

УДК 541.64:542.943

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА И КАУЧУКОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2000 г. В. К. Скачкова, Н. А. Ерина, Э. В. Прут

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

Поступила в редакцию 22.12.1999 г.
Принята в печать 06.03.2000 г.

Методом термогравиметрии в изотермических условиях при 280°C исследована термоокислительная стабильность смесей ПП с каучуками различной природы, потеря массы которых в ~5–20 раз ниже, чем индивидуального ПП. Показано, что термостабильность смеси не зависит от соотношения компонентов в широком диапазоне концентраций (80 : 20–20 : 80 мас. %). Стабилизация термодеструкции обеспечивается за счет формирования на поверхности монолитных частиц “защитного” слоя, ограничивающего диффузию кислорода к наименее устойчивому к термоокислительному воздействию ПП. Сделано предположение, что в формировании данного слоя принимают участие продукты деструкции обоих компонентов исходной смеси. С наибольшей вероятностью указанные процессы протекают в межфазной области. При этом решающим фактором является термодинамическая совместимость каучука и ПП.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все более возрастает интерес к процессам реакционного смещения как к возможности совмещения в одной стадии диспергирования компонентов и химической реакции между ними [1]. Одним из частных случаев таких процессов является метод динамической вулканизации, позволяющий на основе термопластов и вулканизованных каучуков получать особый класс композиций, называемых термопластичными вулканизатами (ТПВ) [2].

Перспективность ТПВ обусловлена тем, что, имея свойства резин при температурах эксплуатации, эти материалы могут быть переработаны по традиционной технологии переработки термопластов. Кроме того, весь процесс от получения материала до переработки его в изделие может быть организован по непрерывной схеме с многократным возвратом отходов производства в технологический цикл.

Способность ТПВ перерабатываться подобно термопластам связана с реологическими характеристиками компонентов смеси. Термопласт благодаря гораздо более низкой по сравнению с каучуком вязкости способствует образованию непрерывной фазы даже при небольшом содержании в

смеси. Основные физико-механические свойства материала в целом в значительной степени будут определяться свойствами матрицы.

Как правило, в качестве матрицы используют ПП – один из наиболее крупнотонажных и относительно дешевых термопластов. Кроме того, получение ТПВ на основе ПП позволяет сдвинуть верхнюю границу интервала работоспособности материала в сторону более высоких температур по сравнению, например, с ПЭВП. Однако одним из существенных недостатков ПП является его низкая термостабильность.

Несмотря на то, что вопросы, связанные с термодеструкцией ПП и его стабилизацией исследованы достаточно широко [3, 4], до последнего времени оставалась мало изученной термостабильность микрогетерогенных смесей ПП с эластомерами, в частности с сополимерами ПП и ПЭ. Среди появившихся за последнее время публикаций, посвященных исследованию данных объектов, следует отметить работу, в которой исследована кинетика поглощения кислорода смесей ПП–СКЭПТ в процессе автоокисления при температуре, не превышающей 110°C [5].

Цель настоящей работы – исследовать термоокислительную стабильность смесей ПП с

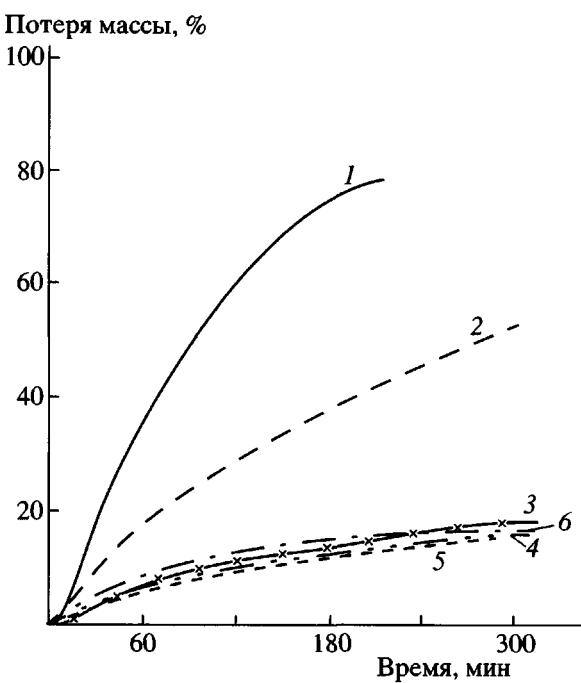


Рис. 1. Изотермические кривые ТГА (280°C, воздух): 1 – ПП, 6 – СКЭПТ, 2–5 – смеси ПП : СКЭПТ в массовом соотношении 95 : 5 (2), 20 : 80 (3), 50 : 50 (4) и 80 : 20 (5).

каучуками различной природы в условиях воздействия высоких температур, приближенных к тем, которые могут возникнуть в экстремальных условиях переработки и эксплуатации материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полимеры со следующими характеристиками: изотактический ПП ($M_w = 3.5 \times 10^5$; $M_n = 7.7 \times 10^4$; степень кристалличности 58%, $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$); этилен-пропилен-диеновый эластомер (СКЭПТ) марки "Dutral" (вязкость по Муни 32 (125°C), плотность 0.89 г/см³; изопреновый каучук СКИ-3 ($M_w = 520 \times 10^3$; $M_n = 247 \times 10^3$); бутадиен-нитрильный каучук СКН-40 ($M_w = 538 \times 10^3$; $M_n = 84 \times 10^3$).

Смеси на основе ПП с различными каучуками при соотношении компонентов ПП : каучук = 100 : 0, 95 : 5, 80 : 20, 70 : 30, 50 : 50, 20 : 80, 0 : 100 получали в смесителе типа "Брабендер" (190°C, 100 об/мин, 10 мин) методом динамической вулканизации без дополнительного введения стабилизирующих агентов в систему. Для сравнения исследовали термостабильность смесей как с невулканизированной, так и с вулканизированной фазой каучука. В качестве сшивющего агента использовали серу из расчета 1 м.ч. на 100 м.ч. каучука.

Термогравиметрические измерения проводили в изотермических условиях на воздухе при 280°C, на автоматических термовесах АТВ-2.

Оптимальным диапазоном температур для изотермических термогравиметрических исследований ПП является 240–290°C [6]. Рабочей была выбрана температура 280°C, так как при более низких температурах слишком мала величина потери массы для каучуков. Образцы использовали в виде прутка и отпрессованных пластин толщиной 2 мм. Навеска составляла 60 мг.

Продукты термоструктурирования, образующиеся на поверхности образца, анализировали методом ИК-спектроскопии, для чего образцы готовили в виде пленок на стекле КВг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые ТГА, снятые в изотермических условиях на воздухе, для исходного ПП, СКЭПТ и их смесей при различном соотношении компонентов.

Как видно, термостабильность смесей СКЭПТ с ПП в исследованном диапазоне соотношения концентраций практически идентична. Интересно отметить, что смесь, содержащая только 5 мас. % каучука, занимает промежуточное положение между значениями термостабильности для индивидуальных компонентов, хотя можно было бы ожидать, что низкая устойчивость ПП к термоокислительному воздействию при таком его большом содержании в смеси будет полностью определять термостабильность материала в целом и делать последнюю такой же низкой, как у индивидуального ПП.

Очевидно, высокую термостабильность смесей ПП–СКЭПТ в широком диапазоне соотношения компонентов нельзя объяснить аддитивным законом в зависимости от содержания каучука. По-видимому, в данном случае не корректно говорить и о каком-то едином механизме стабилизации.

Среди возможных причин, обусловливающих низкие величины потери массы смесей в данных условиях, можно выделить следующие.

1. Ограничение доступа кислорода воздуха к ПП, находящемуся в смеси с каучуком. Известно, что в отсутствие кислорода ПП и ПЭ не подвергаются заметной термической деструкции в изотермических условиях при температурах, не превышающих 290°C [7].

2. Стабилизация процесса окислительной деструкции ПП полисопряженными продуктами тер-

моструктурирования, образующимися за счет вторичных реакций.

Представляет интерес внешний вид образцов индивидуального каучука СКЭПТ и смеси ПП–СКЭПТ (80 : 20 мас. %) после испытаний в изотермических условиях при 280°C в течение 3 ч. Следует отметить, что исходный ПП в этих условиях практически полностью деструктировал. Исследованные образцы каучука и смеси имели близкие значения потери массы. Однако индивидуальный каучук после испытаний потемнел во всем объеме, а его смесь с ПП сохранила внутри объема свой первоначальный цвет, в то время как поверхность образца была покрыта тонкой темно-коричневой пленкой.

Темный цвет термообработанных образцов обусловлен образованием обогащенных углеродом полисопряженных структур за счет протекания вторичных реакций с участием продуктов термоокислительной деструкции. Тот факт, что в случае индивидуального каучука такие процессы идут во всем объеме образца, а в случае смеси каучука с ПП только на поверхности, по-видимому, связан с тем, что в последнем случае в реакциях термоструктурирования наряду с каучуком принимает участие ПП и продукты его термоокислительной деструкции. Очевидно, эти процессы приводят к формированию на начальном этапе структуры, препятствующей дальнейшей диффузии кислорода. Такая трехмерная сетка может быть образована за счет реакций с участием кратных связей, функциональных групп и реакционноспособных частиц, индуцированных термоокислительным воздействием на ПП и СКЭПТ. Аналогичные процессы, по-видимому, могут происходить и на микрогетерогенном уровне в межфазном слое.

Таким образом, ограничение доступа кислорода воздуха к поверхности ПП возможно за счет образования в межфазной области и на поверхности макрообразца "защитного" слоя с участием продуктов деструкции.

Связь структурных параметров межфазной области с процессом поглощения кислорода при 110°C исследована на примере смеси ПП–СКЭПТ в работе [5]. Показано, что межфазная область, формирующаяся в процессе переработки смеси, замедляет процесс поглощения кислорода и имеет переменный химический состав, включающий наряду с исходными компонентами продукты окисления ПП и тройного сополимера, причем в

этой области изменяется характер молекулярной организации ПП.

Возможно, что обнаруженные в работе [5] структурные изменения в межфазной области, в условиях высокотемпературного воздействия при 280°C предопределяют формирование некой "защитной" пленки, препятствующей диффузии кислорода внутрь образца.

Высокая термостабильность смесей, содержащих малые добавки СКЭПТ, возможно, также связана со структурными особенностями в межфазной области. Согласно работе [5], эта область обогащена компонентом, которым обеднена исходная смесь, в данном случае каучуком СКЭПТ. Таким образом, предполагая, что "защитный" слой образуется за счет реакций, протекающих преимущественно в межкомпонентной области, в смесях с малым содержанием СКЭПТ в зоне реакции концентрация каучука будет существенно выше.

Очевидно, нельзя исключать и второго из указанных выше факторов, а именно, стабилизации процесса окислительной деструкции смесей полисопряженными продуктами, образующимися за счет вторичных реакций. В частности, полисопряженные структуры могут выполнять роль ловушек радикалов, образующихся при термоокислительной деструкции ПП и каучука. Таким образом, возможно совмещение процессов стабилизации и формирования "защитного" слоя.

На рис. 2 представлены ИК-спектры продуктов, участвующих в формировании "защитного" слоя на поверхности образца, полученного из смеси ПП : СКЭПТ = 80 : 20 мас. %. Пробы с поверхности образца отбирали через 10, 20 и 30 мин после термообработки при 280°C. Приведенные спектры демонстрируют динамику структурных превращений на поверхности образца на начальной стадии формирования "защитного" слоя.

Как видно, наиболее интенсивными являются полосы в интервале 2960–2850 cm^{-1} , присущие полиолефиновым структурам в области валентных колебаний связей C–H и деформационных колебаний тех же связей в диапазоне 1450–1465 и 1365–1395 cm^{-1} . По мере увеличения времени термообработки интенсивность полос в этих диапазонах уменьшается, а сами полосы уширяются. Это может быть связано с появлением в полимерных цепях полярных функциональных групп и фрагментов, содержащих сопряженные связи CH=CH, а также с образованием разветвленных структур за счет вторичных реакций с продуктами деструкции.

С увеличением времени термообработки растет интенсивность поглощения групп C=O (1690–

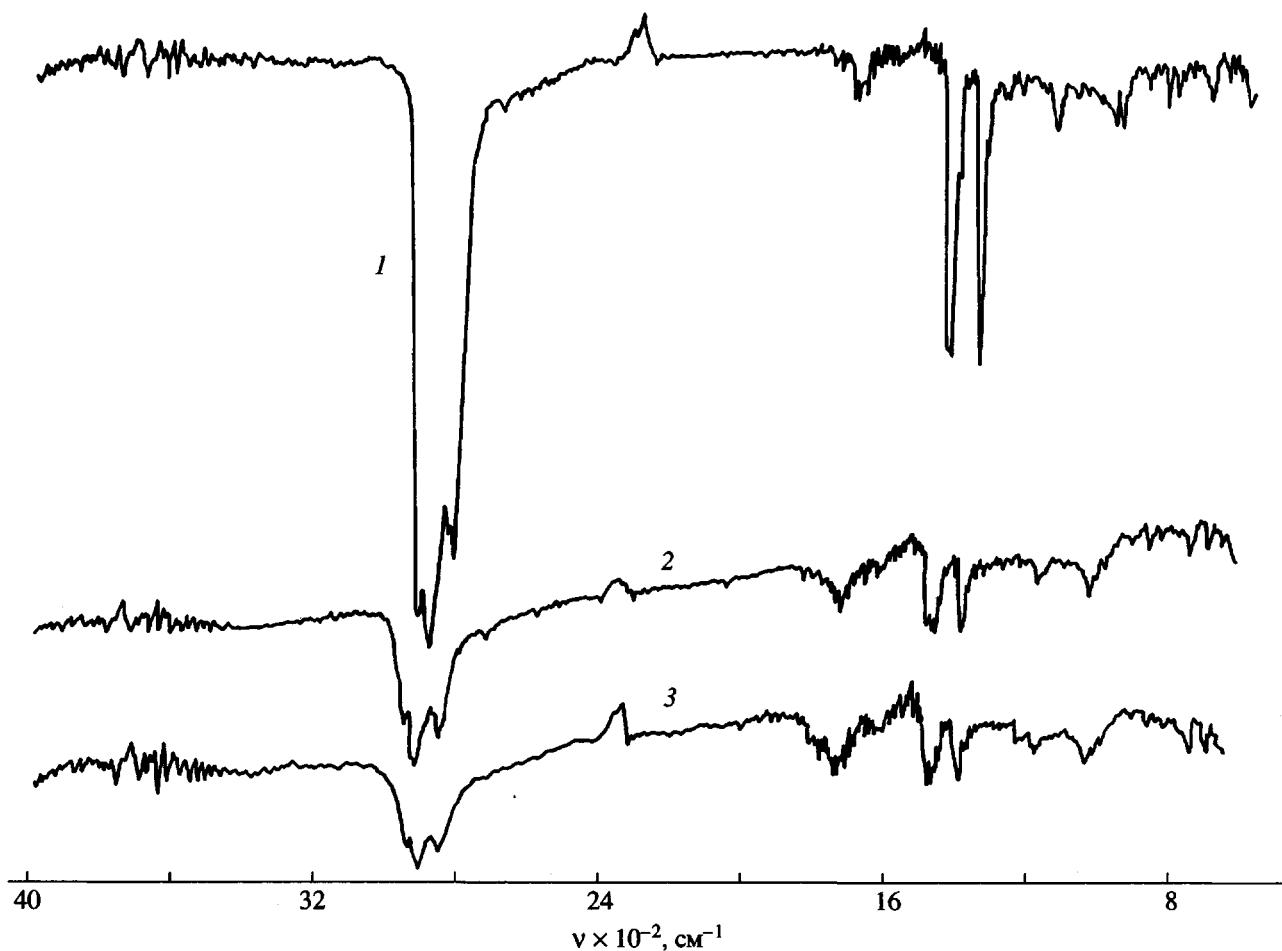


Рис. 2. ИК-спектры продуктов термоструктурирования, образующихся на поверхности смеси ПП : СКЭПТ = 80 : 20 мас. %, в зависимости от времени термообработки t при 280°C. $t = 10$ (1), 20 (2), 30 мин (3).

1740 cm^{-1}) и полисопряженных и несопряженных кратных связей $-\text{CH}=\text{CH}-$ (1600–1680 cm^{-1}) [8]. Об образовании полисопряженных структур свидетельствует также возрастание фона поглощения в ИК-спектрах и появление темно-коричневой окраски на поверхности образца.

Следует отметить, что при кратковременной термообработке (10 мин) полоса при 1720 cm^{-1} имеет сравнительно небольшую ширину (рис. 2, спектр 1), что, по-видимому, связано с окислением ПП. Аналогичный спектр имеют твердые продукты окисления чистого ПП, полученные при 110°C. Для соответствующих продуктов на основе СКЭПТ наблюдается поглощение в области 1740 и 1690 cm^{-1} . Эти частоты характерны для карбонила сложноэфирной группы.

Расширение с увеличением времени термообработки области поглощения в данном диапазоне, вероятно, связано с тем, что в начальный момент окислению преимущественно подвергается

ПП, а с увеличением времени температурного воздействия возрастает вклад кислородсодержащих структур, образовавшихся при окислении СКЭПТ. Кроме того, также вносят свой вклад продукты окисления за счет вторичных реакций (рис. 2, спектры 2, 3).

Таким образом, пленка, формирующаяся при термообработке на поверхности образца смеси ПП–СКЭПТ, очевидно, имеет пространственно-сетчатую структуру, включающую наряду с полиолефиновыми фрагментами кислородсодержащие и полисопряженные звенья.

Принципиально важным представлялось выяснить связь обнаруженного эффекта термостабилизации ПП в смеси с каучуками с термодинамической совместимостью компонентов смеси. С этой целью были исследованы смеси ПП с каучуками СКН-40 и СКИ-3.

Для количественной оценки стабилизирующего эффекта использовали величину Δm , рассчи-

Зависимость величины потери массы от времени и природы каучука при изотермических термогравиметрических испытаниях смесей ПП : каучук = 80 : 20 мас. % при 280°C

Композиция	Потеря массы (%) после термообработки в течение		
	60 мин	120 мин	180 мин
ПП : СКН-40	12.1	20.2	21.1
ПП : СКИ-30	14.8	28.8	37.9
ПП : СКЭПТ	22.9	40.0	49.9
ПП : СКЭПТ*	23.8	40.4	48.9

* 1% серы.

теннную из данных изотермического термогравиметрического анализа по формуле

$$\Delta m = [\alpha m_1 + (1 - \alpha)m_2] - m_c,$$

где α – массовая доля ПП в композиции, m_1 – потеря массы ПП, m_2 – потеря массы каучука, m_c – потеря массы смеси.

В таблице приведены значения Δm для смесей ПП с различными каучуками при массовом соотношении ПП : каучук = 80 : 20 и различных временах

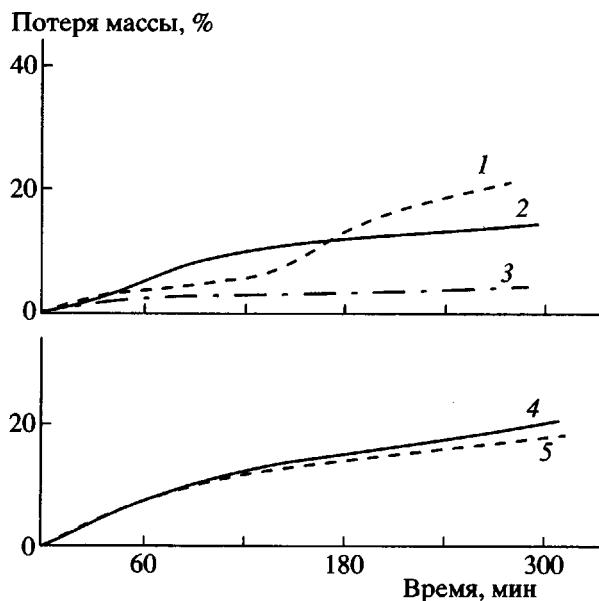


Рис. 3. Изотермические кривые ТГА (280°C, воздух) индивидуальных каучуков СКИ-3 (1), СКЭПТ (2), СКН-40 (3) и смеси ПП : СКЭПТ (30 : 70 мас. %) (4, 5); 4 – вулканизированная фаза СКЭПТ, 5 – невулканизованная.

менах температурного воздействия 60, 120, 180 мин. На рис. 3 представлены кривые ТГА, снятые в тех же условиях для индивидуальных каучуков.

Из таблицы видно, что стабилизирующий эффект изменяется в ряду ПП : СКН-40 < ПП : СКИ-3 < ПП : СКЭПТ. Таким образом, термостабильность исходного каучука не является определяющим фактором. Так, потеря массы термостойкого СКН-40 при 280°C не превышает 3%, а для СКИ-3 и СКЭПТ соответствующее значение возрастает до 13%, что свидетельствует о существенно более низкой термостабильности последних (рис. 3, кривые 1–3). В то же время, наибольший стабилизирующий эффект ПП наблюдается в его смесях со СКЭПТ, где компоненты имеют наибольшее химическое средство.

Следует отметить, что стабилизирующий эффект и величина потери массы смесей в процессе деструкции практически не зависят от того, была ли завулканизирована фаза каучука или нет (таблица, рис. 3, кривые 4, 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов А.О., Котова А.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 972.
2. Coran A.Y., Patel R.P. // Rubber Chem. and Technol. 1980. V. 53. № 4. P. 781.
3. Шляпников Ю.А., Кирюшин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1978.
4. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
5. Шибряева Л.С., Веретенникова А.А., Попов А.А., Гугуева Т.А., Канаузова А.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 695.
6. Chien J. C.W., Kiang J.K.Y. // Makromol. Chem. 1980. B. 181. № 1. S. 47.
7. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

Features of Thermooxidation Behavior of Polypropylene Blends with Rubbers of Different Nature

V. K. Skachkova, N. A. Erina, and E. V. Prut

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—Thermooxidation resistance of polypropylene (PP) blends with rubbers of different nature, showing a weight loss 5–20 times smaller as compared to that of the individual PP was studied using an isothermal thermogravimetric technique at 280°C. It is shown that the thermal stability of a blend is independent on the component ratio in a wide concentration range (from 80 : 20 to 20 : 80 w/w). The polymer stabilization with respect to thermal degradation is provided by the formation of a protective layer on the surface of monolithic particles, hindering oxygen diffusion to the last thermostable component (PP). It is suggested that the products of degradation of both blend components participate in the formation of this layer. The above processes most likely occur in the interphase layer and a decisive role plays the chemical affinity of a rubber to PP.