

К ВОПРОСУ О НУКЛЕИРОВАНИИ ТРУБНЫХ МАРОК СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ

А.В. Куличенко, О.Б. Ушакова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

А.Н. Иванов, А.И. Екимов, И.Л. Айзинсон, Н.В. Бисерова, Е.В. Калугина
Группа ПОЛИПЛАСТИК

Направленное регулирование кристаллической структуры полимеров, в частности полиолефинов, осуществляется с помощью введения в их состав различных добавок, так называемых нуклеирующих агентов [2, 3]. С их помощью в большинстве случаев в полимерном расплаве наблюдается гетерогенное зародышеобразование, т.е. нуклеатор в момент кристаллизации расплава находится в твёрдом состоянии, и процесс роста кристаллов происходит эпитаксиально на его поверхности [4, 7]. За счёт этого, как показывают исследования [3, 5, 6], увеличивается количество сферолитов, присутствующих в полимерном расплаве в момент его охлаждения, улучшаются механические и, в ряде случаев, оптические свойства готовых изделий. Также немаловажно отметить, что при использовании нуклеаторов, для образования большого количества кристаллитов в расплаве, требуется более низкая степень переохлаждения по сравнению с исходным полимером, т.е. расплав начинает затвердевать при более высокой температуре, что, в свою очередь, приводит, например, к снижению времени цикла литья под давлением. При производстве труб, особенно больших диаметров, можно надеяться, что затвердевание при более высокой температуре приведет к меньшему стеканию материала, т.е. снизит негативный эффект разнотолщинности и деформации по периметру трубы, тем самым упростит отладку технологического режима на стадии запуска.

Считалось [1], что этилен-пропиленовые сополимеры и полиэтилен плохо поддаются нуклеированию с помощью добавок. Однако в последнее время синтезировали новые добавки, которые, предположительно, способны действовать в качестве нуклеаторов в сополимерах пропилена и этилена.

Среди нуклеирующих агентов выделяют наиболее эффективные: соль органического фосфата (NA-11), дикарбоновой кислоты (HPN-68L) [8]. Они являются α -нуклеаторами, т.е. способствуют образованию моноклинной кристаллической структуры. Такая модификация, как показывают исследования [8, 7], отличается повышенной жёсткостью и прочностью. В то время как нуклеатор NU-100 приводит к повышенному содержанию кристаллической фазы (гексагональной), что, как предполагается, приводит к повышению ударной вязкости и небольшому снижению жёсткости.

В настоящей работе, используя современные методы физико-химического анализа, мы попытались получить более достоверную информацию о влиянии вышеупомянутых нуклеирующих агентов на трубные марки сополимеров пропилена и этилена.

Экспериментальная часть

В качестве полимера использовали два сополимера пропилена и этилена:

- статистический сополимер пропилена и этилена со средним содержанием полиэтилена (PPR) с ПТР_{230°C, 5кг} = 0,3–0,6 г/10 мин;
- блок-сополимер пропилена и этилена с малым содержанием полиэтилена (PPB) с ПТР_{230°C, 5кг} = 1,3 г/10 мин;

В качестве добавки использовали следующие нуклеирующие агенты:

- бицикло[2.2.1]гептан дикарбоновая кальциевая соль HPN-68L (Milliken & Company). Представляет собой белый порошок с температурой плавления (Тпл) 353°C.
- 2,2-метилтен-бис-(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат Irgastab NA-11 (Ciba). Представляет собой белый порошок, температуры плавления не наблюдается, разложение происходит в интервале 313–334°C.
- N,N'-дициклогексил-2,6-нафталиндикарбоксиамид NJSTAR NU-100 (Rika International). Белый порошок с интервалом плавления 375–385°C.

Введение добавок в полимеры осуществляли путем опудривания гранул перед литьем стандартных образцов. Изготовление стандартных образцов проводили методом литья под давлением на термопласт-автомате Haitian HTF90W.

Были отлиты стандартные образцы – лопатка тип 2 и брусок 80x4x10 мм.

Физико-механические свойства образцов оценивали по стандартным методикам: растяжение – по ГОСТ 11262–80, статический изгиб – по ГОСТ 4648–71, ударную вязкости по Шарпи – по ГОСТ 4647–80.

Теплофизические измерения проводили на приборе TA Instruments DSC Q100 в среде азота при скоростях нагревания и охлаждения 20 град/мин в динамическом и изотермическом режимах. В динамическом

режиме образец сначала нагревали до 200°C со скоростью 20°C/мин, а затем охлаждали до 35°C с той же скоростью. Проводили два цикла нагрева и охлаждения. Изотермы кристаллизации фиксировали при 120°C для PPR и при 140°C для PPB.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены данные ДСК для исследуемых композиций на основе сополимеров PPR и PPB.

Таблица 1. Результаты ДСК для сополимеров пропилена и этилена

Рецептура	Температура плавления, °C	Энтальпия плавления Дж/г	Температура кристаллизации, °C	Скорость кристаллизации при изотерме, мин*
PPR без добавок	143,0	72,3	95,3	30,0
PPR+0,1% NA-11	148,1	74,4	110,5	2,32
PPR+0,15% HPN-68L	148,4	76,3	111,4	2,18
PPR+0,1% NU-100**	133,7 145,1	65,1	104,4	4,32
PPB без добавок	165,3	73,3	120,4	24,1
PPB+0,1% NA-11	166	88,2	125,9	13,5
PPB+0,15% HPN-68L	165,9	85,5	123,7	11,9
PPB+0,1% NU-100**	153,2 167,8	58,9	123,8	15,4

* для PPR время изотермической кристаллизации определяли при 120°C, для сополимера PPB – при 140°C.

** на термограмме ДСК наблюдалось два пика плавления.

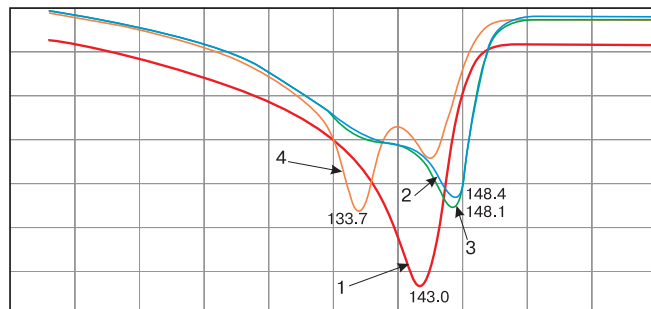
Анализ полученных термограмм плавления и кристаллизации показывает, что введение нуклеирующих агентов приводит к изменению всех теплофизических характеристик сополимеров.

Рассмотрим данные ДСК более подробно. Как и предполагали, с введением всех нуклеаторов наблюдается рост температуры кристаллизации по сравнению с исходным полимером, а также снижение времени кристаллизации, т.е. значительное ускорение кристаллизации.

Ненуклеированный статистический сополимер PPR имеет довольно низкую температуру кристаллизации, что объясняется присутствием в нем большого количества этиленовых звеньев, которые затрудняют образование более регулярной морфологии. Введением нуклеирующего агента HPN-68L удалось повысить $T_{кр}$ на 16,1°C, что говорит о высокой эффективности нуклеирования. При использовании нуклеаторов NA-11 и HPN-68L наблюдается повышение температуры плавления и энтальпии плавления (а значит и степени кристалличности), что подтверждает то, что эти нуклеаторы способствуют образованию моноклинной α -кристаллической структуры. При использовании нуклеи-

рующего агента NU-100 наблюдается падение температуры плавления. Это объясняется тем, что в надмолекулярной структуре полимера начинает доминировать гексагональная β -кристаллическая структура, которая имеет более низкую температуру плавления, чем α -модификация. Это подтверждает наличие двух пиков плавления на термограммах ДСК (рис. 1).

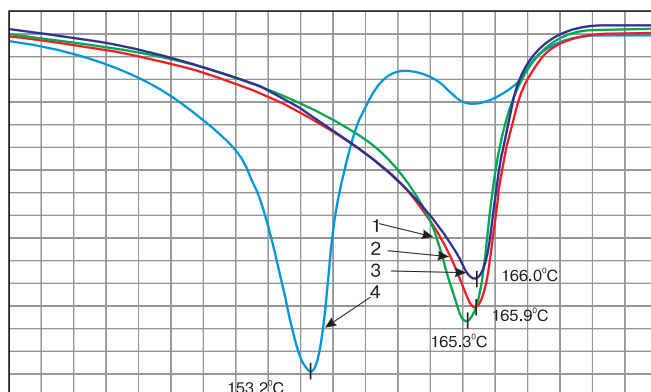
Рис. 1. Термограмма ДСК композиций PPR с нуклеаторами
1 – чистый PPR;
2 – PPR + 0,15% HPN-68L;
3 – PPR + 0,1% NA-11; 4 - PPR + 0,1% NU-100.



Следует отметить, что блок-сополимер PPB характеризуется достаточно высокой температурой кристаллизации, что, в принципе, может быть связано не с наличием добавки нуклеирующего агента, а с низкомолекулярными примесями, например, остатками катализатора. При введении добавок в этот полимер не наблюдается столь заметного эффекта, как в статистическом сополимере, хотя тенденция изменений аналогичная. Самое большое увеличение температуры кристаллизации было достигнуто при введении нуклеатора NA-11 и составило 5,5°C. При использовании нуклеаторов NA-11 и HPN-68L также наблюдается повышение температуры плавления и энтальпии плавления. В композиции с нуклеирующим агентом NU-100 также отмечено образование β -кристаллической структуры (наблюдается два пика плавления), но, в отличие от статистического сополимера PPR, для PPB β -пик плавления является более выраженным, по сравнению с α -пиком (рис. 2).

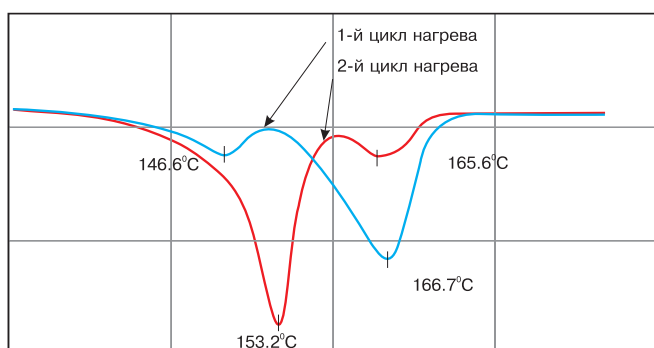
Рис. 2. Термограмма ДСК композиций PPB с нуклеаторами

- 1 – чистый PPB;
- 2 - PPB + 0,1% HPN-68L;
- 3 - PPB + 0,1% NA-11;
- 4 - PPB + 0,1% NU 100.



Этот эффект можно объяснить тем, что нуклеирование происходит преимущественно в ПП-структуре макромолекулы. В блок-сополимере эти фрагменты «четко выделяются отдельными образованиями». Интересно заметить, что при первом цикле нагрева композиций на основе сополимеров PPR и PPB, содержащих добавку NU-100, при котором проявляется термическая предыстория образца, в динамическом режиме пик плавления, отвечающий β -кристаллической фазе, имеет малую площадь по сравнению с пиком, отвечающим α -кристаллической фазе. При втором цикле нагрева картина меняется на противоположную. Рассмотрим это явление на примере термограммы плавления ДСК композиции на основе сополимера PPB (рис. 3).

Рис.3. Термограмма плавления ДСК PPB + NU-100



В приборе ДСК невозможно реализовать скорости охлаждения, соизмеримые со скоростями охлаждения полимерного расплава в литьевой форме термопласт-автомата, а доля образующейся β -кристаллической фазы в полимере сильно зависит от скорости охлаждения. Чем медленнее охлаждается полимерный расплав, тем больше будет достигаться доля β -кристаллической фазы.

Результаты физико-механических испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты физико-механических испытаний

Рецептура	σ_{pp} , МПа	ϵ_{pp} , %	$\sigma_{рт}$, МПа	$\epsilon_{рт}$, %	а, с/н кДж/м ²	E_i , МПа
PPR	31	>500	24	15	71P	830
PPR + 0,1% NA-11	31	>500	25	14	85P	925
PPR + 0,15% HPN-68L	29	>500	25	14	89P	915
PPR + 0,1% NU-100	31	490	24	14	77P	820
PPB	19	40	32	7,4	27,8P	1604
PPB + 0,1% NA-11	20	45	33	6,9	32,6P	1602
PPB + 0,1% HPN-68L	19	45	32	7,4	32,2P	1590
PPB + 0,1% NU-100	15,9	142,6	28,3	9,7	35P	1240

Данные физико-механических испытаний показывают, что при введении нуклеаторов в сополимер PPR наблюдается изменение только ударной вязкости и модуля упругости при изгибе. Интересно, что α -нуклеаторы NA-11 и HPN-68L улучшают одновременно и ударную вязкость, и модуль упругости значительно больше, чем NU-100, что не ожидалось в теории [7, 8].

Анализ результатов испытаний композиций на основе сополимера PPB показывает, что при использовании нуклеаторов NA-11 и HPN-68L происходит лишь небольшое увеличение ударной вязкости, при этом все остальные параметры находятся на прежнем уровне, в то время как при введении β -нуклеирующего агента NU-100 наблюдается изменение всего комплекса механических свойств. Как и предполагалось [7, 8], при введении β -нуклеирующего агента происходит значительное увеличение ударной вязкости и снижение модуля упругости. Также отметим 3-кратное возрастание относительного удлинения при разрыве, что говорит о том, что с увеличением доли β -кристаллической фазы растет эластичность полимера.

Выводы

Проведенные исследования показали, что введение таких нуклеирующих агентов, как HPN-68L, Irgastab NA-11, NJSTAR NU-100 в трубные марки сополимеров пропилена и этилена PPR и PPB приводит к улучшению термических свойств: повышается температура кристаллизации, скорость кристаллизации, в ряде случаев увеличивается степень кристалличности, наблюдается улучшение физико-механических свойств.

Добавки по-разному действуют на статистический и блок-сополимер пропилена и этилена. В случае введения нуклеаторов NA-11 и HPN-68L в сополимер PPR растет модуль упругости и ударная вязкость, а в PPB – только ударная вязкость.

Использование β -нуклеатора NU-100 приводит к значительному росту содержания β -кристаллической фазы, особенно в случае сополимера PPB. Изменение физико-механических характеристик неодинаково для сополимеров PPR и PPB. Большое количество этиленовых звеньев в сополимере PPR затрудняет образование высокого содержания β -кристаллической структуры, а также снижает степень кристалличности. Скорость охлаждения изделия сильно влияет на долю β -кристаллической структуры, образующейся в охлаждающемся полимерном расплаве.

Литература

1. Plastics Additive Handbook, Edited by Dr. H.Zweifel. 2nd Ed. Hanser Publishers. P. 671-682.
2. Plastics Additive Handbook, Edited by Dr. H.Zweifel. 5th Ed. Hanser Publishers, Munich (2001).
3. Botkin J.H., Dunski N., Maeder D. техническая информация Ciba Special Chemical.
4. Alcazar D., Ruan J., Thierry A., Lotz B. Macromolecules 39 (2006), 2832-2840.
5. Kristiancen M., Tervoort., Smith P., Goossens H. Macromolecules 38 (2005), 3688-3695.
6. Blomenhofer M., Ganzleben S., Hanft D., at all. Macromolecules 38 (2005), 3688-3695.
7. Иванов А.Н., Калугина Е.В. К вопросу о нуклеировании полипропилена. Пластические массы, 2007, №1, с. 11-15.
8. Патент США 2009 №0156743 А1.