

# Дериватографические исследования нанокomпозиции на основе полипропилена и наногеля $D_{K1}$

М. А. Рамазанов<sup>a,b</sup>, Р. Л. Мамедова<sup>b</sup>, А. А. Расулова<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Бакинский государственный университет,  
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика

<sup>b</sup>Институт физики НАН Азербайджана,  
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика  
e-mail: [mamed\\_r50@mail.ru](mailto:mamed_r50@mail.ru), [nanomaterials@bsu.az](mailto:nanomaterials@bsu.az)

Представлены дериватограммы композита полипропилена (ПП) с объемным содержанием  $D_{K1}$  2, 4, и 10% объема. Независимо от метода кристаллизации термоокислительная деструкция во всех исследованных материалах марки  $D_{K1}$  происходит при 305–320<sup>0</sup>С. Увеличение объемного содержания  $D_{K1}$  от 4 до 10% приводит к смещению температуры деполимеризации в сторону высоких значений, что скорее всего связано с образованием в материале сшитых структур. Вследствие этого в материале ПП+ $D_{K1}$ 10% объема, кристаллизованным методом быстрого охлаждения, количество твердого остатка после нагрева до 500<sup>0</sup>С доходит до 62%.

УДК 537.226.83

## ВВЕДЕНИЕ

Дериватографический анализ может являться экспресс-методом органического синтеза, позволяющим с помощью минимальных навесок проследить поведение веществ в широком диапазоне температур и в случае их внутри- или межмолекулярного взаимодействия определить оптимальный температурный интервал ведения процесса [1]. Известно, что использование различных методов модифицирования полимерных материалов приводит к значительному расширению областей их применения. При этом направленное изменение структуры и свойств полимера осуществляется либо в процессе синтеза, либо введения в готовый продукт, в макромолекулу, фрагментов иной химической природы. В последнее время при создании полимерных материалов с заданными свойствами особое внимание уделяется модификации их поверхности, так как именно структура поверхностного слоя во многом определяет их поведение в условиях эксплуатации [2–4].

Ранее были изучены пленки полипропилена (ПП), наполненного  $MnO_2$  в количестве 0,5 и 1 об.%, подвергнутые действию электротермополяризации. При воздействии электротермополяризации ( $E = 7 \cdot 10^6$  В/м) в результате старения происходит аморфизация кристаллической части матрицы ПП, за счет чего уменьшается термоустойчивость на 40<sup>0</sup>С по сравнению с ПП, не подвергнутым действию электротермополяризации. Установлено, что воздействие электрического поля приводит как к полной аморфизации состава ПП + 0,5 об.%  $MnO_2$ , так и полной деполимеризации, сопровождающейся улетучиванием образовавшихся промежуточных продуктов в

количестве 100% [5]. С учетом этого образцы ПП+ $D_{K1}$  не подвергались поляризации.

## МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИЗМЕРЕНИЯ

Были изготовлены смеси порошков ПП,  $D_{K1}$  в разных соотношениях компонентов, а затем из этих смесей методом горячего прессования (при температуре плавления полимерной матрицы под давлением 15 МПа в течение 10 минут) изготовили нанокomпозиты ПП+ $D_{K1}$  в виде пленки с дальнейшим охлаждением. Образцы были получены в разных температурно-временных режимах кристаллизации, а именно при медленном охлаждении (МО), когда они охлаждаются до комнатной температуры со скоростью 2 град/мин, и быстром охлаждении (БО) в смеси лед–вода со скоростью 30 град/мин. Образцы пленок с наполнителем  $D_{K1}$ , кристаллизованные при различных режимах, исследовались методом дериватографии. Дериватограммы были сняты на Q-дериватографе фирмы MOM (Венгрия). Чувствительность по каналам: ДТА-1/5, ДТG-1/15, навеска – 150 мг, mg-20. Нагрев образцов проводился в интервале температур 20–500<sup>0</sup>С, скорость нагрева – 20 град/мин [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дериватограммы композитов ПП с объемными содержаниями  $D_{K1}$  2 и 4% об. соответственно, кристаллизованных методом быстрого охлаждения. Показатели изменения термических характеристик ПП после наполнения 2; 4 и 10% об.  $D_{K1}$  приведены в таблице. Согласно этим данным после кристаллизации методом быстрого охлаждения при различных режимах получены образцы введением

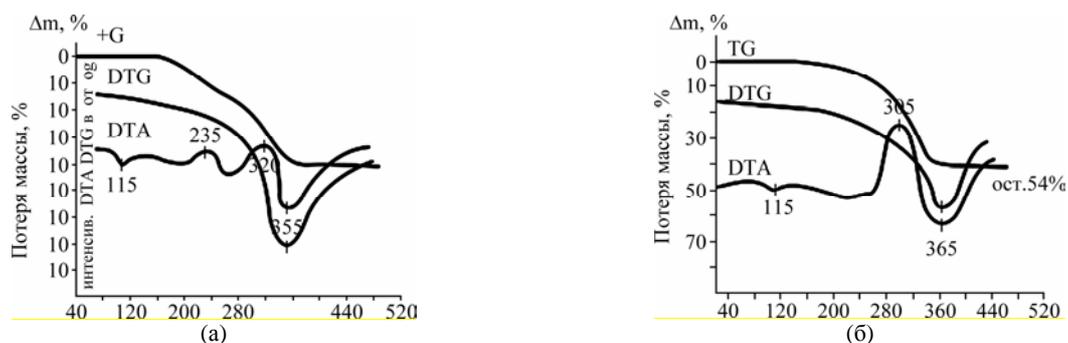


Рис. 1. Дериватограммы нанокompозитов ПП+2% об.  $D_{K1}$  (а) и ПП+4% об.  $D_{K1}$  (б), полученных в режиме быстрого охлаждения.

Термические показатели композитов ПП с наполнителем наногеля марки  $D_{K1}$  при различном режиме кристаллизации

Состав композитов на основе ПП+ $D_{K1}$ , %	Режим кристаллизации	Дифференциально-термический анализ ДТА			Дифференциально-термогравитеский анализ DTG, TG			Остаток, %
		Эндотермический эффект	Экзотермический эффект, $T^{\circ}C$	Эндотермический эффект $T^{\circ}C$ , DTG	Температурная область улетучивания газов по TG, $T^{\circ}C/\%$			
2	Быстрое охлаждение	$T_{пл} = 115$ , $T_{депол} = 355$	235; 320-термоокисления	355	170–235/7,2	235–262/7,2	262–355/26,0	59,6
4	Быстрое охлаждение	$T_{пл} = 115$ , $T_{депол} = 365$	305-термоокисления	365	175–260/6,0	260–305/5,0	305–365/35,0	54,0
10	Быстрое охлаждение	$T_{депол} = 390$	310-термоокисления	390	170–290/7,7	290–310/4,4	310–390/33,0	55,0
10	В азоте	$T_{пл} = 107$ , $T_{депол} = 375$	255; 315-термоокисления	265; 370	165–265/8,0	265–335/7,0	335–375/23,0	62,0
10	Медленное охлаждение	$T_{депол} = 370$	315-термоокисления	370	195–255/5,0	255–315/9,0	315–370/27,0	59,0

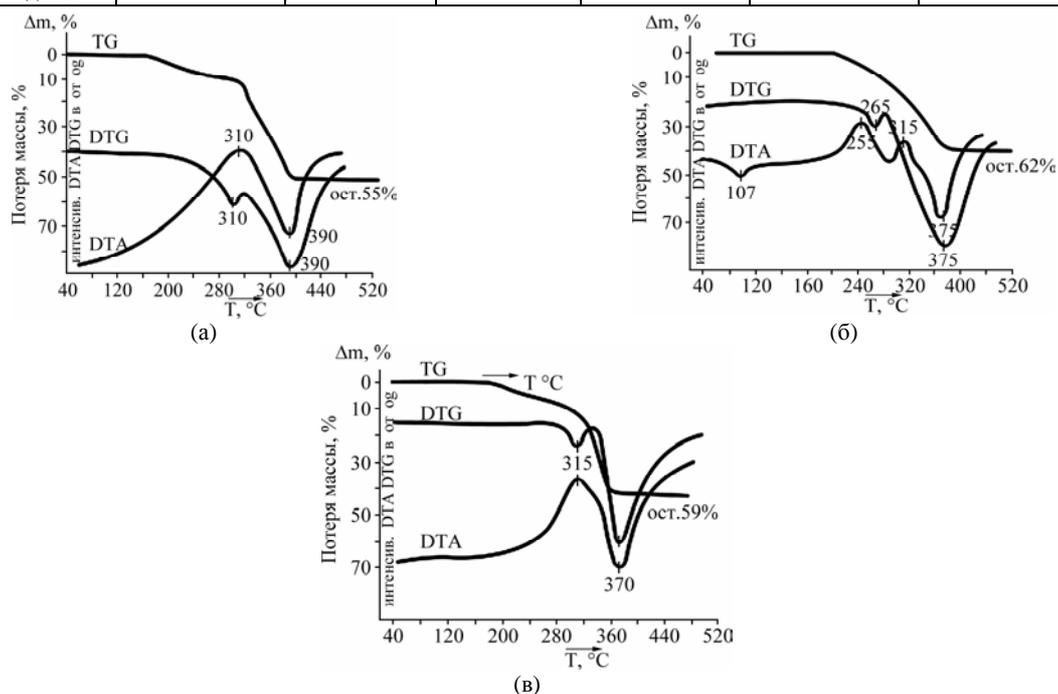


Рис. 2. Дериватограммы композита ПП+10% об.  $D_{K1}$ : кристаллизация в азоте (а); быстрое охлаждение (б); медленное охлаждение (в).

в ПП+D<sub>K1</sub> до 10% об. Для кривых ДТА (рис. 1 и 2) обнаружено, что введение до 2% об. D<sub>K1</sub> в ПП при методе быстрого охлаждения приводит к уменьшению кристаллической фазы матрицы с  $T_{пл} = 115^{\circ}\text{C}$ , о чем свидетельствует малый по интенсивности эндотермический эффект на ДТА кривой (рис. 1а), а при увеличении концентрации D<sub>K1</sub> до 4% об. интенсивность эндотермического эффекта на ДТА кривой (рис. 1б) еще уменьшается. Из этих кривых ДТА (рис. 1 и 2) следует, что происходит аморфизация кристаллической фазы матрицы, в результате чего ее количество уменьшается.

Также из рисунков видно, что с дальнейшим увеличением концентрации наполнителя до 10% об. (рис. 2б) интенсивность температуры плавления кристаллической фазы матрицы немного увеличивается, хотя температура плавления уменьшается до  $107^{\circ}\text{C}$  по сравнению с ПП+2; 4% об. D<sub>K1</sub>. Анализ данных композитов, кристаллизованных методом быстрого охлаждения с наполнителями 2; 4 и 10% об. D<sub>K1</sub>, позволяет заключить, что уменьшение количества кристаллической фазы матрицы обусловлено структурными изменениями полимера на молекулярном и надмолекулярном уровнях, произошедшими под влиянием частиц добавок D<sub>K1</sub>. При кристаллизации ПП+10% об. D<sub>K1</sub> (рис. 2а и в) в азоте и медленном охлаждении происходит аморфизация композита, о чем свидетельствует отсутствие на кривых ДТА (рис. 2а,в) эндотермических эффектов, соответствующих плавлению кристаллической фазы матрицы.

Из таблицы следует, что температура термоокислительной деструкции в материале ПП+10% об. D<sub>K1</sub> при кристаллизации методом быстрого охлаждения увеличилась на  $20^{\circ}\text{C}$  по сравнению с материалом ПП+2% об. D<sub>K1</sub>, что может быть связано с образованием электрически неравновесных фрагментов, являющихся активными центрами, на которых локализуются реакции термоокислительной деструкции макромолекул. Независимо от метода кристаллизации термоокислительная деструкция во всех исследованных материалах происходит при  $305\text{--}320^{\circ}\text{C}$ . Увеличение объемного содержания D<sub>K1</sub> от 4 до 10% об. приводит к смещению температуры деполимеризации в сторону высоких значений, что, на наш взгляд, видимо, связано с образованием в материале сшитых структур. Вследствие этого в материале ПП+10% об. D<sub>K1</sub>, кристаллизованным методом быстрого охлаждения, количество твердого остатка после нагрева до  $500^{\circ}\text{C}$  достигает до 62%. Экзоэффекты на всех кривых ДТА в интервале  $235\text{--}320^{\circ}\text{C}$  обусловлены термоокислительной деструкцией, эндоэффекты при  $355\text{--}390^{\circ}\text{C}$  являются результатом деполимеризации.

Таким образом, дисперсные частицы наногеля на всех уровнях структуры ПП приводят к полной аморфизации наполненного материала. Наиболее существенное влияние на эти свойства оказывает частица наногеля в количестве 10 об%, что, вероятнее всего, связано с кристаллической частью матрицы ПП.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов А.С., Пирогов С.В., Целинский И.В. *Дериватография в органическом синтезе*. Санкт-Петербург, 1980. С.13.
2. Эюбова Н.А., Магеррамов А.М., Малин В.П., Газарян Ю.Н. Исследование электрического старения пленки полиэтилена дериватографическим методом. *Радиация в физике и химии*. Баку: Элм. 1981, (1), 9–13.
3. Багиров М.А., Эюбова Н.А., Малин В.П., Алиев А.А., Магеррамов А.М. Влияние электрического старения на кристалличность полимерных диэлектриков. *Высокомолек. соед.* 1987, **29А**(5), 917–919.
4. Апаликова И.Ю., Сухарев Ю.И., Крупнова Т.Г. *Дериватографические исследования оксигидратов железа (III), полученных аппликационным методом*. Челябинск, Южно-Уральский государственный университет. 2005, (3), стр. 65–70.
5. Ramazanov M.A., Quseynova A.S., Eyubova N.A. Thermal Properties and Changes in Phase Structure of PP+MnO<sub>2</sub>-based Compositions. *Optoelectronics and Advanced Materials-rapid Communications*. 2011, **5**(4), 410–413.
6. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. *Методы физико-химического анализа вязущих веществ*. М.: Высшая школа, 1981. С. 37–42.

Поступила 15.11.11  
После доработки 01.12.11

## Summary

This paper presents derivatograms of the composite material polypropylene (PP) with the the nanoclay (nanolin D<sub>K1</sub> series) volumetric content of 2, 4, and 10%. It should be noted that regardless of the method of crystallization, thermal degradation of all of the investigated samples of D<sub>K1</sub> takes place at  $305\text{--}320^{\circ}\text{C}$ . The increase of the volumetric content of D<sub>K1</sub> from 4% to 10% shifts the temperature of depolymerization toward higher temperatures, which is, in our opinion, probably due to the formation of cross-linked chains in the material. As a result, in the PP+10% D<sub>K1</sub> material, crystallized by rapid cooling, after heating to  $500^{\circ}\text{C}$ , the volume of the solid residue goes up to 62%.