

УДК 678.742.3

β-НУКЛЕЙОВАНИЙ ПОЛІПРОПІЛЕН. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Асп. Р.Ш. Іскандаров

Наукові керівники: проф. Б.М. Савченко

доц. Н.В. Сова

Київський національний університет технологій та дизайну

Поліпропілен (ПП) є напівкристалічним полімером. Найбільш важливим фактором, що впливає на властивості – це його кристалічна структура. Одним з цікавих аспектів кристалічності ПП є той факт, що цей полімер може кристалізуватися у три види кристалічних структур (α , β і γ). Ця властивість має назву - поліморфізм. Як ми можемо спостерігати з ширококутової дифракції рентгенівських променів (ШКДРП) Рис.1. α -форма має моноклінну симетрію, а β -форма - гексагональну симетрію. Ці різні кристалічні симетрії призводять до різних властивостей кристалічних форм [1].

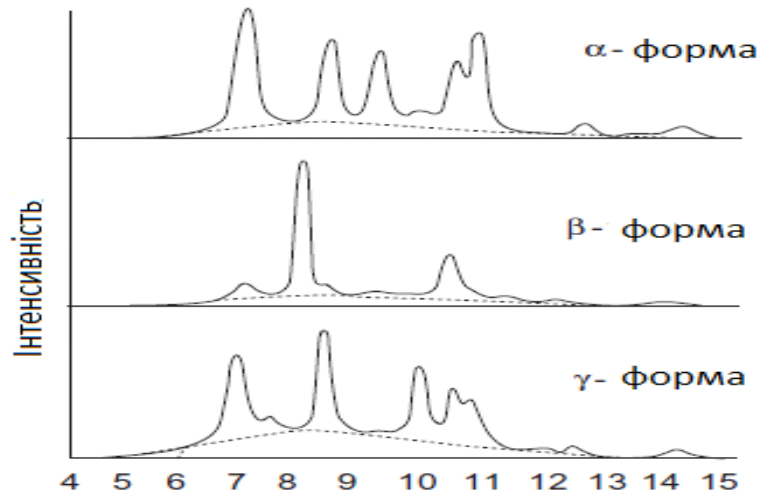


Рисунок 1 - ШКДРП структура для різних кристалічних форм ПП

Кристалічна форма ПП - альфа є найбільш поширеною (більше 95% кристалів). Менш поширена форма, відома як бета або шестикутна форма кристала (менше 5%). Бета-кристали мають температуру плавлення нижче, ніж альфа-форма на 10-15°C. Гамма-кристалічна форма у виробках з ПП зустрічається рідше [2].

Коли напівкристалічний полімер охолоджується з розплаву він досягає температури, при якій може початися кристалізація. Існує три моменти, при яких може розпочатися кристалізація. Перший - спонтанний, який термодинамічно залежить від ступеню охолодження. Другий тип - орієнтація індукованого зародження; вона приводиться в рух напруженнями в полімерному розплаві, що призводить до орієнтації молекул полімеру. Третій тип - гетерогенна нуклеація, що включає в себе додавання сторонніх речовин, відомих як нуклеаторів.

Як нуклеатор для α -форми використовують солі ароматичних карбонових кислот: бензоат натрію, бензоат калію, нафтенат натрію, а також тонкодисперсні (розмір <1 мкм) порошки кремнезему. Нуклеатором також може бути тальк, кварц, каолін та інші неорганічні наповнювачі [3].

Одним з перших бета-нуклеаторів був червоний хінакрідоновий пігмент у γ -кристалічній формі. Інші пігменти хінакрідонового типу також могли використовуватися як бета нуклеатори. В Японії було розроблено безбарвний бета-нуклеуючий агент ідентифікований як NJStar NU-100. Хімічна назва цього нуклеатора є N, N-

дициклогексил-2,6-нафталін дикарбоксомід. Інший агент бета-нуклеації, який використовується в промисловому масштабі є кальцієва сіль пімелінової кислоти, а також відомий як пімелат кальцію, пов'язаний з кальцієвою сіллю коркової кислоти є сильним бета-нуклеатором. Також можуть бути використані солі терефталевої та ізофталевої кислоти.

При використанні бета-кристалічного ПП, можемо спостерігати падіння межі текучості і різке збільшення ударної в'язкості. Виявлено, що модуль пружності при вигині бета-нуклейованого ПП, в загальному, в діапазоні від 0 до 10% менший, ніж у порівнянні з нуклейованим ПП, залежно від вмісту бета форми [4].

Існує ще одна дуже унікальна характеристика бета-кристалічної фази, яка виникає, коли ПП деформується в твердому стані. Ця властивість є перетворенням бета кристалів в альфа-кристали, які одночасно супроводжуються формуванням мікропор. Ці мікропори викликають зниження густини в деформованій області, та в області деформації через розсіювання світла від мікро-порожнеч [5]. Коли технологічний процес виконуються відповідно до певних умов, можна робити дуже високі рівні пористості в плівці, з вмістом пустот понад 50%. Ці порожнини можна з'єднати так, щоб відкрита структура осередку формувалась звивистими шляхами, що ведуть від однієї сторони плівки до іншої.

Основним поясненням для утворення цих мікропор є те, що можна припустити, що порожнечі утворюють як наслідок трансформації бета-кристалів в альфа-кристали в процесі розтягування. Густина альфа-кристалічної фази становить $0,936 \text{ г/см}^3$, в той час як бета кристалів $0,921 \text{ г/см}^3$. Коли менш щільні бета-кристали перетворюються в більш щільні кристали альфа, скорочення обсягу повинно відбуватися в порядку, щоб компенсувати цю різницю густин. Порожнечі, які утворюються, як правило, в діапазоні субмікронних розмірів [2].

Один з основних напрямків використання бета-нуклеації є виробництво мікропористих плівок, для яких пористість необхідна характеристика і для яких бета-нуклеація забезпечує утворення пор унікального розміру, що не може бути досягнуто за допомогою інших методів, що використовуються для виготовлення мікропористих плівок. Плівки з цією характеристикою є повітряно-проникними. Пари можуть легко проходити через плівки при високих швидкостях. Приклади таких типів плівок включають такі продукти, як дихаючий/водонепроникний захисний одяг, покрівельні мембрани, а також батареїні мембрани.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Turner-Jones A. Makromol Chem / Turner-Jones., 1964.
2. Jacoby P. Beta Nucleation of Polypropylene Properties, Technology, and Applications / Philip Jacoby. – Waltham: William Andrew is an imprint of Elsevier, 2014. – (1).
3. Effect of α - and β -nucleating agents on the fracture behavior of polypropylene-co-ethylene / [W. Shi-Wei, Y. Wei, G. Guan та ін.]. // View issue TOC. – 2008. – С. 591–597.
4. Barany T. Impact resistance of all-polypropylene composites composed of alpha and beta modifications / T. Barany, A. Izer, J. Karger-Kocsis. // Polymer Testing. – 2009. – С. 176–182.
5. Jacoby P. Beta nucleating masterbatch offers enhanced properties in polypropylene products / Philip Jacoby. // William Andrew is an imprint of Elsevier. – 2007. – С. 32–35.