

М. М. Ревяко, Т. А. Беспалова, А. Н. Соколов,
В. В. Яценко, Ж. М. Зюськевич

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ АСБОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Как известно, введение наполнителей повышает некоторые эксплуатационные свойства полимеров, снижает их стоимость. Наполненные системы на основе полипропилена подвергаются старению под действием повышенных температур, кислорода воздуха и УФ излучения. Однако вопросы термостабилизации наполненного асбестом полипропилена освещены в литературе недостаточно, что и определило цель настоящей работы.

Для исследований был выбран полипропилен марки 21060-16 ГОСТ 26996-86. Наполнителем служил хризотиловый асбест марки К-6-30 ГОСТ 12871-67. В качестве стабилизаторов применялись флюроглюцин, алкофен БП, каптакс, оксафенамид. Изучали как индивидуальные соединения, так и смесь стабилизаторов в соотношениях 1:1, 1:2.

Введение стабилизаторов и получение композиций осуществляли по методике, описанной в работе [1]. Массовая доля стабилизаторов w_c составляла 0,25; 0,5 %. Термостарение образцов проводили в термошкафу в воздушной среде при 200 °С. Эффективность добавок и влияние наполнителей на термостабильность оценивали по изменению коэффициента термостабильности и длительности периода индукции окисления, методика определения которого описана в работе [2].

Полипропилен обладает низкой стойкостью к термоокислительной деструкции (рис. 1). Исследования наполненного

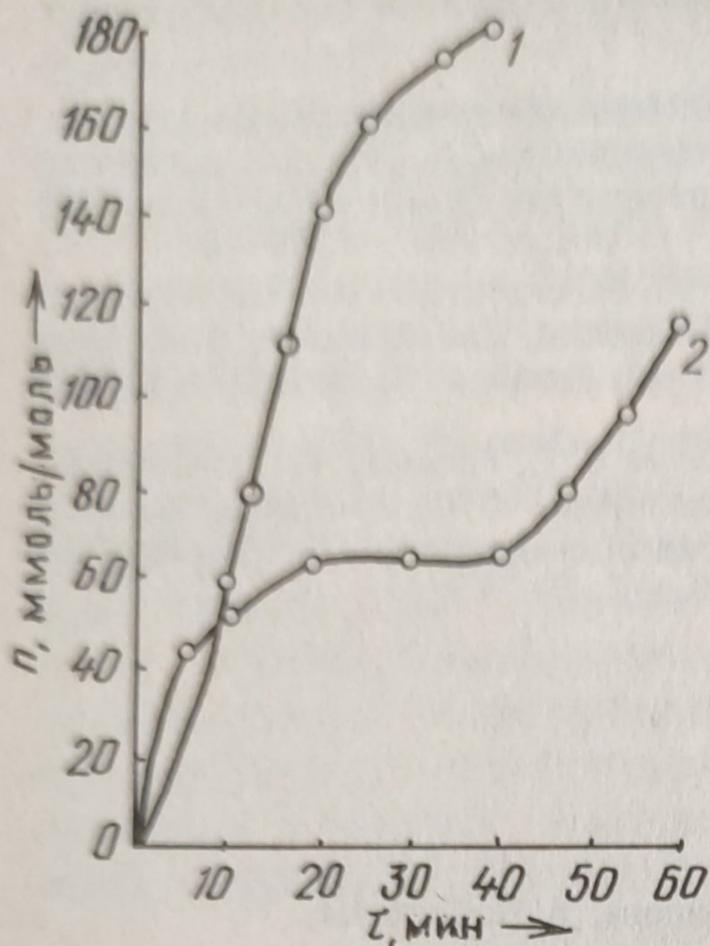


Рис. 1. Кинетические кривые окисления:

1 — полипропилен + 40 % асбеста; 2 — полипропилен

полипропилена показали, что химическая природа наполнителя оказывает существенное влияние на процесс окисления. При введении асбеста изменяется кинетическая кривая окисления, причем с увеличением массовой доли w наполнителя количество поглощенного кислорода n изменяется не монотонно (рис. 2).

Зависимость количества поглощенного кислорода от степени наполнения его асбестом является особенностью протекания процесса окисления в полипропилене. Наблюдаемый характер кривой обусловлен двумя конкурирующими тенденциями. Введение 15 % асбеста вызывает резкое снижение скорости поглощения кислорода, что связано с увеличением суммарной площади соприкосновения асбеста с полипропиленом, а следовательно, увеличением содержания непроницаемой для кислорода среды из частиц наполнителя. В то же время дальнейшее возрастание степени наполнения приводит к повышению интенсивности процесса окисления, что связано с на-

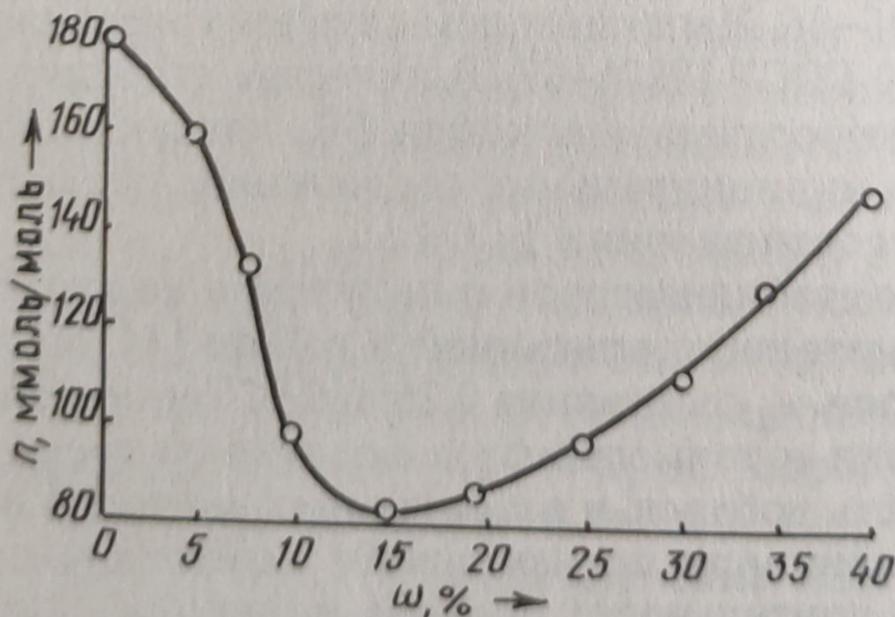


Рис. 2. Зависимость количества поглощенного кислорода от степени наполнения полипропилена асбестом

рушением сплошности системы за счет неполного смачивания полимером частиц наполнителя. При этом образуются пустоты (вакуоли) на поверхности раздела полимер-наполнитель. Диффузия в таких системах, содержащих пустоты, существенно ускоряется, что может быть обусловлено изменением механизма переноса или участием в процессе диффузии капиллярных сил [3]. При больших w наполнителя пустоты могут взаимно сообщаться, образуя выходящие на поверхность каналы, заполняющиеся диффундирующей средой. Эти факторы ведут к усилению процесса поглощения кислорода и, следовательно, к ускорению окисления.

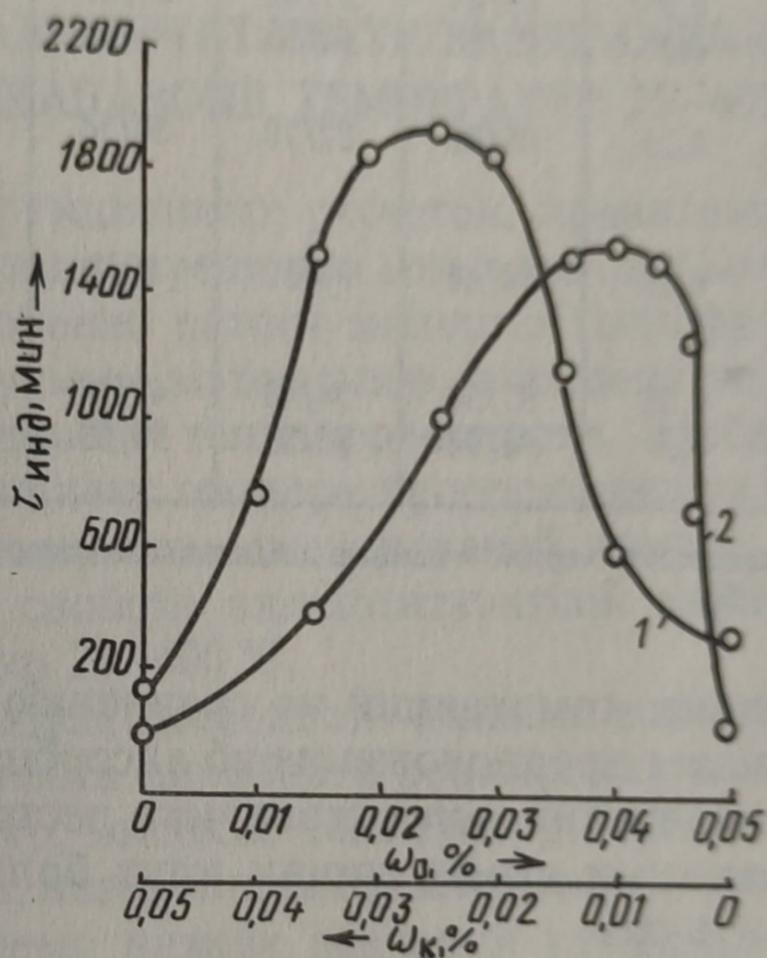


Рис. 3. Зависимость периода индукции $\tau_{\text{инд}}$ от состава смеси:
 1 — полипропилен + 10 % асбеста; 2 — полипропилен + 40 % асбеста

Введение асбеста приводит к смещению максимума синергического эффекта при введении смеси стабилизаторов (оксафенамида (О) и каптакса (К)) (рис. 3). Такое смещение объясняется адсорбцией части стабилизатора на поверхности наполнителя, что связано с образованием водородных связей между группами ОН, имеющихся на асбесте в больших количествах.

Как свидетельствуют данные таблицы, подобранные смеси стабилизаторов являются синергическими смесями, наиболее оптимальная доля смеси стабилизаторов w_c в композиции равна 0,5 %. Более резкое снижение коэффициента термостабиль-

Изменение коэффициента термостабильности
ненаполненного и наполненного асбестом полипропилена
от длительности старения при 473 К

| Стабилизатор | $w_c, \%$ | Время старения, ч | | | | |
|--|-----------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 2 | 3 | 5 | 7 | 9 |
| — | — | 6/3 | — | — | — | — |
| Алкофен БП | 0,25 | 67/44 | 64/31 | — | — | — |
| | 0,5 | 74/52 | 69/40 | 33/9 | — | — |
| Оксафенамид | 0,25 | 61/56 | 53/41 | 42/31 | — | — |
| | 0,5 | 67/54 | 59/50 | 51/43 | — | — |
| Флюроглицин | 0,25 | 74/64 | 65/55 | 54/46 | — | — |
| | 0,25 | 69/49 | 57/41 | 34/11 | — | — |
| Каптакс | 0,25 | 77/58 | 62/53 | 46/28 | — | — |
| | 0,5 | — | — | — | — | — |
| Флюроглицин + алкофен БП (со- отношение 2:1) | 0,25 | 85/82 | 82/78 | 80/74 | 77/69 | 67/52 |
| Оксафенамид + алкофен БП (со- отношение 1:2) | 0,25 | 78/43 | 66/30 | 40/8 | 17/4 | — |
| Оксафенамид + каптакс (соот- ношение 1:1) | 0,25 | 87/54 | 74/40 | 47/27 | 21/9 | — |
| | 0,5 | 96/94 | 95/91 | 90/83 | 82/72 | 70/50 |

Примечание. Перед косой чертой — данные для ненаполненного асбеста, после нее — для наполненного (40%).

ности наполненных композиций по сравнению с ненаполненными подтверждает предположение об адсорбции части стабилизатора на наполнителе, вследствие чего деструктивные процессы в наполненных композициях идут более интенсивно, чем в ненаполненных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревяко М. М., Соколов А. Н., Развенков В. И. Влияние антиоксидантов на старение асбонаполненного полиэтилена // Журн. прикл. химии. — 1975. — Т. 48, № 3. — С. 697.
2. Рашавы Д., Балабан Л. Исследование эффективности стабилизаторов термоокислительной деструкции полипропилена // Высокомолекуляр. соединения. — 1961. — Т. 3, № 3. — С. 471.
3. Веррер Р. М. Диффузия в твердых телах. — М., 1948. — 279 с.