

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:542.943

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕН-ГРАФИТОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Монахова Т. В., Недорезова П. М., Богаевская Т. А.,
Цветкова В. И., Шляпников Ю. А.

Изучено термоокисление композиций, полученных путем полимеризационного наполнения ПП естественным и искусственным графитом. Графит тормозит окисление ПП; установлена зависимость скорости окисления от формы, дисперсности графита и от состава композита. Основным механизмом торможения является обрыв цепей на поверхности графита.

В последние годы для получения полимерных материалов был предложен метод полимеризационного наполнения, позволяющий получать материалы с равномерным распределением частиц наполнителя в полимерной матрице [1]. Композиты, полученные этим методом на основе полиолефинов (полимерное связующее) и углерода (электропроводящий наполнитель) обладают рядом ценных свойств и могут быть использованы в качестве электро- и теплопроводящих материалов [2].

Как известно, различные формы углерода, в частности сажа, замедляют процесс окисления полимера, что объясняется обрывом кинетических цепей на ее поверхности [3]. Использование веществ такого типа в качестве стабилизаторов имеет ряд преимуществ: они не летучи, не вымываются в ходе переработки и эксплуатации полимера.

Настоящая работа посвящена изучению термоокислительной деструкции композитов на основе ПП и графита, полученных методом полимеризационного наполнения, установлению зависимости скорости окисления ПП от формы и дисперсности графита и от состава композита.

Полипропилен-графитовые композиции были получены полимеризацией на катализитической системе $TiCl_4 - (C_2H_5)_2AlCl$ при 70° в среде π -гептана или жидкого мономера по методу [4]. В качестве наполнителя использовали: естественный графит марки ЭУЗ-М с величиной удельной поверхности $S_1=5 \text{ м}^2/\text{г}$ (чешуйчатые образования, размер частиц $<40 \text{ мкм}$); искусственный графит марки ГМЗ с $S_2=8 \text{ м}^2/\text{г}$ (сферические частицы, размер частиц $<40 \text{ мкм}$); размолотый естественный графит с удельной поверхностью $S_3=200-260 \text{ м}^2/\text{г}$. Зольность различных марок графита составляла 99,6 и 99,9 вес.% для искусственного и естественного графитов соответственно.

Образцы окисляли в статической вакуумной установке при 135° и давлении кислорода 300 мм рт. ст., отдельные опыты проводили при 150 и 180° . В установке предусмотрена возможность поглощения летучих продуктов реакции окисления твердым KOH, помещенным в холодную часть реакционного объема [5]. За кинетикой процесса следили по поглощению кислорода в реакционной системе (чувствительность установки $8,6 \cdot 10^{-3}$ моль/кг полимера, навеска 0,1 г полимера).

На рис. 1 представлены кривые поглощения кислорода для композитов, полученных при использовании различных типов графита с близкой удельной поверхностью. Видно, что использование естественного графита незначительно влияет на термостабильность композита даже при высоких степенях наполнения. ПП, полученный полимеризацией на искусственном графите, оказался значительно более стабильным, чем чистый ПП. При его окислении наблюдается длительный период индукции (500 мин при 50% наполнения), после чего начинается быстрое поглощение кислорода. Подобным образом ведут себя ингибиторы, обрывающие цепи по линейному механизму и расходующиеся при этом в резуль-

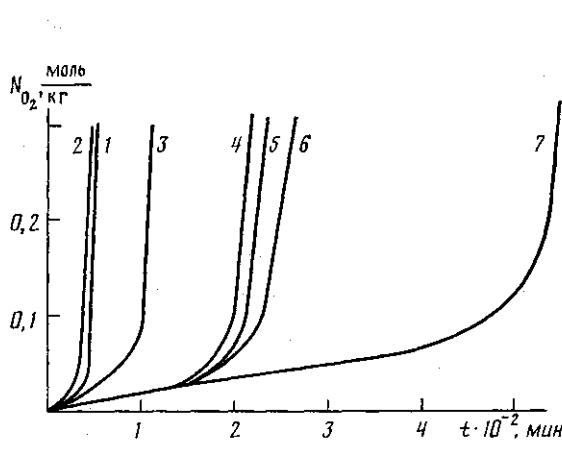


Рис. 1

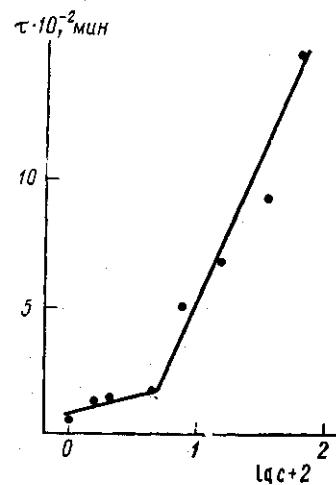


Рис. 3

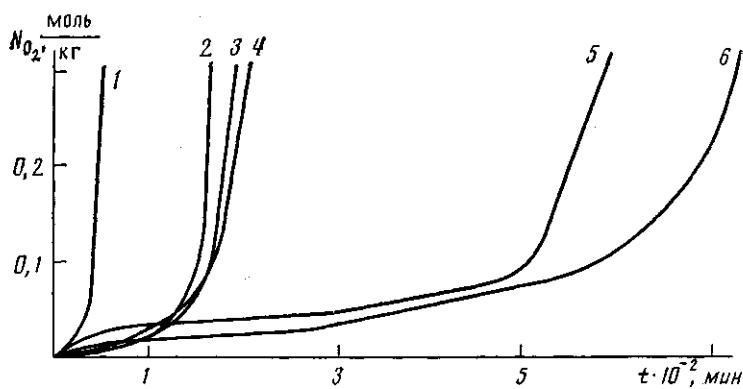


Рис. 2

Рис. 1. Поглощение кислорода при окислении ПП (1) и его композитов, полученных на основе естественного графита с S_1 (2, 3) и искусственного графита с S_2 (4–7). Содержание графита 31 (2); 56 (3); 6,2 (4); 10 (5); 20 (6) и 50% (7). Здесь и на рис. 2–5 температура 135°, $P_{O_2}=300$ мм рт. ст.

Рис. 2. Поглощение кислорода при окислении ПП (1) и его композитов, полученных на размолотом графите с S_3 (2–4, 6). Кривая 5 соответствует естественному графиту. Содержание графита 1,5 (2); 2 (3); 4 (4); 7 (5) и 16% (6).

Рис. 3. Зависимость периода индукции τ окисления композитов от концентрации графита c

тате реакции обрыве цепи. После окончания периода индукции различия в скоростях окисления образцов с разным содержанием графита становятся незначительными.

Механическое измельчение графита перед полимеризацией (с увеличением удельной поверхности от 8 до 200 m^2/g) приводит к резкому повышению стабильности наполненного полимера (рис. 2). Значительное стабилизирующее действие графита в этом случае наблюдается и при окислении образцов на основе естественного графита (рис. 2, кривая 5).

Кривая зависимости периода индукции от начальной концентрации измельченного искусственного графита трансформируется в ломаную линию в координатах логарифм концентрации – период индукции (рис. 3), т. е. графит ведет себя как обычный ингибитор, имеющий «критическую» (минимальную эффективную) концентрацию [6]. Однако уже при очень низких, докритических концентрациях графита период индукции композита заметно превышает период индукции окисления чистого полимера.

Гетерогенная добавка, такая, как графит, взаимодействует со свободными радикалами и другими веществами своей поверхностью. Опыты показывают, что зависимости периода индукции окисления ПП в присутствии

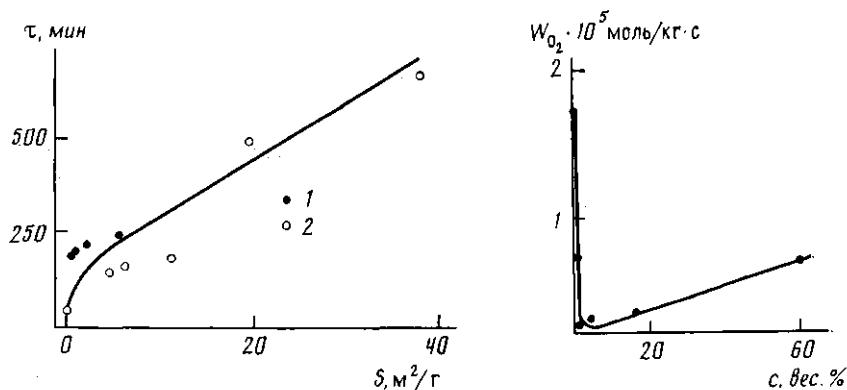


Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления ПП от суммарной поверхности искусственного графита с S_2 (1) и S_3 (2)

Рис. 5. Зависимость начальной скорости окисления ПП W_{O_2} от содержания графита с для образцов с S_3

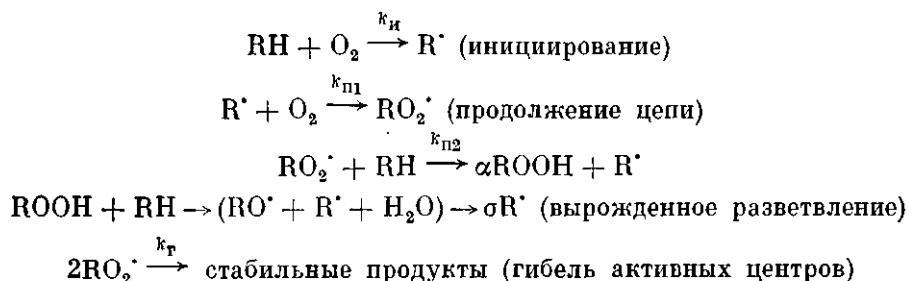
вии графита с разной удельной поверхностью могут быть нанесены на одну кривую в координатах суммарная поверхность – период индукции (рис. 4).

Одновременно с ростом периода индукции при внесении в полимер измельченного графита с поверхностью S_3 изменяется начальная скорость поглощения кислорода (рис. 5), которая быстро снижается от $1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с в отсутствие графита до $(0,2-0,3) \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с в присутствии 0,02 г/г графита. При высоких концентрациях графита ($>0,2$ г/г), скорость медленно растет с концентрацией, достигая $0,7 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с при его содержании 1,5 г/г полимера. Эта зависимость также напоминает зависимость скорости поглощения O_2 во время периода индукции ингибиционного окисления от концентрации ингибитора [6].

После окончания периода индукции скорость поглощения кислорода возрастает до величины, не зависящей от начальной концентрации графита.

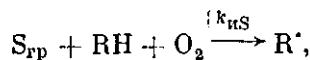
Влияние графита на кинетику окисления ПП может объясняться как физическими (изменением структуры полимера), так и химическими факторами (участием графита в инициировании и обрыве цепи).

Внесение частиц графита разного размера и разной степени дисперсности влияет на упаковку макромолекул, что может изменять реакционную способность полимера в целом. Этот фактор будет проявляться в основном в твердом состоянии и не должен играть роли в расплаве. Химические реакции, протекающие при окислении ПП, могут быть представлены схемой

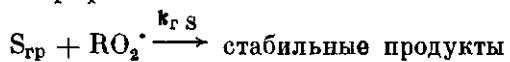


Здесь RH – мономерное звено полиолефина, α – выход гидропероксида на 1 моль поглощенного кислорода, σ – вероятность вырожденного разветвления.

В присутствии графита схему можно дополнить двумя стадиями: инициирование на поверхности графита S_{rp}



линейный обрыв на графите



Для дальнейшего обсуждения будем пользоваться упрощенным выражением для концентрации активных центров в разветвленной цепной реакции с квадратичным обрывом цепи, линейным обрывом и инициированием на поверхности графита

$$\frac{dx}{dt} = W_0 + fx - k_r s x - k_r x^2 + k_i S,$$

где f – фактор разветвления цепи.

Из этого уравнения вытекает выражение для стационарной концентрации активных центров в зависимости от величины поверхности графита, приходящегося на единицу объема полимера

$$X = \frac{k_r s S - f + \sqrt{(f - k_r s S)^2 + \varphi k_r k_i S}}{2k_r}$$

Анализ выражения показывает, что оно качественно описывает опытные данные (рис. 5): быстрое снижение скорости реакции окисления при небольших содержаниях графита и медленный линейный рост при высоких концентрациях радикалов.

Скорость квадратичного обрыва цепей пропорциональна квадрату концентрации радикалов, т. е. становится заметной при больших концентрациях радикалов и достаточно высокой скорости реакции. В работе [3] наблюдался квадратичный обрыв цепей на поверхности сажи. Однако сильное увеличение периода индукции окисления в присутствии графита, высокая скорость окисления после его окончания свидетельствуют в пользу линейного обрыва цепи (скорость этого обрыва меньше зависит от концентрации свободных радикалов), который сопровождается израсходованием активных групп, тормозящих окисление. Такими группами могут быть некоторые структурные образования, возникающие при измельчении графита.

Возможно альтернативное (физическое) объяснение эффекта: образование стабильных к окислению кристаллических структур на поверхности графита. Этот эффект должен наблюдаться только ниже температуры плавления полимера и исчезать при плавлении.

Для выяснения роли данного механизма изучали окисление пропилен-графитовых композиций при 150 и 180°. Эксперимент показал, что эффективность торможения окисления графитом с повышением температуры снижается. Выше $T_{\text{пл}}$ скорость окисления ПП, полученного на искусственном графите с $S_2=8 \text{ м}^2/\text{г}$, практически такая же, как в случае чистого ПП, а в присутствии графита с $S_2=200 \text{ м}^2/\text{г}$ она гораздо ниже. Так, при 180° для ПП период индукции составил 1 мин, а для композита, содержащего 4 и 60% размолотого графита, – 35 и 140 мин соответственно.

Как видно, обрыв цепи на поверхности гетерогенной добавки, внесенной в полимер, может заметно влиять на суммарную скорость окисления этого полимера как в твердом состоянии, так и в расплаве. Из этого следует, что поверхности, образующиеся при измельчении частиц графита, способны обрывать кинетические цепи реакции окисления полимера. При низких температурах нельзя исключить вклад структурных факторов в торможение процесса окисления.

Авторы выражают благодарность И. В. Колбаневу за получение образцов высокодисперсного графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костандов Л. А., Ениколов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшенова Л. А., Гаврилов Ю. А., Кудинова О. И., Маклакова Т. А., Акопян Л. А., Брикенштейн Х. А. с. 763379 СССР // Б. И. 1980. № 34.

2. Ениколопов Н. С., Галашина Н. М., Шевченко В. Г., Недорезова П. М., Филиппов П. Г., Потомаренко А. Т., Бендерский В. А., Цветкова В. И., Дьячковский Ф. С., Гринев В. Г., Григоров Л. Н. А. с. 1240761 СССР // Б. И. 1986. № 24.
3. Капачаускене Я. П., Юрвичене Р. П., Шляпников Ю. А. // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 1. С. 212.
4. Галашина Н. М., Недорезова П. М., Цветкова В. И., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 3. С. 620.
5. Шляпников Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. // Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 220.
6. Тюленева Н. К., Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 1. С. 149.
7. Капачаускене Я. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 3. С. 187.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18.VI.1987

THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYPROPYLENE—GRAPHITE COMPOSITIONS

Monakhova T. V., Nedorezova P. M., Bogaevskaya T. A.,
Tsvetkova V. I., Shlyapnikov Yu. A.

Summary

Thermooxidation of compositions obtained by polymerizational filling of polypropylene with natural and synthetic graphite has been studied. Graphite retards the oxidation of polypropylene. The dependence of the oxidation rate on the form and dispersity of graphite and on the components ratio in the composition is determined. The main mechanism of retardation is the chain termination on the graphite surface.