

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОБЪЕМЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЫ

А. Б. Гильман\*, Л. А. Ришина\*\*

*\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук*

*117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, plasma@ispm.ru*

*\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 117977, Москва, ул. Косыгина, 4*

До последнего времени считали, что в процессе плазмохимической модификации полимеров изменения происходят только на поверхности и в очень тонком поверхностном слое. Толщина такого слоя по разным оценкам составляет от 100 Å до нескольких микрон; при этом основная масса полимера сохраняет первоначальную структуру, и, как следствие, механические, физико-химические, электрофизические и другие свойства.

Однако, на 13 Международном симпозиуме по плазмохимии (1997 г., Китай, Пекин) двумя независимыми группами ученых из России и Франции были сделаны сообщения о том, что воздействие плазмы может вызывать значительные изменения и в объеме полипропилена [1,2].

Нами [1,3] было изучено воздействие тлеющего низкочастотного (НЧ) разряда и разряда постоянного тока на пленки изотактического ПП, синтезированного на гетерогенной каталитической системе  $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$  (I) в присутствии водорода и на гомогенной системе  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2\text{-метилалюмоксан}$  (II). Изотропные пленочные образцы ПП толщиной 100 мкм были приготовлены методом горячего прессования порошкообразного полимера при 180°C с последующим медленным охлаждением под давлением. Обработку пленок ПП НЧ-разрядом (частота 50 Гц) проводили на лабораторной плазмохимической установке [3] в атмосфере азота или воздуха при давлении 13,3 Па. Сила тока разряда составляла 100 мА, время обработки – 60с. Образцы ПП до и после облучения исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), ИК-спектроскопии,  $^{13}\text{C}$  ЯМР, рентгеноструктурного анализа и гель-хроматографии (ГПХ).

Из анализа кривых ДСК ПП, синтезированного на системе I, (образец ПП-h) был сделан вывод о наличии в этом полимере двух кристаллических структур с температурами плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) 151 и 159°C. После обработки в разряде менее регулярная структура с  $T_{\text{пл}} \leq 151^\circ\text{C}$  полностью исчезла, а  $T_{\text{пл}}$  высокостереорегулярной части полимера повысилась до 164°C.

Еще более существенные изменения были обнаружены после облучения плазмой образцов ПП, синтезированных на системе II. Известно, что такой ПП, имеет более низкую стерео- и региорегулярность макромолекул и более низкую молекулярную массу по сравнению с ПП, получаемым на гетерогенных катализаторах. Для обработки в плазме были использованы пленочные образцы всего полимерного продукта (ПП-s) и фракции ПП-s, растворимой в кипящем гептане (II-s). Анализ кривых ДСК этих образцов позволил заключить, что обработка разрядом как в среде воздуха, так и в среде азота приводит к значительному увеличению их температур плавления – от 130 до 163°C.

Увеличение  $T_{\text{пл}}$  нашло отражение в увеличении параметров стереорегулярности модифицированных образцов ПП-s и II-s, рассчитанных из ИК-спектров. Было найдено, что под воздействием разряда параметры  $D_{998}/D_{973}$  и  $D_{841}/D_{973}$ , характеризующие наличие в полимерной цепи длинных изотактических блоков [4], приближаются к своим предельным значениям. Результаты исследования микроструктуры ПП-s методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР подтвердили, что после обработки образец становился более стерео- и региорегулярным: содержание изотактических пентад [mmmm] в образце ПП-s увеличивалось с 82.8 до 89.5%, а инверсии (2,1-внедрение мономерных звеньев), которые составляли 0.88%, полностью исчезали.

Широкоугольные дифрактограммы исходных образцов ПП-s и П-s имели рефлексы, соответствующие  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификациям, из которых наиболее характерными являются рефлексы  $2\theta = 18.3$  и  $20^\circ$ , остальные практически совпадают [5]. Под влиянием плазмы происходил переход  $\gamma$ -модификации ПП в  $\alpha$ -модификацию: доля  $\alpha$ -модификации в образцах ПП-s и П-s увеличивается с 0.58 до 1.00 и с 0.40 до 0.91, соответственно. В результате модифицированный ПП-s состоял только из  $\alpha$ -модификации, а доля  $\gamma$ -модификации в образце П-s составляла всего 9%. Поскольку  $T_{пл}$  чистой  $\gamma$ -модификации равна  $130^\circ\text{C}$ , а  $\alpha$ -модификации  $\geq 165^\circ\text{C}$ , можно предположить, что именно этот переход является причиной наблюдаемого повышения температуры плавления. Увеличение  $T_{пл}$  сопровождалось некоторым увеличением кристалличности образцов ПП.

По данным ГПХ воздействие плазмы приводило также к значительному увеличению молекулярных масс (ММ) исследованных образцов ПП. Среднечисленная молекулярная масса ( $M_n$ ) ПП-h возрастала от 35.000 до 127.000, а средневесовая молекулярная масса ( $M_w$ ) от 260.000 до 710.000. Изменение ММ ПП-s и П-s особенно значительно:  $M_n$  и  $M_w$  образца ПП-s увеличивались от 17.000 до 90.000 и от 60.000 до 575.000 соответственно.

Изменения микроструктуры и молекулярной массы ПП-s и П-s вызывали резкое уменьшение растворимости модифицированных образцов и, как следствие, изменение их фракционного состава. Содержание фракции образца ПП-s, не растворимой в кипящем гептане, увеличивалось от 7 до 95–96%, образец П-s, полностью растворимый в кипящем гептане, после обработки плазмой также становился практически нерастворимым.

Было установлено, что эффективность воздействия плазмы НЧ-разряда на структуру и молекулярную массу ПП, синтезированного на гомогенной металлоценовой системе П, зависит от соотношения  $\gamma$ - и  $\alpha$ -модификаций в исходном полимере [3]. При содержании  $\gamma$ -модификации в исходном ПП  $\leq 60\%$ , как было показано выше, наблюдался практически полный ее переход в  $\alpha$ -форму. Увеличение содержания  $\gamma$ -модификации в исходном образце до 70% приводило к тому, что при тех же самых условиях обработки в  $\alpha$ -форму превращалось только 10%  $\gamma$ -фазы, а при содержании  $\gamma$ -фазы в полимере  $\geq 80\%$  действие плазмы не вызывало никаких структурных превращений.

Изучено также воздействие разряда постоянного тока на объемные характеристики ПП, синтезированного на каталитической системе П [6]. В этом случае соотношение  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций в исходных пленках ПП было равно 17:83. Под действием разряда соотношение кристаллических фаз в полимере не менялось, но степень кристалличности возрастала на 13%. Кроме того, обработка в разряде постоянного тока приводила к увеличению  $M_w$  от 46.000 до 68.144 и расширению молекулярно-массового распределения от 2 до 2.7.

Объектом исследования французских ученых служил изотактический ПП, синтезированный на гетерогенном катализаторе Циглера–Натта [2,7]. Для обработки использовали микроволновый разряд (частота 433МГц) мощностью 100Вт в атмосфере азота, кислорода и гелия (давление  $\sim 34$ Па); максимальное время обработки составляло 10 мин. Кристаллическая структура исходного пленочного образца, полученного методом экструзии, представляла собой смектическую фазу с  $T_{пл}=160^\circ\text{C}$ . После обработки в плазме на дифрактограмме ПП появились рефлексы, характерные для  $\alpha$ -модификации. Содержание  $\alpha$ -модификации увеличивалось со временем обработки и через 10 мин достигало 55%, в то время как содержание смектической фазы уменьшалось с 52 до 20%. Анализ изменения фазового состава и степени кристалличности в зависимости от времени воздействия разряда позволил авторам заключить, что под влиянием плазмы происходит два типа превращений: быстрый (в течение первых трех минут) переход смектической фазы в  $\alpha$ -фазу и более медленный процесс кристаллизации аморфной фазы в смектическую. Образование  $\alpha$ -фазы было подтверждено также результатами исследования структуры ПП методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР в твердом теле. Наличие хорошо организованной моноклинной  $\alpha$ -фазы в модифицированном образце нашло отражение в

повышении параметра стереорегулярности, найденного методом ИК–Фурье–спектроскопии: величина  $D_{998}/D_{973}$  возростала от 0.8 до 0.95 [4].

Таким образом, под влиянием тлеющего НЧ–разряда (50Гц), разряда постоянного тока и ВЧ–разряда (433МГц) происходят существенные изменения не только на поверхности, но и в объеме ПП. При этом наблюдается изменение фазового состава, повышение температуры плавления, увеличение молекулярной массы, расширение молекулярно-массового распределения и уменьшение растворимости полимера.

Поскольку активные корпускулярные частицы плазмы имеют малую глубину проникновения в полимерный материал, мы предположили, что наблюдаемые фазовые переходы вызваны действием вакуумного ультрафиолетового излучения (ВУФ) плазмы, глубина проникновения которого превышает 10мкм. Для проверки образец ПП-h обработали в НЧ–разряде, поместив его под пластину LiF. Граница пропускания ВУФ-излучения через LiF составляет  $\lambda > 120$  нм. В результате такого воздействия  $T_{пл}$  ПП возростала до 163°C также, как и при обработке образца НЧ-разрядом в указанных выше условиях [6]. По мнению французских коллег, основную роль в структурных превращениях ПП под действием ВЧ–плазмы – переходе аморфной фазы в смектическую и смектической фазы в  $\alpha$ -фазу, также играет ВУФ-излучение плазмы. Авторы не исключают некоторого вклада в этот процесс термического эффекта, возникающего при взаимодействии ВУФ-излучения с образцом. Наблюдаемые в наших условиях структурные переходы  $\gamma$ -фазы в  $\alpha$ -фазу, по-видимому, не связаны с термическим эффектом, так как оценка температуры образца ПП, помещенного в область катодного падения НЧ–разряда, проведенная на основании уравнения теплового баланса, показала, что она отличается от комнатной не более, чем на 25°.

Недавно в [8] был обнаружен переход  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу в пленках ПП под действием УФ-излучения. Источником служила лампа Ga-I мощностью 500 Вт (с длиной волны 340-370 нм), облучение проводили при комнатной температуре на воздухе, время увеличивали от 0.5 до 2.5 час. На ДСК кривых образцов, облученных в течение 1.5 и 2 час, наряду с пиком плавления, характеризующим  $\alpha$ -фазу ( $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$ ), появлялся новый пик с максимумом при 150°C, соответствующий  $T_{пл}$   $\beta$ -фазы. Рентгеноструктурные исследования подтвердили наличие  $\beta$ -фазы в модифицированных полимерах. Несмотря на то, что облучение проводили при атмосферном давлении и существенно отличающейся длине волны, полученные изменения в кристаллической структуре ПП подобны инициированным ВУФ-излучением плазмы. Однако, механизм воздействия ВУФ плазмы на структуру и молекулярную массу изотактического ПП в настоящее время до конца не ясен и будет предметом дальнейших исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gilman A.B., Kuznetsov A.A., Drachev A.I., Potapov V.K., Rishina L.A., Visen E.I., Shibrjaeva L.S. // *Proceedings of 13<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry. V.III. Beijing: Peking University Press. 1997. P. 1281.*
2. Poncin-Epaillard F., Brosse J.C., Falher T. // *Proceedings of 13<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry. V.III. Beijing: Peking University Press. 1997. P. 1304.*
3. Rishina L.A., Visen E.I., Shibrjaeva L.S., Sosnovskaya L. N., Veretennikova A. A., Lodygina T.A., Gilman A.B. // *Europ. Polym. J. V.34 №7. P.1013.*
4. Rishina L.A., Kissin Yu.V., Dyachkovsky F.S. // *Europ. Polym. Sci. 1976. V.12. №10. P.727.*
5. Turner-Jones A. // *Polymer. 1971. V. 12. N. 8. P. 487.*
6. Гильман А.Б., Ришина Л.А., Визен Е.И., Шибряева Л.С., Потанов В.К. // *Химия высоких энергий 1999. Т.33. №3. С.221.*
7. Poncin-Epaillard F., Brosse J.C., Falher T. // *Macromolecules. 1997. V.30. №15. P.4415.*
8. Rong Guan, Xi Xu // *J. Appl. Polym. Sci. 2001. V.79. P.1456*