

УДК 541.64:542.943

ТЕРМООКИСЛЕНИЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ

© 2007 г. Л. С. Шибяева*, Ю. А. Решмин*, Е. С. Куксенко**, О. В. Шаталова*,
А. В. Кривандин*, И. Ю. Горбунова**, М. Л. Кербер**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Московский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 13.03.2006 г.
Принята в печать 07.08.2006 г.

Исследована связь между закономерностями термоокисления образцов изотактического ПП, модифицированного совместимыми и несовместимыми с полимером сложными эфирами, и структурой этих образцов. Анализ кинетики поглощения кислорода, накопления продуктов окисления, изменения физико-механических свойств и параметров структуры ПП в ходе окисления показал, что характер влияния модификатора на кинетику термоокисления полимера зависит от совместимости добавки с полимерной матрицей. Введение сложного эфира, частично совместимого с ПП, ускоряет его окисление, а несовместимого – замедляет. Это обусловлено тем, что фазовое состояние системы определяет характер изменения исходной структуры полимерной матрицы и, следовательно, характер проявления структурных эффектов в кинетике реакций, а также участие добавки в цепных химических реакциях соокисления с ПП.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс термоокислительной деструкции полимерных систем, модифицированных низкомолекулярными добавками, был ранее неоднократно описан в литературе, однако при этом получены неоднозначные результаты. Так, показано, что при окислении кислородом ПВХ в среде сложных эфиров дикарбоновых кислот пластификатор ускоряет термоокислительную деструкцию полимера [1–4]. Это ускорение зависит от окислительной устойчивости пластифицирующего агента и его содержания в полимере. В то же время в работах [5, 6] было установлено, что при инициированном окислении ПС в растворе хлорбензола благодаря участию низкомолекулярных радикалов в обрыве кинетических цепей окисления деструкция полимера замедляется. В работах [7, 8] низкомолекулярные добавки рассматриваются в качестве агентов, на которые передается свободная валентность в процессе соокисления с полимером, поэтому они выполняют ингибирующую роль.

E-mail: shibr@pochtamt.ru (Шибяева Людмила Сергеевна).

Анализ литературных данных позволяет заключить, что влияние добавки на реакционную способность модифицированного полимера зависит от природы полимера и добавки, а также от механизма перекрестных реакций между ними.

Однако в литературе не рассматривается вопрос о влиянии структурных параметров на процессы термоокисления и термоокислительной деструкции модифицированного образца, хотя известно, что эти параметры оказывают значительное влияние на кинетику и механизм окисления чистого полимера.

Важно, что в зависимости от совместимости низкомолекулярной добавки с полимером меняется характер ее воздействия на структуру полимера [9–19]. Совместимая добавка приводит к изменению молекулярного строения полимерной матрицы, динамики молекулярных движений, скорости релаксационных процессов [10–18]. В случае несовместимой добавки наблюдается фазовое разделение низкомолекулярного вещества и полимера. Такая добавка вызывает изменение надмолекулярной структуры полимерной матри-

цы, а под действием сил межфазного натяжения может увеличивать упорядоченность аморфных областей, обогащая их цепями в выпрямленной конформации на границе раздела фаз [10].

Варьирование совместимости низкомолекулярной добавки, вводимой в полимер, позволяет не только получить представление о характере влияния структуры на термоокисление модифицированного полимера, но также дает возможность оценить роль структурных эффектов в процессе термоокисления гетерофазных систем в целом.

Цель нашей работы – установить роль структуры в процессе окисления ПП, модифицированного сложными эфирами, совместимыми и несовместимыми с полимерной матрицей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали неингирированный порошок изотактического ПП отечественного производства со следующими характеристиками: $M_w = 2.86 \times 10^5$, $M_n = 6.23 \times 10^4$, $M_w/M_n = 4.6$, $d = 0.906 \times 10^3$ кг/м³, степень изотактичности 96%.

Модификаторами ПП служили дибутиловый эфир полипропиленгликольадипината (ППА-4), ди-2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты (ДОС) и ди-*n*-алкиловый эфир *o*-фталевой кислоты и спиртовых фракций C₇–C₉ (ДАФ). Введение добавок осуществляли путем их смешения с порошкообразным полимером в лабораторном одноНиековом экструдере. Параметры экструдера: $L:D = 10$, диаметр червяка 20×10^{-3} м, производительность 0.5 кг/ч. Условия смешения: температура 210°C, число оборотов 0.33 с⁻¹.

Образцы готовили в виде пленок, полученных прессованием в атмосфере азота при 190°C и давлении 10 МПа при медленном охлаждении до комнатной температуры. Толщину пленок варировали от 40 до 80 мкм.

Автоокисление полимеров проводили на циркуляционной установке с вымораживанием летучих продуктов окисления, описанной в работе [20], а также с помощью высокочувствительной установки с поглотителем летучих продуктов, в качестве которого использовали твердый КОН. В первой установке поглощение кислорода изменили с точностью 4×10^{-6} моль О₂/мм рт. ст. Точ-

ность измерений на второй установке достигала 1×10^{-6} моль О₂/мм рт. ст.

Кинетику накопления нелетучих продуктов окисления изучали с помощью ИК-спектрометра "Specord M-80". Концентрацию карбонилсодержащих, гидроксил и гидропероксидсодержащих групп находили с помощью характеристических полос в области 1500–1800 и 3200–3650 см⁻¹ [21].

Этим же методом определяли содержание сложного эфира в смеси с ПП по интенсивности полос при 1240 и 750 см⁻¹. Также метод ИК-спектроскопии использовали для изучения строения (конформационного набора) полимерных цепей. Количество цепей в выпрямленной конформации спирали 3₁, образованных из последовательности чередующихся *транс*-гоши-конформеров длиной (TG)_{n ≥ 10–13}, рассчитывали по полосам при 840 и 998 см⁻¹ [22, 23]. Аналогичные последовательности длиной (TG)_{n ≥ 4} находили по полосе при 975 см⁻¹ [23, 24]. Полосы при 840 и 998 см⁻¹ относят к макроцепям кристаллических, а полосы при 975 см⁻¹ – смешанных областей ПП (кристаллическим и аморфным). Содержание цепей в свернутой конформации рассчитывали по интенсивности полосы при 1155 см⁻¹ [22, 23, 25].

Теплофизические параметры исходного и модифицированного ПП определяли методом ДСК на микрокалориметре ДСМ-2М. Скорость сканирования составляла 16 град/мин, масса навески – от 10 до 50 мг. Калибровку калориметра осуществляли по индию с $T_{пл} = 156.6^\circ\text{C}$.

Рентгеновские измерения проводили на автоматизированном дифрактометре с линейным координатным детектором, изготовленном в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) [26]. Источником рентгеновского излучения служила трубка БСВ29Cu с Ni-фильтром. Для коллимации рентгеновского пучка использовали фокусирующий коллиматор Франкса с одним стеклянным зеркалом и дополнительные щели. На приведенных в работе дифрактограммах по оси абсцисс отложены значения модуля дифракционного вектора $S = (2 \sin \theta)/\lambda$, где θ – половина угла рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения CuK_α (0.1542 нм).

Экспериментальные кривые рассеяния умножали на коэффициент поглощения рентгеновского излучения образцом, вычитали фоновое рассе-

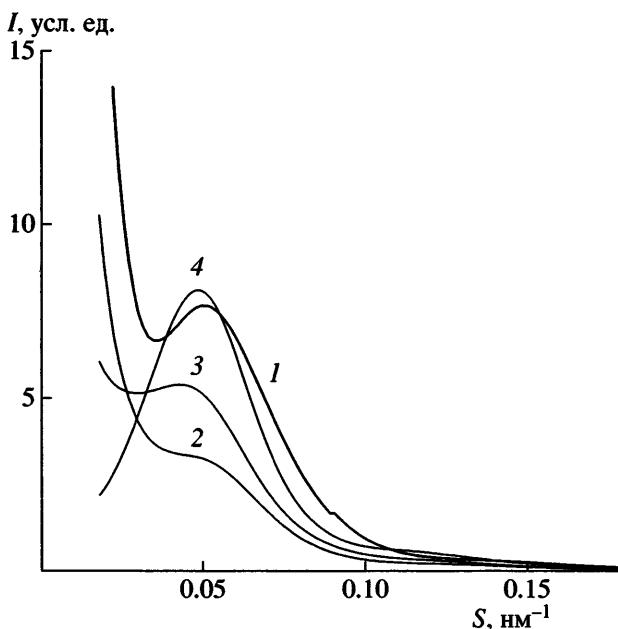


Рис. 1. Данные рентгеноструктурного анализа в малых углах ПП (1), ПП с 10% ДАФ (2), ПП с 5% ДОС (3) и ПП с 1% ППА-4 (4).

жение, измеренное без образца, и вводили коллимационную поправку по методу, разработанному в Институте кристаллографии РАН [27]. Для определения положения и ширины малоуглового максимума экспериментальную кривую $I(S)$ в малоугловой области раскладывали на составляющие, аппроксимируя ее функцией

$$I(S) = S^{-2} I_{\max} \exp(-\pi(S - S_{\max})^2 / \Delta_s^2) + A \exp(-(2\pi S R_g)^2 / 3) + kx + h$$

Здесь функция Гаусса (первое слагаемое) описывает малоугловой максимум: I_{\max} – интенсивность малоуглового максимума в его центре, S_{\max} – координата центра этого максимума, Δ_s – интегральная ширина максимума (отношение площади к высоте), множитель S^{-2} учитывает поправку Лорентца. Остальные слагаемые описывают диффузное фоновое рассеяние.

Используя полученные значения параметров S_{\max} и Δ_s , проводили анализ структуры, определяли толщину кристаллитов l и аморфных прослоек a , большой период $c = a + l$, а также индекс кристалличности $x = l/c$ [28, 29].

Оценку физико-механических свойств материалов проводили по ГОСТ 11262 (ASTM D 638; 882).

Ошибки в определении $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ составляли $\pm 0.5^\circ\text{C}$, ошибки в определении теплофизических показателей не превышали 5%, структурных и физико-механических параметров – 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура ПП, модифицированного сложными эфирами

Ранее в работе [19] при помощи интерференционного микрометода оптического клина было показано, что ДАФ и ДОС ограниченно совместимы с ПП при 25°C и имеют ВКТС, равную соответственно 165 и 145°C . В процессе охлаждения ПП, модифицированного ДАФ и ДОС, ниже температуры 110°C происходит частичное расслаивание систем при одновременной кристаллизации полипропилена. ППА-4 в интервале $25\text{--}200^\circ\text{C}$ практически не совместим с ПП.

Введение ППА-4 независимо от концентрации приводит к небольшому увеличению размеров сферолитов ПП. Введение ДАФ и ДОС значительно уменьшает размеры надмолекулярных структур. Размеры сферолитов ПП, ПП + 1% ППА-4, ПП + 5% ДАФ, ПП + 5% ДОС составляют 373, 382, 77 и 80 мкм соответственно [19].

Сложные эфиры влияют на структуру как кристаллических, так и аморфных областей полимера. Характер этого влияния зависит от химической природы модификатора.

Данные рентгеноструктурного анализа в малых углах представлены на рис. 1. Дифракционные картины образцов ПП, ПП, наполненного ДАФ и ДОС, значительно отличаются от таких у ПП с ППА-4. На дифрактограммах первых трех образцов наблюдается центральное малоугловое рассеяние ($S \approx 0.025 \text{ nm}^{-1}$), вызванное неоднородностями электронной плотности [29] (рис. 1).

Аппроксимация начального участка кривой рассеяния формулой Гинье позволила оценить радиус инерции этих неоднородностей R_g . Оценку проводили для неоднородностей плотности шарообразной формы, когда $R_g^2 = 3/5R^2$ [29]. Величина R_g составила 17 нм, а величина радиуса неоднородностей R – около 20 нм. Полученные размеры

Таблица 1. Структурные параметры чистого и модифицированного сложными эфирами ПП

| Образец | Большой период, нм | Размер аморфных прослоек, нм | Размер кристаллитов, нм | Индекс кристалличности, % (PCA) | Степень кристалличности, % (ДСК) | Содержание конформеров (по данным ИК-спектроскопии) | | | |
|---------------|--------------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------------|--|---|
| | | | | | | в кристаллических областях (выпрямленные конформеры) | | в аморфных областях | |
| | | | | | | (выпрямленные конформеры) | (свернутые конформеры) | | |
| ПП | 18.2 | 8.8 | 9.4 | 52–58 | 59–64 | $\frac{D_{840}}{D_{900}}$ 3.6–3.7 | $\frac{D_{998}}{D_{900}}$ 2.9–3.4 | $\frac{D_{975} - D_{998}}{D_{900}(1 - \alpha)}$ 0.7–1.0 | $\frac{D_{1155}}{D_{900}(1 - \alpha)}$ 2.5–2.7 |
| ПП + 1% ППА-4 | 20.2 | 8.5 | 11.7 | 58 | 59 | 4.3 | 3.0–3.2 | 0.9–1.0 | 2.6–2.7 |
| ПП + 5% ДАФ | 18.2 | 8.8 | 9.4 | 55 | 59 | 3.3–4.1 | 2.4–3.5 | 0.4–0.7 | 2.0–2.4 |
| ПП + 10% ДАФ | 18.2 | 8.8 | 9.4 | 52 | 52 | 3.3 | 2.9 | 0.2–0.6 | 3.0–3.1 |
| ПП + 5% ДОС | 18.0 | 9.0 | 9.0 | 50 | 49 | 1.9 | 3.1 | 0.04–0.1 | 3.0 |
| ПП + 10% ДОС | 18.0 | 9.0 | 9.0 | 50 | 50 | 2.0 | 3.0 | 0.05–0.1 | 3.1 |

Примечание. α – доля кристаллических областей в полимере.

позволяют приписать неоднородности областям, образованным проходными макроцепями, связывающими соседние сферолиты, т.е. межсферолитным аморфным областям, или связывающими кристаллиты из соседних больших периодов. Аналогичные результаты были получены нами ранее для чистого ПП в работе [30].

На дифрактограмме ПП, наполненного ППА-4, центральное рассеяние отсутствует. Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что несовместимый с ПП сложный эфир ППА-4 локализуется в межсферолитных областях, тем самым нивелируя в них разность электронных плотностей. В данном случае характер локализации совместимых добавок в ПП-матрице отличается от ситуации, связанной с введением несовместимой добавки.

Помимо диффузного рассеяния у всех образцов обнаруживается явно выраженный малоугловой рефлекс, обусловленный периодическим чередованием аморфных и кристаллических прослоек в сферолитах (большой период) (рис. 1).

Как следует из анализа малоугловых рефлексов, введение добавок в ПП не приводит к существенным изменениям толщины кристаллитов (табл. 1). Уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса у образцов ПП, наполненных совместимыми добавками, можно объяснить преимущественной локализацией добавок в межкристаллитных аморфных прослойках.

В ПП с несовместимой добавкой происходит формирование более однородных по размерам кристаллитов, что следует из данных анализа эндотерм плавления ДСК (табл. 2). Температуры в максимуме эндотерм плавления ПП с ППА-4 несколько увеличиваются, а полуширина пика плавления $\Delta h_{1/2}$ уменьшается. У ПП с ДАФ и ДОС наблюдается уширение пика плавления ДСК, рост $\Delta h_{1/2}$ и снижение степени кристалличности, т.е. аморфизация полимера. ИК-спектры модифицированного ПП демонстрируют уменьшение содержания выпрямленных конформеров в аморфной фазе ПП с ДАФ и ПП с ДОС, причем у первого это проявляется в меньшей степени (табл. 1). Вывод об изменении регулярности строения цепей вытекает из изменения интенсивности оптических плотностей полос при 1155, 840 см⁻¹ и разности между величинами оптическими плотностями полос при 975 и 998 см⁻¹, ответственных за участки цепей в выпрямленной конформации спирали 3₁ в смешанных и кристаллических областях ПП. Такая разность, отнесенная к доле аморфной фазы полимера, позволяет определять содержание в ней выпрямленных конформеров [25]. В свою очередь интенсивность полосы при 1155 см⁻¹ характеризует содержание свернутых конформеров ПП. Как видно из табл. 1, у образцов ПП, модифицированных ДАФ и ДОС, содержание выпрямленных конформеров резко уменьшается, а свернутых растет по сравнению с чистым полипропиленом. У ПП с ППА-4

Таблица 2. Теплофизические параметры исходных образцов чистого ПП и ПП, модифицированного сложными эфирами

| Образец | $\frac{(1)T_{\text{пл}}}{(2)T_{\text{пл}}}$, °C | $\frac{(1)T_{\text{кр}}}{(2)T_{\text{кр}}}$, °C | $\frac{(1)\Delta H_{\text{пл}}}{(2)\Delta H_{\text{пл}}}$, Дж/г | $\frac{(1)\Delta Q_{\text{кр}}}{(2)\Delta Q_{\text{кр}}}$, Дж/г | $\frac{(1)\Delta h_{1/2\text{пл}}}{(2)\Delta h_{1/2\text{пл}}}$, град | Кристалличность | |
|---------------|--|--|--|--|--|---------------------------|---------------------------|
| | | | | | | $\alpha_{(\Delta H)}$, % | $\alpha_{(\Delta Q)}$, % |
| ПП | 163.6 | 111.4 | 90.1 | 85.8 | 8.2 | 66.3 | 63.0 |
| | 163.2 | 110.2 | 83.5 | 90.0 | 9.0 | 61.4 | 66.2 |
| ПП + 5% ДАФ | 161.6 | 110.0 | 80.2 | 81.1 | 8.0 | 59.0 | 59.7 |
| | 161.0 | 110.2 | 79.0 | 82.5 | 10.0 | 58.1 | 60.7 |
| ПП + 5% ДОС | 159.2 | 106.6 | 66.6 | 78.4 | 10.6 | 49.0 | 57.6 |
| | 160.8 | 106.0 | 64.3 | 76 | 10.8 | 47.3 | 56.0 |
| ПП + 1% ППА-4 | 164.4 | 111.8 | 79.8 | 82.0 | 8.0 | 58.7 | 60.3 |
| | 164.0 | 111.2 | 80.0 | 84.0 | 8.6 | 59.0 | 61.8 |

Примечание. Индексы ⁽¹⁾ и ⁽²⁾ относятся к параметрам первичного и вторичного после перекристаллизации плавления; ⁽¹⁾ $\Delta Q_{\text{кр}}$ и ⁽²⁾ $\Delta Q_{\text{кр}}$ – теплота первичной и вторичной кристаллизации; $\alpha_{(\Delta H)}$ и $\alpha_{(\Delta Q)}$ – степень кристалличности, определенная по теплоте плавления и теплоте кристаллизации соответственно.

регулярность цепей практически не изменяется (табл. 1).

Таким образом, обнаруженные различия в структуре ПП-матрицы, наполненной совместимыми и несовместимой добавками, а также особенности локализации этих добавок в полимере должны отразиться на кинетике термоокисления модифицированных образцов ПП.

Кинетика поглощения кислорода

На рис. 2 представлены кинетические кривые поглощения кислорода для чистого и модифицированного ПП, полученные в кинетическом режиме окисления. Как показал эксперимент, этот режим сохраняется, если толщина пленки не превышает 90–100 мкм. При большей толщине образца на скорость окисления начинает влиять диффузия кислорода. Кривые для всех изученных образцов имеют S-образную форму, характерную для цепного окисления с вырожденным разветвлением кинетических цепей. Видны три участка, соответствующие начальному этапу замедленного окисления, в котором проявляется период индукции, стационарному процессу и замедлению окисления на глубокой стадии. Как видно на рисунке, введение сложных эфиров в ПП значительно изменяет кинетику его окисления, что наиболее явно выражено на начальной стадии процесса в периоде индукции $\tau_{\text{инд}}$. Величину периода индукции определяли по отрезку, отсекаемому линейной анаморфозой кинетической

кривой в координатах $(\Delta N_{O_2})^{1/2} = f(t_{\text{ок}})$ (рис. 2) на оси времени. Характер изменения $\tau_{\text{инд}}$ главным образом зависит от совместимости добавки с полимером. Введение ДАФ и ДОС, совместимых с ПП, ускоряет, а несовместимого с полимером ППА-4 замедляет окисление полимера. В первом случае наблюдается уменьшение периода индукции $\tau_{\text{инд}}$, а в последнем – его увеличение (табл. 3).

Анализ кривых изменения скорости в ходе окисления чистого и модифицированного ПП (рис. 3), полученных методом дифференцирования кривых поглощения кислорода, также показал снижение величин текущих скоростей окисления полимера в присутствии ППА-4 и их рост в присутствии ДАФ и ДОС, особенно на начальной стадии процесса до глубины окисления ~1 моль поглощенного кислорода на 1 кг полимера.

На стадии глубокого окисления величина предельной концентрации реакционноспособных RH-связей, участвующих в поглощении кислорода, в образцах ПП + ДАФ и ПП + ДОС выше, чем в чистом ПП (табл. 3). Концентрацию этих связей определяли по методу, предложенному в работе [31], из соотношения между текущей скоростью окисления W_{O_2} и концентрацией поглощенного кислорода ΔN_{O_2} . Эта зависимость может быть описана прямой линией в координатах $(W_{O_2})^{1/2} = f(\Delta N_{O_2})$. Предельную концентрацию связей, участвующих в окислении полимерных образцов,

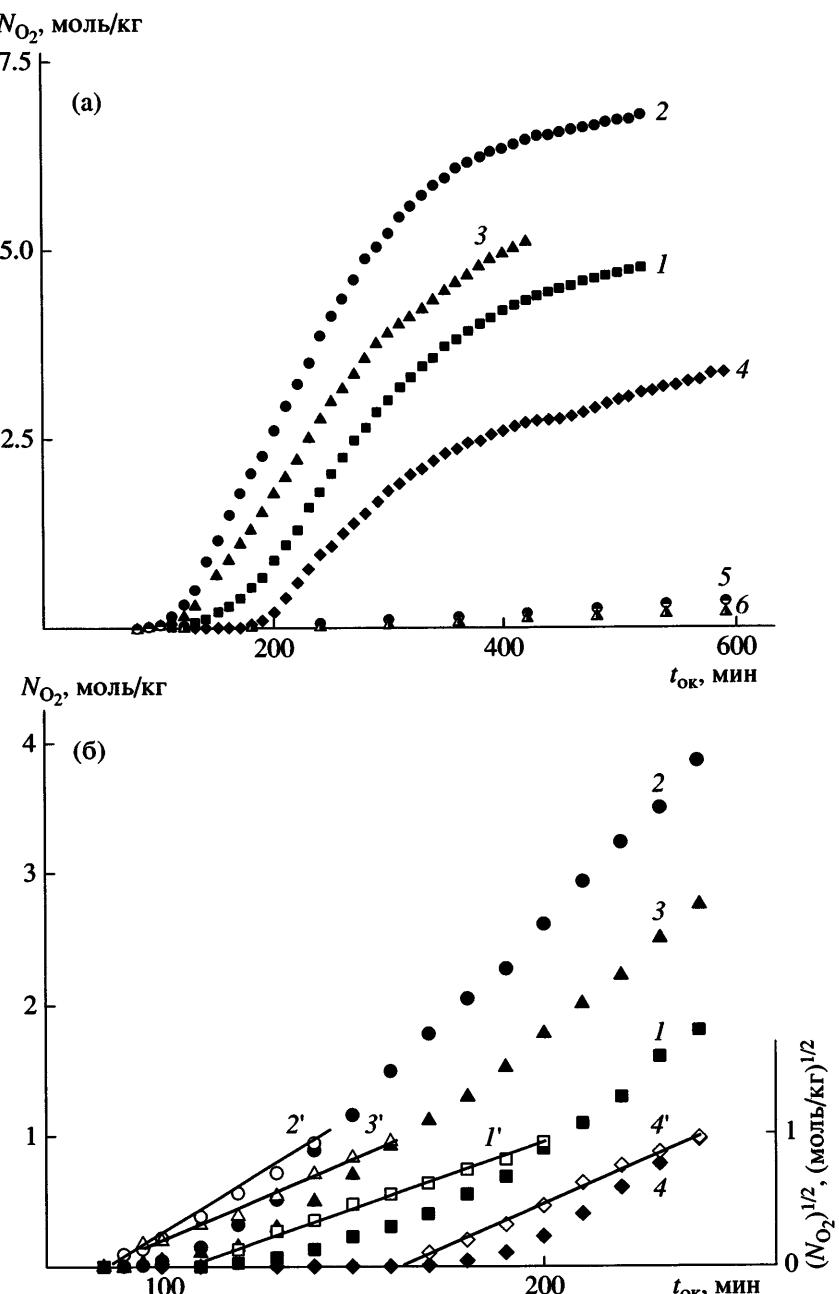


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода образцами ПП (1), ПП с 5% ДАФ (2), ПП с 5% ДОС (3), ПП с 1% ППА-4 (4), чистыми ДАФ (5), ППА-4 (6) (а), а также начальные участки кинетических кривых (1-4) и их линейные анаморфозы (1'-4') для ПП (1, 1'), ПП с 5% ДАФ (2, 2'), с 5%ДОС (3, 3') и с 1% ППА-4 (4, 4') (б). $T_{\text{ок}} = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 600 \text{ мм рт. ст.}$

получали экстраполяцией указанной зависимости на концентрацию поглощенного кислорода, соответствующую нулевому значению скорости окисления. При этом считали, что каждая поглощенная молекула кислорода приводит к расходованию одной RH-связи. Полученные результаты показывают, что скорость окисления образца

ПП, наполненного ДАФ, больше, чем образца ПП с ДОС.

Наблюдаемые различия кинетики поглощения кислорода чистым и модифицированным ПП можно объяснить изменением реакционной способности ПП-матрицы, изменением в механизме окисления вследствие перестройки структуры в

Таблица 3. Кинетические параметры окисления ПП, ДАФ, ДОС и модифицированного ПП ($T_{ок} = 130^{\circ}\text{C}$)

| Образец | Давление кислорода, мм рт. ст. | Период индукции $\tau_{инд}$, мин | Максимальная скорость окисления $W_{O_2} \times 10^4$, моль/кг с | $b \times 10^5$, моль $^{1/2}$ /кг $^{1/2}$ с | $\frac{\tau_{инд ПП + СЭ}}{\tau_{инд ПП}}$ | Предельная концентрация реакционноспособных RH-связей |
|---------------|--------------------------------|------------------------------------|---|--|--|---|
| ПП | 600 | 120 | 4.5 | 18.7 | 1 | 5.9 |
| ПП + 5% ДАФ | 600 | 80–90 | 6.3 | 30.4 | 0.7–0.8 | 8.0 |
| ПП + 5% ДОС | 600 | 80–90 | 4.7 | 23.3 | 0.7–0.8 | 6.0 |
| ПП + 1% ППА-4 | 600 | 155–170 | 3.3 | 17.0 | 1.3–1.4 | – |
| ДАФ | 600 | 240 | 0.15 | – | 2.0 | – |
| ДОС | 600 | 420 | 0.10 | – | 3.5 | – |
| ПП | 150 | 190 | – | – | 1 | – |
| ПП + 5% ДАФ | 150 | 115 | – | – | 0.6 | – |
| ПП + 1% ППА-4 | 150 | 240 | – | – | 1.25 | – |

присутствии модификатора и участием в окислении молекул модификаторов.

Реакционную способность чистого и модифицированного ПП можно оценить по величине параметра b , который связан с соотношением констант скоростей отдельных стадий процесса окисления следующим образом [20, 31, 32]:

$$\Delta N_{O_2}^{1/2} = b(t_{ок} - \tau_0) = \\ = (\alpha\sigma k_2^2 k_4 [RH]^3)^{1/2} (t_{ок} - \tau_0)/(8k_6)^{1/2},$$

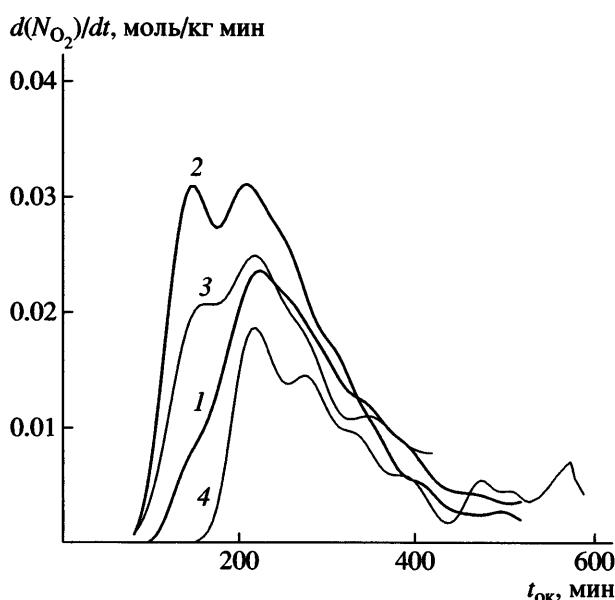


Рис. 3. Кривые изменения текущей скорости поглощения кислорода в ходе окисления ПП (1), ПП с 5% ДАФ (2), с 5% ДОС (3) и с 1% ППА-4 (4). $T_{ок} = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{O_2} = 600$ мм рт. ст.

где $\Delta N_{O_2}^{1/2}$ – изменение количества поглощенного кислорода на начальной стадии процесса окисления, когда скорость окисления определяется скоростью накопления гидропероксида, а концентрация мономерных звеньев остается неизменной; k_2 , k_6 – константы скорости продолжения и квадратичного обрыва кинетических цепей окисления; k_4 – константа скорости распада гидропероксида; α – выход гидропероксида на 1 моль поглощенного кислорода; σ – вероятность вырожденного разветвления кинетических цепей окисления, τ_0 – отрезок, отсекаемый линейной аноморфозой на оси времен, т.е. $\tau_{инд}$.

Величины параметров b для каждого образца были определены по наклонам линейных аноморфоз начальных участков кинетических кривых поглощения кислорода (до 1 моль поглощенного кислорода на 1 кг полимера) в координатах $(\Delta N_{O_2})^{1/2} = f(t_{ок})$ (рис. 2). Сопоставление полученных результатов для исходного и модифицированного ПП показывает, что введение ДАФ и ДОС несколько увеличивает реакционную способность модифицированной системы ПП + добавка, а ППА-4 практически не изменяет ее (табл. 3).

Важно отметить, что давление кислорода влияет на скорость окисления, окисление модифицированных образцов при меньшем давлении кислорода замедляется. Однако соотношение между скоростями окисления чистого ПП и ПП с ДАФ и ПП с ППА-4 при более высоком ($p_{O_2} = 600$ мм рт. ст.)

Таблица 4. Продукты окисления чистого и модифицированного ПП ($T_{ок} = 130^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$)

| Образец | Время окисления, мин | Продукты окисления | | | | |
|---------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| | | гидроксилсодержащие | | карбонилсодержащие | | |
| | | $\frac{D_{3370}}{D_{900}}$ | $\frac{D_{3420}}{D_{900}}$ | $\frac{D_{1725}^*}{D_{900}}$ | $\frac{D_{1735}^*}{D_{900}}$ | $\frac{D_{1760}}{D_{900}}$ |
| ПП | 0 | 0.10 | 0.08 | 0.50 | 0.05 | — |
| | 30 | 0.10 | 0.10 | 0.00 | 0.70 | 0.07 |
| | 60 | 0.10 | 0.10 | 0.40 | 0.40 | 0.03 |
| | 120 | 0.20 | 0.14 | 0.60 | 0.80 | 0.14 |
| | 160 | 0.30 | 0.30 | 1.20 | 1.20 | 0.23 |
| ПП + 5% ДАФ | 0 | 0.10 | 0.10 | 1.60 | 2.30 | 0.13 |
| | 30 | 0.10 | 0.10 | 1.80 | 1.70 | 0.11 |
| | 60 | 0.10 | 0.10 | 1.50 | 1.40 | 0.05 |
| | 120 | 0.22 | 0.25 | 1.30 | 1.05 | 0.16 |
| | 160 | 0.35 | 0.33 | 1.80 | 1.80 | 0.18 |
| ПП + 5% ДОС | 0 | 0.08 | 0.10 | 4.50 | 4.50 | 0.20 |
| | 30 | 0.10 | 0.10 | 6.20 | 6.20 | 0.18 |
| | 60 | 0.10 | 0.10 | 4.00 | 4.00 | 0.13 |
| | 120 | 0.15 | 0.10 | 4.00 | 4.00 | 0.20 |
| | 160 | 0.15 | 0.10 | 2.70 | 2.70 | 0.17 |
| | 240 | 0.20 | 0.20 | 3.00 | 2.70 | 0.20 |
| ПП + 1% ППА-4 | 0 | 0.13 | 0.10 | 1.20 | 1.20 | 0.05 |
| | 30 | 0.13 | 0.13 | 0.50 | 0.70 | 0.06 |
| | 60 | 0.13 | 0.10 | 0.65 | 0.65 | 0.07 |
| | 120 | 0.12 | 0.10 | 0.50 | 0.50 | 0.05 |
| | 160 | 0.13 | 0.11 | 0.50 | 0.50 | 0.08 |
| | 240 | 0.13 | 0.13 | 0.80 | 0.70 | 0.10 |

* Сложноэфирные группы добавки + продукты окисления.

и более низком ($p_{O_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$) давлениях кислорода не изменяется (табл. 3).

Из литературы известно [31, 33], что в чистом полимере наибольшее влияние структурные факторы обычно оказывают на величину периода индукции. Структурные параметры влияют на каждую из кинетических констант скоростей отдельных стадий окисления таким образом, что соотношение между ними, характеризующее реакционную способность полимера, меняется мало. Важно отметить значительно меньшую реакционную способность чистых сложных эфиров по сравнению с чистым ПП (табл. 3). Если одной из причин роста реакционной способности системы ПП + ДАФ и ПП + ДОС является участие в окислении молекул модификаторов, то получен-

ные результаты указывают на рост их реакционной способности в полимерной среде.

Нелетучие продукты окисления модифицированного ПП

Для установления роли модификаторов в процессе окисления ПП был изучен состав продуктов окисления полимеров. Данные анализа нелетучих продуктов у образцов ПП, найденные с помощью ИК-спектроскопии, приведены в табл. 4. Как видно, значительных различий в содержании и скорости накопления гидроксилсодержащих групп в ходе окисления образцов чистого и модифицированного ПП не обнаруживается, за исключением системы ПП + ППА-4. Во всех образцах одиночных групп OH образуется мало. При этом у ПП,

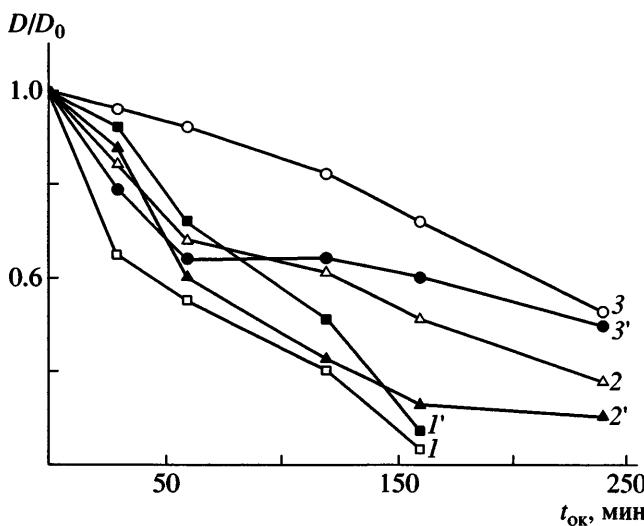


Рис. 4. Относительное изменение интенсивностей полос при 750 (1 – 3) и 1265 см^{-1} ($1'$ – $3'$) в ИК-спектрах образцов ПП с 5% ДАФ (1 , $1'$), ПП с 5% ДОС (2 , $2'$) и ПП с 1% ППА-4 (3 , $3'$), в ходе их окисления при $T_{\text{ок}} = 130^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} = 600$ мм рт. ст.

Полосы характеризуют изменение содержания сложных эфиров.

модифицированного ППА-4, наблюдается более низкая скорость накопления блочных групп ОН, что вполне объяснимо меньшей скоростью окисления.

Так как в ИК-спектрах образцов характеристические полосы сложноэфирных групп добавок и карбонилсодержащих продуктов окисления обнаруживаются в одной области при 1700 – 1800 см^{-1} , перекрывая друг друга, изменения в интенсивности указанных полос у окисленных полимерных образцов могут быть результатом суперпозиции двух процессов: накопления карбонилсодержащих продуктов и уменьшения концентрации добавок в ходе окисления (табл. 4). У образцов чистого ПП, в ходе окисления которого накапливаются группы $>\text{C=O}$, интенсивность полос при 1725 , 1735 и 1760 см^{-1} возрастает. У образцов модифицированного ПП интенсивность первых двух полос снижается, а интенсивность последней практически не изменяется.

Если сложные эфиры участвуют в окислении, то они должны расходоваться в ходе процесса. По-видимому, это является причиной уменьшения интенсивности полос при 1725 и 1735 см^{-1} . Анализ кривых расходования эфиров в ходе окисления модифицированных образцов был прове-

ден по изменению интенсивности полос при 750 и 1265 см^{-1} , характерных для сложных эфиров. Соответствующие кривые представлены на рис. 4. Полученные данные показывают, что скорость расходования эфира наиболее велика в образце ПП с ДАФ. Скорость снижается у образца ПП с ДОС и значительно падает у ПП с ППА-4. Можно предположить, что уменьшение концентрации эфиров связано с их выпотеванием и улетучиванием из ПП-матрицы в процессе окисления, при этом летучесть добавок должна расти в ряду ДАФ–ДОС–ППА-4. Действительно, в работе [19] выполняется указанное соотношение, однако потеря сложных эфиров из полимера даже после переработки при значительно более высокой температуре ($>200^\circ\text{C}$) по сравнению с температурой окисления не превышает 20% от исходной концентрации, в то время как при окислении концентрация эфиров снижается более резко, например у ПП с ДАФ до ~4 раз.

По-видимому, увеличение скорости поглощения кислорода у образцов ПП, модифицированных совместными добавками, как и рост активности добавок по отношению к кислороду, можно рассматривать с позиции участия сложных эфиров в процессе соокисления с ПП-матрицей.

Влияние сложных эфиров на термоокисление ПП-матрицы в модифицированных образцах можно установить по изменению физико-механических и структурных параметров полимера в ходе процесса.

Физико-механические параметры окисленных образцов чистого и модифицированного ПП

Зависимости относительных величин предела прочности и удлинения при разрыве модифицированного ПП от времени окисления представлены на рис. 5. Как видно, при окислении всех изученных образцов наблюдается значительное снижение предельной прочности и удлинения при разрыве ПП. Снижение этих параметров у модифицированного полимера выражено сильнее, чем у чистого. Причиной падения прочности и удлинения при разрыве ПП в присутствии модификаторов может быть разрушение кристаллитов и проходных межкристаллитных цепей, несущих нагрузку [33, 34]. Тот факт, что падение величин механических параметров вызвано деструкцией цепей в ходе окисления, вытекает из замедления

снижения относительного удлинения для ингиби-
рованного ПП (рис. 5б).

Таким образом, полученные данные сви-
детельствуют о том, что модификаторы увеличива-
ют скорость деструкции полимера. При этом мо-
дификаторы ДАФ и ДОС, совместимые с ПП,
ускоряющие окисление, ускоряют и деструкцию
цепей полимера, а ППА-4 несовместимый с ПП,
снижающий скорость окисления, не тормозит
этот процесс. Сопоставление скоростей поглоще-
ния кислорода и падения физико-механических
параметров, показывает, что выход разрывов це-
пей на моль поглощенного кислорода у ПП-мат-
рицы в системе ПП + ППА-4, выше, чем у чисто-
го полимера.

Структурные параметры окисленных образцов чистого и модифицированного ПП

Структурные параметры окисленных образ-
цов ПП были определены с помощью ДСК и ИК-
спектроскопии. Как показывают данные обоих
методов, окисление значительно изменяет струк-
туру полимера, причем эти изменения зависят от
модификатора, введенного в ПП, и глубины окис-
ления образца. В начале окисления всех исследо-
ванных образцов в результате высокотемператур-
ного воздействия происходит отжиг. Как следствие,
структура кристаллитов ПП совершенствуется.
Совершенствование структуры кристаллитов вы-
текает из роста температуры $T_{\text{пл}}$ и теплоты $\Delta H_{\text{пл}}$
их плавления, а также теплоты кристаллизации
 $\Delta Q_{\text{кр}}$ (табл. 5). В ИК-спектрах образцов возраста-
ет интенсивность ИК-полос при 840, 998 cm^{-1}
(табл. 6). Одновременно проходные цепи обогащаются выпрямленными конформерами, на
что указывает рост интенсивности полосы при
975 cm^{-1} , а также величины соотношения
($D_{975}-D_{998}$)/ $D_{900}(1-\alpha)$. Как следует из табл. 5 и 6,
перестройки структуры при температурном воз-
действии наиболее явно проявляются у образцов
ПП и ПП, модифицированного совместимыми
добавками. У ПП, наполненного ППА-4, такой
рост выражен в меньшей степени. Это можно
объяснить как более высокими скоростями тер-
моокисления, которые обеспечивают структурные
перестройки в ПП с совместимыми добавка-
ми, так и разными механизмами изменения струк-
туры в ПП с совместимыми и несовместимым
сложным эфиrom.

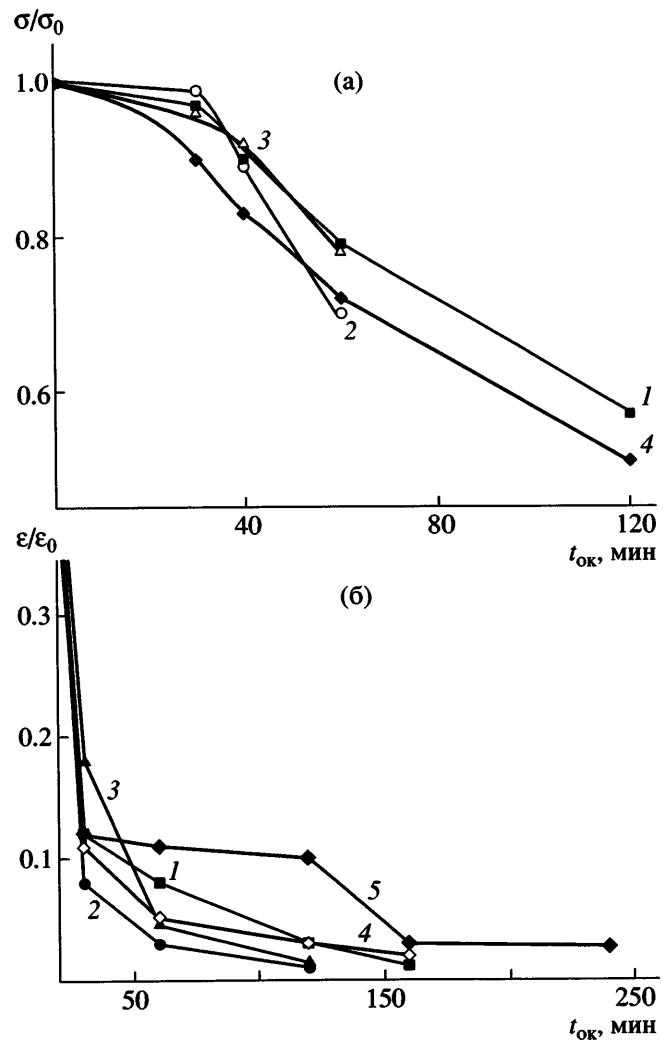


Рис. 5. Кривые изменения предельной прочности (а) и удлинения (б) в ходе окисления чистого ПП (1) и ПП, модифицированного 5% ДАФ (2), 5% ДОС (3) и 1% ППА-4 (4) ПП и ингибитор (5). $T_{\text{ок}} = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$

С ростом глубины окисления изученных об-
разцов полимеров наблюдается снижение темпе-
ратуры в максимуме пика плавления кристаллитов $T_{\text{пл}}$. Также появляется низкоплавкое плечо, четко выраженное на эндотерме либо первично-
го, либо вторичного плавления. При этом уширя-
ется пик плавления, увеличивается $\Delta h_{1/2}$, область
плавления сдвигается в сторону низких темпе-
ратур (табл. 5), что свидетельствует о появлении
низкоплавкой фракции кристаллитов с дефект-
ной структурой или кристаллитов, более мелких
по размерам. На стадии глубокого окисления па-
дают теплота плавления и кристаллизации поли-
мера, т.е. снижается степень кристалличности

Таблица 5. Теплофизические параметры исходных и окисленных образцов чистого и модифицированного ПП ($T_{ок} = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{O_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$)

| Образец | $t_{ок}$, мин | $\frac{(1)T_{пл}}{(2)T_{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$ | $\frac{(1)T_{кр}}{(2)T_{кр}}$, $^{\circ}\text{C}$ | $\frac{(1)\Delta H_{пл}}{(2)\Delta H_{пл}}$, Дж/г | $\frac{(1)\Delta Q_{кр}}{(2)\Delta Q_{кр}}$, Дж/г | $\frac{(1)\Delta h_{1/2 пл}}{(2)\Delta h_{1/2 пл}}$, град | Кристалличность | |
|---------------|----------------|--|--|--|--|--|---------------------------|---------------------------|
| | | | | | | | $\alpha_{(\Delta H)}$, % | $\alpha_{(\Delta Q)}$, % |
| ПП | 0 | <u>163.6</u> 163.2 | <u>111.0</u> 110.9 | <u>82.0</u> 80.0 | <u>86.0</u> 87.0 | <u>8(157–165)</u> 8.4 | 60.3 59.0 | 63.3 64.0 |
| | 15 | <u>164.6</u> 164.2 | <u>111.4</u> 110.2 | <u>90.1</u> 83.5 | <u>85.8</u> 90.0 | <u>9(158–167)</u> 11.0 | 66.3 61.4 | 63.0 66.2 |
| | 30 | <u>161 + плечо 146</u> 158 + плечо 149 | <u>109.2</u> 104.0 | <u>88.6</u> 81.5 | <u>92.0</u> 93.0 | <u>11(152–163)</u> 14(147–161) | 65.1 60.0 | 67.7 68.0 |
| | 60 | <u>159 + плечо 144</u> 159.0 | <u>108.6</u> — | <u>67.8</u> 57.9 | <u>81.6</u> — | <u>11(149–160)</u> 13.5 | 50.0 42.6 | 60.0 — |
| | 160 | <u>158 + плечо 142</u> 157.1 | <u>104.3</u> 102.5 | <u>56.7</u> 47.0 | <u>68.5</u> — | <u>11(149–160)</u> 16.5 | 41.7 34.6 | 50.4 — |
| | 240 | <u>152.6</u> 152 + плечо 145 | <u>103.6</u> 102.3 | <u>53.0</u> 45.2 | <u>55.9</u> — | <u>10(150–160)</u> 18(142–160) | 39.0 33.3 | 41.1 — |
| | 0 | <u>161.6</u> 161.0 | <u>111.0</u> 110.2 | <u>80.2</u> 79.0 | <u>81.1</u> 82.5 | <u>8(155–163)</u> 10.0 | 59.0 58.1 | 59.7 60.7 |
| ПП + 5% ДАФ | 15 | <u>162.5</u> 162.0 | <u>110.0</u> 109.4 | <u>94.0</u> 92.0 | <u>100.0</u> — | <u>8.2</u> — | 69.1 67.6 | 73.6 — |
| | 30 | <u>162 + плечо 147</u> 161.0 | <u>109.0</u> 109.0 | <u>87.0</u> 79.2 | <u>89.0</u> — | <u>9(154–163)</u> 10.2 | 64.0 58.3 | 65.5 — |
| | 60 | <u>159.5</u> 157 + плечо 147 | <u>106.0</u> 104.0 | <u>78.5</u> 70.7 | <u>81.0</u> — | <u>13(149–162)</u> 16.0 | 57.8 52.0 | 59.6 — |
| | 240 | <u>157.0</u> 156 + плечо 144 | <u>103.0</u> 102.0 | <u>56.0</u> 45.6 | <u>82.0</u> 78.9 | <u>11.0</u> 20.0 | 41.1 33.5 | 60.2 58.0 |
| | 0 | <u>159.2</u> 160.8 | <u>106.6</u> 105.8 | <u>66.6</u> 64.3 | <u>78.4</u> 76.0 | <u>11(152–163)</u> 10.8 | 49.0 47.3 | 57.6 56.0 |
| ПП + 5% ДОС | 60 | <u>157 + плечо 146</u> 156.5 | <u>105.0</u> 103.8 | <u>74.0</u> 69.0 | <u>81.3</u> 67.0 | <u>14(148–162)</u> 20.0 | 54.5 50.9 | 59.8 49.3 |
| | 160 | <u>157.5</u> 155.5 | <u>103.0</u> 103.6 | <u>56.0</u> 59.0 | <u>70.0</u> — | <u>15(147–162)</u> 20.5 | 41.2 43.4 | 51.5 — |
| | 0 | <u>164.4</u> 164.0 | <u>111.8</u> 111.2 | <u>79.8</u> 80.0 | <u>82.0</u> 84.0 | <u>8(157–165)</u> 8.6 | 58.7 59.0 | 60.3 61.8 |
| ПП + 1% ППА-4 | 30 | <u>162.5</u> 163.0 | <u>110.0</u> 110.8 | <u>85.1</u> 88.0 | <u>90.0</u> 92.0 | <u>10(155–165)</u> 11.0 | 62.5 64.8 | 66.0 67.7 |
| | 60 | <u>161 + плечо 146</u> 162.5 | <u>108.0</u> 105.0 | <u>69.4</u> 55.5 | <u>84.0</u> 84.3 | <u>14(148–162)</u> 13.5 | 51.1 40.8 | 61.8 62.0 |
| | 160 | <u>158.0</u> 160.0 | <u>106.0</u> 104.0 | <u>64.7</u> 49.4 | <u>73.4</u> 69.9 | <u>12(149–161)</u> 18(144–162) | 47.6 36.4 | 54.0 51.4 |

Примечание. $\Delta h_{1/2 пл}$ – полуширина пика плавления, в скобках указан интервал температур, соответствующий полуширине пика плавления.

Таблица 6. Структурные параметры окисленных образцов модифицированного ПП (данные ИК-спектроскопии, $T_{ок} = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{O_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$)

| Образцы | Время окисления, мин | D_{998}/D_{900} | D_{998}/D_{2727} | D_{840}/D_{2727} | D_{975}/D_{2727} | $\frac{D_{975} - D_{998}}{D_{900}(1 - \alpha)}$ | D_{840}/D_{975} |
|---------------|----------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---|-------------------|
| ПП | 0 | 3.0 | 2.8 | 3.8 | 3.2 | 1.0 | 1.1 |
| | 30 | 3.5 | 3.3 | 4.2 | 3.8 | 1.25 | 1.1 |
| | 60 | 3.8 | 3.6 | 4.7 | 4.2 | 1.5 | 1.1 |
| | 160 | 2.5 | 2.2 | 3.3 | 2.8 | 1.5 | 1.2 |
| | 180 | 1.5 | 1.7 | 2.1 | 1.9 | 0.5 | 1.1 |
| ПП + 5% ДАФ | 0 | 2.4 | 2.7 | 3.4 | 2.8 | 0.3 | 1.2 |
| | 30 | 3.1 | 3.1 | 4.0 | 3.3 | 0.5 | 1.2 |
| | 60 | 3.0 | 3.5 | 3.9 | 3.7 | 0.5 | 1.05 |
| | 120 | 1.9 | 2.1 | 2.2 | 2.7 | 1.3 | 0.8 |
| | 160 | 1.7 | 2.0 | 1.9 | 2.1 | 0.2 | 0.9 |
| ПП + 5% ДОС | 0 | 2.9 | 2.8 | 2.9 | 2.9 | 0.2 | 1.0 |
| | 30 | 2.3 | 2.6 | 3.1 | 2.8 | 0.4 | 1.1 |
| | 60 | 2.8 | 3.6 | 4.6 | 4.4 | 1.4 | 1.1 |
| | 120 | 2.8 | 3.4 | 4.2 | 4.1 | 1.2 | 1.0 |
| | 160 | 2.5 | 3.4 | 3.7 | 4.0 | 1.0 | 0.9 |
| ПП + 1% ППА-4 | 0 | 2.4 | 2.7 | 3.3 | 2.9 | 0.5 | 1.1 |
| | 30 | 3.2 | 3.6 | 4.4 | 3.8 | 0.8 | 1.2 |
| | 60 | 2.3 | 2.5 | 3.9 | 2.9 | 1.05 | 1.3 |
| | 120 | 2.4 | 2.6 | 2.5 | 2.9 | 0.7 | 0.9 |
| | 160 | 2.0 | 2.3 | 2.3 | 2.8 | 1.25 | 0.8 |
| | 240 | 2.2 | 2.5 | 2.0 | 2.7 | 0.3 | 0.7 |

ПП, что указывает на аморфизацию полимерной матрицы.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты ДСК. Анализ кинетики изменения строения полимерных цепей показал, что с ростом глубины окисления происходит деструкция кристаллических цепей. Это вытекает из падения интенсивностей полос при 998 и 840 cm^{-1} . При окислении также разрушаются проходные цепи аморфных областей в выпрямленной конформации. Об этом свидетельствует падение интенсивности полосы при 975 cm^{-1} и величины соотношения $(D_{975} - D_{998})/D_{900}(1 - \alpha)$ (табл. 6).

Помимо изменения $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$ и ΔQ_{kp} окисление образцов приводит к уменьшению температуры неизотермической кристаллизации T_{kp} . Повторная переплавка окисленных образцов изменяет форму пика плавления, уменьшает величину теплоты и температуры плавления ПП кристалли-

тов (табл. 5). Падение величин T_{kp} , а также $(^{(2)}\Delta H_{пл}$ и $(^{(2)}\Delta Q_{kp}$ по сравнению с $(^{(1)}\Delta H_{пл}$, $(^{(1)}\Delta Q_{kp}$ по-видимому, является результатом снижения скорости формирования кристаллитов ПП. Это возможно из-за роста межмолекулярного взаимодействия цепей аморфной фазы, обогащенных продуктами окисления, накопившимися в ходе процесса, которые связаны с кристаллизующимися макромолекулами и тормозят процесс кристаллизации.

У образца ПП + ППА-4 $T_{пл}$ снижается медленнее, чем у образцов с совместными добавками. У образцов ПП, модифицированного ДАФ и ДОС, появление низкотемпературного плеча на эндотерме плавления, т.е. фракции низкоплавких кристаллитов, наблюдается при меньшем времени окисления, чем у ПП, модифицированного ППА-4, что также может быть связано с меньшей скоростью окисления последнего. Однако характер изменения эндотермических пиков плавления кристаллитов ПП после перекристал-

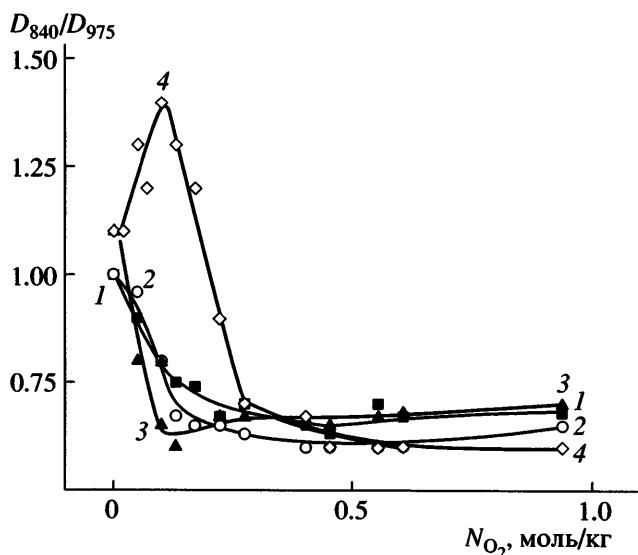


Рис. 6. Кривые изменения соотношения между интенсивностью полос при 840 и 975 см^{-1} в зависимости от концентрации поглощенного кислорода для образцов ПП (1), ПП с 5% ДАФ (2), ПП с 5% ДОС (3) и ПП с 1% ППА-4 (4). $T_{\text{ок}} = 130^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 600\text{ мм рт. ст.}$

лизации, различающейся у ПП, ПП с ДАФ, ПП с ДОС и ПП с ППА-4, позволяет предположить различие в механизме деструкции цепей полимерной матрицы в присутствии совместимых и несовместимой добавок.

Анализ изменения соотношений интенсивностей полос при 840 и 975 см^{-1} , характеризующих процессы перестройки и деструкции полимерных цепей в кристаллитах и аморфных областях в ходе окисления у ПП, ПП с ДАФ, ДОС и ППА-4, показал, что вид зависимости D_{840}/D_{975} от концентрации поглощенного кислорода у ПП, наполненного несовместимой добавкой, отличается от наблюдаемой для других образцов (табл. 6). Различие усиливается при повышенном давлении кислорода, когда скорость окисления увеличивается, но характер различия не изменяется (рис. 6).

Данные, представленные в табл. 6 и на рис. 6, показывают, что при одной концентрации поглощенного кислорода на начальной стадии окисления у образца ПП, модифицированного ППА-4, преобладает отжиг кристаллитов в большей степени, чем у ПП, ПП с ДАФ и ПП с ДОС. При поглощении кислорода в концентрации более 0.1 моль/кг, превалирует деструкция проходных цепей в аморфных областях полимера (рис. 6).

Вследствие этого соотношение D_{840}/D_{975} у ПП с ППА-4 сначала увеличивается, затем падает, а у ПП с совместимыми добавками монотонно снижается по мере повышения концентрации поглощенного кислорода.

Поглощение одного и того же количества кислорода у ПП с ППА-4 приводит к большему уменьшению содержания проходных цепей в выпрямленной конформации, чем у чистого ПП, ПП с ДАФ и ДОС. Тот факт, что это уменьшение обусловлено деструкцией проходных цепей, также подтверждается данными по изменению физико-механических параметров в ходе окисления.

Возможно, что ускорению деструкции проходных цепей в ПП с ППА-4 способствуют перенапряжения на этих цепях, возникающие в результате межфазных взаимодействий на границе раздела фаз, что характерно для несовместимых систем [35].

Для уточнения особенностей термоокислительной деструкции, сопровождающей окисление ПП, модифицированного совместимыми и несовместимыми с ним сложными эфирами, исследовали термоокисление ПП + ДАФ, ПП + ДОС и ПП + ППА-4 в присутствии ингибитора. Введение ингибитора в модифицированный ПП может привести к изменению скорости деструкции, если разрывы цепей появляются в развитом цепном процессе окисления на стадии продолжения или обрыва кинетических цепей, влияние ингибитора существенно меньше на этот процесс на стадии инициирования за счет разрыва перенапряженных связей. Действительно, введение ингибитора в исследуемые образцы ПП значительно снижает начальную скорость поглощения кислорода (замедляет накопление продуктов окисления) чистого ПП и ПП, модифицированного ДАФ и практически не оказывает влияния на нее у образца ПП + ППА-4 (табл. 7). При этом падает скорость расходования ДАФ (табл. 6, 7) и замедляется разрушение проходных цепей в процессе ингибиционного окисления (табл. 7). В образце ПП + ППА-4 скорость расходования олигоэфира изменяется существенно в меньшей степени по сравнению с ДАФ и практически не зависит от присутствия ингибитора в ПП.

Таким образом, анализ изменения структурных параметров ПП в процессе окисления в ингибированных образцах показал замедление

Таблица 7. Изменения концентрации сложных эфиров и структуры ПП цепей в ходе окисления ингибионных образцов модифицированного ПП ($T_{ок} = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{O_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$)

| Образец | Время окисления, мин | Содержание сложных эфиров | | | | Строение макромолекул модифицированного ПП | | | | | | |
|------------------------------|----------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| | | | | | | кристаллические области | | | | аморфные области | | |
| | | D_{1265}/D_{900} | D_{1725}/D_{900} | D_{1737}/D_{900} | D_{750}/D_{900} | D_{840}/D_{1300} | D_{975}/D_{1300} | D_{998}/D_{975} | D_{998}/D_{900} | D_{840}/D_{900} | D_{975}/D_{900} | D_{1155}/D_{900} |
| ПП + 1% ППА-4 ингибионный | 0 | 0.4 | 1.0 | 1.0 | 0.4 | 3.3 | 3.2 | 1.0 | 2.7 | 2.8 | 2.7 | 1.4 |
| | 45 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0 | 4.5 | 3.7 | 0.9 | 3.4 | 4.1 | 3.4 | 1.5 |
| | 120 | 0.5 | 1.9 | 1.5 | 0.1 | 5.3 | 4.7 | 0.9 | 3.8 | 4.9 | 4.3 | 1.4 |
| | 180 | 0.1 | 0.7 | 0.8 | 0.06 | 5.3 | 4.3 | 1.0 | 3.4 | 4.4 | 3.6 | 1.3 |
| | 240 | 0.4 | 1.5 | 1.5 | 0.1 | 4.5 | 4.1 | 0.9 | 3.5 | 4.2 | 3.8 | 1.2 |
| | 300 | 0.3 | 1.5 | 1.5 | 0.1 | 4.5 | 4.2 | 1.0 | 3.6 | 4.0 | 3.7 | 1.3 |
| ПП + 5% ДАФ ингибионный | 0 | 1.8 | 1.6 | 2.3 | 0.6 | 2.9 | 2.8 | 0.9 | 3.2 | 4.9 | 3.5 | 1.5 |
| | 45 | 1.7 | 2.3 | 2.5 | 0.4 | 4.6 | 3.4 | 0.9 | 3.7 | 5.6 | 4.1 | 1.4 |
| | 120 | 0.8 | 1.5 | 1.8 | 0.2 | 5.5 | 3.9 | 0.9 | 3.8 | 5.9 | 4.2 | 1.4 |
| | 180 | 1.0 | 1.9 | 1.9 | 0.3 | 5.0 | 3.9 | 0.9 | 3.6 | 5.4 | 4.1 | 1.2 |
| | 240 | 0.8 | 2.0 | 2.0 | 0.2 | 5.3 | 4.0 | 0.9 | 3.5 | 5.3 | 3.9 | 1.0 |
| | 300 | 0.6 | 0.6 | 1.8 | 0.2 | 5.4 | 4.1 | 0.9 | 3.7 | 5.6 | 4.3 | 1.4 |
| ПП + 5% ДОС ингибионный | 0 | 0.3 | 2.7 | 2.7 | 0.1 | 3.3 | 3.2 | 1.0 | 2.6 | 2.7 | 2.7 | 1.5 |
| | 45 | 0.01 | 2.7 | 2.7 | 0.06 | 3.4 | 3.3 | 1.0 | 2.7 | 2.8 | 2.7 | 1.3 |
| | 120 | 0.1 | 2.5 | 2.5 | 0.07 | 2.3 | 2.2 | 1.0 | 2.5 | 2.6 | 2.5 | 1.3 |
| | 180 | 0.04 | 2.4 | 2.4 | 0.07 | 2.3 | 2.2 | 1.0 | 2.3 | 2.4 | 2.3 | 1.3 |
| | 240 | 0.1 | 2.0 | 2.0 | 0.04 | 2.7 | 2.6 | 1.0 | 2.6 | 2.7 | 2.6 | 1.2 |
| | 300 | 0.3 | 2.9 | 2.8 | 0.04 | 3.2 | 3.1 | 1.0 | 3.0 | 3.2 | 3.1 | 1.4 |

деструкции проходных цепей в ПП + ДАФ и отсутствие влияния ППА-4 на этот процесс в ПП + ППА-4, что, по-видимому, указывает на деструкцию перенапряженных проходных цепей на межфазной границе ПП – ППА-4 как на возможный механизм ускоренного разрушения цепей ПП в присутствии ППА-4.

Характер изменения физико-механических и структурных параметров изученных образцов ПП в ходе окисления позволяет сделать вывод о том, что сложные эфиры изменяют механизм окисления ПП-матрицы.

Механизм влияния добавок на окисление ПП, модифицированного сложными эфирами

С целью уточнения роли структурных параметров в кинетике окисления модифицированного ПП, кинетические кривые поглощения кислорода из рис. 2 были трансформированы в кривые, учитывающие окисление только аморфных обла-

стей ПП-компонента, с помощью выражения $\Delta N_{O_2}/(1-\alpha)\beta = f(t_{ок})$, где α – степень кристалличности ПП, β – доля ПП, содержащегося в образце. Эти кривые представлены на рис. 7. Количество поглощенного кислорода полимером определяется с учетом степени его кристалличности в условиях окисления. Как следует из начальных участков кинетических кривых поглощения кислорода (до глубины окисления 1 моль поглощенного кислорода на 1 кг полимера), характер влияния модификаторов на процесс окисления не изменяется и остается тем же, что на рис. 2. При этом уменьшается разница между скоростями окисления чистого и модифицированного ПП, особенно в случае образцов, модифицированных совместными добавками ДАФ и ДОС (рис. 7).

Однако, если скорость окисления и деструкции модифицированного ПП была бы обусловлена только изменением структуры проходных цепей, например повышением содержания свернутых

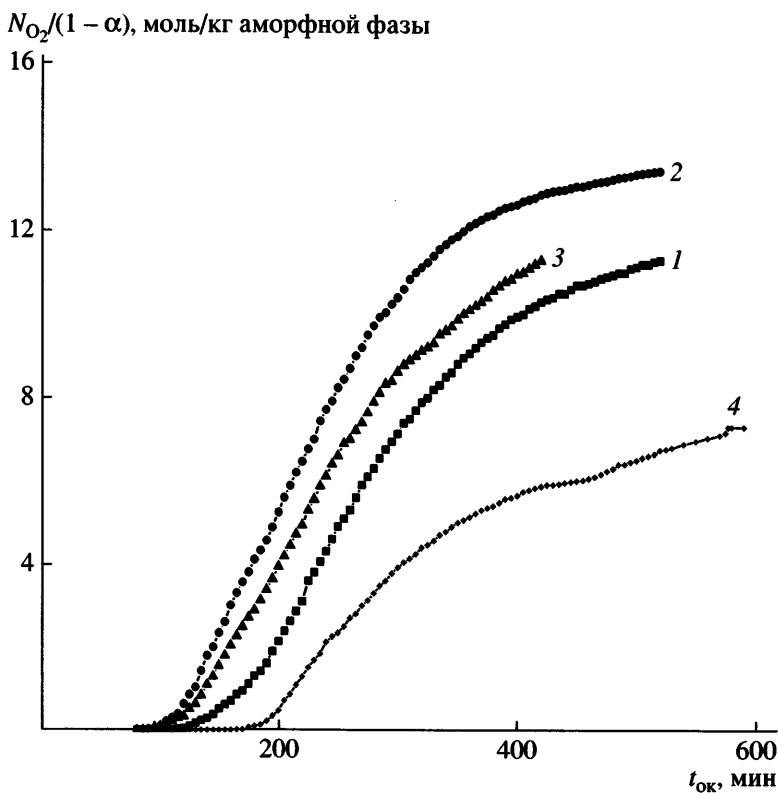


Рис. 7. Кинетические кривые поглощения кислорода аморфными областями образцов ПП (1), ПП с 5% ДАФ (2), ПП с 5% ДОС (3), ПП с 1% ППА-4 (4). $T_{\text{ок}} = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 600 \text{ мм рт. ст.}$

конформеров у образцов ПП + ДАФ и ПП + ДОС, то у последних должна расти скорость накопления гидропероксидов по сравнению с чистым ПП, однако этого не происходит. Кроме того, скорость окисления образца ПП + ДОС была бы выше, чем у ПП + ДАФ, а не наоборот.

Деструкция полимерных цепей может происходить на стадии обрыва или продолжения кинетических цепей окисления. С увеличением сегментальной подвижности внутримолекулярная передача кинетических цепей окисления, наблюдаемая в чистом ПП, в модифицированных образцах может измениться на межмолекулярную. В результате этого кинетические цепи окисления становятся короче, а число разрывов в макромолекуле растет. Но в случае ускорения процесса деструкции на стадии продолжения кинетических цепей вследствие преобладания межмолекулярной передачи в составе гидроксилсодержащих продуктов будут преобладать одиночные группы ОН [33]. Однако при анализе состава продуктов явно выраженного преобладания одиночных групп ОН над блочными не установлено.

Рост подвижности цепей наблюдается не только у ПП с совместимыми добавками, но и у ПП + ППА-4. Но скорость окисления ПП в его присутствии снижается. Причиной изменения скорости окисления, а также роста скорости деструкции ПП в присутствии совместимых добавок при том, что концентрация гидропероксидов в ходе окисления остается низкой, по-видимому, является совместное окисление (соокисление) полимера и добавок, а также наличие обменных реакций между ПП и молекулами сложного эфира.

Поскольку активность чистых сложных эфиров по отношению к кислороду меньше, чем у ПП, окисляющийся полимер может инициировать кинетические цепи окисления в низкомолекулярной добавке по реакции



Образующийся пероксидный радикал MO_2^* будет участвовать в реакции передачи кинетической цепи окисления добавки



или в реакции передачи кинетической цепи окисления ПП-матрицы



Радикалы модификатора могут тормозить окисление ПП, участвуя в реакциях обрыва кинетических цепей окисления:

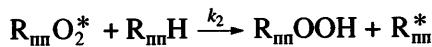


Обрыв кинетических цепей окисления может происходить по реакции между пероксидными радикалами ПП



При высоком давлении кислорода реакцией гибели радикалов R^* (6) можно пренебречь.

Если предположить, что радикалы ПП $\text{R}_{\text{пп}}\text{O}_2^*$, инициируют кинетические цепи окисления модификатора по реакции (1), то скорость инициирования составит $w_i = k_2' [\text{R}_{\text{пп}}\text{O}_2^*][\text{MH}]$. В соответствии с условиями квазистационарности, когда можно пренебречь распадом гидропероксида, а обрыв кинетических цепей окисления квадратичный и осуществляется по реакции (7), лимитирующей стадией окисления оказывается реакция передачи кинетической цепи окисления между пероксидным радикалом и RH-связью ПП



скорость окисления модифицированного ПП на начальной стадии окисления составит

$$W_{\text{O}_2} = (k_2 k_2' / k_6)[\text{MH}][\text{RH}]$$

На стадии соокисления ПП и модификатора, при высокой стационарной концентрации пероксидных радикалов модификатора MO_2^* , обрыв

кинетических цепей может осуществляться по реакции (5), тогда $W_{\text{O}_2} = (k_2' k_2''' / k_6')[\text{MH}][\text{RH}]$.

Таким образом, скорость окисления модифицированного ПП определяется соотношением констант скоростей прямых и перекрестных реакций продолжения и обрыва кинетических цепей окисления и концентрацией добавки, введенной в ПП.

Возможно, что сложные эфиры или продукты их окисления могут взаимодействовать с гидропероксидами ПП, снижая их концентрацию, и тем самым замедлять окисление на развитой стадии процесса:



Важно отметить, что потеря совместимой добавки в полимере коррелирует с увеличением начальной скорости окисления образца и падением удлинения при разрыве. При этом наибольшие скорость расходования добавки, скорость окисления полимера, а также падения удлинения при разрыве наблюдается у образца ПП, модифицированного ДАФ.

Анализ литературных данных показывает, что кинетика и механизм окисления ПП зависят от локализации низкомолекулярной добавки в полимере. Модификатор преимущественно собирается в межкристаллитных областях, как в случае ДАФ и ДОС, и там же локализуется радикальный процесс. Тогда окисляющиеся полимерные цепи, контактирующие с молекулами сложных эфиров, а также низкомолекулярные радикалы, способные обмениваться свободной валентностью с эфирами, способствуют переносу свободной валентности с полимера на добавку. Так как активность чистых сложных эфиров по отношению к кислороду меньше, чем у ПП, окисляющийся полимер будет инициировать кинетические цепи окисления в низкомолекулярной добавке по реакции (1). Наличие мелких кристаллитов ПП, аморфизация полимера и высокое содержание свернутых конформеров приводят к ускорению окисления ПП в системах ПП + ДАФ и ПП + ДОС. В результате на начальной стадии окисления инициирующее действие окисленного ПП подавляет возможное ингибирующее действие сложных эфиров, т.е. ингибирующее действие последних в совместимых системах нивелируется. Механизм

окисления изменяется только на более глубокой стадии: по мере включения добавки в процесс окисления повышается стационарная концентрация радикалов сложных эфиров, которые могут обрывать кинетические цепи окисления ПП, оказывая ингибирующее действие на полимер.

По-видимому, локализация ППА-4 в межсферолитных областях ПП между цепями в выпрямленной конформации и кристаллитами с более совершенной структурой способствует проявлению ингибирующего действия эфира, участию радикалов модификатора в обрыве кинетических цепей окисления по реакции (2).

Замедление окисления ПП в присутствии ППА-4, ингибирующее действие модификатора может быть усилено большей однородностью и упорядоченным строением кристаллитов в модифицированной полимерной матрице.

Таким образом, из совокупности полученных данных следует, что модификаторы, введенные в ПП, оказывают двоякое влияние на окисление полимера. С одной стороны, изменяя структуру ПП, сложные эфиры могут влиять на реакционную способность полимерной матрицы, с другой стороны, они могут участвовать в радикальных реакциях соокисления, т.е. проявление ингибирующего и инициирующего действия модификаторов на окисление ПП зависит от совместимости добавки с полимером.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллин М.И., Аблеев Р.И., Янборисов В.М., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 786.
2. Абдуллин М.И., Валеев А.Ф., Бирюков В.П., Троцман Г.М., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 93.
3. Минскер К.С., Абдуллин М.И., Аблеев Р.И., Казаков В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 613.
4. Абдуллин М.И., Зуева Н.П., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 174.
5. Залевская Н.М., Опейда И.А., Кучер Р.В. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 7. С. 493.
6. Опейда И.А., Залевская Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2270.
7. Шилов Ю.Б., Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 2. С. 306.
8. Иванченко П.А., Денисов Е.Т., Харитонов В.В. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 2. С. 492.
9. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
10. Соколова Л.В., Волгин В.А., Гаврилюк Б.К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 480.
11. Соколова Л.В., Волгин В.А., Гаврилюк Б.К. // Каучук и резина. 1986. № 10. С. 8.
12. Соколова Л.В., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 879.
13. Соколова Л.В., Чеснокова О.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 25.
14. Нижник В.В., Ткаченко Г.Г., Соломко В.П., Пелищенко С.С. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975. Вып. 7. С. 98.
15. Нижник В.В., Соломко В.П., Пелищенко С.С., Вербовая С.Н., Паршутина Л.С., Ткаченко Г.Г. // Физическая химия полимерных композиций. Киев: Наукова думка, 1974. С. 117.
16. Горбунова И.Ю., Лущекин Г.А., Кербер М.Л. // Пласт. массы. 1989. № 6. С. 46.
17. Горбунова И.Ю., Барашков О.К., Подорожко Е.А., Кербер М.Л. // Пласт. массы. 1989. № 8. С. 58.
18. Нечитайло Н.А., Санин П.И. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1491.
19. Владимирова С.И. Дис. ... канд. хим. наук М.: РХТУ им. Менделеева, 1999.
20. Шляпников Ю.А., Кирюшин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
21. Дехант И., Данц З., Киммер В., Шмольтке З. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Олейника Э.Ф. М.: Химия, 1976.
22. Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1092.
23. Kissin Y.V. // J. Polym. Sci. A-2. 1983. V. 21. № 10. P. 2085.
24. Kissin Y.V. Isospecific Polymerization of Olefins (With heterogeneous Ziegler-Natta catalysts). New York: Springer-Verlag, 1985.
25. Samuels R.J. // Makromol. Chem. 1981. B. 4. S. 241.

26. Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В., Иванов А.Б., Смыков Л.П., Черемухина Г.А., Черненко С.П. // Приборы и техника эксперимента. 1995. № 2. С. 172.
27. Щедрин Б.М., Фейгин Л.А. // Кристаллография. 1966. Т. 11. № 2. С. 159.
28. Buchanan D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1971. V. 9. № 4. P. 645.
29. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. С. 54.
30. Шибряева Л.С., Шамалова О.В., Кривандин А.В., Петров О.Б., Корж Н.Н., Попов А.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 424.
31. Shibryaeva L.S., Kiryushkin S.G., Zaikov G.E. // Polym. Degrad. Stab. 1992. V. 36. № 1. P. 17.
32. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
33. Попов А.А., Рапонорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.
34. Rapoport N.Y., Shibrieva L.S., Zaikov G.E., Iriug M., Tüdeş F., Fodor Z. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 842.
35. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.

Thermal Oxidation of Ester-Modified Isotactic Polypropylene

L. S. Shibryaeva^a, Yu. A. Reshmin^a, E. S. Kuksenko^b, O. V. Shatalova^a,
A. V. Krivandin^a, I. Yu. Gorbunova^b, and M. L. Kerber^b

^a Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

^b Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia
e-mail: shibr@pochtamt.ru

Abstract—The relationship between the thermal oxidation of isotactic PP samples modified by esters miscible and immiscible with the polymer and the structure of these samples has been studied. An analysis of kinetic features of oxygen uptake, buildup of oxidation products, and changes in the mechanical properties and structural parameters of PP in the course of oxidation has shown that the effect of a modifier on the kinetics of thermal oxidation of the polymer depends on compatibility of an additive and a polymer matrix. The addition of ester that is partially miscible with PP accelerates oxidation of this polymer. In the case of an immiscible ester, the effect is quite the reverse. This phenomenon is rationalized by the fact that the phase state of the system determines changes in the initial structure of the polymer matrix and, hence, manifestation of structural effects in the kinetics of reactions and the participation of additives in chain chemical reactions of cooxidation with PP.