле, но и в полимерной матрице.

Как известно [27, 28], замена внутримолекулярной передачи кинетических цепей окисления на межмолекулярную должна сопровождаться ростом концентрации одиночных и падением блочных групп OH. Отсутствие различий в составе гидроксилсодержащих продуктов окисления исходного и маслонаполненного ПП указывает на то, что введение масла в полимер не приводит к изменению в механизме передачи кинетических цепей окисления.



**Рис. 7. а – Большеугловые дифрактограммы медленно охлажденных образцов исходного ПП (1) и ПП, содержащего 30 (2) и 5% масла (3) (стрелкой указан рефлекс, характерный для  $\beta$ -модификации кристаллитов ПП); б – большеугловые дифрактограммы быстро охлажденных образцов исходного ПП (1) и ПП, содержащего 30% масла (2).**

Таким образом, анализ кинетических кривых поглощения кислорода и накопления нелетучих продуктов окисления показывает, что механизм окисления исследуемых образцов зависит от содержания в них ЭПМ и режима их охлаждения. По всей видимости, такой результат обусловлен различным характером взаимодействия масла с

ПП, разным его влиянием на структуру полимерной матрицы.

ЭПМ может влиять на окисление ПП по-разному. Оно может выступать в качестве модификатора структуры полимера, замедлять диффузию кислорода в полимерную матрицу и принимать участие в химической реакции. Важно отметить, что реакционная способность масла по отношению к кислороду в смеси должна вырасти по сравнению с исходным маслом. Очевидно, что характер влияния масла на кинетику реакции термоокисления будет зависеть от исходной структуры маслонаполненного полимера.

#### Структура образцов маслонаполненного ПП

Рассмотрим структуру образцов на различных иерархических уровнях. Из литературы [31, 32] хорошо известно, что в медленно охлажденном ПП формируются кристаллиты в  $\alpha$ -модификации, а в быстро охлажденном –  $\alpha$ -модификация в сочетании с мезофазой кристаллитов (“quenched”-модификация). Аналогичный результат был получен и в нашей работе (рис. 7).

Известно [8], что увеличение содержания ЭПМ в ПП приводит к уменьшению размеров сферолитов. При этом морфология образцов зависит также от условий охлаждения: при медленном охлаждении формируется крупносферолитная структура, при быстром – мелкосферолитная [31, 32]. При одинаковом содержании масла у мелкосферолитных образцов размеры кристаллитов меньше, чем у крупносферолитных. На это указывает падение содержания цепей в конформации спирали  $3_1$ , характерной для кристаллических областей ПП, что следует из понижения интенсивности ИК-полос 840, 998  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 3), а также из уменьшения температуры в максимуме эндотермического пика плавления кристаллитов ПП (табл. 4).

При наличии общего характера влияния условий приготовления на структуру полимерной матрицы маслонаполненного ПП необходимо отметить разницу между структурой, формирующейся для быстро и медленно охлажденных образцов с разным содержанием масла. У медленно охлажденных образцов ПП увеличение содержания масла изменяет структуру кристаллитов сильнее, чем у быстро охлажденных. Как видно на боль-

Таблица 3. Строение цепей ПП в маслонаполненных образцах (данные ИК-спектроскопии)

Содержание масла, мас. %	Характеристика содержания масла $\frac{(D_{720})}{(D_{1300})}$	Строение макромолекул ПП					
		$\frac{D_{840}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{998}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{840}}{D_{998}}$	$\frac{D_{975}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{1155}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{975}}{D_{1155}}$
		кристаллические области			аморфные области		
Медленно охлажденные образцы							
0	0	5.0	4.3	1.1	4.9	1.5	3.2
5	0.2	4.8	4.1	1.2	4.7	1.6	2.8
10	0.2	4.4	3.9	1.1	4.5	1.5	3.2
30	0.6	4.0	3.7	1.0	4.3	1.2	2.9
Быстро охлажденные образцы							
0	0	3.4	4.0	0.9	6.3	2.0	3.0
5	0.2	3.0	3.7	0.8	4.8	1.8	2.5
10	0.3	2.9	3.4	0.8	4.4	1.7	2.4
30	0.6	3.1	3.7	1.2	3.5	1.4	2.3

Таблица 4. Теплофизические параметры маслонаполненного ПП

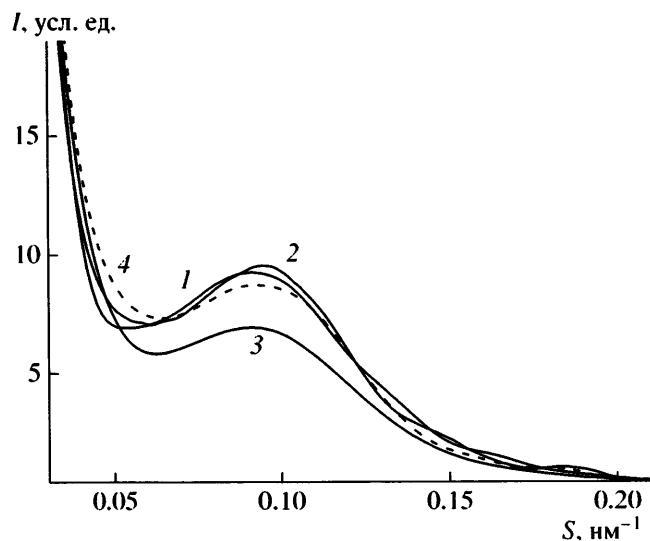
Содержание масла, мас. %	<sup>(1)</sup> $T_{\text{пл}}$ , °C	<sup>(2)</sup> $T_{\text{пл}}$ , °C	$T_{\text{кр}}$ , °C	<sup>(1)</sup> $\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	<sup>(2)</sup> $\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	<sup>(1)</sup> $\Delta Q_{\text{кр}}$ , Дж/г
Медленно охлажденные образцы						
0	164.0–164.6	163.6–166.2	108.1	73.4–100.0	74.3	90.0
5	161.2–163.1	162.0–162.3	106.1	77.0–95.7	69.0	94.1
10	162.6, плечо 150	161.6, плечо 149	103–104	95.0–104.5	76.6–84.3	99.2–109.1
30	160.0, плечо 152	158.1, плечо 144	99.4–99.8	64.2–89.0	70.0–76.4	100–101.2
Быстро охлажденные образцы						
0	162.0–164.8	160.8	108.4	71.9	74.0	84.9
5	160.0–162.0	158.6	105.2	85.8	80.5–88.6	100.4
10	161.1–161.8	160.1	104.6	86.3–95.0	72.3–79.6	93.1–102.4
30	160.0–160.7	160.6	98.6	90.5	95.0	103.0

Примечание. <sup>(1)</sup> $T_{\text{пл}}$ , <sup>(2)</sup> $T_{\text{пл}}$  – температуры и <sup>(1)</sup> $\Delta H_{\text{пл}}$ , <sup>(2)</sup> $\Delta H_{\text{пл}}$  – энталпии первичного и вторичного плавления ПП после перекристаллизации соответственно.

шевальных дифрактограммах медленно охлажденных образцов с низким содержанием масла (5–10%), наблюдается рефлекс, свидетельствующий о формировании некоторого количества кристаллитов, имеющих  $\beta$ -модификацию (рис. 7а). У  $\beta$ -ПП температура плавления равна  $\sim 148^{\circ}\text{C}$  [32]. Поэтому на кривой ДСК медленно охлажденных образцов появляется низкотемпературное плечо в области  $150^{\circ}\text{C}$  (табл. 4). Из данных ИК-спектроскопии следует уменьшение содержания кристаллических цепей в регулярной конформации спирали  $3_1$  (табл. 3).

На дифрактограмме не обнаружено рефлексов  $\beta$ -фазы ПП для образца с содержанием масла 30%, однако на эндотерме плавления кристаллитов ПП наблюдается низкотемпературное плечо. По-видимому, данный результат обусловлен уменьшением размеров кристаллитов  $\alpha$ -модификации.

У быстро охлажденных маслонаполненных образцов ПП формируются кристаллиты, имеющие “quenched”-форму (рис. 7б). При этом максимум эндотермического пика  $T_{\text{пл}}$  уменьшается на

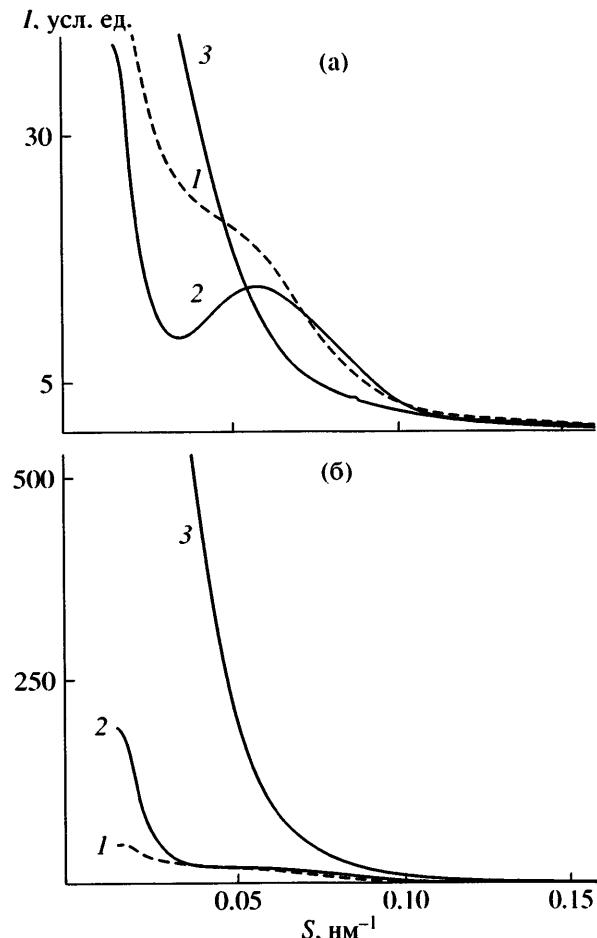


**Рис. 8.** Малоугловые дифрактограммы быстро охлажденных образцов исходного ПП (1) и ПП, содержащего 5 (2) и 30% масла (3), а также образца ПП с 30% масла после его удаления экстракцией (4).

1–2°C по сравнению с медленно охлажденными образцами (табл. 4).

Малоугловые дифрактограммы быстро охлажденных образцов с разным содержанием масла мало отличаются от дифрактограммы исходного ПП (рис. 8). Различия обнаруживаются для медленно охлажденных образцов с высокой концентрацией масла (рис. 9). На малоугловых дифрактограммах быстро и медленно охлажденных образцов ПП с малым содержанием масла (рис. 8 и 9) наблюдается максимум, вызванный периодическим чередованием кристаллических и аморфных прослоек, формирующих большой период. У медленно охлажденных образцов величина большого периода существенно больше, чем у быстро охлажденных образцов (табл. 5). У медленно охлажденных образцов с содержанием масла 30% максимум на малоугловых дифрактограммах исчезает (рис. 9б).

На малоугловых дифрактограммах изученных образцов помимо малоуглового рефлекса обнаруживается диффузное рассеяние, вызванное наличием неоднородностей электронной плотности (рис. 8, 9). Размеры этих неоднородностей, оцененные из значений радиусов инерции (при использовании аппроксимации функцией Гинье [21]), составляют 15–20 нм, что соизмеримо с размерами сферолитов и позволяет отнести указан-



**Рис. 9.** Малоугловые дифрактограммы медленно охлажденных образцов исходного ПП (1) и ПП, содержащего 5 (2), 30% масла (3) до (а) и после экстракции (б).

ные неоднородности к межсферолитным областям. Сравнение малоугловых дифрактограмм, рефлексов и центрального рассеяния маслонаполненных образцов, полученных до и после удаления из них масла экстракцией холодным гептаном, продемонстрировало значительные изменения как в первых, так и в последних (рис. 8, 9б). У быстро охлажденных образцов удаление масла не влияет на интенсивность диффузного фона, но несколько понижает интенсивность малоуглового рефлекса (рис. 8). В то же время у медленно охлажденных образцов удаление масла приводит к росту интенсивности диффузного рассеяния (рис. 9б), причем у образца с содержанием масла 30% величина интенсивности растет на порядок. Изменения дифрактограмм быстро и медленно охлажденных образцов после удаления масла позволяют думать о том, что у медленно охла-

Таблица 5. Структурные параметры маслонаполненного ПП (данные рентгено-структурного анализа)

Содержание масла, мас. %	$S$ , $\text{nm}^{-1}$	Большой период $c$ , $\text{нм}$	Толщина кристаллита $l$ , $\text{нм}$	Толщина аморфной прослойки $a$ , $\text{нм}$	Индекс кристалличности $x$ , %
Медленное охлаждение					
0	0.064	18.0	10.0	8.0	54
5	0.072	16.7	8.4	8.3	50
10	0.072	16.7	8.4	8.3	50
30	—	—	—	—	—
Быстрое охлаждение					
0	0.105	10.5	6.3	4.2	60
5	0.107	10.2	6.4	3.8	62
10	0.109	10.0	6.3	3.7	63
30	0.109	10.6	5.8	4.8	55

жденных образцов масло локализуется преимущественно в межсферолитных областях, а у быстро охлажденных — в межкристаллитных. Аналогичный вывод вытекает из анализа микрофотографий поверхностей маслонаполненных образцов, полученных с помощью оптического микроскопа (рис. 10). На микрофотографиях поверхности медленно охлажденного образца с содержанием масла 30% между сферолитами наблюдаются микропустоты (рис. 10а), особенно четко проявляющиеся в окисленном образце (рис. 10б). На микрофотографиях быстро охлажденных образцов микропустоты отсутствуют (рис. 10в).

Для всех изученных маслонаполненных образцов с ростом содержания масла обнаруживается монотонное падение температуры кристаллизации  $T_{\text{кр}}$  (табл. 4). Этот факт указывает на то, что масло влияет на формирование кристаллитов в образцах с разной концентрацией масла.

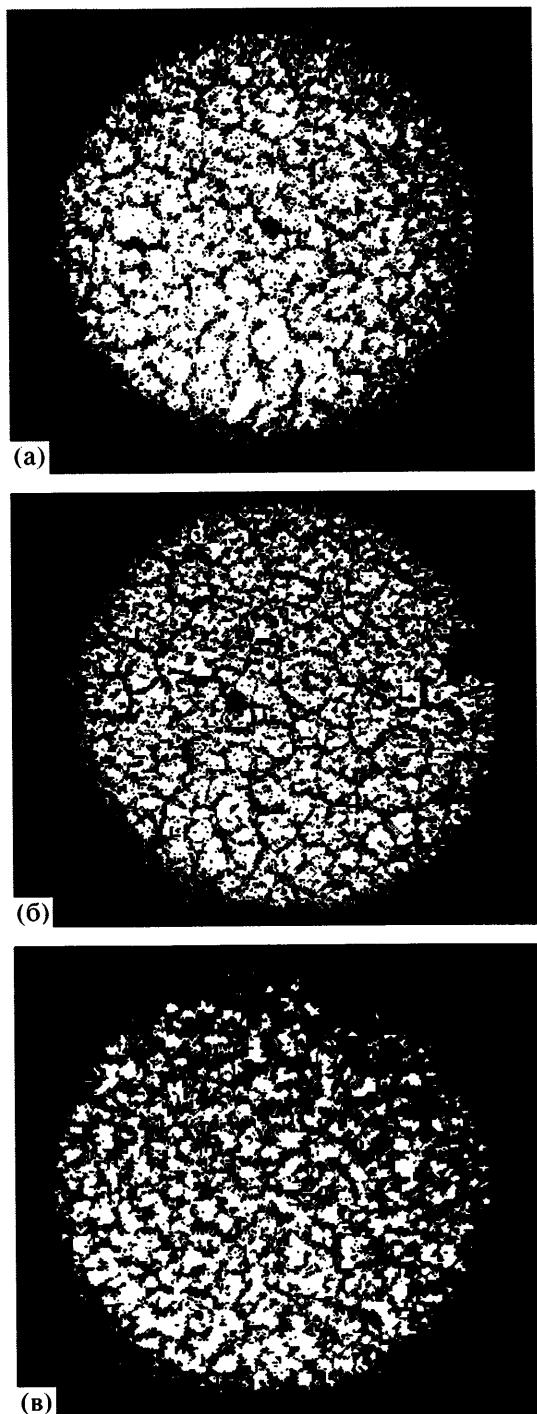
Фазовое состояние системы ПП–ЭПМ можно оценить из анализа сегментальной подвижности цепей по времени корреляции  $\tau_c$  нитроксильного радикала в маслонаполненных и экстрагированных от масла образцах ПП. Зависимости времени корреляции  $\tau_c$  от концентрации масла представлены в табл. 6. Как видно, у медленно охлажденного ПП с повышением содержания масла величина  $\tau_c$  резко уменьшается. У быстро охлажденных образцов ПП, содержащих 5 и 10% масла, величина  $\tau_c$  незначительно понижается, а у образца с содержанием масла 30% резко падает. После экстракции масла из маслонаполненных образцов параметр  $\tau_c$  возрастает до значений, близких

к таковым для исходного полимера. Это, по всей вероятности, обусловлено локализацией paramagnитного зонда в областях, обогащенных маслом. О такой локализации свидетельствует также отсутствие расщепления сигнала ЭПР.

Величину  $\tau_c$  можно рассматривать как показатель фазового состояния системы полимер–масло. Из приведенных выше результатов следует, что с увеличением содержания масла в полимере происходит расслаивание системы, и масло выделяется в отдельную фазу. В данном случае резкое падение времени корреляции обусловлено переходом радикала-зонда из полимерной матрицы в фазу масла. В медленно охлажденных образцах

Таблица 6. Характеристики сегментальной подвижности в образцах маслонаполненного ПП

Содержание масла, мас. %	Время корреляции радикала-зонда $\tau_c \times 10^{10}$ , $\text{s}^{-1}$	
	до экстракции масла	после экстракции масла
Медленно охлажденные образцы		
0	16.7	14.5
5	12.3	14.1
10	7.7	15.8
30	2.0	14.5
100	0.5	—
Быстро охлажденные образцы		
0	13.9	15.0
5	12.8	15.4
10	12.1	18.0
30	1.7	16.3
100	0.5	—

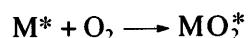
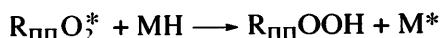


**Рис. 10.** Микрофотографии поверхности исходного (а) и окисленного (б) медленно охлажденных образцов ПП, содержащих 30% масла; (в) – то же для окисленного быстро охлажденного ПП с 30% масла. Увеличение 300.

масло локализуется в межсферолитных областях, вследствие чего величина  $\tau_c$  резко уменьшается. В быстро охлажденных образцах ПП с малым содержанием масла оно не выделяется в отдельную

фазу и, по всей видимости, локализуется в межкристаллитных областях. Поэтому рост содержания масла от 5 до 10% в быстро охлажденных образцах мало изменяет  $\tau_c$ . Однако в образцах с содержанием масла 30% понижение  $\tau_c$  до величины  $\tau_c$  исходного масла показывает, что масло выделяется в отдельную фазу. Вывод о разной локализации масла и, следовательно, о различном фазовом состоянии подтверждают малоугловые дифрактограммы.

Таким образом, из данных, характеризующих кинетику и состав продуктов окисления как маслонаполненных образцов, так и образцов, из которых масло было предварительно экстрагировано, следует, что разница в реакционной способности медленно и быстро охлажденных образцов с разным содержанием масла обусловлена различным характером влияния масла на структурные параметры полимерной матрицы из-за особенностей локализации масла и фазового состояния системы ПП–ЭПМ. У образцов с высоким содержанием масла оно может выделяться в отдельную фазу, в результате понижать коэффициент диффузии кислорода и его растворимость в полимере, замедляя тем самым окисление ПП. В быстро охлажденных образцах масло может участвовать в перекрестных реакциях с полимерной матрицей. Последняя, окисляясь в контакте с маслом, будет инициировать кинетические цепи его окисления по реакции



(MH – масло).

Масло, начиная окисляться, может увеличить общую скорость поглощения кислорода маслонаполненным ПП, но замедлить окисление полимерной матрицы, так как образующийся пероксидный радикал  $MO_2^*$  может вступать в реакцию передачи кинетической цепи окисления ЭПМ



а также в перекрестную реакцию обрыва кинетических цепей



и тем самым тормозить окисление ПП.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polypropylene Handbook / Ed. by Moore E.P., jr. Munich: Hanser Publ., 1996.
2. Polypropylene / Ed. by Karger-Kocsis J. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999.
3. Polypropylene / Ed. by Karger-Kocsis J. London: Chapman and Hall, 1995. V. 2.
4. Karger-Kocsis J. // Polymer Blends and Alloys / Ed. by Shonaike G.O., Simon G.P. New York: Marcell Dekker, 1999.
5. Thermoplastic Elastomers. A Comprehensive Review / Ed. by Legge N.R., Holden G., Schroeder H.E. Munich: Hanser Publ., 1987.
6. Coran A.J. // Rubber Chem. Technol. 1995. V. 68. № 3. P. 351.
7. Medintseva T., Erina N., Prut E. // Macromol. Symp. 2001. V. 176. № 1. P. 49.
8. Шибряева Л.С., Корж Н.Н., Карпова С.Г., Попов А.А., Чепель Л.М., Мединцева Т.И., Прут Э.В. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 11. С. 78.
9. Шибряева Л.С., Веретенникова А.А., Попов А.А., Гугуева Т.А., Канаузова А.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 695.
10. Скачкова В.К., Ерина Н.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1563.
11. Шибряева Л.С., Попов А.А. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 1. С. 47.
12. Дехант И., Данц З., Киммер В., Шмольке З. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Олейника Э.Ф. М.: Химия, 1976.
13. Kissin Y.V. // J. Polym. Sci. A-2. 1983. V. 21. № 10. P. 2085.
14. Kissin Y.V. Isospecific Polymerization of Olefins (With heterogeneous Ziegler-Natta catalysts). New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
15. Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1092.
16. Samuels R.J. // Macromol. Chem. Phys. 1981. Suppl. 4. P. 241.
17. Kissin Yu.V. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 3. P. 487.
18. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Наука, 1973.
19. Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В., Иванов А.Б., Смыков Л.П., Черемухина Г.А., Черненко С.П. // Приборы и техника эксперимента. 1995. № 2. С. 172.
20. Щедрин Б.М., Фейгин Л.А. // Кристаллография. 1966. Т. 11. № 2. С. 159.
21. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. С. 54.
22. Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2078.
23. Buchanan D.R. // J. Polym. Sci. 1971. V. 9. № 4. P. 645.
24. Adams J.H. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 5. P. 1077.
25. Adams J.H., Goodrich J.E. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 5. P. 1269.
26. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978.
27. Шляпников Ю.А., Кирюшин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
28. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
29. Попов А.А., Рапонорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.
30. Shibryaeva L.S., Kiryushkin S.G., Zaikov G.E. // Polym. Degrad. Stab. 1992. V. 36. № 1. P. 17.
31. McAllister P.B., Carter T.J., Hinde R.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 6. № 1. P. 49.
32. Piccarolo S., Alessi S., Brucato V., Titomanlio G. Crystallization of Polymer / Ed. by Dosiere P. Nicherlend: Kluwer Acad. Publ., 1993.

## Effect of Structure of Oil-Extended Polypropylene on Its Thermooxidation

L. S. Shibryaeva<sup>a</sup>, N. N. Korzh<sup>a</sup>, A. V. Krivandin<sup>a</sup>,  
O. V. Shatalova<sup>a</sup>, S. G. Karpova<sup>a</sup>, L. M. Chepel<sup>b</sup>, and E. V. Prut<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: shibr@pochta.mt.ru

**Abstract**—The thermooxidative behavior of isotactic PP in the presence of ethylene-propylene oil was studied. The rate curves of oxygen uptake by oil-extended PP have the S-shaped pattern characteristic of chain oxidation with the degenerate branching of kinetic chains. The introduction of oil into the polymer lowers its oxidation rate. It was found that the mechanism of oxidation of oil-extended PP depends on the oil content and the sample cooling mode. By means of X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and IR spectroscopy, the structural and thermophysical parameters of oil-extended PP were determined. It was found that the cooling conditions and the oil content of the specimens have an effect on the structure of amorphous and crystalline regions, thereby affecting the PP thermooxidation kinetics. The influence of the phase state of the system on the reactivity of oil-extended PP is considered.