

УДК 541.64:542.943

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ФАЗУ ПОЛИПРОПИЛЕНА В КОМПОЗИЦИЯХ С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2023 г. О. М. Палазник<sup>а</sup>, П. М. Недорезова<sup>а,\*</sup>, В. Г. Крашенинников<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

\*e-mail: polned@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 15.06.2023 г.

Принята к публикации 24.08.2023 г.

Исследовано влияние термоокисления на кристаллическую фазу полипропилена в композициях с одностенными углеродными нанотрубками. Синтез композиций осуществляли в массе пропилену с использованием гомогенной каталитической системы  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ , активированной метилалюмоксаном. Изучено влияние термоокисления на ряд теплофизических характеристик (теплоту и температуру плавления), полученных с помощью ДСК, а также на происходящие в полимере изменения, определяемые с помощью ИК-спектроскопии. Закономерности изменения структуры ПП в процессе термоокислительного разложения исследованы методом ДСК при 140 и 170°C, т.е. до и после плавления образцов. Показано, что окисленный ПП в композициях имеет более высокие значения кристалличности и более совершенную структуру, чем чистый ПП. При 170°C эффект стабилизации термоокисления наблюдается только при невысоких степенях наполнения (до 3 мас. %), что соотносится с данными ТГА. На основании анализа ИК-спектров установлено, что в процессе окисления присутствие нанотрубок в композициях с ПП приводит к уменьшению скорости образования кислородсодержащих групп в полимере. Сделан вывод, что углеродные нанотрубки ингибируют процесс термоокисления полипропилена в композициях.

DOI: 10.31857/S2308112023700591, EDN: VEFJEZ

### ВВЕДЕНИЕ

Модификация полиолефинов путем введения наноразмерных углеродных наполнителей является перспективной для улучшения комплекса функциональных свойств: повышению термостойкости, барьерных, электрофизических и трибологических характеристик и т.д. Такие наполнители позволяют увеличить объемную проводимость полимера на несколько порядков.

Главный недостаток полимеров – их способность к окислению под действием кислорода из воздуха. Известно, что различные формы углерода замедляют окисление полимера [1–3], что объясняют обрывом кинетических цепей на их поверхности [4, 5]. Основными факторами, определяющими эффективность ингибирования, служат высокая удельная поверхность наполнителя, равномерность его распределения по объему и характер взаимодействия с полимером [6–8].

Наночастицы графита могут вступать в реакцию с пероксильными радикалами ПП в дефектных местах на поверхности. Возможна также гибель радикалов по реакции с двойными связями

или примесями на поверхности углеродного наполнителя. По этому механизму, как было показано ранее, фуллерены замедляют окисление ПП, присоединяя по двойным связям пероксильные радикалы [9]. В работах [10, 11] сообщается о том, что акцепторные свойства углеродных наполнителей облегчают их взаимодействие с пероксильными радикалами, образующимися при окислении ПП. В ряде работ полагают, что защитное действие графитоподобных частиц может быть связано с барьерными свойствами нанонаполнителя [12].

Развитие метода полимеризационного наполнения позволило получить большой ряд композиций на основе ПП и углеродных наполнителей различного типа [13, 14]. Этот метод дает возможность получать композиты любого состава с равномерным распределением наполнителя по объему [15, 16]. Показано, что композиты изотактического ПП с наноуглеродами, полученные *in situ* полимеризацией, демонстрируют заметное повышение термоокислительной стабильности [17–21].

Изучение кинетики гибели пероксильных радикалов ПП хемилюминесцентным методом по-

казало, что графеновые нанопластины в качестве ингибитора активно участвуют в окислении ПП на стадии гибели радикалов. Их эффективность как акцепторов радикалов оказалась достаточно высокой и превосходит таковую для наночастиц фуллерена и графита. Сделан вывод, что графеновые наночастицы не только ингибируют и катализируют окисление ПП, но и могут влиять на скорость других реакций, изменяя структуру и молекулярную подвижность полимерных цепей [22].

Цель настоящей работы – исследование влияния термоокисления на изменение кристаллической фазы ПП в композициях на основе ПП и одностенных углеродных нанотрубок при температурах ниже (140°C) и выше температуры плавления ПП (170°C). Знание влияния температуры термоокисления на свойства полимерной матрицы важно для подбора условий переработки материалов.

Композиции получали методом *in situ* полимеризации в массе пропилена с использованием высокоэффективной металлоценовой каталитической системы *рац*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, активированной метилалюмоксаном. Изучено влияние температуры термоокисления композиций на изменение ряда свойств полимерной матрицы; теплофизических характеристик (теплоты и температуры плавления) определяемых с помощью ДСК, а также изменений в содержании кислородсодержащих групп, определяемых в полимере с помощью ИК-спектроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ-1) с диаметром  $1.4 \pm 0.1$  нм, длиной более 5 мкм, чистотой более 90 мас. % производства фирмы “OCSiAl” (Россия) – материал Tuball™ с величиной удельной поверхности 395 м<sup>2</sup>/г. Для получения ОУНТ-2 с повышенным содержанием окисленных групп, к исходному ОУНТ-1 добавляли раствор HNO<sub>3</sub> и обрабатывали ультразвуком при температуре 70°C в течение 3 ч. Полученную смесь промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 95°C. Удельная поверхность составляла 510 м<sup>2</sup>/г. Определено отношение углерода к кислороду в ОУНТ-1 и ОУНТ-2, которое равно соответственно 46.5 и 11.

Синтез композиционных материалов проводили в массе пропилена в присутствии высокоэффективной гомогенной каталитической системы на основе анса-цирконоцена *рац*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, активированного метилалюмоксаном (MAO) по методу, описанному в работах [13, 18]. Этот катализатор характеризуется высокой изоспецифичностью и активностью в процессах полимеризации пропилена и обеспечивает получение изотактического ПП (ИПП)

с высокой молекулярной массой [23]. Полимеризацию пропилена проводили при температуре 60°C и давлении около 2.5 МПа в стальном реакторе объемом 200 см<sup>3</sup>, снабженным высокоскоростной мешалкой (3000 об/мин.). Полимеризацию проводили в режиме полного заполнения реактора мономером при давлениях, превышающих насыщающую упругость паров пропилена при температуре опыта. Скорость образования ПП в различные моменты времени определяли по количеству пропилена, вводимого дополнительно в ходе процесса для поддержания постоянного давления в реакционном аппарате.

Синтез композиций осуществляли следующим образом: готовили суспензию в толуоле порошка ОУНТ, обрабатывали ее ультразвуком 10 мин, затем добавляли нужное количество MAO и продолжали ультразвуковое воздействие еще 10 мин. Рабочая частота УФ-излучателя составляла 35 кГц, потребляемая мощность – 50 Вт. Ранее было показано, что предварительная УЗ-обработка суспензии в толуоле углеродных нанотрубок, графеновых наночастиц приводит к уменьшению размеров агломератов и к их лучшему распределению в полимерной матрице [14, 18]. MAO реагирует с дефектами и кислородсодержащими группами на поверхности наполнителя. Взаимодействие металлоцена с MAO приводит к образованию каталитически активных центров на поверхности наполнителя [24, 25].

Полученную суспензию вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, и подавали катализатор. Полимеризацию вели до необходимого содержания полимера в композите. При выгрузке из реактора материал представлял собой однородный серый порошок, содержащий частицы углеродного наполнителя, покрытого ПП. Порошок композиционного материала отмывали от остатков компонентов каталитической системы смесью этилового спирта и HCl (5%-ный раствор), промывали спиртом и сушили до постоянной массы в вакууме при 60°C.

Ранее нами было показано, что ММ полимера, синтезированного на поверхности наполнителя, имеет значения, близкие полученным для ПП, синтезируемого на этом же катализаторе при той же самой температуре в отсутствие наполнителей. В качестве наполнителя использовали графит, графеновые нанопластины [13]. Значение ММ оценивали реологически и с помощью гель-хроматографии. Подобные заключения были сделаны и в работе при изучении композитов на основе ПП и многостенных УНТ [26].

Порошки и пленки композитов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием “JSM-5300LV” (“Jeol”).

**Таблица 1.** Температуры первого и второго плавления ( $T_{\text{пл}}^1$  и  $T_{\text{пл}}^2$ ), кристаллизации, энтальпия первого плавления ( $\Delta H_{\text{пл}}^1$ ), кристалличность по данным ДСК и  $T_{\text{max}}$  по данным ТГА [24]

Наполнитель	Содержание наполнителя, мас. %	$T_{\text{пл}}^1$ , °С	$\Delta H_{\text{пл}}^1$ , Дж/г ПП	$T_{\text{кр}}$ , °С	$T_{\text{пл}}^2$ , °С	$K$ , %	$T_{\text{max}}$ , °С (воздух/аргон)
—	—	160.3	94.0	124.0	160.2	60	337.0/469.0
ОУНТ-1	1.2	161.7	109.2	131.4	163.0	64	376.9/478.9
	2.56	163.1	106.1	133.1	164.9	62	361.9/485.5
	8.02	160.1	83.1	134.2	161.1	50	283.7/490.4
ОУНТ-2	0.7	160.4	77.2	125.6	160.1	53.5	351.4/482.7
	2.8	161.4	82.5	132.5	162.7	52.5	360.2/484.5
	13.0	158.5	82.5	134.7	160.1	52.8	268.3/487.1

Процесс термоокисления ПП в композициях с ОУНТ изучали методами термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха и в среде аргона, с помощью ДСК и ИК-спектроскопии.

ТГА образцов проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris (“Netzsch”, Германия) в динамических до 600°C и в изотермических условиях в интервале температур 140–220°C на воздухе или в аргоне при скорости нагревания 10 град/мин. Теплофизические характеристики образцов полимеров и композитов (температура и теплота плавления, температура кристаллизации) определяли на калориметре ДСК-204 F1 фирмы “Netzsch” (Германия) в диапазоне 30–190°C при скорости нагрева/охлаждения 10 град/мин, в атмосфере аргона. Степень кристалличности  $K$  находили по формуле  $K = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100\%$ . Энтальпию плавления ПП со степенью кристалличности 100% принимали равной  $\Delta H_0 = 165 \pm 18$  Дж/г [27].

Для установления закономерностей изменения структуры ПП в процессе термоокисления и влияния на структуру ПП углеродных наполнителей, методом ДСК проведено исследование, направленное на изучение влияния процессов термоокисления при 140 и 170°C на теплофизические характеристики, т.е. до и после плавления образца. Для удаления термической предыстории первый цикл нагревание/охлаждение не учитывался при расчетах. После второго плавления температуру в рабочей камере ДСК снижали до 140 или 170°C, аргон замещали воздухом, выдерживали 1 ч при 140°C или 15 мин при 170°C (в некоторых опытах 1 ч). Затем воздух замещали аргоном, определяли температуру плавления и теплоту плавления образца стандартным методом ДСК, нагревая образец с 30 до 190°C, после чего температуру снова снижали до заданной (140 или 170°C) и снова проводили окисление. Такой цикл повторяли несколько раз. Количество кристаллической фазы измеряли на стадии нагревания об-

разца. В работе используется термин “количество кристаллической фазы ПП”, а не чаще употребляемый термин “степень кристалличности ПП”. Это объясняется тем, что количество кристаллической фазы определяли из данных ДСК, в процессе окисления масса ПП меняется, и использование термина “кристалличность” или “степень кристалличности” становится некорректным.

ИК-спектры образцов изотактического ПП и композиций в виде пленок толщиной 100 мкм, полученных путем горячего прессования, регистрировали на спектрометре “Tensor 27 FT-IR” фирмы “Bruker” при температуре 160°C через каждые полчаса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Характеристики образцов композитов*

В табл. 1 представлены характеристики композитов, изученных в настоящей работе – данные о составе, температуре и теплоте плавления, температуре кристаллизации  $T_{\text{кр}}$ , степени кристалличности  $K$ , температуре максимальной скорости потери массы  $T_{\text{max}}$  в атмосфере аргона и на воздухе.

Параметр макротаكتичности, определенный для чистого ПП и ПП в композициях по данным ИК-спектроскопии, как соотношение полос  $D_{998}/D_{973}$  составляет 90–92%, что свидетельствует о высокой стереорегулярности ПП. Этот параметр характеризует долю пропиленовых последовательностей длиной более 11–13 единиц в цепи полимера.

Как видно из таблицы 1, ПП, синтезированный на поверхности наполнителей, имеет высокую температуру первого и второго плавления (158.5–163°C), высокую степень кристалличности (52–64%), повышенную температуру кристаллизации по сравнению с исходным ПП. Это указывает на то, что частицы наполнителя явля-

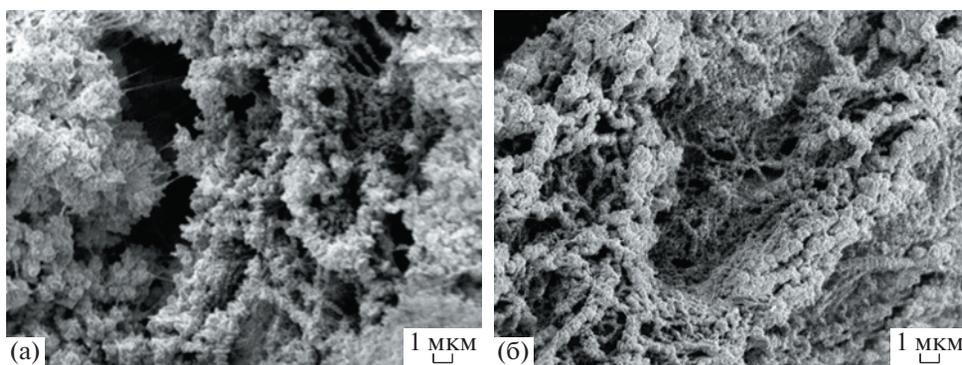


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии порошков нанокompозитов ИПП/ОУНТ-1 (8 мас. %) (а) и ИПП/ОУНТ-2 (13 мас. %) (б).

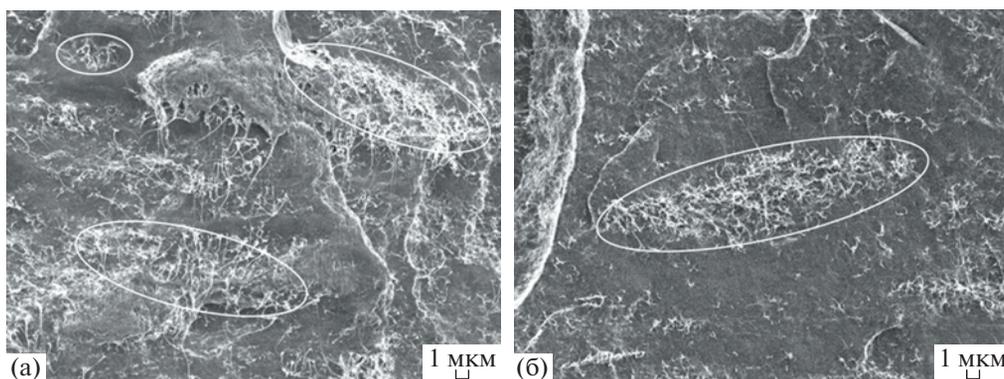


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии сколов композитов в жидком азоте ИПП/ОУНТ-1 (2.56 мас. %) (а) и ИПП/ОУНТ-2 (2.8 мас. %) (в). Увеличение 3000.

ются зародышеобразователями при кристаллизации полимера на их поверхности.

СЭМ порошков композитов представлены на рис. 1.

Метод получения композитов обеспечивает полное покрытие полимером поверхности образцов нанотрубок.

СЭМ микрофотографии низкотемпературных сколов пленок композитов приведены на рис. 2. Можно отметить достаточно однородное распределение нанонаполнителей в полимерной матрице. В пленках частицы наполнителя могут образовывать достаточно крупные скопления, возможна агломерация частиц ОУНТ в процессе прессования. На СЭМ-микрофотографиях видно, что трубки в композитах находятся в виде клубков, нити которых покрыты полимером.

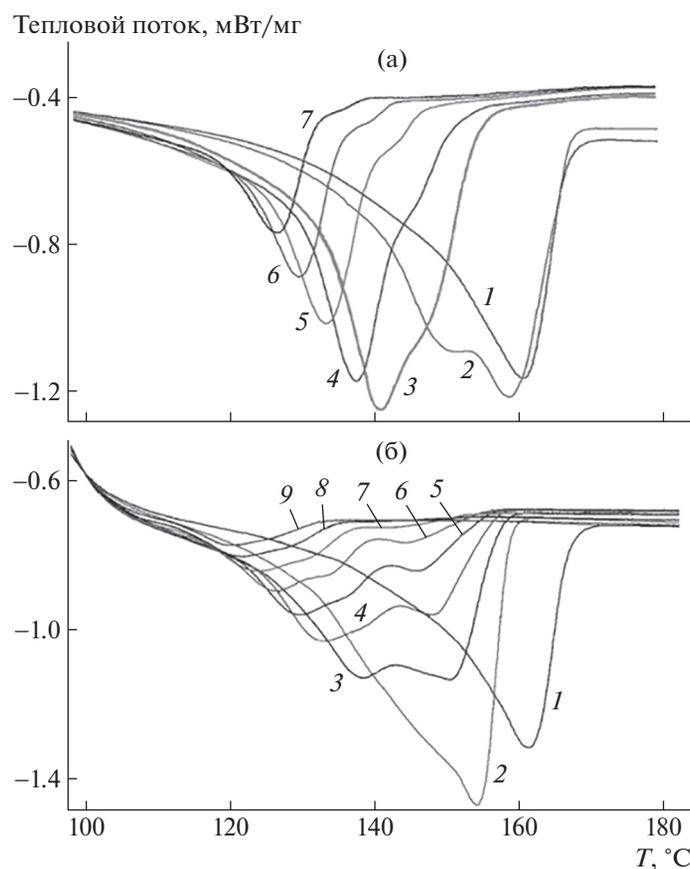
На основании данных ТГА по  $T_{\max}$  исследованных образцов композитов можно сказать, что при малом содержании наполнителей (до 2.8 мас. %), отмечается рост  $T_{\max}$  как при проведении анализа на воздухе, так и в инертной атмосфере. Это свидетельствует об увеличении термо- и термоокислительной стабильности композиционных материалов на основе использованных нанонаполни-

телей. При проведении ТГА на воздухе увеличение содержания ОУНТ до 8–13 мас. % (табл. 1) способствует уменьшению значений температур  $T_{\max}$ . Величина  $T_{\max}$  становится даже ниже соответствующего значения для ненаполненного ПП. Из табл. 1 следует, что в атмосфере аргона температуры разложения ПП и композитов значительно выше, чем на воздухе, и слабо зависят от содержания ОУНТ. Эти данные указывают на то, что основной вклад в разложение ПП вносят термоокислительные процессы.

#### *Изучение термоокисления ПП и композитов с ОУНТ методом ДСК*

Термограммы плавления ПП в процессе окисления в токе воздуха при 140 и 170°C (нагревание и охлаждение проводили в атмосфере аргона) представлены на рис. 3. Изменения в кристаллической фазе ПП (рис. 2) наблюдаются сразу же после начала окисления — меняется форма пика плавления, его энтальпия и температура максимума пика.

Крайний правый пик — второе плавление исходного ПП (рис. 3). Можно отметить, что пик



**Рис. 3.** Термограммы плавления ИПП при окислении в токе воздуха при 140 (а) и 170°C (б). а: измерение проводилось каждый час (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе ИПП в течение 1 ч, 3 – 2 ч, 4 – 3 ч, 5 – 4 ч, 6 – 5 ч, 7 – 6 ч); б: измерение проводилось каждые 15 мин (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе 15 мин, 3 – 30 мин, 4 – 45 мин, 5 – 1 ч, 6 – 1 ч 15 мин, 7 – 1 ч 30 мин).

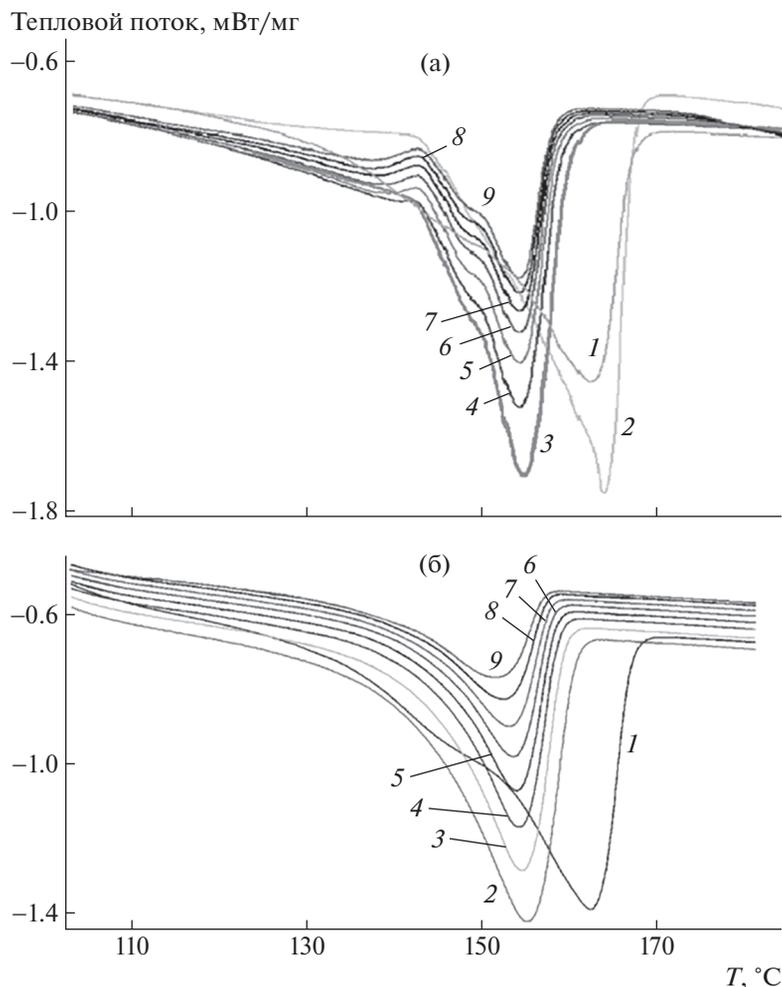
плавления в процессе окисления в чистом ПП почти сразу становится бимодальным, что особенно заметно при окислении при  $T = 170^\circ\text{C}$ . Скорее всего, это свидетельствует об образовании двух групп кристаллитов с различной степенью совершенства.

Как видно на рис. 3а, при  $140^\circ\text{C}$  изменения на термограммах плавления чистого ПП наблюдаются сразу же после начала окисления – меняется форма пика плавления, его энтальпия и температура максимума пика. Температура плавления кристаллов ПП при окислении все время уменьшается, а количество кристаллической фазы (площадь под пиком плавления) сначала увеличивается, а затем уменьшается. Рост энтальпии плавления в начальный период объясняется тем, что проходные цепи находятся в напряженном состоянии и поэтому легко разрушаются. Распад и перестройка проходных макромолекул в аморфных прослойках облегчает складывание цепей в кристаллиты, что и приводит к увеличению энтальпии плавления, т.е. количества кристаллической фазы полимера. Частичное разру-

шение и аморфизация кристаллов происходит на более глубоких стадиях окисления. Кристаллическая фаза чистого ПП становится менее однородной, на что указывает уширение пика плавления. Увеличение кристаллической фазы при окислении изотактического ПП в начале этого процесса отмечали в работах [28–30] при описании структурных эффектов, происходящих в ПП в процессе его окисления. При  $170^\circ\text{C}$  (рис. 3б) окисление происходит быстро, поэтому стадию окисления сократили до 15 мин. Количество кристаллической фазы сначала также заметно увеличивается (как при  $140^\circ\text{C}$ ), затем уменьшается. В бимодальном пике плавления в процессе окисления наблюдается последовательное уменьшение как низкотемпературной, так и высокотемпературной составляющей.

На рис. 4 и 5 представлены результаты окисления композиций ПП с ОУНТ-1, а на рис. 6 и 7 – результаты окисления композиций ПП с ОУНТ-2 соответственно при 140 и  $170^\circ\text{C}$ .

На кривых плавления композитов при  $140^\circ\text{C}$  (рис. 4а и 6а) появляется низкотемпературное



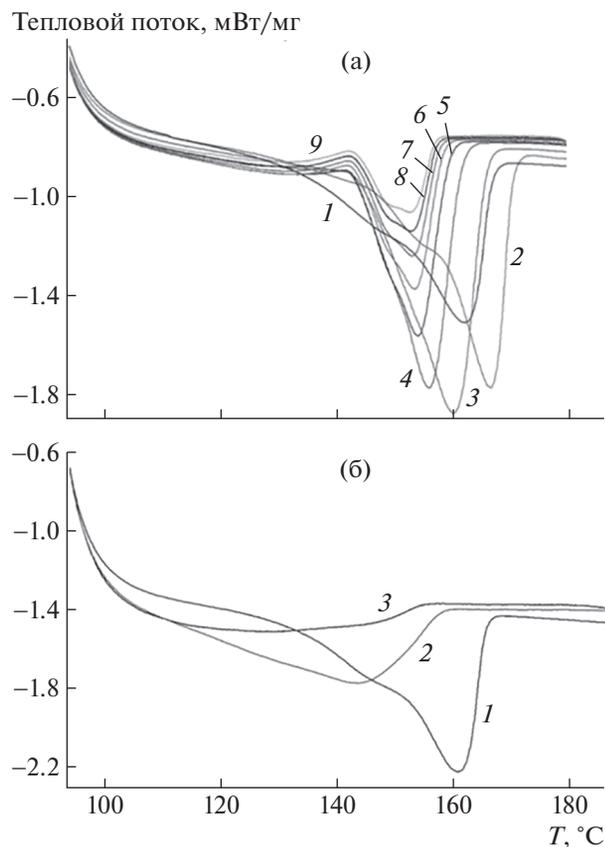
**Рис. 4.** Термограммы плавления композита ИПП с ОУНТ-1 (2.56 мас. %) при окислении в токе воздуха при 140 (а) и 170°C (б). а : измерение проводилось каждый час (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе через 1 ч, 3 – 2 ч, 4 – 3 ч, 5 – 4 ч, 6 – 5 ч, 7 – 6 ч, 8 – 7 ч, 9 – 8 ч); б: 1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе через 15 мин, 3 – 30 мин, 4 – 45 мин, 5 – 1 ч, 6 – 75 мин, 7 – 90 мин, 8 – 105 мин, 9 – 2 ч.

плечо, причем в бимодальном пике плавления в композите основную долю (в отличие от чистого полимера) представляет высокотемпературная составляющая. Можно также отметить, что при окислении пик плавления ПП в композитах в отличие от пика плавления чистого ПП становится уже и имеет более высокое значение. Из этого можно сделать вывод, что окисленный ПП в композитах имеет более совершенную структуру, чем окисленный чистый ПП, что свидетельствует о перестройках в структуре кристаллов полимера, приводящих к их усовершенствованию. Такие наблюдения относятся ко всем исследованным композитам с ОУНТ-1 и ОУНТ-2.

При окислении при 170°C образцов композитов с невысоким содержанием наполнителя (рис. 4б и 6б) в отличие от того, что наблюдается для образца чистого ПП, виден один пик плавления при температуре 154–155°C. Можно считать,

что в процессе окисления этих композитов образуется полимер с достаточно совершенной структурой, которая не меняется от времени окисления. Таким образом, кривые плавления композитов с небольшим содержанием ОУНТ-1 (2.5 и 2.8 мас. %), которые снимали на каждой стадии процесса окисления (каждый час), свидетельствуют о заметном ингибировании этого процесса.

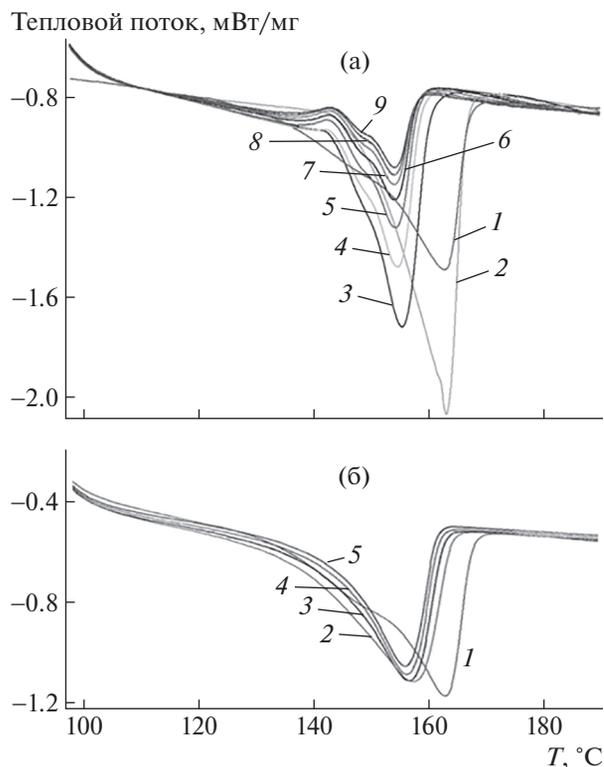
При содержании наполнителя (8 и 13 мас. %) в процессе окисления при 140°C (рис. 5а и 7а) происходит более медленное разрушение полимера, чем чистого полимера. На кривых плавления наблюдается один пик плавления при достаточно высоких значениях. При окислении этих образцов при 170°C (рис. 5б и 7б) происходит быстрое разрушение полимерной матрицы, более эффективное для образца с содержанием наполнителя 13 мас. %.



**Рис. 5.** Термограммы плавления композита ИПП с ОУНТ-1 (8 мас. %) при окислении в токе воздуха при 140 (а) и 170°C (б). а: 1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе 1 ч, 3 – 2 ч, 4 – 3 ч, 5 – 4 ч, 6 – 5 ч, 7 – 6 ч, 8 – 7 ч, 9 – 8 ч; б: 1 – второе плавление, измерение проводилось через 15 мин, 2 – 15 мин, 3 – 30 мин.

Зависимости изменения  $T_{пл}$  ПП и композитов с ОУНТ-1 и ОУНТ-2 от времени окисления при различном содержании наполнителей при 140 и 170°C представлены на рис. 8. При 140°C (рис. 8а) видно, что температура плавления кристаллов ПП в композитах после окисления в течение 1 ч сначала немного увеличивается, потом уменьшается до некоторого постоянного значения и больше практически не меняется, в отличие от того, что наблюдается в чистом полимере. Температура плавления за все время окисления в композитах изменяется от 165–166 до 153°C, в то время как для чистого ПП через 3 ч окисления она становится меньше 140°C. Из этого можно сделать вывод, что окисленный ПП в композитах имеет более совершенную структуру, чем ПП, образующийся в процессе окисления чистого полимера.

Другая картина наблюдается при 170°C (рис. 8б). При невысоком содержании наполнителя (2.6–2.8 мас. %) значения  $T_{пл}$  более высокие по сравнению с аналогичными данными для чистого ПП, что свидетельствует об ингибировании процесса

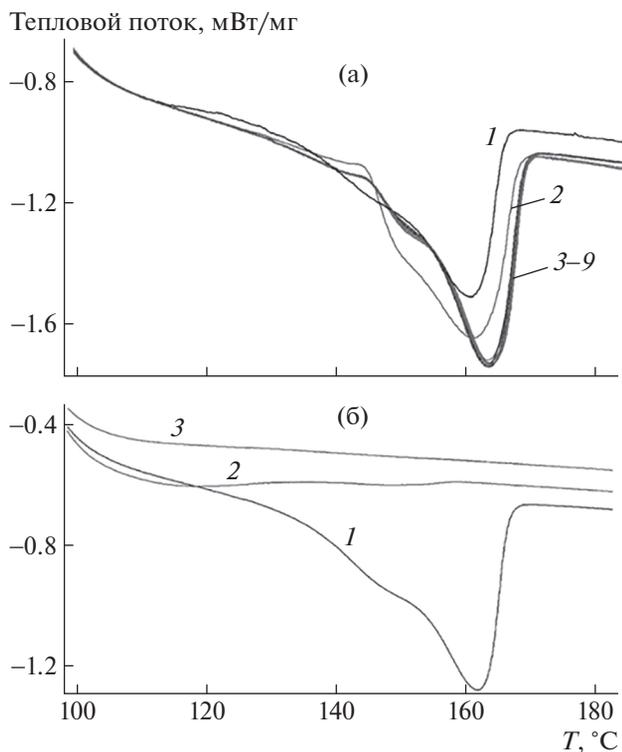


**Рис. 6.** Термограммы плавления композита ИПП с ОУНТ-2 (2.8 мас. %) при окислении в токе воздуха при 140 (а) и 170°C (б). а: измерение проводилось каждый час (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе ИПП в течение 1 ч, 3 – 2 ч, 4 – 3 ч, 5 – 4 ч, 6 – 5 ч, 7 – 6 ч, 8 – 7 ч, 9 – 8 ч); б: измерение проводилось каждые 15 мин (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе 15 мин, 3 – 30 мин, 4 – 45 мин, 5 – 1 ч.

окисления. В то же время для композиций с содержанием наполнителя 8–13 мас. %  $T_{пл}$  резко уменьшается. Это указывает на ускорение термоокислительного разложения полимера в композициях.

На рис. 9 приведены данные по изменению относительного содержания кристаллической фазы в чистом ПП и композитах ПП с ОУНТ-1 и ОУНТ-2 при различных составе и температуре (140 и 170°C). Видно, что характер изменения кристаллической фазы чистого ПП при окислении отличается, от поведения кристаллической фазы в композитах ПП/ОУНТ-1 и ОУНТ-2, как при 140, так и при 170°C.

В процессе окисления при 140°C содержание кристаллической фазы как в ПП, так и в композитах на его основе, сначала увеличивается, а потом уменьшается. При этом величина кристаллической фазы при одинаковых временах окисления в композитах значительно выше, чем в чистом ПП. Известно, что способность к окислению определяется морфологией полимеров. Процесс окисления полимеров протекает преимуще-



**Рис. 7.** Термограммы плавления композита ИПП с ОУНТ-2 (13 мас. %) при окислении в токе воздуха при 140 (а) и 170°C (б). а: измерение проводилось каждый час (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе ИПП в течение 1 ч, 3 – 2 ч, 4 – 3 ч, 5 – 4 ч, 6 – 5 ч, 7 – 6 ч, 8 – 7 ч, 9 – 8 ч); б: измерение проводилось каждые 15 мин (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе 15 мин, 3 – 30 мин).

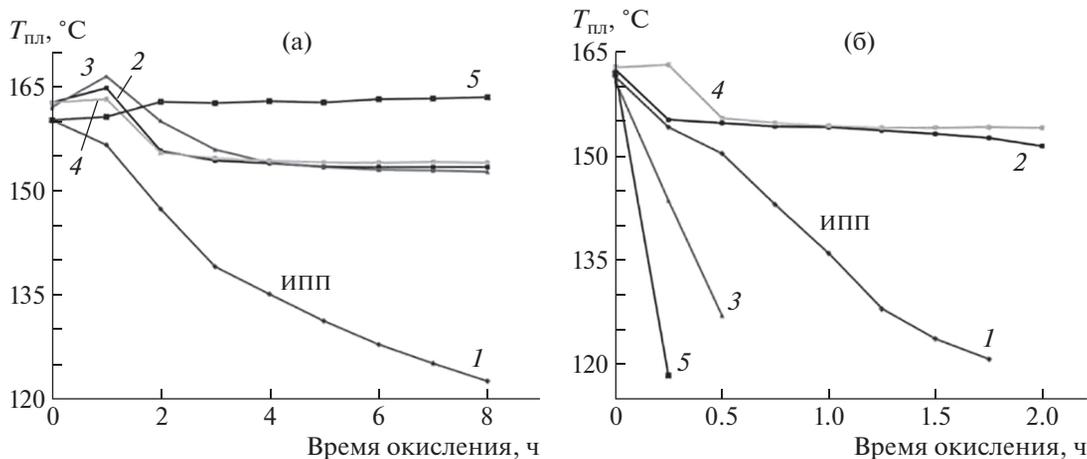
ственно в аморфных областях полимера, тогда как кристаллические участки окисляются существенно медленнее. Более высокое содержание

кристаллической фазы ПП в композитах в процессе окисления при одинаковых временах контакта с кислородом воздуха свидетельствует о заметном ингибировании этого процесса. Увеличение содержания наполнителя приводит к более высоким значениям кристалличности полимера, т.е. наполнитель ингибирует процесс окисления и разрушения кристаллитов ПП.

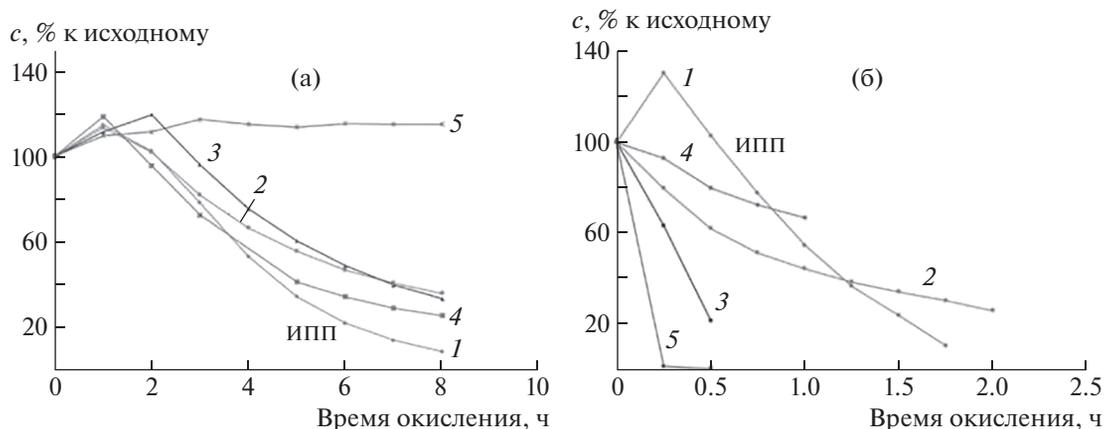
Интересно отметить, что для образца с содержанием наполнителя 13 мас. %, количество кристаллической фазы почти не меняется от времени окисления. Можно полагать, что полимер с более высоким адгезионным взаимодействием с наполнителем при исследованных условиях практически не окисляется.

При окислении при 170°C наблюдается другая картина. Заметное увеличение количества кристаллической фазы в начальный момент наблюдается для чистого ПП. Затем с большой скоростью происходит ее уменьшение. Для композитов с невысоким содержанием наполнителя (2.6–2.8 мас. %) происходит постоянное уменьшение кристаллической фазы, но с намного меньшей скоростью. В то же время для композитов с содержанием наполнителя 8–13 мас. % уменьшение кристаллической фазы протекает намного быстрее, чем для чистого ПП и композитов с невысоким содержанием наполнителей. В течение 0.5–1 ч материалы полностью деструктурируют.

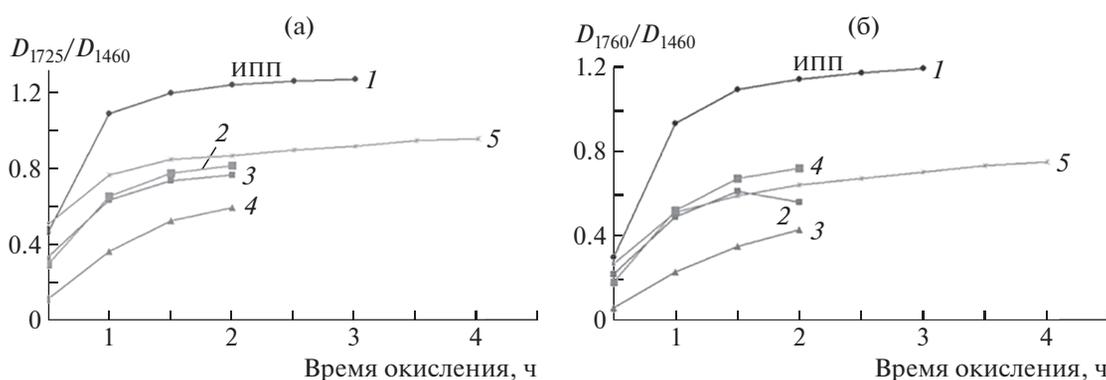
Из полученных данных следует, что надмолекулярная структура ПП определяет характер окисления ПП, как это было показано ранее, а углеродные нанотрубки при температуре 140°C, т.е. ниже температуры плавления ПП, тормозят процесс термоокисления.



**Рис. 8.** Зависимость изменения температуры плавления при 140 (а) и 170°C (б) ИПП и композитов с ОУНТ-1 и ОУНТ-2 от времени окисления при окислении образцов на воздухе по данным ДСК. 1 – окисление ИПП, 2 – ИПП/ОУНТ-1 (2.56 мас. %), 3 – ИПП/ОУНТ-1 (8 мас. %), 4 – ИПП/ОУНТ-2 (2.81 мас. %), 5 – ИПП/ОУНТ-2 (13 мас. %).



**Рис. 9.** Зависимость изменения относительного содержания  $c$  кристаллической фазы при 140 (а) и 170°C (б) в ИПП и композитах с ОУНТ-1 и ОУНТ-2 при окислении образцов на воздухе по данным ДСК. 1 – окисление ИПП, 2 – ИПП/ОУНТ-1 (2.56 мас. %), 3 – ИПП/ОУНТ-1 (8 мас. %); 4 – ИПП/ОУНТ-2 (2.81 мас. %), 5 – ИПП/ОУНТ-2 (13 мас. %).



**Рис. 10.** Зависимость изменения относительной интенсивности полос  $D_{1725}/D_{1460}$  (а) и  $D_{1760}/D_{1460}$  (б) от времени окисления. 1 – ИПП, 2 – ИПП/ОУНТ-1 (2.56 мас. %), 3 – ИПП/ОУНТ-1 (8 мас. %), 4 – ИПП/ОУНТ-2 (0.71 мас. %), 5 – ИПП/ОУНТ-2 (13 мас. %).

Поведение композитов в процессе окисления при высоких температурах и концентрациях можно объяснить следующим образом: при увеличении концентрации наполнителей вследствие значительного уменьшения толщины полимерного слоя на поверхности частиц облегчается доступ кислорода, что ускоряет термоокислительное разложение полимера. Возможная агломерация частиц наполнителя, особенно при высоких его концентрациях и температурах, усиливает каталитическое действие нанокремнезема на термоокисление полимера [22]. Все это приводит к тому, что термоокисление начинается раньше по сравнению с композитами с низким содержанием наполнителя.

Изменения, происходящие в образцах ПП и композитов с ОУНТ в процессе окисления проанализированы с помощью ИК-спектроскопии. Процесс окисления сопровождается постоянным ростом интенсивности пиков полос в области

1710–1760  $\text{см}^{-1}$ , а также полосы в области 3500  $\text{см}^{-1}$ , соответствующим колебаниям группы СО кетонов и альдегидов и гидроксильных групп. Эти группы образуются в результате окисления ПП [31]. Их содержание в продуктах окисления ПП в исследованных композитах различно. Была проведена оценка изменения соотношения интенсивности пиков при 1720 и 1760  $\text{см}^{-1}$  к интенсивности пика при 1460  $\text{см}^{-1}$ , соответствующего наличию групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  в основной цепи полимера в чистом ПП и в композитах с ОУНТ (рис. 10). Как видно, в композитах значительно меньше значения отношений этих групп по сравнению с тем, что наблюдается в чистом ПП. Заметное уменьшение относительного содержания кислородсодержащих групп в композитах ПП с ОУНТ в процессе их окисления указывает на ингибирование данного процесса.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии также подтверждают вывод об ингибировании

термоокислительной деструкции ПП одностенными углеродными нанотрубками.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные нанотрубки благодаря своим акцепторным свойствам действуют как ловушка свободных радикалов, прерывая цепь окисления ПП, что приводит к уменьшению концентрации пероксильных радикалов. Также благодаря своим барьерным свойствам трубки способствуют уменьшению газопроницаемости кислорода. Полимер в композите в процессе окисления характеризуется более совершенной структурой по сравнению с чистым ПП, на что указывает более узкий пик плавления и более высокое значение температуры плавления. Это тормозит диффузию кислорода и препятствует окислению полимера. Результатом этого является действие нанотрубок как ингибитора термоокислительной деструкции ПП.

При повышении концентрации ОУНТ следует ожидать снижения эффективности наполнителя как вследствие агломерации частиц, так и из-за снижения молекулярной подвижности ПП. При плавлении композита у поверхности ОУНТ образуется упорядоченный межфазный слой из полимерных цепей, затрудняющий доступ радикалов к наполнителю. В расплаве возможность агрегации частиц увеличивается, что приводит к уменьшению скорости реакции наполнителя с радикалами. Это соответствует результатам, полученным при 170°C для образцов с высокой концентрацией ОУНТ-1 (8 мас. %) и ОУНТ-2 (13 мас. %), которые указывают на ускорение термоокисления в таких условиях.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РАН (Государственное задание № FFZE-2022-0009).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang Z., Song P., Tong L., Guo Z. // *Thermochim. Acta*. 2008. V. 473. № 1–2. P. 106.
2. Junlong Yang, Yajiang Huang, Yadong Lv, Pengfei Zhao, Qi Yang, Guangxian Li // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. P. 11184.
3. Gopakumar T.G., Page D.J.Y.S. // *Polym. Eng Sci*. 2004. V. 44. P. 1162.
4. Jun Y.-S., Um J.G., Jiang G., Yu A. // *Polym. Lett*. 2018. V. 12. № 10. P. 885.
5. Капачауксене Я.П., Юревичене Р.П., Шляпников Ю.А. // *Кинетика и катализ*. 1967. Т. 8. № 1. С. 212.
6. Verdejo R., Bernal M.M., Romasanta L.J., Lopez'Man'chado M.A. // *J. Mater. Chem*. 2011. V. 21. P. 3301.
7. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. *Антиокислительная стабилизация полимеров*. М.: Химия, 1988.
8. He Y., Fan D., Chen J., Zhao J., Lv Y., Huang Y., Li G., Kong M. // *Polym. Adv. Technol*. 2022. V. 33. № 2. P. 503.
9. Галимов И., Газеева Д.Р., Булгаков Р.Г. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2011. № 10. С. 2070.
10. Watts P., Fearon P., Hsu W., Billingham N., Kroto H., Walton D. // *J. Mater. Chem*. 2003. V. 13. P. 491.
11. Zeinalov E.B., Kosmehl G. // *Polym. Degrad. Stab*. 2001. V. 71. P. 197.
12. Yang J., Huang Y., Lu Y., Li S., Yang Q., Li G. // *Carbon*. 2015. V. 89. P. 340.
13. Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Shchegolikhin A.N., Tsvetkova V.I., Korolev Yu.M. // *Polymer Science A*. 2004. V. 46. № 3. P. 242.
14. Koval'chuk A.A., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 9. P. 3149.
15. Kostandov L.A., Enikolopov N.S., Dyachkovsky F.S. // *Pat*. 4241112 USA. 1980.
16. Дьячковский Ф.С., Новоклюнова Л.А. // *Успехи химии*. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
17. Монахова Т.В., Недорезова П.М., Богаевская Т.А., Цветкова В.И., Шляпников Ю.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1988. Т. 30. № 11. С. 2415.
18. Pol'shchikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Krashenninikov V.G., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Sinevich E.A., Monakhova T.V., Muradyan V.E. // *Nanotechnol. Russia*. 2013. V. 8. № 1–2. P. 8027.
19. Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Monakhova T.V., Klyamkina A.N., Shchegolikhin A.N., Krashenninikov V.G., Muradyan V.E., Popov A.A., Margolin A.L. // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 5–6. P. 286.
20. Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V., Popov A.A., Margolin A.L. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 8. № 6. P. 874.
21. Achaby M.E., Arrakhiz F.-E., Vaudreuil S., Qaiss A.K., Bousmina M., Fassi-Fehri O. // *Polym. Compos*. 2012. P. 733.
22. Margolin A.L., Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Polschikov S.V. // *Polym. Degradat. Stab*. 2018. V. 156. P. 59.
23. Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F. // *Organometallics*. 1994. V. 13. P. 954.
24. Kaminsky W., Funck A. // *Macromolecules*. 2007. № 260. P. 1.
25. Alexandre M., Martin E., Dubois P., Mart M.G., Jerome R. // *Chem. Mater*. 2001. V. 13. № 2. P. 236.
26. Kaminsky W. // *Front. Chem. Sci. Eng*. 2018. V. 12. № 3. P. 555.
27. Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Krashenninikov V.G., Monakhova T.V., Arbuzov A.A. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 2. P. 161.
28. Мартынов М.А., Валегжанина К.А. // *Высокомолек. соед.* 1966. Т. 8. № 3. С. 376.
29. Shibryaeva L.S., Shatalova O.V., Krivandin A.V., Petrov O.B., Korzh N.N., Popov A.A. // *Polymer Science A*. 2003. V. 45. № 3. P. 244.
30. Emanuel N.M., Buchachenko A.L. *Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization*. Utrecht, The Netherlands: VNU Science Press, 1987.
31. Shibryaeva L.S., Rishina L.A., Shatalova O.V., Krivandin A.V. // *Polymer Science B*. 2011. V. 53. № 11–12. P. 618.