

УДК 541.64:539(2+893)

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОДВЕРГНУТОГО СОВМЕСТНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

*Жорин В. А., Рапопорт Н. Я., Крючков А. Н.,
Шибряева Л. С., Ениколопян Н. С.*

Термоокислительная стабильность ПП увеличивается после совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций. Наблюдаемый эффект выражен тем сильнее, чем выше давление. Введение реакционноспособного мономера приводит к увеличению периода индукции и уменьшению скорости окисления. Введение аморфного SiO_2 приводит к уменьшению периода индукции, не изменяя скорости окисления.

В работах [1, 2] было показано, что совместное воздействие на полиолефины высокого давления и сдвиговых деформаций приводит к существенным структурным изменениям в полимерах. Так, в синдиотактическом ПП происходит раскручивание спиралей и переход их в плоский зигзаг; в изотактическом ПП падает степень кристалличности. В результате воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций температура стеклования аморфных областей в ПП смещается в область более высоких температур. Это связано с ориентацией макромолекул и уменьшением их сегментальной подвижности [3]. Наряду с этим в полимерах активизируются процессы локальной молекулярной релаксации из-за образования дефектов структуры.

В работах [4, 5] было показано, что изменения структуры полимеров, обусловленные ориентационной вытяжкой, существенным образом влияют на термоокислительные свойства материала. Поскольку термоокислительная стойкость является чрезвычайно важным параметром, характеризующим свойства полимеров, несомненный интерес представляют исследования полимеров после обработки в экстремальных условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций. О том, что такие исследования могут оказаться весьма результативными, свидетельствуют данные об интенсивных структурных изменениях в кристаллических и в аморфных областях полимеров, подвергнутых воздействию высокого давления и сдвиговых деформаций.

В настоящей работе изучали кинетику автоокисления ПП, подвергнутого обработке в условиях совместного воздействия высокого давления (от 500 до 2000 МПа) и сдвиговых деформаций. Исследовали чистый ПП и ПП с различными, специально введенными добавками. В качестве добавок были выбраны NN_0 -фенилмалеимид (ФМИ), поли- NN_0 -фенилмалеимид (поли-ФМИ), аморфный SiO_2 . Концентрация добавок составляла 5 и 20%. Добавку вводили в порошкообразный полимер перемешиванием в ступке. Размер частиц добавки в полимере варьировался от 5 до 30–40 мкм. Порошкообразную смесь компонентов прессовали в пленки при 200°. В случае чистого ПП в качестве исходных образцов также использовали пленки. Было специально показано, что ФМИ в процессе предварительного плавления не полимеризуется.

Исследование кинетики окисления проводили при 130° на манометрической циркуляционной установке с вымораживанием летучих продуктов окисления, характеризуя процесс количеством поглощенного кислорода Δ (моль/кг).

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения кислорода образцами ПП до и после обработки сдвигом под давлением. Необходимо отметить, что по методике обработки под давлением получаются образцы

толщиной 100–150 мкм, автоокисление которых при 130° протекает в диффузионной области. Из рис. 1 видно, что скорость окисления всех образцов после сдвига под давлением ниже, чем исходного ПП, причем скорость окисления уменьшается по мере увеличения давления. Образцы после обработки под давлением содержат большое количество микродефектов (трещин, пустот), но, несмотря на это, окисление их происходит медленнее, чем исходных монолитных пленок. Наблюдаемое замедление скорости окисления ПП связано со структурными изменениями, происходящими в образцах в результате воздействия высокого давления и сдвиговых

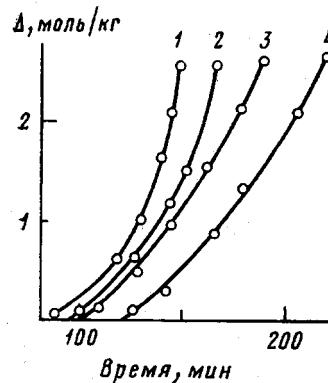


Рис. 1

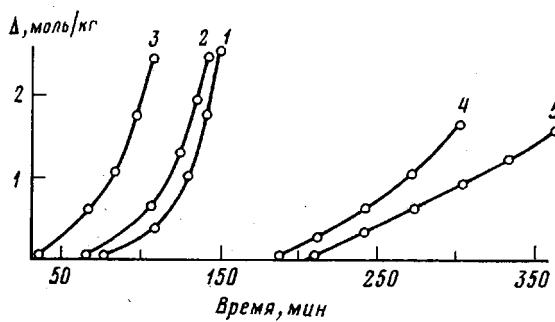


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые термоокисления исходного ПП (1) и образцов, подвергнутых действию давления в 500 (2), 1000 (3) и 2000 МПа (4) при угле поворота наковален 1000°

Рис. 2. Кинетические кривые окисления исходного ПП (1) и образцов, содержащих 5% (2 и 4) или 20% ФМИ (3 и 5) без механической обработки (2 и 3) и после сдвига (угол поворота наковален 1000°) под давлением 2000 МПа (4 и 5)

деформаций, которые приводят к падению сегментальной подвижности в макромолекулах и увеличению плотности упаковки. Об увеличении плотности упаковки аморфных областей свидетельствует резкое падение растворимости стабильного иминоксильного радикала в образцах ПП, подвергнутых сдвигу под давлением. Аналогичное изменение молекулярной динамики ПП наблюдали при его ориентационной вытяжке, и в этом случае оно имело те же кинетические последствия [4, 5].

При исследовании кинетики окисления образцы в течение 2,5 ч находились при 130°, но тем не менее изменения структуры после обработки сдвигом под давлением полностью не отреактировали, поскольку сохраняются кинетические различия в окислении сопоставляемых образцов. Это свидетельствует о довольно высокой термической стабильности структур, образующихся в результате обработки сдвигом под давлением. В то же время известно [6], что при 130° в окислительной среде в аморфной фазе ПП идут интенсивные релаксационные процессы и поэтому целесообразно попытаться стабилизировать структуру, образующуюся в результате обработки под давлением.

Одним из возможных способов стабилизации является введение в ПП мономера, способного полимеризоваться при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций с образованием жесткого полимера, который должен фиксировать возникающую физическую структуру матрицы ПП. Так, в работе [7] было показано, что введение 10% акриламида в смесь ПП и ПЭ перед обработкой под давлением приводит к существенному увеличению термической стабильности однородной смеси, образующейся в результате сдвига под высоким давлением. По-видимому, это связано с образованием своеобразного каркаса из жесткоцепного полимера — полиакриламида и с появлением межмолекулярных спивок, созданных цепями растущего полимера.

В настоящей работе в качестве реакционноспособного мономера был использован NN₀-фенилмалеимид, который может приводить не только

к физической, но и к химической стабилизации полимера, так как известно, что имиды малеиновой кислоты являются спиновыми ловушками [8].

На рис. 2 показаны кинетические кривые окисления ПП, исходного и обработанного сдвигом под давлением, содержащего ФМИ. Введение мономера приводит к уменьшению периода индукции, не изменяя при этом скорость окисления: период индукции уменьшается с увеличением содержания ФМИ. Это является, по-видимому, результатом образования гетерофазной смеси ПП – ФМИ с развитой поверхностью раздела, в которой мономер играет роль инициатора, а окисление распространяется от поверхности раздела в глубь полимера, как при введении в ПП добавок каучука [9].

В том случае, когда смесь ПП – ФМИ подвергали воздействию высокого давления и сдвиговых деформаций, наблюдали

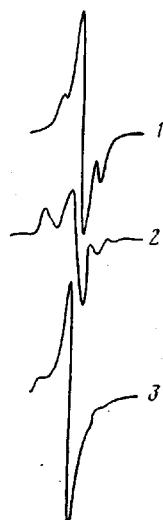


Рис. 3

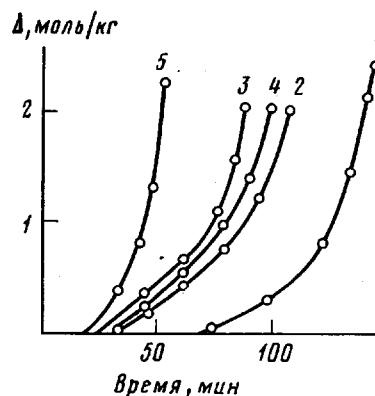


Рис. 4

Рис. 3. Спектры ЭПР ФМИ (1), чистого ПП (2) и смеси ПП с 10% ФМИ (3)
Рис. 4. Кинетические кривые термоокисления исходного ПП (1) и образцов с различными добавками: 5% поли-ФМИ (2), 20% поли-ФМИ (3), 5% SiO_2 (4) и 20% SiO_2 (5) после обработки под давлением 2000 МПа

резкое изменение кинетики автоокисления: почти в 3 раза увеличивался индукционный период и резко уменьшалась скорость окисления (рис. 2); увеличение содержания ФМИ в исходной смеси приводило к усилению наблюдавшегося эффекта.

Причина описанных явлений может состоять в следующем. Во-первых, обработка под давлением приводит к гомогенизации смеси на молекулярном уровне [10, 11], т. е. резко уменьшается гетерогенность системы; во-вторых, идет полимеризация и, по-видимому, прививка растущей цепи поли-ФМИ к ПП. Об этом свидетельствуют данные ЭПР-спектроскопии. Как было показано в работе [12], при полимеризации виниловых мономеров в условиях действия сдвига и высокого давления в образцах образуется большое количество парамагнитных центров. Аналогичное явление наблюдали и в случае ФМИ (рис. 3).

После обработки под давлением ПП в образцах также наблюдали появление парамагнитных центров, а сигнал являлся наложением сигналов алкильных и перекисных радикалов. Спектр ЭПР, наблюдаемый в смеси ПП – ФМИ после обработки под давлением, ближе к спектру чистого ФМИ. Это может означать, что прививка поли-ФМИ, образующегося в результате обработки под давлением, происходит по местам разрыва цепи ПП.

Важно отметить, что введение в ПП поли-ФМИ приводит к уменьшению периода индукции окисления, не изменяя при этом скорости окисления. Обработка под давлением еще больше сокращает период индукции, не оказывая влияния на скорость процесса. Это свидетельствует о том, что поли-ФМИ оказывает стабилизирующий эффект только в том случае, если он гомогенно распределен в аморфной фазе ПП и привит к полимерной матрице.

Одной из причин стабилизирующего эффекта при введении ФМИ в ПП является фиксация структуры полимерной матрицы, которая образуется в результате сдвига под высоким давлением. Но обычно структурные изменения в полимере приводят только к изменению индукционного периода, не влияя на скорость развивающейся реакции [5, 6]. После обработки под давлением смеси ПП – ФМИ изменяются индукционный период и скорость развивающейся реакции. По-видимому, большую роль в общем стабилизирующем эффекте играет химическая стабилизация ПП под действием диспергированного на молекулярном уровне ФМИ и образовавшегося поли-ФМИ.

Как уже говорилось, основной причиной уменьшения индукционного периода автоокисления ПП при введении поли-ФМИ может быть образование разветвленной поверхности на границе раздела фаз. Для подтверждения этого вывода в ПП вводили аморфный SiO_2 , напряжение сдвига в котором в несколько раз больше, чем в ПП. Таким образом, эта добавка должна играть роль концентратора напряжений для более пластичного ПП. В образцах ПП с аморфным SiO_2 , не подвергавшихся воздействию высокого давления, как и в случае поли-ФМИ, наблюдали сокращение индукционного периода при неизменной скорости окисления. После обработки под давлением индукционный период еще больше сокращался (рис. 4), а скорость окисления не менялась. В работе [13] было показано, что в образцах полимеров, содержащих аморфный SiO_2 , после сдвига под давлением резко увеличивается количество микродефектов. По-видимому, образование большого количества дефектов структуры в случае поли-ФМИ аморфного SiO_2 является основной причиной сокращения индукционного периода автоокисления.

ЛИТЕРАТУРА

- Жорин В. А., Луззо Ю. В., Киссин Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2677.
- Жорин В. А., Киссин Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 1, с. 118.
- Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 397.
- Рапопорт Н. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2045.
- Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1534.
- Воронков Е. Б., Масалимов К. Т., Разумовский И. В., Рапопорт Н. Я., Мусаелян И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 7, с. 510.
- Крючков А. Н., Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Будницкий Ю. М., Акутин М. С., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 150.
- Ayscough P. B., Elliot A. J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, J. of Phys. Chem., 1976, v. 76, № 3, p. 791.
- Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Будницкий Ю. М., Крючков А. Н., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 4, с. 246.
- Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 647.
- Жорин В. А., Шаулов А. Ю., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 842.
- Жорин В. А., Мельников В. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 389.
- Жорин В. А., Миронов Н. А., Кулаков В. В., Никольский В. Г., Чеботаревский А. Э., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 23, № 5, с. 960.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.X.1981

THERMOOXIDATIVE STABILITY OF POLYPROPYLENE UNDER THE SIMULTANEOUS ACTION OF HIGH PRESSURE AND SHEAR STRAINS

Zhorin V. A., Rapoport N. Ya., Kryuchkov A. N.,
Shibryaeva L. S., Yenikolopyan N. S.

Summary

Thermooxidative stability of polypropylene is increased after the simultaneous action of high pressure and shear strains. The more is the pressure, the more is the observed effect. Introducing of the reactive monomer results in an increase of the induction time and decrease of the rate of oxidation, while introducing of amorphous SiO_2 results in an increase of the induction time without the change of the rate of oxidation.