Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 541.64:542.943 DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23004

Влияние процесса термоокисления на кристаллическую фазу полипропилена в композициях с одностенными углеродными нанотрубками

О. М. Палазник[1], П. М. Недорезова[1]✉, В. Г. Крашенинников[1], Д. П. Шашкин[1]

[1]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: polned@mail.ru

Поступила в редакцию: 01.10.2022 г.; после доработки: 03.11.2022 г.; принята в печать: 08.11.2022 г.

Аннотация – Проведено исследование процесса окисления полипропилена (ПП) в композициях с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ). Синтез композиций проводили в присутствии гомогенного металлоценового катализатора *рац*-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4PhInd)_2ZrCl_2$ в массе пропилена. В качестве активатора использовался метилалюмоксан. Методом ДСК показано, что введение ОУНТ в полимерную матрицу увеличивает ее термоокислительную стабильность и существенно влияет на характер изменений в кристаллической фазе в ходе окисления. Установлено, что полимер в композите в процессе окисления является более однородным, по сравнению с ПП, не содержащим ОУНТ, на что указывает узкий пик плавления, характеризующийся более высоким значением температуры плавления.

Ключевые слова: полипропилен, одностенные углеродные нанотрубки, полимеризация, термоокисление, температура плавления, степень кристалличности.

Materials with new functional properties

UDC 541.64:542.943 DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23004

Effect of thermal oxidation on the crystalline phase of polypropylene in composites with single-walled carbon nanotubes

Olga M. Palaznik[1], Polina M. Nedorezova[1]✉, Vadim G. Krasheninnikov[1], and Dmitry P. Shashkin[1]

[1]N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: polned@mail.ru

Received: October 1, 2022; Revised: November 3, 2022; Accepted: November 8, 2022

Abstract – The oxidation of polypropylene (PP) in composites with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) has been studied. Composites were prepared in bulk propylene using a homogeneous catalytic system *rac*-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4PhInd)_2ZrCl_2$ activated with methylalumoxane. It

has been shown by DSC that the introduction of SWCNTs into the polymer matrix increases the thermal-oxidative stability and significantly affects the nature of the change in the crystalline phase during oxidation. It is shown that the polymer in the composite during oxidation is more homogeneous than pure PP, as indicated by a narrow melting peak characterized by a higher melting temperature.

Keywords: polypropylene, single-walled carbon nanotubes, polymerization, thermal oxidation, melting temperature, degree of crystallinity.

ВВЕДЕНИЕ

Модификация полиолефинов путем введения наноразмерных углеродных наполнителей является перспективной для улучшения электрофизических, барьерных, трибологических характеристик и повышения термостойкости.

Основным недостатком полимеров является их способность к окислению под действием кислорода воздуха, что приводит к их деструкции. 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, являются: высокая удельная поверхность наполнителя, равномерность его распределения по объему и характер взаимодействия с полимером [6].

Вероятными причинами ингибирующего действия углеродных частиц может быть возможность адсорбции радикалов полимера на поверхности углеродов, что снижает их эффективность в продолжении цепи окисления, но не влияет на их гибель [7, 8]. Наночастицы графита могут вступать в реакцию с пероксильными радикалами полипропилена (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] говорится 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 обеспечивает получение композитов любого состава с равномерным распределением наполнителя по объему [15, 16]. Показано, что композиты изотактического ПП с графитом, графеновыми нанопластинами и фуллереном, полученные *in situ* полимеризацией, демонстрируют заметное повышение термоокислительной стабильности [17–21].

Целью работы являлось исследование влияния углеродного нанонаполнителя (одностенные углеродные нанотрубки) на процесс термоокисления ПП в зависимости от состояния полимерной матрицы.

Состояние матрицы (полукристаллическое или полностью аморфное) зависит от способа термической подготовки образцов композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы композиты, синтезированные на металлоценовом катализаторе. Метод синтеза подробно изложен в [22].

ПП, синтезированный, как описано в [22], характеризуется молекулярной массой 650000 – 700000 г/моль, молекулярно-массовым распределением около 2, степенью изотактичности около 90%.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия) в динамических условиях до 900°С при скорости нагрева 10°С/мин на воздухе или в аргоне.

Теплофизические характеристики образцов полимеров и композитов (температура и теплота плавления, температура кристаллизации) определяли на калориметре ДСК – 204 F1 фирмы Netzsch (Германия). Измерения проводили в атмосфере аргона, в режиме нагрев–охлаждение–нагрев при скоростях 10°С/мин. Кристалличность (К) определяли согласно [23] по формуле К (%)=($\Delta H_{пл}/\Delta H°_{пл}$)×100%, где $\Delta H_{пл}$ – теплота второго плавления. Энтальпию плавления ПП со степенью кристалличности 100% принимали равной $\Delta H°_{пл}$=165±18 Дж/г.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) пленок ПП и композитов ПП с ОУНТ проводили на дифрактометре Дрон-2 при скорости сканирования 1 град/мин. Степень кристалличности образцов (χ) находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллических компонент к общей интенсивности. Относительное количество α- и γ-модификаций ПП (Cα и Cγ) рассчитывали по соотношению интенсивностей рефлексов (130)α и (117)γ при $2\theta = 18{,}6°$ и 20,1° соответственно, которые являются характеристическими для α- и γ-фаз: Cα=Hα/(Hα+Hγ) (остальные рефлексы этих фаз практически совпадают) [24, 25]. Содержание кристаллических фаз в полимере находили из произведения относительного количества фазы на степень кристалличности χ.

Окисление проводили в изотермических условиях при температуре 140°С в рабочей камере калориметра в токе воздуха 50 мл/мин. До рабочей температуры доводили двумя способами: при первом способе образец нагревали от комнатной температуры до 140°С, для краткости этот способ назовем «снизу». При втором способе образец нагревали выше температуры плавления и затем охлаждали до 140°С, при этой температуре кристаллизация ПП еще не происходит, нагрев и охлаждение проводили также в токе аргоне. Этот способ для краткости назовем «сверху». Непрерывная регистрация нагрева и охлаждения позволяла контролировать процессы плавления и кристаллизации. Измерение количества кристаллической фазы (КФ) проводили, не вынимая образец из рабочей камеры калориметра стандартным методом ДСК в токе аргона при скорости нагрев/охлаждение 10°С/мин.

Методика исследования полученных композитов с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изложена в [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образцов композитов

В таблице 1 представлены теплофизические характеристики композитов, исследованных в данной работе.

Таблица 1. Теплофизические характеристики нанокомпозитов по данным работы [22]
Table 1. Thermophysical characteristics of nanocomposites according to [22]

№ образца	Содержание наполнителя, % масс.	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г ПП	$T_{кр}$, °C	К, %	$T_{мах}$, °C (воздух)	$T_{мах}$, °C (аргон)
1	0	160,2	99,0	124,0	60	337,0	469,0
2	1,2	163,0	106,0	131,4	64	376,9	478,9
3	2,56	164,9	103,1	133,1	62	361,9	485,5
4	8,02	161,1	80,6	134,2	50	283,7	490,4

Примечание: $T_{кр}$ – температура кристаллизации; К – степень кристалличности;
$T_{мах}$ – температура максимальной скорости потери массы в атмосфере аргона и на воздухе

Как видно из таблицы 1, ПП, синтезированный на поверхности наполнителей, характеризуется высокой температурой плавления 161,1 – 164,9°C, достаточно высокой степенью кристалличности, повышенной $T_{кр}$ по сравнению с чистым (ненаполненным ОУНТ) ПП. Увеличение $T_{кр}$ говорит о том, что частицы наполнителя являются нуклеаторами при кристаллизации полимера на его поверхности.

Характер распределения наполнителя в нанокомпозитах был исследован методом ПЭМ ультратонких срезов пленок композитов. На рисунке 1 представлена ПЭМ-микрофотография нанокомпозита ПП/ОУНТ 1,2% масс.

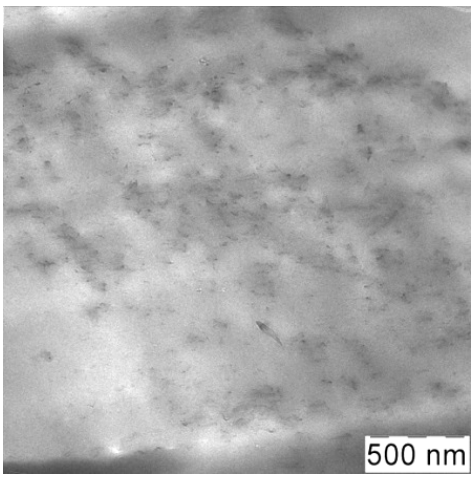


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии нанокомпозита ИПП/ОУНТ 1,2% масс..
Fig. 1. TEM micrographs of the mcIPP/SWNT nanocomposite 1.2% wt.

Из рисунка видно, что распределение нанонаполнителя в полимерной матрице достаточно однородное.

На основании данных ТГА по $T_{мах}$ исследованных образцов композитов, можно отметить, что при малом содержании наполнителей (до 2,56% масс.), отмечается рост $T_{мах}$ как при проведении анализа на воздухе, так и в инертной

атмосфере. Это свидетельствует об увеличении термо- и термоокислительной стабильности композиционных материалов на основе использованного нанонаполнителя. При проведении ТГА на воздухе увеличение содержания ОУНТ до 8% масс. (образец № 4, таблица 1) приводит к уменьшению значений температур T_{max}. Величина T_{max} становится даже ниже соответствующего значения для чистого ПП. Из таблицы 1 видно, что в атмосфере аргона температуры разложения ПП и композитов значительно выше, чем на воздухе, и зависят от содержания ОУНТ. Полученные данные указывают на то, что основной вклад в разложение ПП вносят термоокислительные процессы.

Окисление ПП в композитах ПП/ОУНТ

Для большинства полимеров температура плавления и температура кристаллизации отличается. В случае ПП отличие между температурами плавления и кристаллизации составляет примерно 35 градусов (рис. 2).

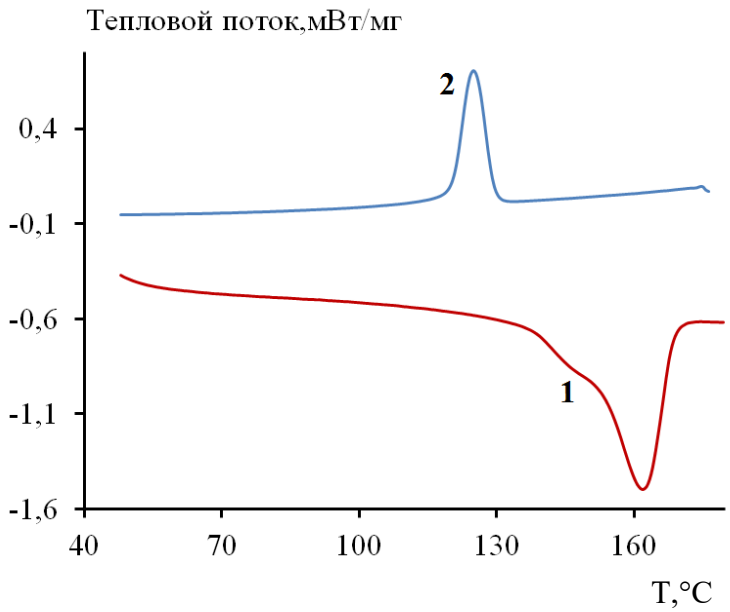


Рис. 2. Термограммы плавления (1) и кристаллизации ПП (2).
Fig. 2. Thermograms of melting (1) and crystallization of PP (2).

Это явление предоставило интересную возможность исследовать окисление ПП и композиций ПП/ОУНТ при одной температуре, в нашем случае при 140°С, но в разных состояниях полимерной матрицы: полукристаллическом или полностью аморфном в зависимости от способа достижения температуры – «снизу» или «сверху».

При способе «снизу» ПП находится в полукристаллическом состоянии, так как температура еще не достигла $T_{пл}$. При способе «сверху» охлаждение образца останавливается до начала кристаллизации, и образец находится в аморфном состоянии.

На рисунке 3 представлены термограммы плавления, характеризующие изменение кристаллической фазы (КФ) при окислении исходного ПП током воздуха снизу (а) и сверху (б).

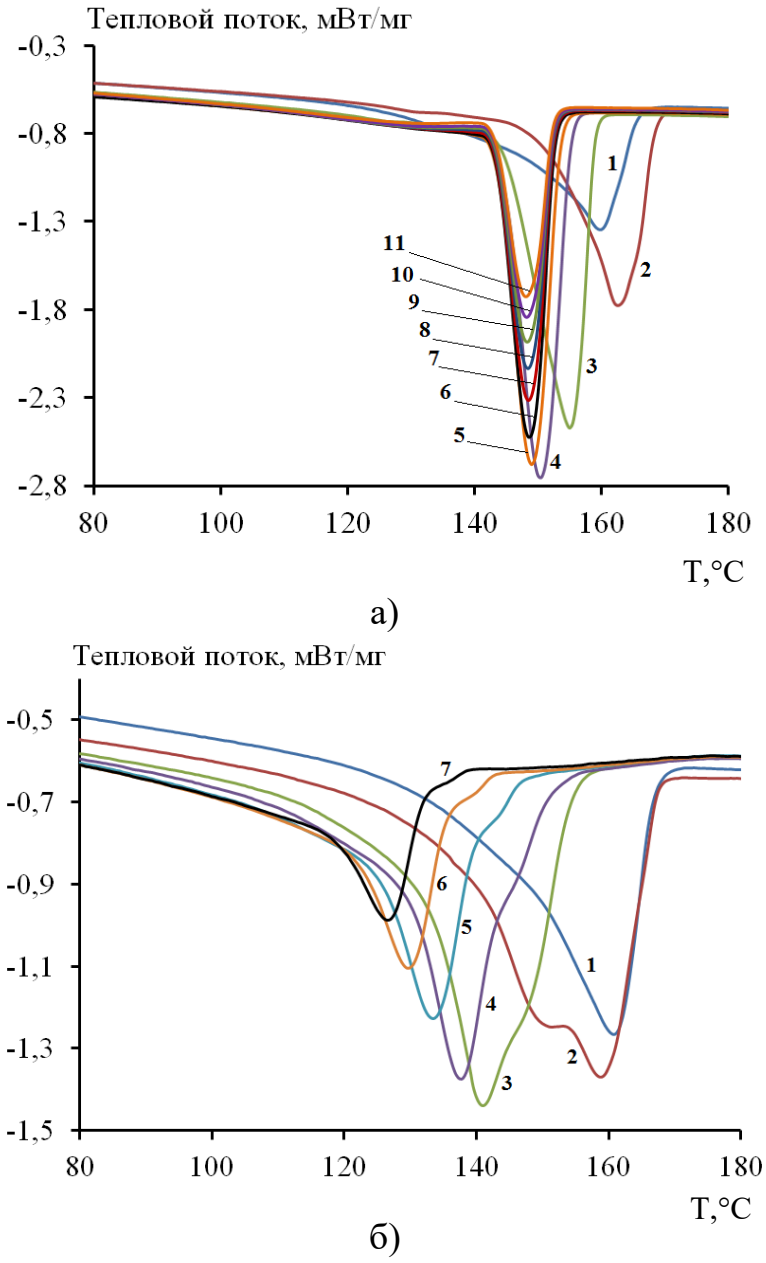


Рис. 3. Термограммы плавления ПП при окисление воздухом при температуре 140°С: а – «снизу», б – «сверху». 1 – второе плавление ПП, кривая 2 получена через 1 ч окисления в токе воздуха, 3 – через 2 ч, 4 – через 3 ч, 5 – через 4 ч, 6 – через 5 ч, 7 – через 6 ч, 8 – через 7 ч, 9 – через 8 ч, 10 – через 9 ч, 11 – через 10 ч.

Fig. 3. Thermograms of PP melting during oxidation with air at a temperature of 140°C: a – «from below», b – «from above». 1 – second melting of PP, curve 2 was obtained after 1 h of oxidation in air flow, 3 – after 2 h, 4 – after 3 h, 5 – after 4 h, 6 – after 5 h, 7 – after 6 h, 8 – after 7 h, 9 – after 8 h, 10 – after 9 h, 11 – after 10 h.

Видно, что окисление уже при первом измерении в обоих случаях приводит к увеличению количества КФ. Объяснить это можно тем, что часть регулярных цепей (например, проходные цепи полимера) не смогла достроить кристалл и находится в напряженном состоянии. Именно эти цепи будут рваться в первую очередь, и после обрыва достраивать этот кристалл.

В случае «снизу» распределение кристаллов ПП по размерам становится более однородным на что указывает узкий пик плавления, положение которого

в процессе окисления меняется мало, при этом в течении нескольких часов наблюдается рост кристалличности. В случае «сверху» рост кристалличности быстро прекращается, наблюдается широкий пик плавления и последовательное уменьшение количества КФ.

Изменение относительного содержания КФ в обоих случаях показано на рисунке 4.

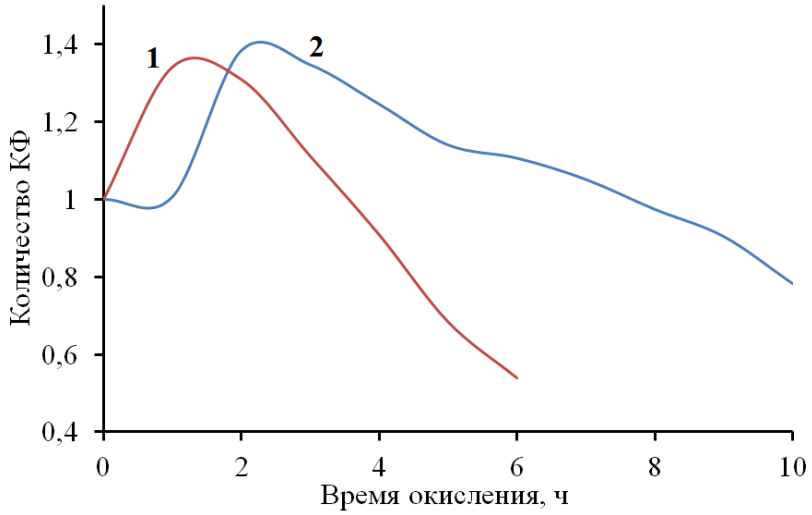
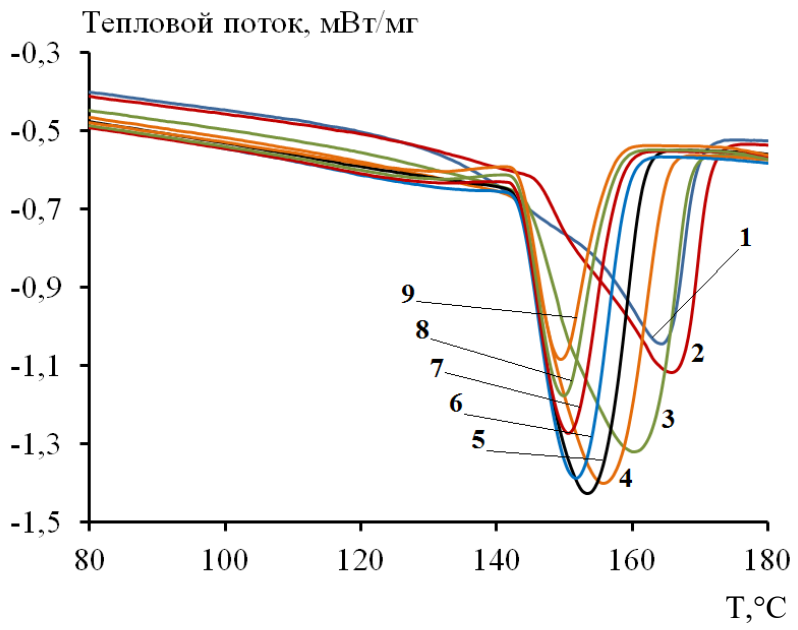


Рис. 4. Изменение относительного количества КФ от времени окисления ПП током воздуха при температуре 140°С. Окисление: 1 – «сверху», 2 – «снизу».

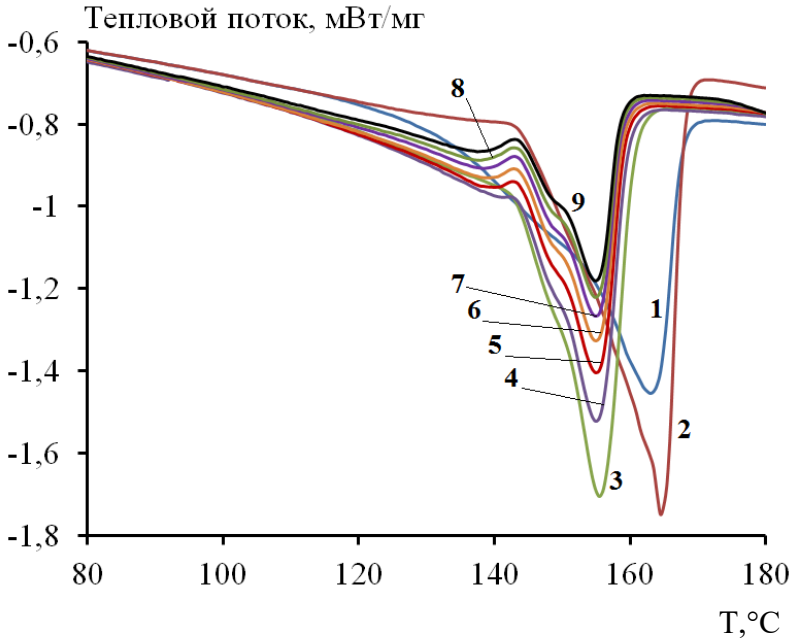
Fig. 4. Change in the relative amount of the crystalline phase as a function of the time of PP oxidation by air flow at a temperature of 140°C. Oxidation: 1 – «from above», 2 – «from below».

Анализ данных, приведенных на рисунке 4, показывает, что скорость изменения количества КФ в случае «сверху» примерно в 2 раза выше, чем в случае «снизу». Если в случае «сверху» через 6 ч окисления относительное содержание КФ составляет величину 0,55, то в случае «снизу» через 5 ч окисления относительное содержание КФ в 2 раза больше и составляет величину 1,1 (рис. 4). Этот факт имеет простое объяснение. Окисление происходит в основном в аморфной области полимера. При кристалличности исходного ПП примерно 50%, доля аморфной части в случае «снизу» примерно в 2 раза меньше, чем в случае «сверху». Соответственно и диффузия кислорода в ПП и окисление ПП происходит в два раза быстрее при окислении «сверху».

На рисунках 5 и 6 показано изменение термограмм плавления для образцов композитов ПП с углеродным наполнителем ОУНТ 2,56 и 8% масс. соответственно, а на рисунке 7 – изменение относительного содержания КФ при окислении при температуре 140°С «снизу» (а) и «сверху» (б).



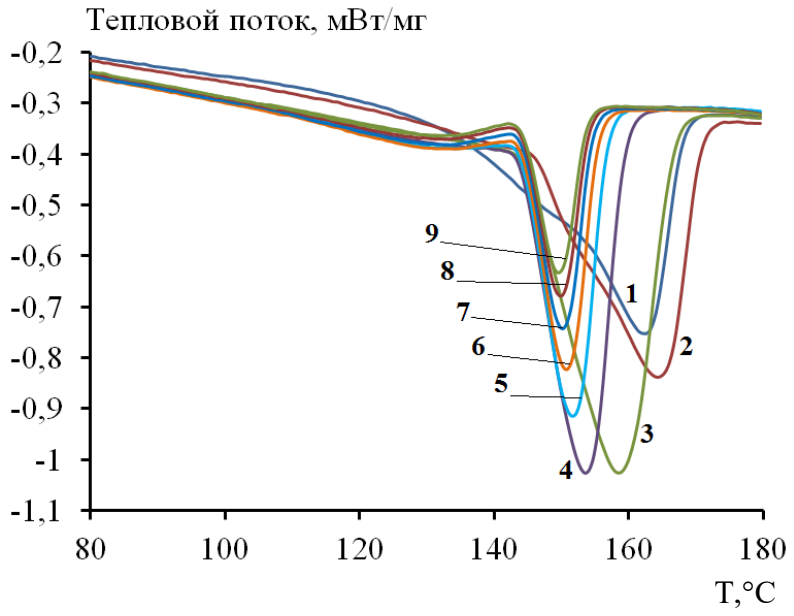
а)



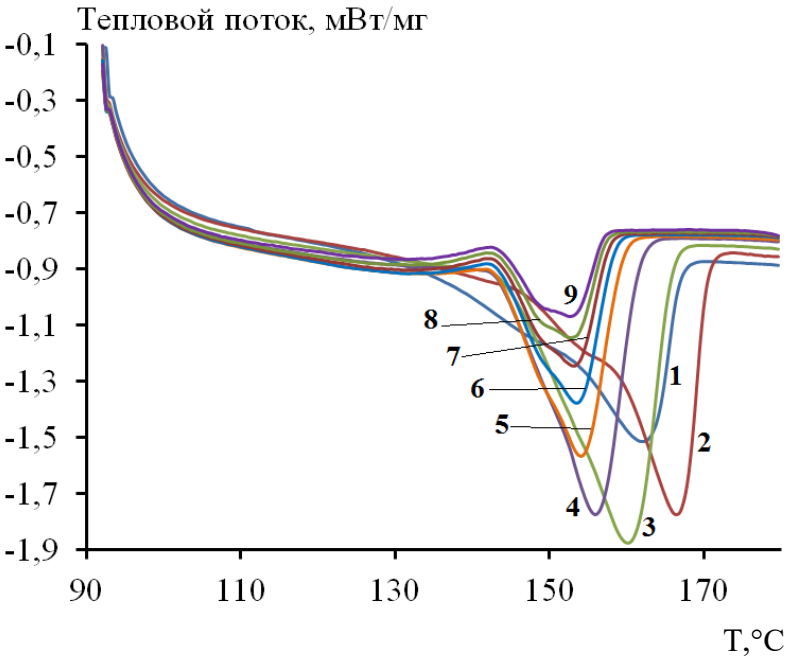
б)

Рис. 5. Термограммы плавления композита ПП/ОУНТ (2,56 масс. %) при окислении воздухом при температуре 140°С: а – «снизу», б – «сверху».
а: 1 – второе плавление ПП, кривая 2 получена через 1 ч окисления в токе воздуха, 3 – через 3 ч, 4 – через 5 ч, 5 – через 7 ч, 6 – через 9 ч, 7 – через 11 ч, 8 – через 13ч, 9 – через 15ч;
б: 1 – второе плавление ПП, кривая 2 получена через 1 ч окисления в токе воздуха, 3 – через 2 ч, 4 – через 3 ч, 5 – через 4 ч, 6 – через 5 ч, 7 – через 6 ч, 8 – через 7ч, 9 – через 8ч.

Fig. 5. Thermograms of melting of the PP/SWNT composite (2.56 wt. %) during air oxidation at a temperature of 140°C: a – «from below», b – «from above».
a: 1 – second melting of PP, curve 2 was obtained after 1 h of oxidation in air flow, 3 – after 3 h, 4 – after 5 h, 5 – after 7 h, 6 – after 9 h, 7 – after 11 h, 8 – after 13 h, 9 – after 15 h, 10 – after 17 h, 11 – after 19 h;
b: 1 – second melting of PP, curve 2 was obtained after 1 h of oxidation in air flow, 3 – after 2 h, 4 – after 3 h, 5 – after 4 h, 6 – after 5 h, 7 – after 6 h, 8 – after 7 h, 9 – after 8 h.



а)



б)

Рис. 6. Термограммы плавления композита ПП/ОУНТ (8 масс. %) при окислении воздухом при температуре 140°С: а – «снизу», б – «сверху».
а: 1 – второе плавление ПП, кривая 2 получена через 1 ч окисления в токе воздуха, 3 – через 3 ч, 4 – через 5 ч, 5 – через 7 ч, 6 – через 9 ч, 7 – через 11 ч, 8 – через 13ч, 9 – через 15ч;
б: 1 – второе плавление ПП, кривая 2 получена через 1 ч окисления в токе воздуха, 3 – через 2 ч, 4 – через 3 ч, 5 – через 4 ч, 6 – через 5 ч, 7 – через 6 ч, 8 – через 7ч, 9 – через 8ч.

Fig. 6. Thermograms of melting of the PP/SWNT composite (8 wt. %) during air oxidation at a temperature of 140°C: a – «from below», b – «from above».
a: 1 – second melting of PP, curve 2 was obtained after 1 h of oxidation in air flow, 3 – after 3 h, 4 – after 5 h, 5 – after 7 h, 6 – after 9 h, 7 – after 11 h, 8 – after 13 h, 9 – after 15 h;
b: 1 – second melting of PP, curve 2 was obtained after 1 h of oxidation in air flow, 3 – after 2 h, 4 – after 3 h, 5 – after 4 h, 6 – after 5 h, 7 – after 6 h, 8 – after 7 h, 9 – after 8 h.

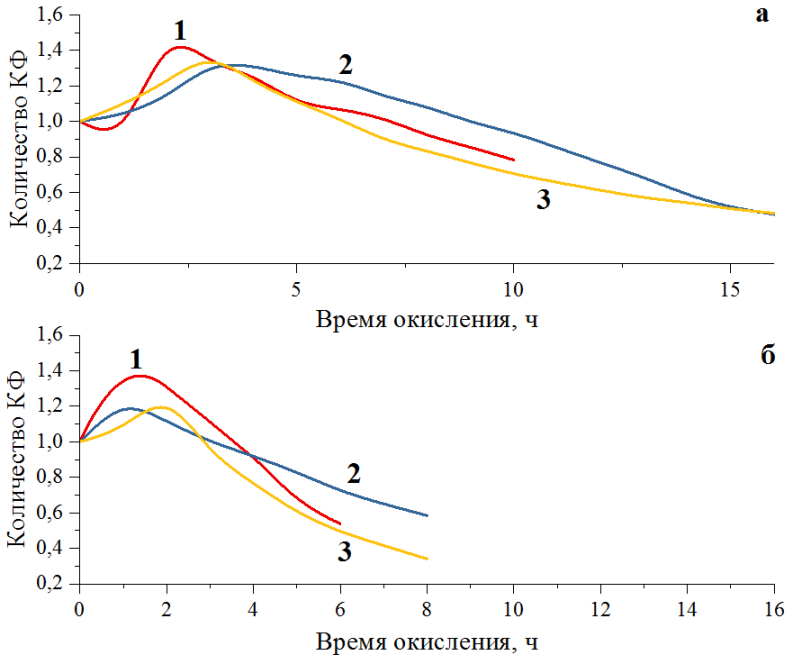


Рис. 7. Изменение относительного количества КФ ПП и композитов с ОУНТ от времени окисления на воздухе в зависимости от способа подготовки образцов: а – «снизу», б – «сверху»; 1 – окисление ПП, 2 – ИПП/ОУНТ (2,56 масс. %), 3 – ИПП/ОУНТ (8 масс. %).

Fig. 7. Change in the relative amount of the crystalline phase of PP and composites with SWNTs on the time of oxidation in air, depending on the method of sample preparation: a – «from below», b – «from above»; 1 – PP oxidation, 2 – IPP/SWNT (2.56 wt. %), 3 – IPP/SWNT (8 wt. %).

Из полученных данных видно, что наблюдается заметное увеличение содержания КФ полипропилена в начале окисления. В дальнейшем относительное содержание КФ при окислении «сверху» (то есть при окислении ПП, находящегося в аморфном состоянии) уменьшается в большей степени, чем при окислении «снизу». Известно, что надмолекулярная структура ПП определяет характер окисления ПП. Хотя кристаллы ПП проницаемы для кислорода, растворимость его в них намного меньше, поэтому окислительные процессы в основном происходят в аморфной фазе [26–28].

Можно отметить, что заметное увеличение относительного содержания КФ в первый час окисления наблюдается во всех случаях и особенно значительно для чистого ПП. Для композита с небольшим содержанием ОУНТ (2,56% масс.), можно увидеть более медленное изменение кристалличности ПП по сравнению с чистым ПП. Это указывает на ингибирование термоокисления ПП малыми добавками углеродного наполнителя. Интересно, что для композита с 8% масс. ОУНТ наблюдается более резкое уменьшение кристалличности полимера по сравнению с композитом с меньшим содержанием ОУНТ, что указывает на ускорение процессов термоокисления ПП при более высоких содержаниях наполнителя.

На рисунке 8 представлены данные по изменению $T_{пл}$ полипропилена в композитах при окислении образцов с различными способами подготовки.

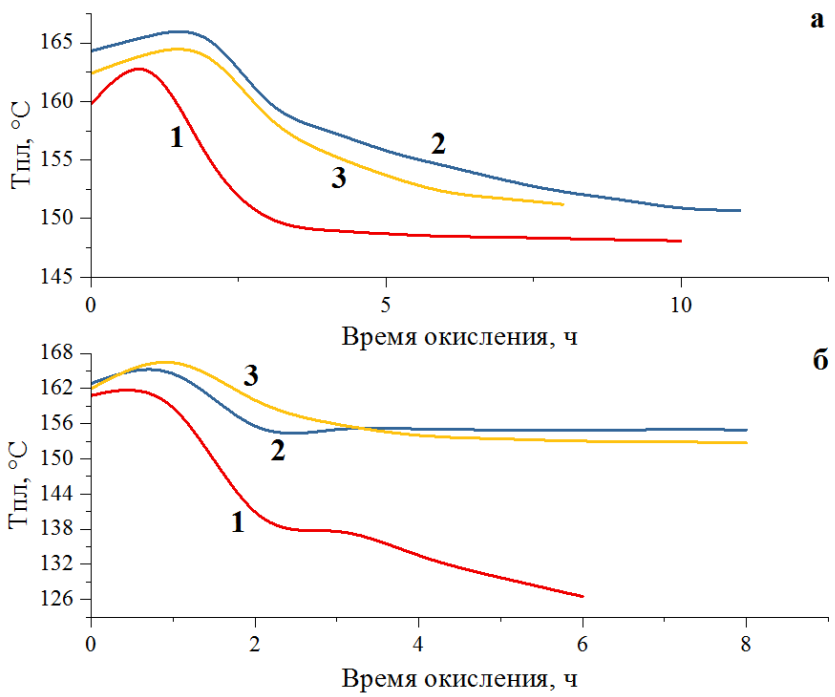


Рис. 8. Зависимость температуры плавления ($T_{пл}$) ПП и композитов с ОУНТ от времени окисления при окислении образцов на воздухе в зависимости от способа подготовки образцов: а – «снизу», б – «сверху»; 1 – окисление ПП, 2 – ИПП/ОУНТ (2,56 масс. %), 3 – ИПП/ОУНТ (8 масс. %).

Fig. 8. Dependence of the melting point (Tm) of PP and composites with SWCNTs on the oxidation time during the oxidation of the sample for color, depending on the good quality of the samples: a – «from below», b – «from above»; 1 – PP oxidation, 2 – IPP/SWNT (2.56 wt. %), 3 – IPP/SWNT (8 wt. %).

Как видно из рисунка 8(а) при окислении ПП «снизу», $T_{пл}$ сначала немного увеличивается до 163°С, затем уменьшается до 150°С, после чего практически не меняется. В то время как при окислении «сверху» наблюдается постоянное уменьшение $T_{пл}$ ПП и через 6 ч после начала эксперимента значение $T_{пл}$ составляет 126,5°С (рисунок 8, б). Уменьшение $T_{пл}$ ПП может быть связано как с уменьшением размера кристаллитов ПП, так и с появлением в процессе окисления в полимерной цепи различных структурных ошибок. В то же время $T_{пл}$ кристаллов ПП в композитах после окисления, независимо от режима подготовки образцов, сначала немного увеличивается в течение 1 ч, потом уменьшается до некоторого постоянного значения и больше практически не меняется, в отличие от того, что наблюдается в чистом полимере. $T_{пл}$ за все время окисления в композитах изменяется от 165 – 166 до 153°С.

Термоокисление КФ в композитах ПП/ОУНТ протекает намного медленнее, чем в КФ чистого ПП, по-видимому, как за счет барьерных свойств наполнителя, его акцепторных свойств по отношению к макрорадикалам, так и за счет образования более совершенной структуры КФ полимера. Появление более организованных структур полимерной матрицы в присутствии наполнителя, тормозит диффузию кислорода в полимер и препятствует его окислению.

Для изучения изменения кристалличности образцов ПП и его композитов с ОУНТ, подготовленных в режиме «снизу», методом РСА были исследованы пленки полимера и его композиций. На рисунке 9 представлены кривые РСА исходных не окисленных ПП и композита ПП с ОУНТ (2,56% масс.).

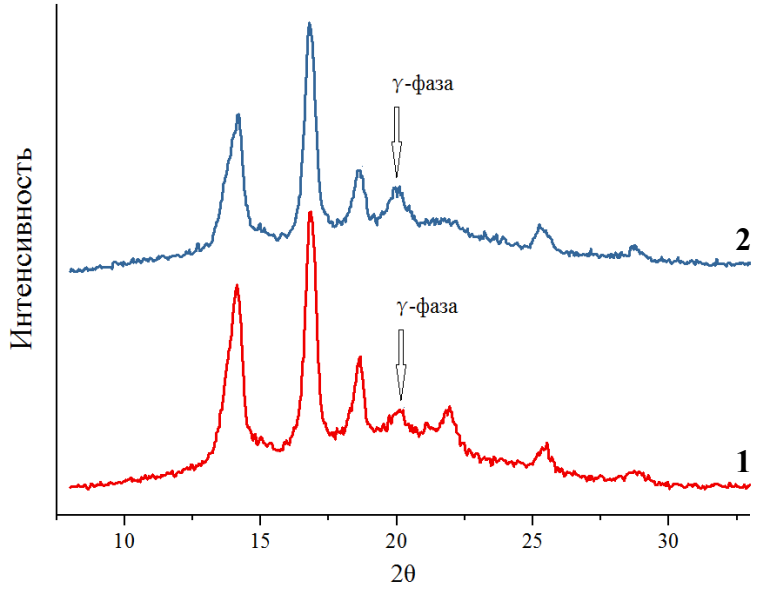


Рис. 9. Кривые РСА пленок: 1 – ПП и 2 – композита ПП/ОУНТ (2,56% масс.).

Fig. 9. Curves of X-ray diffraction analysis of films: 1 – PP and 2 – PP/SWNT composite (2.56% wt.).

В пленках полимера и композита при 2θ = 21° можно увидеть наличие γ-фазы ПП. Можно заметить, что в композите этот рефлекс заметно выше. В композите также практически отсутствует рефлекс при 2θ = 23°, что вероятно обусловлено более дефектной и менее упорядоченной кристаллической структурой полимерной матрицы.

В таблице 2 представлены данные о степени кристалличности (χ) и содержании α- и γ -фаз ПП в исследуемых материалах.

Таблица 2. Данные рентгеноструктурного анализа пленок ПП и композитов с ОУНТ

Table 2. Data of X-ray diffraction analysis of PP films and composites with SWCNTs

Образец	Время окисления, ч	χ, %	Относительное содержание кристаллических фаз, %		Содержание кристаллической фазы в полимере, %	
			α-фаза	γ-фаза	α-фаза	γ-фаза
ПП	0	56	67,4	33,6	37,7	18,8
	1	54	63,8	36,2	34,5	19,5
	3	64	62,7	37,3	40,1	23,9
ПП/ОУНТ (2,56 масс. %)	0	60	54,8	45,2	32,9	27,1
	1	59	54,1	44,9	31,9	26,5
	3	65	56,5	43,5	36,7	28,3
ПП/ОУНТ (8 масс. %)	0	58	56,2	43,8	32,6	25,4
	1	58	51,8	48,2	30,0	28,0
	3	63	59,7	40,3	37,6	25,4

Можно увидеть, что степень кристалличности ПП в композитах (58 – 60%) выше, чем у чистого полимера (56%). В полимерной матрице наблюдается достаточно высокое содержание γ-фазы ПП, содержание которой в композитах выше, чем у чистого ПП и соответственно содержание более совершенной α-фазы меньше. В процессе окисления чистого ПП наблюдается более резкое увеличение степени кристалличности, в отличие от композитов, что соответствует данным ДСК (рисунок 7, а). С ростом глубины окисления (до 3 ч) наблюдается рост содержания γ-фазы. По всей вероятности, это является следствием разрыва длинных изотактических последовательностей, образующиеся короткие изотактические цепи предпочтительно кристаллизуются в γ-фазу ПП [29, 30].

В композитах, где изначально больше γ-фазы ПП и кристаллы более дефектные, ее содержание в процессе окисления практически не меняется. В то же время в композитах наблюдается увеличение содержания α-фазы ПП, что коррелирует с данными ДСК, указывающими на образование более совершенной структуры полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно полагать, что ОУНТ ингибируют процессы термической и термоокислительной деструкции ПП, прежде всего в его аморфной области, в которой в основном сосредоточен наполнитель.

Полимер в композите в процессе окисления характеризуется более совершенной структурой, по сравнению с чистым ПП, на это указывает более узкий пик плавления и более высокое значение $T_{пл}$. Появление более организованных структур полимерной матрицы в присутствии наполнителя, тормозит диффузию кислорода в полимер и препятствует его окислению.

Таким образом, ОУНТ, введенные в полипропиленовую матрицу, не только улучшают барьерные, тепло- и электрофизические характеристики, но и обладают антиоксидантными свойствами.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской академии наук. Государственное задание № FFZE-2022-0009. Тема: «Полимеры и композиционные материалы нового поколения с заданными комплексами механических и функциональных свойств: синтез, структура и свойства, теория и моделирование».

ACKNOWLEDGMENT

The work is carried out within the framework of the Program of Fundamental Scientific Research of the Russian Academy of Sciences. Government Task No. FFZE-2022-0009. “Polymers and composite materials of a new generation with specified sets of mechanical and functional properties: synthesis, structure and properties, theory and modeling”

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Зейналов Э.Б., Агагусейнова М.М., Салманова Н.И. (2020). Влияние добавок наноуглерода на стабильность полимерных композитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология, 63*(11), 4–12. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206311.6213
2. Yuan B., Zhan Y., Sheng S., Li P., Zhao H., He Y. (2020). Exploration on the influence mechanism of heteroatom doped graphene on thermal oxidative stability and decomposition of polypropylene. *Materials Today Communications*, *25,* 101446. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101446
3. He Y., Fan D., Chen J., Zhao J., Lv Y., Huang Y., Li G., Kong M. (2022). Multiple stabilization roles of thermally reduced graphene oxide for both thermo- and photo-oxidation of polypropylene: deter, delay, and defend. *Polymers for Advanced Technologies, 33*(2), 505–513. https://doi.org/10.1002/pat.5532
4. Jun Y-S., Um J.G., Jiang G., Yu A. (2018). A study on the effects of graphene nano-platelets (GnPs) sheet sizes from a few to hundred microns on the thermal, mechanical, and electrical properties of polypropylene (PP)/GnPs composites. *Express Polymer Letters, 12*(10), 885–897. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.76
5. Капачаускене Я.П., Юревичене Р.П., Шляпников Ю.А. (1967). *Кинетика и катализ, 8*(1), 212.
6. Verdejo R., Bernal M.M., Romasanta L.J., Lopez'Man'chado M.A. (2011). Graphene filled polymer nanocomposites. *J. Mater. Chem., 21*(10), 3301–3310. https://doi.org/10.1039/C0JM02708A
7. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. (1988). *Антиокислительная стабилизация полимеров*. М.: Химия.
8. Польщиков С.В., Недорезова П.М., Монахова Т.В., Клямкина А.Н., Щеголихин А.Н., Крашенинников В.Г., Мурадян В.Е., Попов А.А., Марголин А.Л. (2013). Композиционные материалы на основе фуллеренов C_{60}/C_{70} и полипропилена, полученные полимеризацией *in situ. Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 55*(5), 582. https://doi.org/10.7868/S0507547513050139
9. Галимов Д.И., Булгаков Р.Г., Газеева Д.Р. (2011). Реакционная способность фуллерена C_{60} по отношению к пероксильным радикалам, генерируемым при жидкофазном окислении кислородом кумола и этилбензола. *Известия Академии наук. Серия химическая,* (10), 2070. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_23134169_86496102.pdf
10. Watts P., Fearon P., Hsu W., Billingham N., Kroto H., Walton D. (2003). Carbon nanotubes as polymerantioxidants. *J. Mater. Chem., 13*(3), 491-495. https://doi.org/10.1039/B211328G
11. Zeinalov E.B., Koßmehl G. (2001). Fullerene C_{60} as an antioxidant for polymers. *Polym. Degrad. Stab., 71*(2), 197–202. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00109-9
12. Yang J., Huang Y., Lu Y., Li S., Yang Q., Li G. (2015). The synergistic mechanism of thermally reduced graphene oxide and antioxidant in improving the thermo-oxidative stability of polypropylene. *Carbon, 89*, 340–349. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.069
13. Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Щеголихин А.Н., Цветкова В.И., Королев Ю.М. (2004). Полимеризационно наполненные электропроводящие композиции полипропилен-графит, полученные с использованием высокоэффективных металлоценовых катализаторов. *Высокомолекулярные соединения, Серия А, 46*(3), 426. https://elibrary.ru/download/elibrary_17390280_15833413.PDF

14. Koval'chuk A.A., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G. (2008). Synthesis and properties of polypropylene/multiwall carbon nanotube composites. *Macromolecules, 41*(9), 3149–3156. https://doi.org/10.1021/ma800297e
15. Pat. 4241112, USA, 1980.
16. Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А. (1984). Синтез и свойства полимеризационно-наполненных полиолефинов. *Успехи химии, 53*(2), 200–222. https://www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?jrnid=rc&paperid=3031&year_id=1984
17. Монахова Т.В., Недорезова П.М., Богаевская Т.А., Цветкова В.И., Шляпников Ю.А. (1988). Термоокислительная деструкция полипропилен-графитовых композиций. *Высокомолекулярные соединения, Серия А, 30*(11), 2415–2419. http://polymsci.ru/static/Archive/1988/VMS_1988_T30_11/VMS_1988_T30_11_2415-2419.pdf
18. Польщиков С.В., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Крашенниников В.Г., Аладышев А.М., Щеголихин А.Н., Шевченко В.Г., Синевич Е.А., Монахова Т.В., Мурадян В.Е. (2013). Композиционные материалы на основе графеновых нанопластин и полипропилена, полученные полимеризацией *in situ*. *Российские нанотехнологии, 8*(1-2), 64–73.
19. Monakhova T.V., Popov A.A., Margolin A.L., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V. (2014). Thermooxidation and chemiluminescence of polypropylene-graphite compositions. *Russian Journal of Physical Chemistry B, 8*(6), 874-880. https://doi.org/10.1134/S1990793114110062
20. Achaby M.E., Arrakhiz F.-E., Vaudreuil S., Qaiss A.K., Bousmina M., Fassi-Fehri O. (2012). Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polymer Composites, 33*(5), 733–744. https://doi.org/10.1002/pc.22198
21. Margolin A.L., Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Polschikov S.V. (2018). Effects of graphene on thermal oxidation of isotactic polypropylene. *Polymer Degradation and Stability, 156*, 59-65. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.029
22. Палазник О.М., Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Крашенинников В.Г., Монахова Т.В., Арбузов А.А. (2021).Синтез и свойства полимеризационно наполненных композитов на основе полипропилена и одностенных углеродных нанотрубок. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 63*(2), 138–151. https://elibrary.ru/item.asp?doi=10.31857/S2308113921020091
23. Годовский Ю.К. (1982). *Теплофизические методы исследования полимеров*. М: Химия.
24. Turner-Jones A., Aizewood J.M., Beckert D.R. (1964). Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromol. Chem., 75*(1), 134-158. https://doi.org/10.1002/macp.1964.020750113
25. Turner-Jones A. (1971). Development of the γ-crystal form in random copolymers of propylene and their analysis by DSC and x-ray methods. *Polymer, 12*(8), 487-508. https://doi.org/10.1016/0032-3861(71)90031-0
26. Мартынов М.А., Валегжанина К.А. (1966). Изменеие кристаллической структуры полипропилена в процессе термостарения. *Высокомолекулярные соединения, 8*(3), 376-379. http://polymsci.ru/static/Archive/1966/VMS_1966_T8_3/VMS_1966_T8_3_376-379.pdf
27. Шибряева Л.С., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Петров О.Б., Корж Н.Н., Попов А.А. (2003). Структурные эффекты в процессе окисления изотактического полипропилена. *Высокомолекулярные соединения. Серия А, 45*(3), 424. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_17255665_15220925.PDF
28. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. (1988). *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров.* М.: Наука.
29. Fisher D., Mulhaupt R. (1994). The influence of regio- and stereoirregularities on the crystallization behaviour of isotactic poly(propylene)s prepared with homogeneous group IVa metallocene/methylaluminoxane Ziegler-Natta catalysts. *Makromol. Chem. Phys., 195*(4), 1433-1441. https://doi.org/10.1002/macp.1994.021950426

30. Шибряева Л.С., Ришина Л.А., Шаталова О.В., Кривандин А.В. (2011). Термоокисление изотактического полипропилена, синтезированного на металлоценовом катализаторе. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 53*(12), 2179. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_17238628_13677346.pdf

References:

1. Zeynalov, E.B., Agaguseynova, M.M., & Salmanova, N.I. (2020). Effect of nanocarbon additives on stability of polymer composites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.], 63*(11), 4–12. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206311.6213
2. Yuan, B., Zhan, Y., Sheng, S., Li, P., Zhao, H., & He, Y. (2020). Exploration on the influence mechanism of heteroatom doped graphene on thermal oxidative stability and decomposition of polypropylene. *Materials Today Communications*, *25,* 101446. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101446
3. He, Y., Fan, D., Chen, J., Zhao, J., Lv, Y., Huang, Y., Li, G., & Kong, M. (2022). Multiple stabilization roles of thermally reduced graphene oxide for both thermo- and photo-oxidation of polypropylene: deter, delay, and defend. *Polymers for Advanced Technologies, 33*(2), 505–513. https://doi.org/10.1002/pat.5532
4. Jun, Y-S., Um, J.G., Jiang, G., & Yu, A. (2018). A study on the effects of graphene nano-platelets (GnPs) sheet sizes from a few to hundred microns on the thermal, mechanical, and electrical properties of polypropylene (PP)/GnPs composites. *Express Polymer Letters, 12*(10), 885–897. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.76
5. Kapachauskene, Ya.P., Yurevichene, R.P., & Shlyapnikov, Yu.A. (1967). *Kinetics and catalysis, 8*(1), 212.
6. Verdejo, R., Bernal, M.M., Romasanta, L.J., & Lopez'Man'chado, M.A. (2011). Graphene filled polymer nanocomposites. *J. Mater. Chem., 21*(10), 3301–3310. https://doi.org/10.1039/C0JM02708A
7. Shlyapnikov, Yu.A., Kiryushkin, S.G., & Maryin, A.P. (1988). *Antioxidant stabilization of polymers.* M.: Chemistry (in Russ.).
8. Polschikov, S.V., Nedorezova, P.M., Klyamkina, A.N., Krasheninnikov, V.G., Monakhova, T.V., Shchegolikhin, A.N., Popov, A.A., Margolin, A.L., & Muradyan, V.E. (2013). Composite materials based on fullerenes C_{60}/C_{70} and polypropylene prepared via *in situ* polymerization. *Polymer Science, Series B, 55*(5–6), 286–293. https://doi.org/10.1134/S1560090413050059
9. Galimov, D.I., Bulgakov, R.G., & Gazeeva, D.R. (2011). Reactivity of fullerene C_{60} towards peroxy radicals generated by liquid-phase oxidation of cumene and ethylbenzene with oxygen. *Russian Chemical Bulletin, 60*(10), 2107–2109. https://doi.org/10.1007/s11172-011-0323-4
10. Watts, P., Fearon, P., Hsu, W., Billingham, N., Kroto, H., & Walton, D. (2003). Carbon nanotubes as polymerantioxidants. *J. Mater. Chem., 13*(3), 491–495. https://doi.org/10.1039/B211328G
11. Zeinalov, E.B., & Koßmehl, G. (2001). Fullerene C_{60} as an antioxidant for polymers. *Polym. Degrad. Stab., 71*(2), 197–202. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00109-9
12. Yang, J., Huang, Y., Lu, Y., Li, S., Yang, Q., & Li, G. (2015). The synergistic mechanism of thermally reduced graphene oxide and antioxidant in improving the thermo-oxidative stability of polypropylene. *Carbon, 89*, 340–349. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.069
13. Nedorezova, P.M., Shevchenko, V.G., Shchegolikhin, A.N., Tsvetkova, V.I., & Korolev, Yu.M. (2004). Polymerizationally filled conducting polypropylene-graphite composites prepared with highly efficient metallocene catalysts. *Polymer Science, Series A, 46*(3), 242–249.
14. Koval'chuk, A.A., Nedorezova, P.M., Klyamkina, A.N., Aladyshev, A.M., Shchegolikhin, A.N., & Shevchenko, V.G. (2008). Synthesis and properties of polypropylene/multiwall carbon nanotube composites. *Macromolecules, 41*(9), 3149–3156. https://doi.org/10.1021/ma800297e
15. Pat. 4241112, USA, 1980.

16. Dyachkovsky, F.S., & Novokshonova, L.A. (1984). Synthesis and properties of polymerization-filled polyolefins. *Uspekhi Khimii, 53*(2), 200–222 (in Russ). https://www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?jrnid=rc&paperid=3031&year_id=1984
17. Monakhova, T.V., Nedorezova, P.M., Bogayevskaya, T.A., Tsvetkova, V.I., & Shlyapnikov, Yu.A. (1988). Thermooxidative destruction of polypropylene-graphite composites. *Polymer Science U.S.S.R., 30*(11), 2589–2594. https://doi.org/10.1016/0032-3950(88)90031-7
18. Pol'shchikov, S.V., Klyamkina, A.N., Krashenninikov, V.G., Aladyshev, A.M., Nedorezova, P.M., Shchegolikhin, A.N., Monakhova, T.V., Shevchenko, V.G., Sinevich, E.A., & Muradyan, V.E. (2013). Composite materials based on graphene nanoplatelets and polypropylene derived via *in situ* polymerization. *Nanotechnologies in Russia, 8*(1-2), 69–80. https://doi.org/10.1134/S1995078013010114
19. Monakhova, T.V., Popov, A.A., Margolin, A.L., Nedorezova, P.M., & Pol'shchikov, S.V. (2014). Thermooxidation and chemiluminescence of polypropylene-graphite compositions. Russian *Journal of Physical Chemistry B, 8*(6), 874–880. https://doi.org/10.1134/S1990793114110062
20. Achaby, M.E., Arrakhiz, F.-E., Vaudreuil, S., Qaiss, A.K., Bousmina, M., & Fassi-Fehri, O. (2012). Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polymer Composites, 33*(5), 733–744. https://doi.org/10.1002/pc.22198
21. Margolin, A.L., Monakhova, T.V., Nedorezova, P.M., Klyamkina, A.N., & Polschikov, S.V. (2018). Effects of graphene on thermal oxidation of isotactic polypropylene. *Polymer Degradation and Stability, 156*, 59–65. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.029
22. Palaznik, O.M., Nedorezova, P.M., Krasheninnikov, V.G., Shevchenko, V.G., Monakhova, & T.V., Arbuzov, A.A. (2021). Synthesis and properties of polymerization-filled composites based on polypropylene and single-wall carbon nanotubes. *Polymer Science, Series B, 63*(2), 161–174. https://doi.org/10.1134/S1560090421020093
23. Godovsky Yu.K. (1982). *Thermophysical methods for studying polymers.* M: Chemistry (in Russ.).
24. Turner-Jones, A., Aizewood, J.M., & Beckert, D.R. (1964). Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromol. Chem., 75*(1), 134–158. https://doi.org/10.1002/macp.1964.020750113
25. Turner-Jones, A. (1971). Development of the γ-crystal form in random copolymers of propylene and their analysis by DSC and x-ray methods. *Polymer, 12*(8), 487–508. https://doi.org/10.1016/0032-3861(71)90031-0
26. Martynov, M.A., & Valegzhanina, K.A. (1966). Changes of the crystalline structure of polypropylene in the process of thermoaging. *Polymer Science, 8*(3), 376–379 (in Russ.). http://polymsci.ru/static/Archive/1966/VMS_1966_T8_3/VMS_1966_T8_3_376-379.pdf
27. Shibryaeva, L.S., Shatalova, O.V., Krivandin, A.V., Korzh, N.N., Popov, A.A., & Petrov, O.B. (2003). Structural transformations in the oxidation of isotactic polypropylene. *Polymer Science, Series A, 45*(3), 244–253.
28. Emanuel, N.M., & Buchachenko, A.L. (1987). *Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization*., The Netherland, Utrecht: VNU Science Press.
29. Fisher, D., & Mulhaupt, R. (1994). The influence of regio- and stereoirregularities on the crystallization behaviour of isotactic poly(propylene)s prepared with homogeneous group IVa metallocene/methylaluminoxane Ziegler-Natta catalysts. *Makromol. Chem. Phys., 195*(4), 1433–1441. https://doi.org/10.1002/macp.1994.021950426
30. Shibryaeva, L.S., Shatalova, O.V., Krivandin, A.V., & Rishina, L.A. (2011). Thermal oxidation of isotactic polypropylene synthesized with a metallocene catalyst. *Polymer Science, Series B, 53*(11–12), 618–625. https://doi.org/10.1134/S1560090411120050