

УДК 541.64:539.107

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АМИНОКОМПЛЕКСА КРЕЗИЛДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

С.А. АБАСОВ, З.Ч. ЭФЕНДИЕВА, Я.Г. РАГИМОВ,
А.М. ТАГИЕВА

*Институт Физики АН Азербайджана,
Баку-143, пр.Г. Джавида, 33
(Поступило 03.01.95)*

Методами инфракрасной спектроскопии и дифференциально-термического анализа изучен процесс термодеструкции полипропилена, содержащего 0,25 масс.% добавки аминокомплекса крезилдитиофосфорной кислоты. Установлено, что введенная добавка повышает устойчивость полипропилена к действию разрушающих факторов, улучшает его температурные характеристики.

Проведенные нами исследования показали [1], что введение аминокомплекса дизамещенного дитиофосфата о-о-ди-п-крезилдитиофосфорной кислоты (ДпКДТФ) в количестве 0,25 масс.% в полипропилен (ПП) приводит к улучшению механической прочности. Это было связано с формированием мелкосферолитной и плотноукмлекстованной надмолекулярной структуры при введении ДпКДТФ в полипропилен. С другой стороны известно, что подобные соединения могут играть роль термо- и фотостабилизаторов, т.е. тормозить процессы термо- и фотоокисления [2].

В данной работе приведены результаты изменения механической прочности полипропилена с добавкой ДпКДТФ после термического старения и эти изменения сопоставлены с данными ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа (ДТА).

Аминокомплекс о-о-ди-п-крезилдитиофосфорной кислоты вводился в порошкообразный полипропилен путем механического перемешивания полимера с раствором добавки и из композиции методом горячего прессования были получены пленочные образцы. Образцы охлаждались медленно до комнатной температуры.

Механическая прочность определялась по методике, описанной в работе [3], при 173 К. Термическое старение осуществлялось термостагированием образцов в термошкафе марки 2В-151 при 393 К.

На рис. 1 представлена зависимость механической прочности исходного полипропилена и его композиции с ДпКДТФ от времени

термического старения. Как видно, если при прочих равных условиях механическая прочность ПП без добавки резко уменьшается, то после введения добавки она практически не меняется. Резкое уменьшение, после определенного времени старения, механической прочности ПП без добавки связано с интенсивными окислительно - деструктивными процессами. При окислительной деструкции в ПП происходит разрушение структуры, которое приводит к неоднородному распределению механической нагрузки по макромолекулам, в результате чего уменьшается механическая прочность.

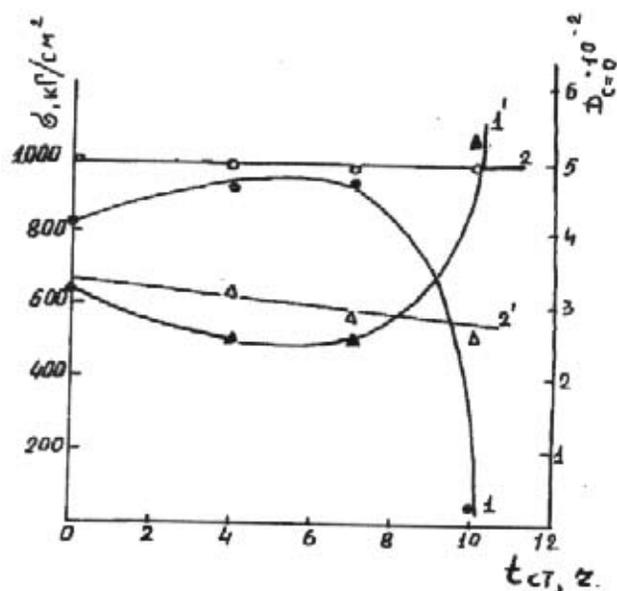


Рис. 1. Зависимость механической прочности $\sigma(1,2)$ полипропилена и оптической плотности поглощения $D(1',2')$ $C=0$ групп от времени термического старения: 1,1' - исходный ПП; 2,2' - ПП+0,25 масс. % ДпКДФ.

Эти данные дают основание предполагать, что ДпКДФ замедляет окислительно-деструктивные процессы в ПП при старении.

Чтобы доказать антиокислительную роль введенной добавки изучены ИК-спектры полипропилена без добавки и с добавкой ДпКДФ после термического старения. Спектры сняты на инфракрасном спектрометре "Specord-75JR" в диапазоне волновых чисел $4000-400 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре.

Установлено, что после термической обработки образца без добавки в ИК-спектре интенсивность полосы, соответствующей карбонильным группам $C=O$ при частоте 1710 см^{-1} увеличивается. Образо-

вание и накопление этих групп является мерой окисления ПП, приводящей к его деструкции.

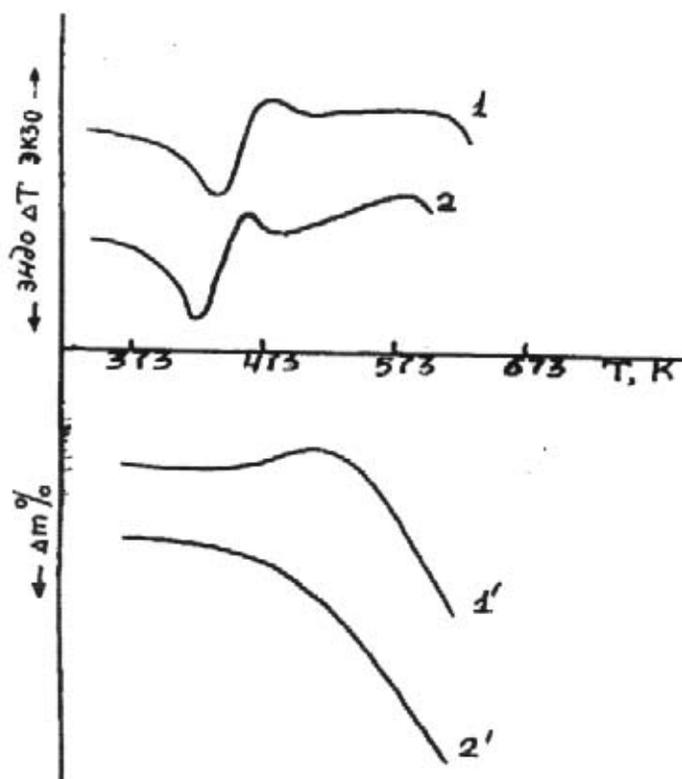


Рис. 2 Кривые ДТА (1,2) и ТГ (1',2') для исходного (1,1') и состаренного (2,2') ПП.

Из ИК-спектров была вычислена оптическая плотность полосы поглощения групп $C=O$ пленки ПП в зависимости от времени старения. Для проведения сравнительного анализа изменения оптической плотности ИК-поглощения $C=O$ групп с изменением механической прочности, на рис. 1 графики этих зависимостей совмещены. Уменьшение механической прочности в зависимости от времени старения коррелирует с увеличением оптической плотности полосы поглощения $C=O$ групп. Введение 0,25 масс.% ДпКДТФ приводит к торможению окислительно-деструктивных процессов, в результате чего стабилизируется механическая прочность, что отражено в соответствующем характере изменения оптической плотности полосы поглощения $C=O$ групп.

Для однозначного вывода о влиянии ДпКДТФ на термоокислительные процессы применен также метод дифференциального терми-

ческого анализа (ДТА) в сочетании с термогравиметрией (ТГ).

Как показали исследования кривых ДТА исходного ПП (рис. 2), на дериватограммах в области 433 К появляется экзотермический пик, характеризующий температуру плавления, при 483 К начинается деструкция. По кривым ТГ при 613 К полимерный образец теряет до 20%, а при 653 К - до 50% своего веса.

При 708 К полимерный образец полностью деструктурирован. После 50-часового термостарения исходный ПП имеет следующие температурные характеристики: $T_{пл} = 423$ К, $T_{н.д.} = 430$ К, температура потери массы более 40% - 523 К, что ниже на 10,50 и 90 К соответственно температурных характеристик несостаренного исходного образца.

При исследовании дериватограмм и кривых ТГ полипропилена с добавкой ДпКДТФ установлено, что температура плавления не меняется (433 К), потеря 20% веса происходит при 631 К, что на 18 К выше, чем у ПП без добавки. Это указывает на то, что процессы окисления и деструкции у ПП с добавкой ДпКДТФ протекают значительно медленнее, чем у исходного ПП. При 771 К потеря веса доходит до 96%, тогда как у полипропилена без добавки полная деструкция наступает при 718 К.

Следует отметить, что после 100-часового термостарения существенных изменений на кривых ДТГ, ДТА и ТГ для ПП с добавкой ДпКДТФ не происходит по сравнению с аналогичными кривыми для несостаренного образца. При дальнейшем увеличении теплового воздействия до 250 часов наблюдаются следующие тепловые характеристики ПП с добавкой ДпКДТФ: температура плавления - 433 К, потеря массы образца до 20% наступает при 623 К (на 10 К выше чем у ПП без добавки, и на 8 К ниже чем у несостаренного ПП с добавкой ДпКДТФ). Полная деструкция образца происходит при прежней (771 К) температуре, что на 13 К выше, чем у несостаренного ПП без добавки.

Таким образом, при введении ДпКДТФ в состав полипропилена, последний становится более устойчивым к действию разрушающих факторов, улучшаются его температурные характеристики, т.е. замедляется развитие окислительных реакций.

Литература

1. Рагимов Я.Г., Эфендиева З.Ч. Материалы II Турецко-Азербайджанского симпозиума по полимерам. 1992. 14-16 IX. Анкара, с. 148.
2. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла (Перевод с немецкого). 1972, Ленинград, с. 112.
3. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. 1974, Москва, с. 223.

S.A. Abbasov, Z.Ç. Əfəndiyeva, Y.H. Rəhimov, A.M. Tağıyeva

**KREZİLDİTİOFOSFOR TURŞUSU AMİNOKOMPLEKSİ
ƏLAVƏSİNİN POLİPROPİLENİN TERMODESTRUKSİYA
PROSESİNƏ TƏSİRİ**

Məqalədə 0,25 kütlə % qədər krezyditiyofosfor turşusunun aminokompleksə əlavəsi daxil edilmiş polipropilenin infraqırmızı spektroskopiya və differensial - termik analiz metodları ilə termodestruksiya prosesi tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, daxil edilmiş əlavə polipropilenin dağıdıcı amillərə qarşı davamlılığını artırır, onun temperatur xarakteristikalarını yaxşılaşdırır.

S.A. Abasov, Z. Ch. Efendieva, Ja.G. Ragimov,
A.M. Tagieva

**INFLUENCE OF ADDITION OF AMINOCOMPLEX OF
CREZILDITIOPHOSPHORIC ACID ON POLYPROPYLENE
THERMAL DESTRUCTION PROCESS.**

Polypropylene thermal destruction with 0,25 mass % addition of aminocomplex of crezilditiophosphoric acid by IR-spectroscopy and DTA is investigated. It is established that mentioned addition increases resistance of polypropylene to the effect of destructive factors and improves its temperature characteristics.