

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА К УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ

Кузнецов Д. В., Муратов Д. С., Чердынцев В. В., Ильиных И. А., Шатрова Н. В.,
Бурмистров И. Н.

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Ленинский пр-т, 4

Получены композиционные материалы на основе полипропилена, устойчивые к УФ-излучению. Для оценки степени фотодegradации полипропилена и композитов на его основе главным инструментом являлась ИК-спектроскопия. При degradation полимера происходит разрыв химических связей и окисление материала. Данные процессы находят свое отражение на ИК-спектрах. Также о развитии процессов фотодegradации полимера можно судить по изменению структуры поверхности, подвергшейся облучению УФ. Это отражается на изменении краевого угла смачивания. Методами ИК-спектроскопии и измерения краевого угла смачивания исследовался полипропилен, стабилизированный различными УФ-абсорберами. В качестве наполнителей для полимерной матрицы использовались нитрид бора, многостенные углеродные нанотрубки и углеродные волокна. Получены и проанализированы ИК-спектры поглощения полипропилена и композитов на его основе. На основании полученных данных определены концентрации УФ-фильтров в полимерной матрице, необходимые для защиты материала от фотодegradации. В результате проведенных исследований установлено, что использованные наполнители значительно снижают degradation поверхности и кристаллической структуры композитов.

Ключевые слова: полипропилен, УФ-излучение, нанотрубки, нитрид бора.

STUDY OF UV-STABILITY OF POLYPROPYLENE-BASED COMPOSITES

Kuznetsov D. V., Muratov D. S., Tcherdyntsev V. V., Ilinykh I. A., Shatrova N. V.,
Burmistrov I. N.

National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Leninsky prospect, 4

In this study composite materials based on polypropylene with UV-stability were obtained. IR spectroscopy was used to assess the degree of photodegradation of polypropylene and polypropylene-based composites. Chemical bonds break and the material oxidizes during degradation of the polymer. These processes are reflected in the IR spectra. Also, the development of process of photodegradation of polymer can be studied by the change in the surface structure after effect of UV. This is reflected in the change of the contact angle. Polypropylene, stabilized by different UV-absorbers, was studied by IR spectroscopy and contact angle measurements. As a filler for polymer matrix there was used boron nitride, multiwall carbon nanotubes and carbon fibers. The infrared absorption spectra of polypropylene and polypropylene-based composites were obtained and analyzed. Concentrations of UV-filters in the polymer matrix, necessary to protect the material from photodegradation, were determined. The studies found that the fillers reduced the degradation of the surface and the crystal structure of composites.

Keywords: polypropylene, UV-radiation, nanotubes, boron nitride.

1. Введение

Полипропилен применяется во многих областях: в производстве плёнок (особенно упаковочных), тары, труб, деталей технической аппаратуры, в качестве электроизоляционного материала, в строительстве и так далее. Однако при воздействии УФ-излучения полипропилен теряет свои эксплуатационные характеристики [7] вследствие развития процессов фотодegradации [5]. Поэтому для стабилизации полимера применяются различные УФ-абсорберы (УФ-фильтры) – как органические [2,6], так и неорганические: дисперсные металлические, керамические частицы, углеродные нанотрубки и волокна [4,3].

Для оценки степени фотодеградациии полипропилена и композитов на его основе главным инструментом является ИК-спектроскопия. При деградации полимера происходит разрыв химических связей и окисление материала. Данные процессы находят свое отражение на ИК-спектрах. По числу и положению пиков в ИК-спектрах поглощения можно судить о природе вещества (качественный анализ), а по интенсивности полос поглощения – о количестве вещества (количественный анализ) [1], а, следовательно, и оценить степень деградации материала.

Также о развитии процессов фотодеградациии полимера можно судить по изменению структуры поверхности, подвергшейся облучению УФ. Это отражается на изменении краевого угла смачивания.

В данной работе методами ИК-спектроскопии и измерения краевого угла смачивания исследовался полипропилен, стабилизированный различными УФ-абсорберами.

2. Материалы и методика эксперимента

В качестве исходных материалов и наполнителей были использованы: полипропилен, низковязкий (ТУ 214535465768); многослойные углеродные нанотрубки диаметром не более 30 нм и длиной не более 5 мм; высокомодульное углеродное волокно, марки ВМН-4; гексагональный нитрид бора.

Образцы с различной массовой долей наполнителя в полимерной матрице были получены из исходных материалов методом экструзионного перемешивания.

В качестве метода для исследования изменения молекулярной структуры полимерных композитов под действием ультрафиолетового излучения использовалась ИК-Фурье спектроскопия. Съёмка спектров проводилась на спектрометре Thermo Nicolet 380 с приставкой для реализации метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Smart iTR с алмазным кристаллом. Съёмка велась с разрешением 4 см^{-1} , анализируемая область находилась в диапазоне $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Каждый спектр получен путем усреднения 32 проходов зеркала спектрометра. Спектр сравнения снимался перед съёмкой каждого образца.

Для исследования изменения поверхности экспериментальных полимерных композитов под действием ультрафиолетового излучения использовался метод определения краевого угла смачивания дистиллированной водой. Измерения краевого угла смачивания проводятся при помощи системы анализа формы капли KRÜSS EasyDrop DSA20. Для расчета краевого угла смачивания использовался метод Юнга – Лапласа. В данном методе оценивается полный контур капли; при подборе учитывается не только межфазные взаимодействия, которые определяют контур капли, но и то, что капля не разрушается за счет веса жидкости. После успешного подбора уравнения Юнга – Лапласа определяется краевой угол смачивания как наклон касательной в точке касания трех фаз.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Результаты исследований изменения молекулярной структуры полимерных композитов

На спектре полипропилена без наполнителя (рисунок 1) присутствуют все характерные для данного полимера линии. В первую очередь это линии колебаний атомов водорода в функциональных группах CH_3 и CH_2 . Линии в области волновых чисел 2498 см^{-1} и 2866 см^{-1} отвечают за асимметричные и симметричные валентные колебания метильной группы (CH_3), а линии 1450 см^{-1} и 1375 см^{-1} в свою очередь обусловлены изгибными симметричными и асимметричными колебаниями той же группы. Линии 2916 см^{-1} и 2837 см^{-1} относят к линиям валентных колебаний метиленовых групп (CH_2). Полосы на волновых числах 1116 см^{-1} , 998 см^{-1} , 974 см^{-1} , 900 см^{-1} , 841 см^{-1} и 809 см^{-1} принято относить к полосам регулярности, то есть к линиям, обусловленным областями регулярности полимера, также их иногда называют полосами кристалличности. Стоит отметить присутствие линии малой интенсивности в области 1735 см^{-1} , которую следует относить к колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$, что может быть связано с незначительным окислением полипропилена в процессе прессования. На спектре также присутствуют полосы, отвечающие за образование двойных связей $\text{C}=\text{C}$ ($1650\text{-}1600\text{ см}^{-1}$), возникших после облучения образца УФ-излучением. Ко всему прочему, именно этот образец характеризуется максимальной интенсивностью линии $\text{C}=\text{O}$.

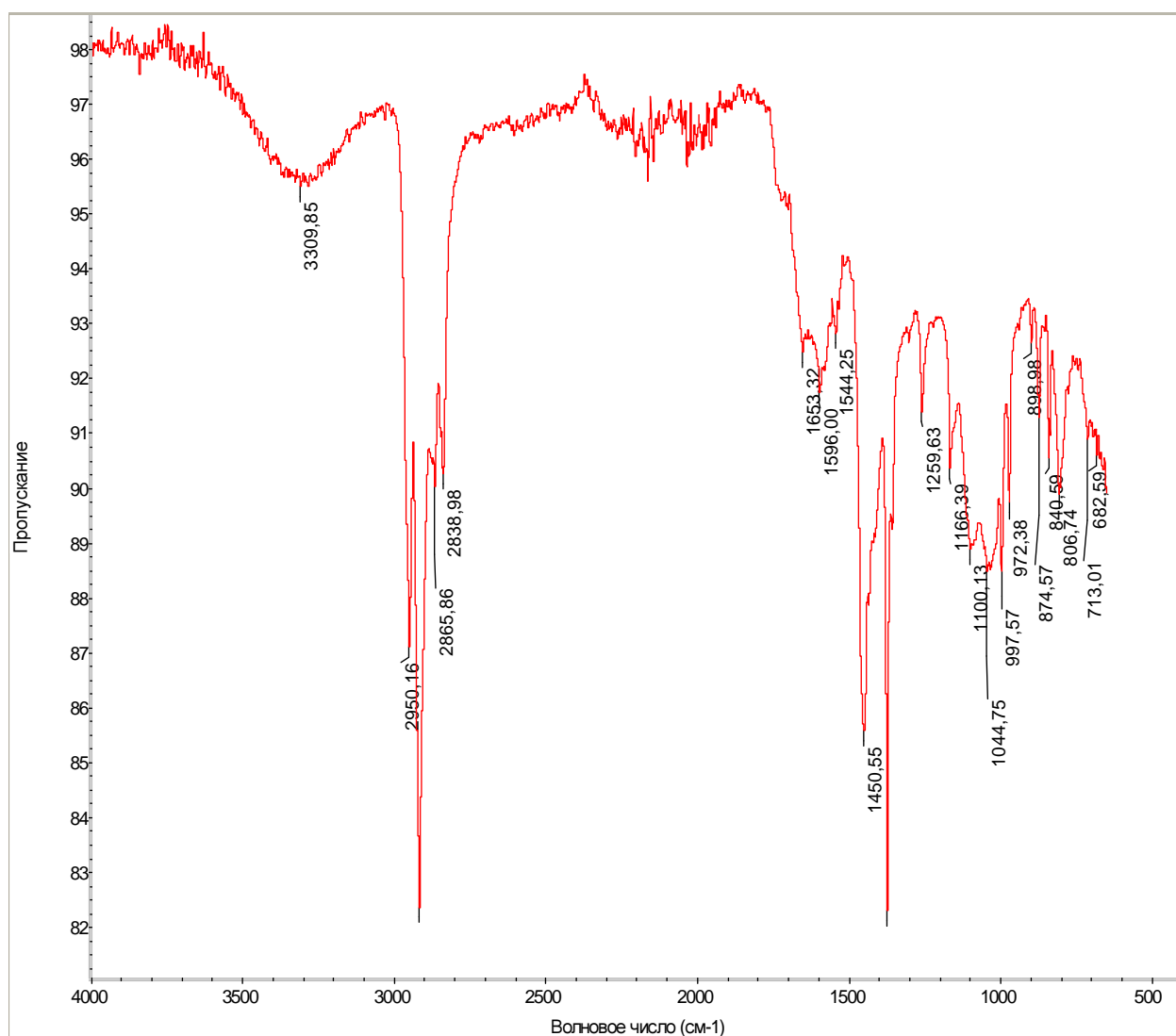


Рисунок 1. ИК спектры полипропилена после испытаний устойчивости к ультрафиолетовому излучению

В результате воздействия УФ-излучения на композиты, наполненные нитридом бора, образуются связи C=O ($1735-1710\text{ см}^{-1}$) различной природы (альдегидной, кетонной, эфирной). На спектрах облученных УФ-излучением образцов чистого полипропилена и полипропилена, содержащего 40 % и 25 % нитрида бора, присутствуют полосы, как правило, отвечающие за образование двойных связей C=C ($1650-1600\text{ см}^{-1}$). Полосы регулярности (кристалличности) в области волновых чисел $1300-900\text{ см}^{-1}$ на образцах полимерных композитов, подвергнутых УФ-облучению, заметно уширены, что говорит о частичной деградации кристаллической структуры полипропилена. Однако с увеличением степени наполнения полимерных композиционных материалов гексагональным нитридом бором деградация кристаллической структуры полипропилена уменьшается. УФ-воздействие также

привело к повышению гидрофильности поверхности образцов, что выражается в присутствии широкой линии гидроксогруппы в области 3000 см^{-1} .

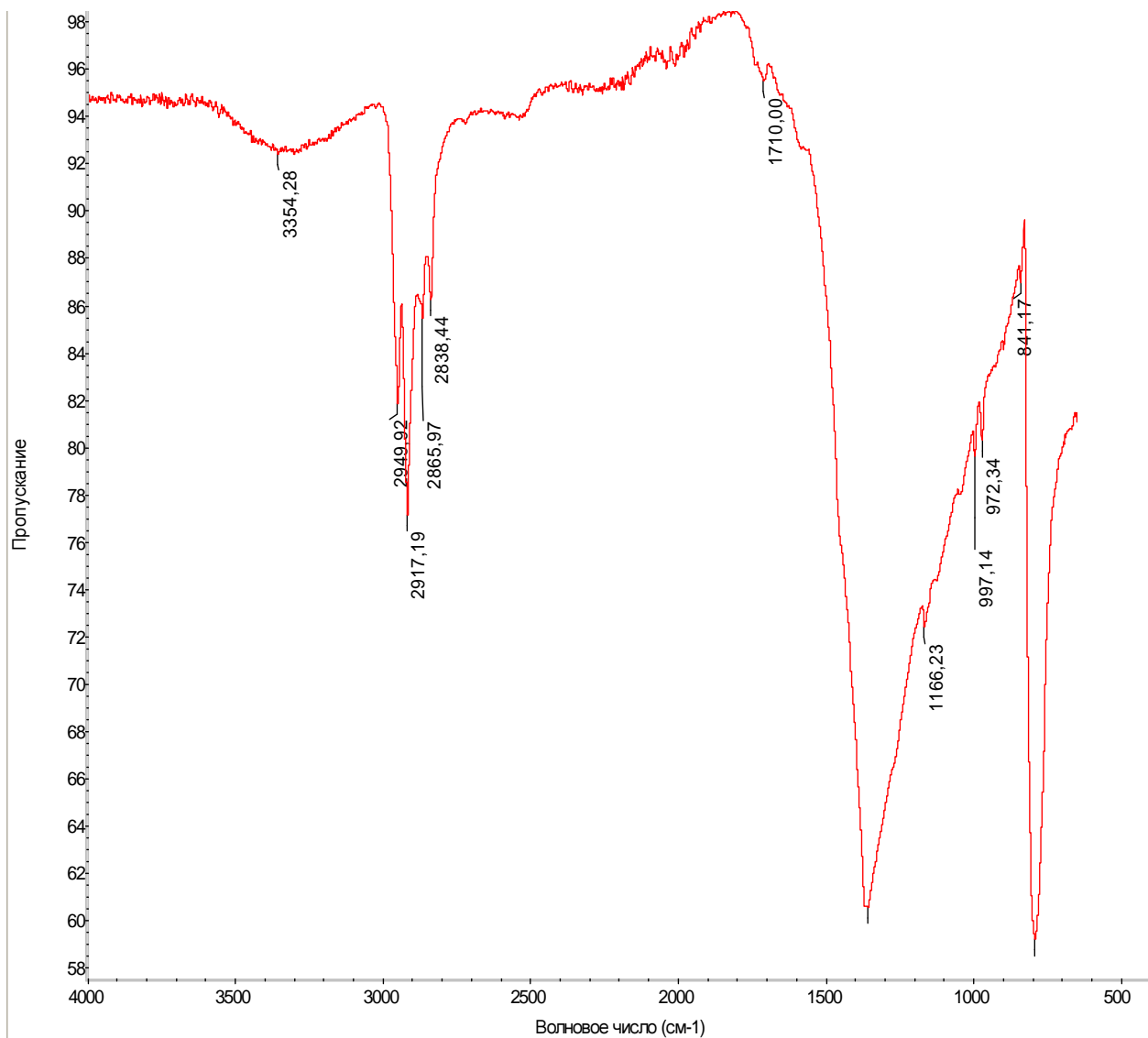


Рисунок 2. ИК спектры полимерного композита на основе полипропилена с 25 % (масс.) нитрида бора гексагонального после испытаний устойчивости к ультрафиолетовому излучению

Спектры же полипропилена, наполненного 20 % (масс.) смесью углеродных волокон и нанотрубок до и после испытаний, практически не отличаются друг от друга, в первую очередь это вызвано искажением спектра в виду сильного поглощения ИК-излучения углеродной составляющей материала.

На основании полученных данных, можно судить о наличии в образцах композитов на основе полипропилена, углеродного волокна ВМН-4 и углеродных нанотрубок малого количества связей $\text{C}=\text{O}$, в виду присутствия пика в области 1730 см^{-1} , однако, достоверно

судить о количестве данных связей в образцах не представляется возможным в связи с искажениями спектров.

3.2. Результаты исследования изменения поверхности полимерных композитов

В таблице 1 представлены результаты исследования изменения поверхности экспериментальных образцов полимерных композитов, наполненных нитридом бора гексагональным. Анализ результатов позволяет сделать вывод о том, что наполнение полипропилена нитридом бора гексагональным повышает устойчивость поверхности полимерных композитов к ультрафиолетовому излучению. Увеличение степени наполнения приводит к меньшей деградации поверхности, проявляющейся в увеличении гидрофильности, что хорошо согласуется с результатами исследования изменения молекулярной структуры экспериментальных образцов полимерных композитов.

Таблица 1. Результаты изменения краевого угла смачивания поверхности полимерных композитов, наполненных нитридом бором гексагональным вследствие испытания устойчивости к ультрафиолетовому излучению

Степень наполнения BN	Краевой угол смачивания, гр	
	До испытания	После испытания
0	50	70
25	80	89
40	91	99
70	96	101

Анализ результатов исследования изменения поверхности экспериментальных образцов полимерных композитов, наполненных смесью углеродных волокон и нанотрубок (табл. 2), позволяет сделать вывод о том, что наполнение полипропилена углеродными материалами делает данные полимерные композиты устойчивыми к ультрафиолетовому излучению. Данный факт объясняется тем, что углеродные материалы активно поглощают ультрафиолетовое излучение.

Таблица 2. Результаты изменения краевого угла смачивания поверхности полимерных композитов, наполненных углеродным волокном и нанотрубками вследствие испытания устойчивости к ультрафиолетовому излучению

Степень наполнения УВ+УНТ	Краевой угол смачивания, гр	
	До испытания	После испытания
0	50	70
20	48	49

4. Заключение

Согласно результатам исследования устойчивости композитов на основе полипропилена к ультрафиолетовому излучению добавление в полимер гексагонального нитрида бора

значительно снижает деградацию поверхности и кристаллической структуры композитов. Однако углеродные материалы активно поглощают ультрафиолетовое излучение, обеспечивая тем самым высокую устойчивость композитов на основе полимеров и углеродных волокон и нанотрубок к ультрафиолетовому излучению.

Список литературы

1. Смит А. Л. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. – М.: Мир, 1982.
2. Bertin D., M. Leblanc, S. R. A. Marque, D. Siri. Polypropylene degradation: Theoretical and experimental investigations // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – V. 95, I.5. – P. 782-791.
3. Guadagno L., Naddeo C., Raimondo M., Gorrasi G., Vittoria V. Effect of carbon nanotubes on the photo-oxidative durability of syndiotactic polypropylene // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – V.95, I. 9. – P. 1614-1626.
4. Horrocks A. R., Mwila J., Miraftab M., Liu M., Chohan S. S. The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene 2. Thermal and photodegradation // Polymer Degradation and Stability. – 1999. – V. 65, I.1. – P. 25-36.
5. Jia H., Wang H., Chen W. The combination effect of hindered amine light stabilizers with UV absorbers on the radiation resistance of polypropylene // Radiation Physics and Chemistry. – 2007. – V.76, I. 7. – P. 1179-1188.
6. Kaczmarek H., Ołdak D., Malanowski P., Chaberska H. Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene / cellulose compositions // Polymer Degradation and Stability. – 2005. – V.88, I.2. – P. 189-198.
7. Kotek J., Kelnar I., Baldrian J., Raab M. Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light // European Polymer Journal. – 2004. – V.40, I.12. – P. 2731-2738.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», Государственный контракт от 08 июля 2011 г. № 16.516.11.6099.

Рецензенты:

Серов Г. В., доктор технических наук, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ "МИСиС", г. Москва.

Кондаков С. Э., доктор технических наук, старший научный сотрудник кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ "МИСиС", г. Москва.

