

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АМИНОКОМПЛЕКСА КРЕЗИДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРУ ПОЛИПРОПИЛЕНА

С.А. АБАСОВ, Я.Г. РАГИМОВ, З.Ч. ЭФЕНДИЕВА, В.А. АЛЕКПЕРОВ

Институт Физики АН Азербайджана,

370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

(Поступило 04.05.95)

Изучено влияние добавки аминоконплекса крезидитиофосфорной кислоты (КТФ) на механическую прочность полипропилена (ПП) и на процессы термического и электрического старения. Показано, что максимальное значение механической прочности полученной композиции достигается при введении 0,25 масс.% КТФ. Экспериментально найдено, что ПП, содержащий 0,25 масс.% КТФ, становится более устойчивым к процессам термического и электрического старения. Рост механической прочности ПП при введении добавки КТФ объясняется уменьшением размеров сферолитов, усилением межмолекулярных связей и связи между элементами надмолекулярной структуры под влиянием ее сильно полярных молекул.

Известно, что для получения высококачественных изделий из кристаллических полимеров необходимо регулировать процессы кристаллизации и стабилизировать полученные структуры [1-3].

Одним из путей вариации процесса кристаллизации и стабилизации полученной структуры полимеров является введение в полимерную матрицу различных добавок [1-6].

В данной работе приведены результаты исследований механической прочности ПП, содержащего стабилизирующую добавку аминоконплекса диметилового дитиофосфата о-о-ди-п- крезидитиофосфорной кислоты (КТФ) в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации и содержания добавок.

Химическая формула введенной добавки КТФ приведена ниже:



Эффективность данного соединения обусловлена тем, что оно содержит полярные функциональные группы, которые активно участвуют в ингибировании термоокислительных и фотохимических процессов деструкции [1,2].

Введение КТФ в ПП осуществлялось следующим образом: из смеси КТФ и порошкообразного ПП в растворе путем механического смешивания получена однородная смесь. Из смеси ПП-КТФ горячим прессованием при температуре 443 К и давлении 15 МПа в течение 10 минут получены образцы композиции. Надмолекулярная структура композита варьировалась путем изменения температурно-временного режима кристаллизации: мелкосферолитная структура при быстром охлаждении; крупносферолитная - медленном охлаждении. Механическая прочность определялась методикой, описанной в [3], 373 К. За механическую прочность принималось значение разрывного напряжения σ , соответствующего времени разрыва долговечности $\tau=1$ сек.

На рис.1 приведены зависимости механической прочности σ быстро охлажденного и медленно охлажденного ПП от содержания добавки КТФ. Сравнение указанных кривых показывает, что введение 0,25 масс.% аминоконплекса КТФ приводит к увеличению

механической прочности медленно охлажденного образца на 20%. Дальнейшее увеличение количества КТФ приводит к уменьшению механической прочности, однако она всегда больше, чем прочность образцов, полученных в режиме быстрого охлаждения. Поскольку основные характеристики прочности очень резко изменяются с изменением надмолекулярной структуры материала, то одним из эффективных путей повышения прочности полимерных материалов является формирование соответствующих типов надмолекулярных структур [4,5]. Из рис.1 также следует, что 0,25 масс.% КТФ является оптимальным количеством, приводящим к максимальному увеличению механической прочности медленно охлажденного ПП.

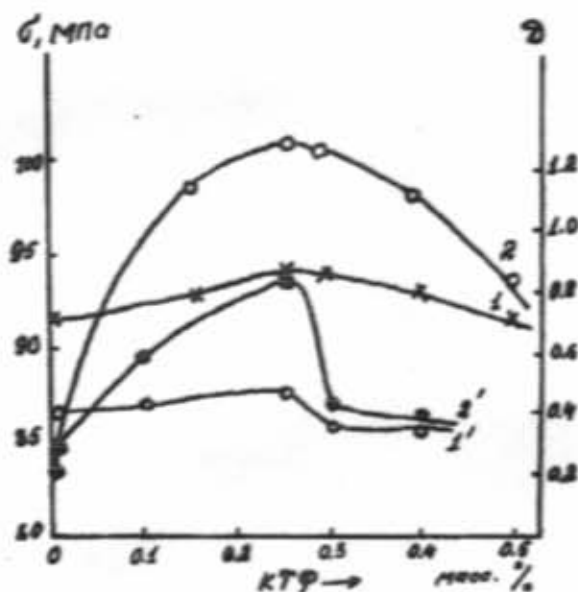


Рис. 1. Зависимость механической прочности σ (1,2) и оптической плотности поглощения полосы 1303 см^{-1} (аморфной доли) D (1',2'), быстро охлажденного (1,1') и медленно охлажденного (2,2') ПП от содержания добавки КТФ.

Учитывая, что механическая прочность сильно зависит от физической структуры полимерной компози-

ши, нами было изучено изменение надмолекулярной структуры ПП при введении КТФ. Обнаружено, что введение КТФ приводит к уменьшению размеров сферолитов, и этот эффект более заметен при 0,25 масс.% КТФ (рис.2).

а)



б)

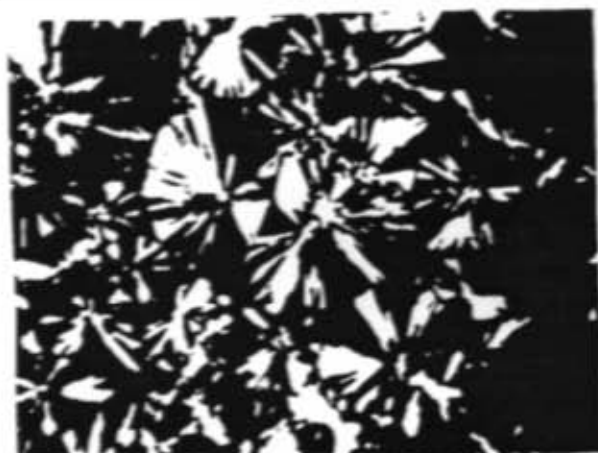


Рис. 2. Микроснимки ПП, не содержащего добавки (а) и ПП с добавкой 0,25 масс.% КТФ (б).

В работе исследовано влияние процесса термического старения на прочностные свойства ПП с добавкой КТФ. Воздействие тепла на композиции ПП-КТФ продолжительностью 0,4; 7; 10 часов осуществлялось термостатированием в атмосфере воздуха при температуре 393 К в термощафе. Зависимости механической прочности от времени теплового старения $t_{ст}$ для медленно охлажденного исходного (без добавки) ПА и его композиции с добавкой 0,25 масс.% КТФ приведены на рис.3. Как видно тепловое старение приводит к незначительному росту механической прочности при малых временах старения, а затем происходит резкий спад (до 60%) прочности медленно охлажденного ПП. Однако механическая прочность медленно охлажденного ПП с добавкой КТФ практически не меняется в зависимости от времени теплового старения, причем значение σ всегда больше чем у исходного ПП. Подобные результаты получены и для быстро охлажденного ПП без добавки и с добавкой 0,25 масс.% КТФ. Существенная разница в уменьшении механической

прочности исходного ПП и ПП с добавкой при больших временах старения свидетельствуют о том, что КТФ оказывает стабилизирующее действие [7].

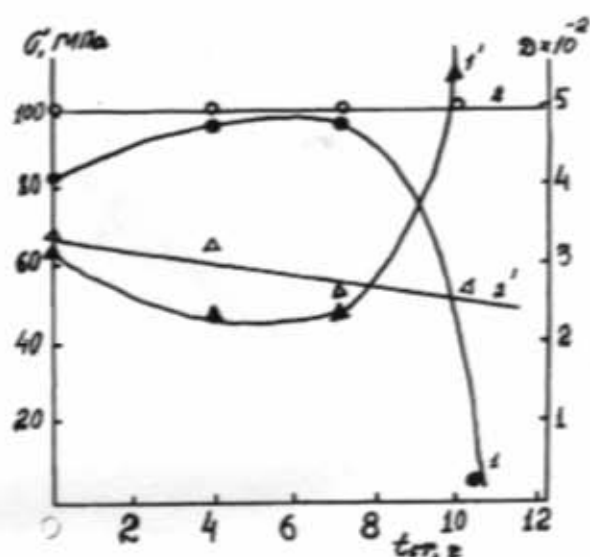


Рис. 3. Зависимость механической прочности (1,2) и оптической плотности поглощения С=0 групп (1',2') медленно охлажденного ПП от времени термического старения: 1,1' - ПП без добавки; 2,2' - ПП+0,25 масс.% КТФ

Стабилизирующее действие КТФ как антиокислителя изучено на основе ИК-спектров [8]. Из ИК-спектров были вычислены оптическая плотность полосы поглощения С=0 групп ПП в зависимости от времени старения. Для проведения сравнительного анализа изменения оптической плотности полосы ИК-поглощения С=0 групп D с изменением механической прочности σ , на рис.3 графики этих зависимостей совмещены. Как было отмечено выше, механическая прочность исходного ПП уменьшается и при определенном времени старения практически теряется. Характер изменения оптической плотности указывает на то, что уменьшение механической прочности в зависимости от времени термического старения коррелирует с увеличением оптической плотности С=0 групп. При этом области резкого уменьшения механической прочности и увеличения плотности карбонильных групп совпадают. Увеличение плотности полосы ИК-поглощения С=0 групп свидетельствует о преобладании процесса деградации полимерных цепей. Однако, как следует из рис.3, введение 0,25 масс.% КТФ приводит к прекращению эффекта резкого уменьшения прочности и практически стабилизирует изменение концентрации С=0 групп в зависимости от времени теплового старения.

Зависимости оптической плотности аморфной полосы 1303 cm^{-1} медленно охлажденного и быстро охлажденного образцов от содержания КТФ в ПП приведены также на рис.1. Видно, что эти зависимости аналогичны зависимости механической прочности ПП от содержания КТФ, т.е. наблюдается максимум при содержании КТФ в количестве 0,25 масс.%. Отметим, что с увеличением содержания КТФ в ПП до 0,25 масс.%, соотношение

ской фаз смещается в сторону увеличения доли аморфной фазы.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предложить следующий механизм увеличения механической прочности ПП после введения в него КТФ с сильнополярной молекулой:

1. Уменьшение размеров сферолитов (рис.2) сопровождается увеличением их числа с одновременным ростом доли аморфной фазы (рис.1, кривые 1',2') в композиции ПП - КТФ, что по представленным ки-

нетической концепции разрушения должно привести к повышению механической прочности из-за более равномерного распределения приложенной механической нагрузки по макромолекулам.

2. Известно, что добавка КТФ, в основном, сосредотачивается в аморфной фазе и ее сильно-полярные молекулы, усиливая межмолекулярные связи и связи между элементами надмолекулярной структуры, способствуют росту механической прочности.

- | | |
|---|--|
| [1] И.Фойт. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла (перевод с немецкого). Л., Химия, 1972, с.544. | [7] Я.Г. Рагимов, З.Ч. Эфендиева. Материалы II Турецко-Азербайджанского симпозиума по полимерам. Анкара, 1992, с.148. |
| [2] Е.И. Маркова, Д.А. Ахмедзаде, Н.Ф. Джанибеков. Азерб.Хим.Журнал, 1984, №1, с.135. | [8] М.А. Багиров, Б.П. Малин, С.А. Абасов. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку, Элм, 1975, с.168. |
| [3] В.Р. Резель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., Наука, 1974, с.560. | [9] С.Н. Журков, И.И. Новак, Б.Я. Левин, А.В. Савацкий, В.И. Веттегрень. Высокомолек. соед, 1965, т.7, №7, с.1203. |
| [4] В.А. Каргин, Т.И. Соголова, Г.И. Талипов. Докл. АН СССР, 1962. | [10] С.Н. Журков, В.А. Сучков, И.И. Новак. Механика полимеров. 1969, №4, с.612. |
| [5] В.А. Каргин, Т.И. Соголова, Л.М. Надарейшвили. Высокомолек. соед. А. 1964, т.6, №1, с.165. | |
| [6] С.Н. Колесов. Высокомолек. соед. Б. 1968, т.10, №8, с.582. | |

S.A. Abasov, Y.H. Rahimov, Z.Ç. Əfəndiyeva, V.Ə. Ələkbərov

KREZİLDİTİOFOSFOR TURŞUSU AMİNOKOMPLEKSİ ƏLAVƏSİNİN POLİPROPİLENİN MEXANİKİ MÖHKƏMLİYİNƏ VƏ QURULUŞUNA TƏSİRİ

Krezilditiofosfor turşusu (KTF) aminokompleksi əlavəsinin polipropilenin (PP) mexaniki möhkəmliyinə, onun quruluşuna, termik və elektrik köhnəlməsi proseslərinə təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, PP-nə 0,25 kütlə % qədar KTF əlavəsinin daxil edilməsi mexaniki möhkəmliyin optimal artmasına gətirib çıxarır ki, bu da nisbətən iri sferolitlərin ölçülərinin azalması ilə əlaqədardır.

Müəyyən edilmişdir ki, 0,25 kütlə % qədar KTF əlavəsi daxil edilmiş PP termik və elektrik köhnəlməsi proseslərinə qarşı daha davamlıdır.

S.A. Abasov, Ya.J. Ragimov, Z.Ch. Efendieva, V.A. Alekperov

THE INFLUENCE OF AMINOCOMPLEX OF CREZILDITIOPHOSPHORIC ACID ADDITION ON MECHANICAL STRENGTH AND STRUCTURE OF POLYPROPYLENE

There have been investigated the influence of aminocomplex of crezilditiophosphoric acid (CDA) addition on mechanical strength and structure of polypropylene (PP), on thermal and electric ageing processes. It is shown that 0,25 mass % addition of CDA to PP brings the optimum increase of the mechanical strength that is connected with the decrease of sizes of spherulites. It is established that PP containing 0,25 mass % of CDA becomes more resistant to thermal ageing processes.

Redaktor: M.H. Anusev