

УДК 541.64:539.3:546(284+821)

ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, ДЕФОРМИРОВАННОГО ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА¹

© 2015 г. Е. С. Трофимчук, В. В. Полянская, М. А. Москвина, Т. Е. Гроховская,
Н. И. Никонорова, А. Л. Стрембицкая, А. Л. Вольнский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 26.02.2014 г.

Принята в печать 15.05.2014 г.

Рассмотрено влияние высокодисперсной структуры, созданной по механизму делокализованного крейзинга, на процессы термоокислительной деструкции изотактического полипропилена. Показано, что до относительно низких значений температуры (155°C) термостабильность пористых пленок понижается, они становятся хрупкими. При температуре выше 400°C, напротив, скорость их деструкции в 2 раза ниже, чем для исходных непористых пленок, благодаря формированию пространственно сшитых структур и коксованию. Формирование наночастиц диоксидов титана и кремния путем гидrolитического разложения их алкоколятов непосредственно в объеме пор матрицы полипропилена существенно изменяют ее термостабильность в зависимости от концентрации прекурсора, глубины процессов гидролиза и структуры композитов. Наибольшее увеличение температуры начала и максимальной скорости потери массы (на 80–100°C) наблюдалось для композитов с 40 мас. % диоксида титана. Выдвинуто предположение, что повышение термостабильности происходит, благодаря значительному содержанию продуктов неполного гидролиза алкококсипроизводных титана. Ощутимое влияние частиц диоксида кремния на процессы термоокислительной деструкции полипропилена, напротив, наблюдается при их низком содержании (до 5 мас. %), что связано со структурными особенностями таких композитов.

DOI: 10.7868/S2308112015010113

Термостабильность полимеров и композиционных материалов на их основе является одной из важнейших характеристик при выборе области применения. Изменения в полимерных материалах, возникающие при воздействии повышенной температуры и кислорода, содержащегося в воздухе, приводят к резкому падению физико-механических свойств, выделению низкомолекулярных продуктов, зачастую токсичных и пожароопасных [1]. Термоокислительные свойства полимеров, главным образом, зависят от химического состава и строения полимерной цепи, структуры (степени кристалличности и ориентации) материала, а также от природы и концентрации наполнителей.

Полипропилен считается достаточно легко окисляемым материалом при температуре выше 140°C в атмосфере воздуха и горючим (кислородный индекс составляет 17.4) [2, 3]. Это объясняет-

ся подвижностью атома водорода и наличием метильной группы у третичного атома углерода. На первой стадии происходит процесс окисления метильных групп, в результате которого в ПП образуются и накапливаются гидропероксиды. Их разложение приводит к появлению свободных радикалов, которые начинают цепную реакцию окислительной деструкции, сопровождающуюся разрывом основной цепи полимера. Необходимо отметить, что горение ПП вследствие его плохой коксуемости сопровождается образованием горящих капель, что способствует распространению пожара. Поэтому в ПП обязательно вводят различные стабилизаторы, антиоксиданты и антипирены. Используют два типа стабилизаторов [4, 5]: взаимодействующие с первичными радикалами, подавляя развитие цепной реакции окисления, например бутилгидрокситолуол, и вызывающие разложение гидропероксидных групп, образующихся на первой стадии окисления ПП, например фосфиты и тиоэфиры. Часто стабилизаторы двух типов сочетают для получения эффекта синергизма.

Для того чтобы отказаться от стабилизаторов органической природы, в настоящее время ведут-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 13-030-00652) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-1683.2014.3).

E-mail: vale_88@mail.ru (Полянская Валерия Владимировна).

ся активные исследования по влиянию различных минеральных наполнителей на процесс окисления и горения ПП [6]. Существует два вида подобных добавок: неразлагающиеся и разлагающиеся при нагревании. Действие первых обычно заключается в том, что в композите понижена концентрация горючего компонента (полимера), и, следовательно, повышается нижний концентрационный предел воспламенения, кроме того, происходит некоторая потеря тепла на нагревание наполнителей до температуры горячей поверхности. Эффективность таких добавок определяется в основном их удельной теплоемкостью. Например, для достижения значения кислородного индекса 27 содержание Al_2O_3 в полиэтилене должно превышать 85 мас. %. Разлагающиеся наполнители (гидроксиды и гидрокарбонаты металлов) в большей степени уменьшают горючесть полиолефинов [2, 7]. Вода, которая выделяется при разложении антипирена, образует паровой барьер для кислорода, кроме того, поглощается часть тепла, расходуемая на поддержание горения, и образуется коксовый изолирующий слой на поверхности полимера. Наиболее активными антипиренами неорганической природы для полиолефинов являются полифосфат аммония или фторборат аммония в сочетании с Sb_2O_3 .

О влиянии частиц силикатной природы и диоксида титана TiO_2 на процессы термоокислительной деструкции и горения ПП мнения исследователей расходятся. Авторы работ [8, 9] пишут о том, что частицы слоистых силикатов увеличивают термостабильность полимерной матрицы, благодаря понижению проницаемости кислорода (“эффект лабиринта”), адсорбции продуктов горения на поверхности наночастиц и дезактивации центров окисления атомами металлов, входящих в состав силикатов. В других работах указывается на определяющее влияние химической природы модификаторов поверхности наночастиц [6, 10]. Авторы работы [11] изучали влияние малых добавок наночастиц диоксида кремния и слоистых силикатов (1–5 мас. %), синтезированных по золь–гель-технологии, на термостабильность ПП. Композиты получали смешением наночастиц и полимера через расплав без добавки и в ее присутствии, улучшающей совместимость компонентов (привитого сополимера ПП и малеинового ангидрида). Заметное влияние на термоокислительные свойства наблюдали только при введении 5 мас. % сферических частиц SiO_2 в присутствии добавки-совместителя: температура начала потери массы увеличивалась на $20^\circ C$ и температура пика – на $50^\circ C$. В остальных случаях изменения оказались небольшими.

Обычно диоксид титана в промышленности используют в качестве безопасного белого пигмента. Кроме того, TiO_2 является компонентом

саморазрушающихся пленок на основе полиолефинов [12], действие которого основано на катализе процессов фотоокислительной деструкции. Тем не менее в некоторых работах [13–15] описывается стабилизирующее действие диоксида титана при термоокислении полипропиленовых пленок и волокон. Например, введение 1.5 мас. % TiO_2 приводило к увеличению температуры начала потери массы ПП на $30^\circ C$ и к росту кислородного индекса до 18–19. Также антипиренное действие может быть обусловлено повышением способности полимера к образованию кокса. Расчеты эффективной энергии активации процесса термоокислительной деструкции ПП показали, что в присутствии диоксида титана ее значение возрастает на 25%.

Таким образом, из литературных данных следует, что остается невыясненным вопрос, действительно ли наночастицы диоксидов кремния и титана оказывают влияние на окислительную способность и горение полипропиленовой матрицы или наблюдаемые эффекты стабилизации связаны с амино- и фосфорсодержащими модификаторами поверхности высокодисперсных наполнителей. Поскольку традиционными методами смешения получить нанокompозиты на основе ПП с достаточно высоким содержанием компонента неорганической природы (выше 5 мас. %) без применения модифицирующих добавок-совместителей не представляется возможным, в настоящей работе использовали процесс крейзинга в жидких адсорбционно-активных средах.

В основе крейзинга лежит процесс одноосной деформации стеклообразных или частично кристаллических полимеров в ААС, в результате чего происходит самодиспергирование полимерных пленок и волокон на систему разобренных фибрилл диаметром около 10 нм и нанопустот между ними примерно такого же размера [16, 17]. Ранее процесс крейзинга был использован для создания нанокompозиционных материалов на основе полиолефинов (изотактический ПП, ПЭВП, диоксидов титана(IV) [18–20] и кремния) [21–23]. Особенность получения таких гибридных материалов заключается в том, что диспергирование компонента неорганической природы до нанометрических размеров в термодинамически несовместимой с ним полимерной матрице легко осуществляется без использования каких-либо дополнительных стабилизирующих добавок, которые могут негативно влиять на механические, теплофизические и другие свойства композитов, а также на их безопасность. Существует возможность контролируемо регулировать структурный дизайн материалов, т.е. необходимым образом распределять фазу наполнителя в объеме полимера – от дискретных наночастиц до непрерывной фазы в виде ажурного каркаса.

Таким образом, важными становятся исследования поведения полимеров и композитов, обладающих высокодисперсной структурой и высокоразвитой поверхностью, сформированной по механизму крейзинга, при повышенной температуре в окислительной (воздушной) атмосфере. До этого [24, 25] для ПЭВП было изучено влияние параметров пористой структуры, сформированной в результате одноосного растяжения пленок в изопропанол по механизму делокализованного крейзинга, когда зарождение и развитие крейзов происходит достаточно однородно по всему объему полимерной пленки, на процессы термоокислительной деструкции и горения. Показано, что увеличение эффективной объемной пористости приводит к понижению температуры, при которой начинается потеря массы образцом, и к уменьшению кислородного индекса материала. Наибольшее уменьшение наблюдали для полимерных пленок с максимальной эффективной объемной пористостью около 40 об. %, которое составило примерно 50°C для начальной температуры и две единицы для кислородного индекса. С ростом же ориентационного порядка при высоких степенях деформации (400%), напротив, происходило увеличение температуры максимальной скорости потери массы. Здесь необходимо отметить радикальное изменение характера горения пористых крейзованных пленок по сравнению с блочным материалом, т.е. наблюдалось подавление процессов каплепадения и образование кокса.

Цель настоящей работы – изучить особенности термоокислительной деструкции пористых пленок изотактического полипропилена, полученных по механизму крейзинга в жидких ААС, а также композитов на их основе ПП-TiO₂ и ПП-SiO₂ методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пористые полимерные матрицы и композиты получали на основе промышленной изотропной пленки изотактического ПП ($M_w = 3 \times 10^5$, толщина 120–140 мкм), полученной формованием из расплава методом экструзии. Исходную пленку отжигали в свободном состоянии при 140°C в течение 3 ч. После отжига полимер характеризовался $T_{пл} = 160^\circ\text{C}$ и степенью кристалличности 53%.

Для получения пористых образцов пленки ПП деформировали в изопропанол квалификации “х.ч.” фирмы “Химмед” с помощью ручных зажимов со скоростью 25% в мин при комнатной температуре до определенной степени вытяжки в пределах 10–200%. Зарождение крейзов и их развитие протекают по механизму делокализованно-

го крейзинга [17, 26]. Для предотвращения усадки в продольном направлении полимерные пленки после растяжения стабилизировали отжигом в изометрических условиях при 100°C в течение 1–2 ч.

Объемную пористость оценивали по изменению геометрических размеров образцов ПП после деформации в среде изопропанола и термической обработки. Толщину пленок определяли с помощью оптиметра УЗВ-2, линейные размеры – на проекторе с увеличением в 8 раз. Значение эффективной объемной пористости вычисляли по формуле $W = (V_k - V_0)/V_k$, где V_0 – начальный объем полимера, V_k – конечный.

Композиты ПП-TiO₂ и ПП-SiO₂ получали путем синтеза фазы наполнителя непосредственно в порах полимерной матрицы, используя принципы золь-гель-технологии. Для этого, жидкие соединения – прекурсоры: тетраизопропоксититан Ti(OC₃H₇)₄ (“Merk”, Германия) и сверхразветвленный полиэтоксисилоксан (СПЭОС) ($M_w = 3 \times 10^4$, плотность 1.17 г/см³, вязкость 18.8 спз, эффективный диаметр молекул 2–5 нм, синтезирован в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) вводили в ПП на стадии крейзинга, т.е. в процессе его одноосной деформации, или путем пропитки уже сформированной пористой матрицы в течение 1–3 ч. Для варьирования содержания неорганического наполнителя в композите прекурсоры вводили как в чистом виде, так и в виде растворов в изопропанол с концентрацией 1–60 мас. %. Далее, образцы с введенным прекурсором фиксировали по периметру в специальной рамке и помещали в случае Ti(OC₃H₇)₄ в водный раствор HNO₃ (рН 4), а в случае сверхразветвленного СПЭОС – в эксикатор над 10%-ным водным раствором HCl на 24 ч. При этом молекулы воды проникали в пористую структуру полимера и взаимодействовали с прекурсорными соединениями. В результате протекания реакции гидролитической конденсации происходило формирование *in situ* фаз гидратированных диоксидов титана или кремния. Полученные образцы композитов промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре до постоянной массы, затем отжигали при 100°C в течение 1 ч и вынимали из фиксирующей рамки.

Морфологию образцов изучали методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотографии ПЭМ получали с помощью микроскопа “Leo-912 AB Omega” (“K. Zeiss”, Германия). Для просмотра приготовили ультратонкие срезы по методике ультрамикротомирования алмазным ножом при комнатной температуре (ультрамикротом “Reichert-Jung”, Германия). Полученные срезы

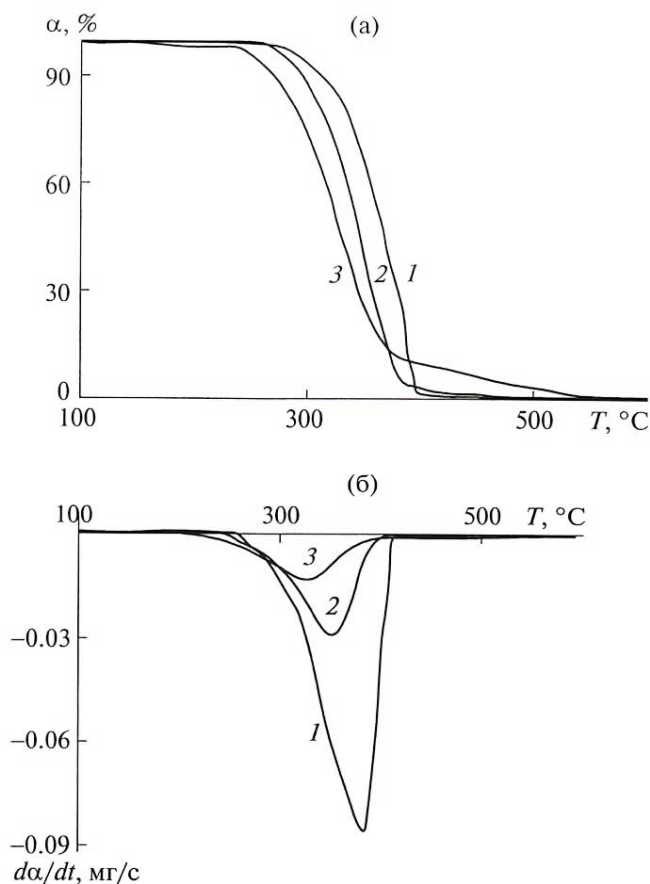


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ТГА: 1 – промышленный образец ПП; 2 – пленка ПП, отожженная при 140°C в течение 3 ч; 3 – пористая пленка ПП, деформированная в изопропанолу на 200%. Скорость нагревания 20 град/мин.

переносили на медные сеточки с формваровым покрытием.

СЭМ-исследования осуществляли на микроскопах “Jeol JSM-6390LA” и “Hitachi S-520” (Япония). Сколы образцов готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте, затем прикрепляли их на специальные столики и напыляли золотом. Карты распределения элементов в образцах построили с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при помощи приставки к электронному микроскопу “Jeol EX54175JMN” в Научно-исследовательском центре коллективного пользования при химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова “Нанохимия и химия атмосферы”.

Теплофизические свойства пористых полимерных матриц и композитов на их основе изучали методом ДСК. Измерения проводили в ячейке DSC-30 на приборе “Metler-TA4000” в температурном интервале 25–200°C со скоростью нагревания 10 град/мин. Полученные термограммы об-

работали при помощи программного обеспечения приборов “Metler-TC11”.

Процессы термоокислительной деструкции образцов изучали методом термогравиметрии на приборе “Metler-TG50” в динамическом режиме со скоростью нагревания 20 град/мин в температурном интервале 25–600°C. Исследования методом ТГА в изотермических условиях проводили на установке, сконструированной в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН [27]. Температуру проведения опыта выбрали 300°C, так как это температура начала интенсивной потери массы недеформированного ПП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термоокислительные свойства пористых пленок ПП, полученных по механизму крейзинга

Кинетика радикальных реакций в полимерах имеет ряд особенностей, отличающих ее от закономерностей реакций в низкомолекулярных аналогах [28, 29]. Эти особенности обусловлены, с одной стороны, агрегатным и фазовым состоянием полимера как структурно-микрогетерогенного твердого тела с ограниченной молекулярной подвижностью, а с другой – длинноцепной природой полимера и присущими ей конформационным разнообразием и эффектами “соседа”. Поэтому на кинетику любых процессов в полимерах влияет не только его природа и особенности химического строения, но и его надмолекулярная структура.

В настоящей работе было исследовано влияние высокодисперсной пористой структуры, сформированной в матрице ПП по механизму де локализованного крейзинга, на процессы термоокислительной деструкции. На рис. 1 представлены интегральные и дифференциальные кривые ТГА для исходных образцов ПП и пористой пленки, полученной по механизму крейзинга. Отметим, что кривая 1 на рисунке получена для промышленно выпускаемого продукта, т.е. содержащего различные добавки: стабилизаторы, краситель, антипирен и другие. Видно, что пористый образец (степень деформации 200%, пористость 37 об. %) начинает терять массу уже при 210°C и пик скорости потери массы сдвигается на 25°C в область низких значений температуры. При этом полное разложение крейзированной пленки происходит при более высокой температуре (540°C), чем блочных образцов (480°C).

Чтобы разобраться в наблюдаемых результатах, для изучения особенностей термоокислительной деструкции пористых образцов использовали более информативный метод – термоанализ в изотермических условиях, поскольку он лишен недостатков динамического ТГА, таких

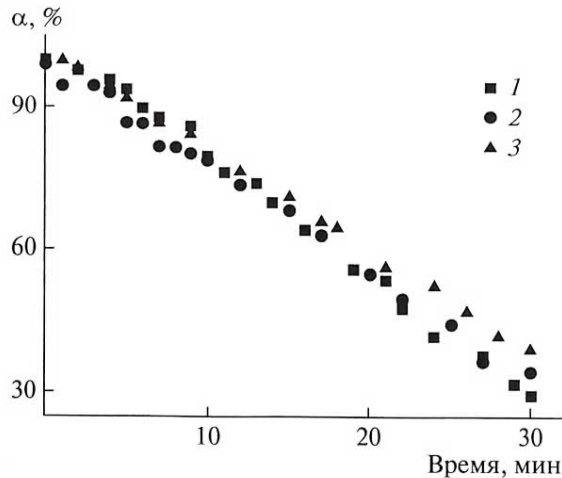


Рис. 2. Изотермы исходной (1) и пористых пленок ПП, деформированных на 100 (2) и 200% (3).

как неравновесность условий, контроль температуры, чувствительность к наличию низкомолекулярных примесей и т.д. На рис. 2 представлены кривые потери массы пористыми образцами со временем при температуре 300°C. Видно, что пористые образцы со степенью деформации 100 и 200% (объемная пористость составляет 30 и 37 об. % соответственно) теряют массу немного медленнее, чем исходная пленка. При этом потеря массы за 30 мин образцом 3, который характеризуется наибольшей величиной пористости, составляет только 60%, тогда как для исходной пленки эта потеря 70%. Полученные данные указывают на то, что формирование высокодисперсной структуры по механизму крейзинга действительно оказывает влияние на термоокислительную деструкцию ПП, хотя на момент начала потери массы образцами они находятся в расплавленном состоянии.

Известно [29], что интенсивное накопление гидропероксидных групп, являющихся центрами окисления и при разложении которых образуются свободные радикалы, происходит уже при 130–140°C. Поэтому одной из причин понижения температуры начала потери массы пористыми образцами можно назвать увеличение концентрации центров окисления из-за высокоразвитой межфазной поверхности и облегчение доступности внутреннего объема полимера для молекул кислорода. Кроме того, в процессе одноосной деформации в ААС при действии механического напряжения может происходить механохимическая деструкция макромолекул [30], а также вымывание стабилизирующих добавок этанолом. Обнаружено, что если пленку ПП предварительно растянуть на 100% в этаноле, после чего держать в свободном состоянии на воздухе при комнатной температуре в течение суток (величина ее

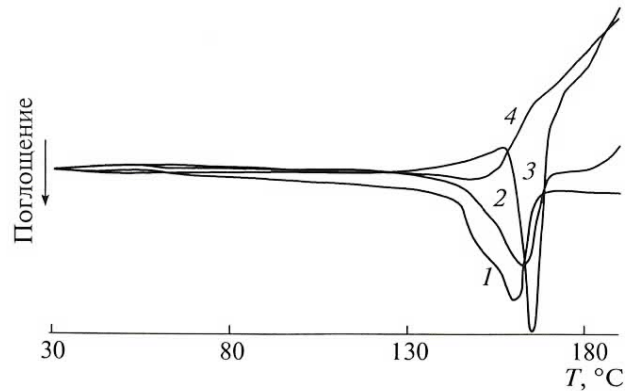


Рис. 3. Кривые ДСК пленки ПП (1), отожженной при 140°C в течение 3 ч, и пленок ПП (2–4), деформированных в этаноле на 100% до (2) и после (3) отжига при 155°C; 4 – повторное нагревание через сутки. Скорость нагревания 10 град/мин.

относительной усадки составит больше 90% и пористая структура практически исчезнет), а потом нагревать при 155°C в течение 1 ч, то пленка теряет механическую прочность и при прикосновении рассыпается на мелкие фрагменты. На рис. 3 представлены кривые ДСК для исходной и предварительно деформированной в этаноле на 100% и усаженной пленки ПП до и после термической обработки. Хорошо видно, что деформация слабо влияет на теплофизические характеристики: температура пика плавления и величина степени кристалличности, определяемая из площади пика с учетом базовой линии и массовой доли полимера в образце, практически не изменяются. Термическая обработка крейзованного полимера кардинально меняет вид кривой ДСК, а именно, пик становится уже и сдвигается в область больших значений температуры (165°C). Начиная с температуры 130°C, на фоне эндотермического процесса плавления мы видим протекание какого-то процесса с выделением теплоты. Кроме того, в процессе отжига происходит уменьшение степени кристалличности для крейзованного образца с 55 до 44%.

Все это может свидетельствовать об интенсивных процессах окислительной деструкции (прежде всего в аморфной фазе на границе с кристаллитами), протекающих на очень мелких и дефектных ламелях. Важно отметить, что повторное нагревание подобного образца через сутки (рис. 3, кривая 4), который хранился в чашке для исследований ДСК при комнатной температуре, показывает, что процесс окисления, по-видимому, затрагивает и кристаллическую фазу: на кривой 4 практически отсутствует пик плавления, и, начиная с показаний температуры 150°C, происходит интенсивная деструкция ПП. Аналогично, исследование методом ТГА выявило, что после

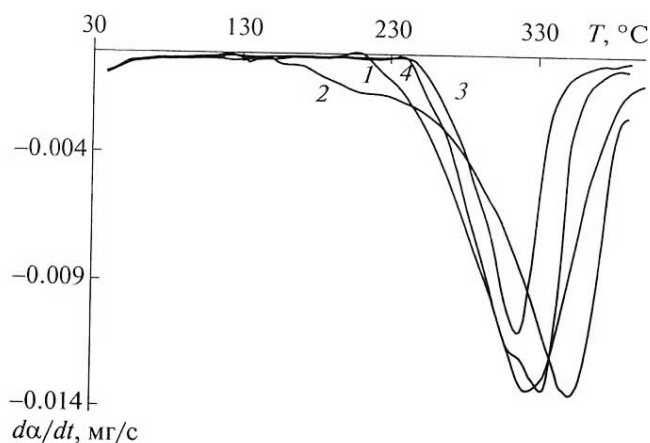


Рис. 4. Дифференциальные кривые ТГА пленок ПП, деформированных в этаноле и этанольном растворе "Неозон-Д" на 100% до (1, 3) и после (2, 4) отжига при 155°C соответственно. Скорость нагревания 20 град/мин.

отжига крейзованный образец начинает терять массу на 70°C раньше уже при 140°C (рис. 4, кривая 2).

Напротив, появление большого количества радикалов, благодаря интенсивному окислению ПП уже при достаточно низких значениях температуры, способствует увеличению вероятности их рекомбинации с образованием пространственно сшитых структур, что приводит к коксованию полимера. Действительно, в отличие от блочных образцов ПП, которые при горении образуют горящие капли, пористые пленки легко коксуются. Формирование кокса, скорее всего, замедляет процесс деструкции (максимальная скорость потери массы пористым образцом в 2 раза ниже, чем для исходного), и мы наблюдаем значительное увеличение температуры полного разложения для крейзованного образца (рис. 1, кривая 3).

Теперь рассмотрим, можно ли подавить интенсивные процессы окисления и образования радикалов при достаточно низких значениях температуры в пористых пленках. Крейзинг является оригинальным способом доставки и диспергирования низкомолекулярного компонента в полимерную матрицу. Используя этот подход, в ПП был введен стабилизатор "Неозон-Д" — N-2(нафтил)анилин. Для этого крейзинг проводили в спиртовом растворе этого вещества с концентрацией 0.016 г/мл. Содержание стабилизатора в полимере составило 0.5 мас. %. Анализ данных ТГА стабилизированного образца (рис. 4, кривая 3) показал, что температура начала его разложения увеличилась на 30°C по сравнению с пористым образцом без стабилизатора. Поэтому отжиг при 155°C такого дополнительно стабилизированного образца не приводит к увеличению его хрупкости (рис. 4, кривая 4).

Таким образом, деформирование пленки полипропилена в ААС по механизму делокализованного крейзинга сопровождается формированием по всему объему высокодисперсной структуры, и вымыванием стабилизирующих добавок. Это влечет, с одной стороны, понижение термостабильности полимера в области относительно низких показаний температуры, что проявляется в увеличении его хрупкости, с другой стороны, уменьшение скорости деструкции при более высоких значениях температуры, вследствие формирования пространственно сшитых структур и коксования. Однако, используя крейзинг, можно предотвратить протекание низкотемпературных окислительных процессов, если осуществлять растяжение ПП в растворе стабилизирующей добавки в ААС. Эта особенность позволяет рассматривать процесс крейзинга в качестве способа регулирования стабильности полимерного материала, например для создания изделий из полиолефинов, быстро разлагающихся после их эксплуатации.

Влияние диоксида титана на процесс термоокислительной деструкции ПП

Изучение имеющегося литературного материала по влиянию частиц TiO_2 на термостабильность ПП показало существование различных, зачастую прямо противоположных, мнений и экспериментальных результатов. Исследователи обычно ограничиваются введением нескольких массовых процентов твердого наполнителя в полимерную матрицу из-за их плохой совместимости, да и в этом случае используют дополнительные вещества — модификаторы поверхности частиц TiO_2 и совместители. В такой сложной системе трудно выделить влияние TiO_2 на свойства полимерной матрицы и всего композиционного материала.

В настоящей работе для получения композитов применяли метод крейзинга, позволяющий избежать трудностей, связанных с растворимостью полимера и плохой совместимостью компонентов, при введении и сохранении в наносоостоянии различных частиц неорганической природы в широком концентрационном интервале (несколько десятков массовых процентов) без каких-либо дополнительных модифицирующих добавок. Фазу диоксида титана получали в порах матрицы ПП *in situ*, используя метод синтеза наночастиц высокочистых окислов металлов — реакцию гидролитического разложения алкоколятов, обычно протекающую в мягких условиях [31]. Применяя описанную методику, в матрице ПП синтезировали фазу диоксида титана. Максимальное содержание второго компонента при использовании чистого тетраизопророкситана составило 40 мас. %. Варьировали содержание

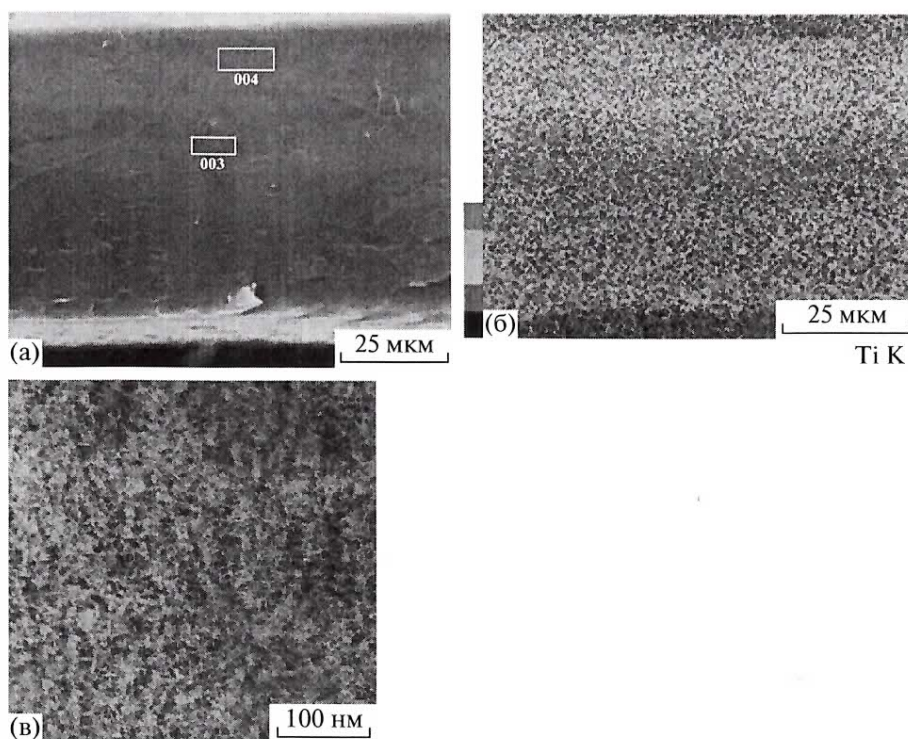


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (в) композита ПП- TiO_2 и карта распределения атомов Тi в его объеме (б). Содержание диоксида титана ~40 мас. %.

TiO_2 за счет растворов $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ в изопропанолу различного состава. На рис. 5 приведены микрофотографии хрупкого скола и тонкого среза композита ПП- TiO_2 , полученного на основе явления крейзинга, и дана картина распределения атомов титана в объеме ПП. Как было показано ранее [20], при малом содержании наполнителя, он оказывается достаточно однородно диспергирован до наноразмерных частиц диаметром 1–2 нм по всему объему полимерной матрицы, которые постепенно с ростом их концентрации собираются в ассоциаты с образованием непрерывной фазы (рис. 5в).

Введение фазы диоксида титана при использовании механизма крейзинга практически не оказывает влияния на температуру плавления и степень кристалличности матрицы ПП. Кривые ДСК (рис. 6) для исходной пленки и наполненной практически идентичны. Небольшое отличие в поведении композита в том, что на кривой 2 (начиная с 40°C) появляется размытый эндотермический пик. По-видимому, это связано с отщеплением воды, адсорбированной на TiO_2 .

Действительно, при исследовании композиционных образцов методом ТГА (рис. 7) было обнаружено, что в интервале от 40 до 150°C есть низкотемпературный пик, при котором потеря массы составила ~5 мас. % (кривые 3, 4).

При анализе данных ТГА (рис. 7) и сопоставлении их с результатами для незаполненной пористой матрицы установлено, что термостабильность композитов ПП- TiO_2 значительно превышает термостабильность полимера, а именно, температура начала интенсивной потери массы и максимальной скорости (пик потерь) для наполненного образца смещаются более, чем на 80°C в область высоких температурных значений. Обнаруженное явление можно объяснить сложным строением фазы диоксида титана, образующейся по реакции гидролитического разложения из ал-

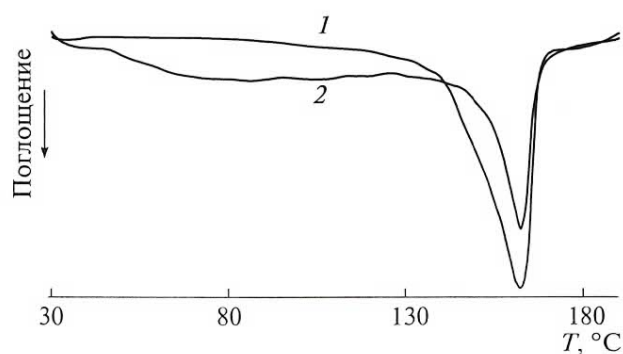


Рис. 6. Кривые ДСК: 1 – пористая пленка ПП, деформированная в изопропанолу на 200%; 2 – композит ПП- TiO_2 . Скорость нагревания 10 град/мин.

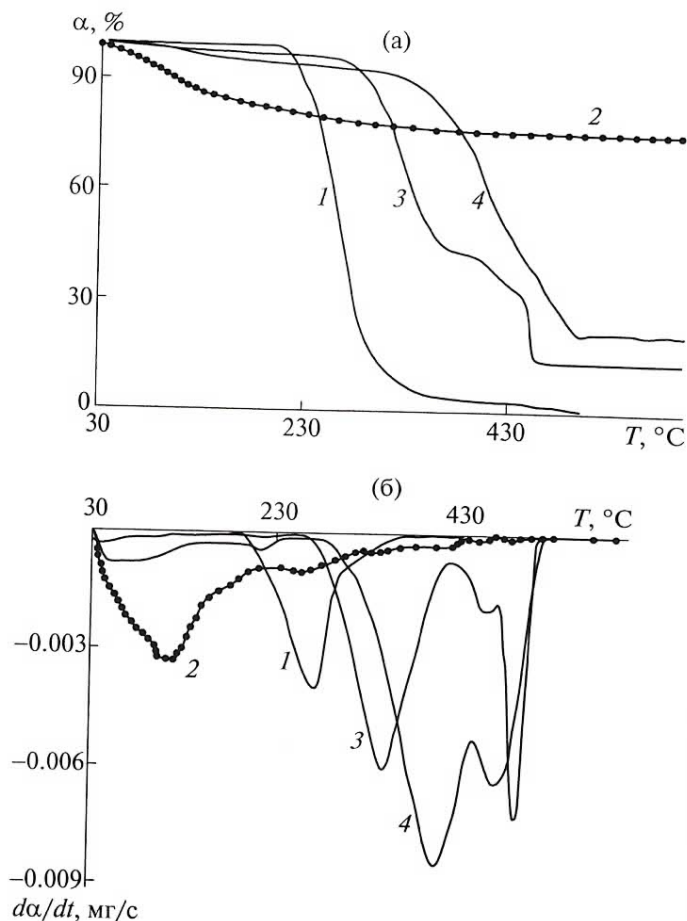


Рис. 7. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ТГА: 1 – пористая пленка ПП, деформированная в изопропанолу на 200%; 2 – осадок TiO₂; 3, 4 – композиты ПП-TiO₂ с содержанием диоксида титана 23 и 40 мас. % соответственно. Скорость нагрева 10 град/мин.

коголята. Ранее [20] было проведено исследование и предложена структура TiO₂, получаемого в объеме пористой матрицы ПП по данной методике. Доказано, что реакция гидролиза проходит не до конца, вследствие чего образуется аморфная фаза двуоксида титана, которая представляет собой ансамбль наночастиц TiO₂, содержащих оксоалкоксо- и оксогидроксо-производные титана, связанных между собой различными межмолекулярными связями. Кроме того, такая система легко удерживает воду в адсорбированном состоянии. На рис. 7 кривая 2 относится к аморфной фазе TiO₂, полученной гидролизом Ti(OC₃H₇)₄ в свободном объеме (аналогичным образом, как это делали в матрице ПП). Видно, что процесс термического разложения осадка (гидратированного диоксида титана) интенсивно протекает в широкой области температур от 30 до 430°C с пиками потери массы при 105 и 235°C. Поэтому

действие диоксида титана, содержащего воду и остаточные изопропоксильные группы, может быть аналогичным действию гидроксидов и гидрокарбонатов алюминия и магния [2], для которых антипирирующее и стабилизирующее действие связывают с выделением воды при их термическом разложении и с влиянием образующихся оксидов металлов на способность полимера коксоваться. Действительно, массовая доля сухого остатка, относящегося к чистому TiO₂, после нагревания исходного осадка диоксида титана составляет только 75 мас. % (рис. 7а, кривая 2), т.е. остальное – это вода и CO₂, который образуется в результате термического окисления оксоалкоксо-производных титана. Кроме того, стабилизирующее действие наполнителя в низкотемпературной области, где, как было показано ранее, начинает интенсивно окисляться пористая крейзованная матрица ПП, может быть связано с дезактивацией образующихся радикалов на его высокоразвитой поверхности. Отметим, что интенсивная потеря массы образцом при более низком содержании фазы TiO₂ (23 мас. %) начинается почти на 6°C ниже, чем максимально заполненного композита (40 мас. %). Это может быть связано с меньшим количеством воды и производных изопропанола, разлагающихся в процессе нагревания.

Обратим внимание на то, что процесс деструкции композитов ПП-TiO₂, сопровождающийся потерей массы, протекает в две стадии. Поскольку вторая стадия начинается примерно с 420°C, когда фаза диоксида титана в основном перестает терять массу, можно предположить, что на первой стадии происходит деструкция легко доступных мест в полимерной матрице, а на второй разлагаются труднодоступные для кислорода области и шитые структуры.

Таким образом, введение фазы диоксида титана, стабилизированной продуктами неполного гидролиза тетраизопропоксититана, с высокоразвитой поверхностью значительно увеличивают термостабильность композита по сравнению с исходной пористой матрицей, полученной по механизму крейзинга.

Влияние диоксида кремния на процесс термоокислительной деструкции ПП

Далее рассмотрим влияние фазы SiO₂ на термостабильность полипропилена. Принципиальная разница между диоксидами титана и кремния, полученными по реакции гидролитического разложения алкоксо-производных, в том, что этот процесс для прекурсора SiO₂ протекает до конца, поэтому не остается непрореагировавших этоксильных групп и их производных [22, 23]. Также одновременно с гидролизом происходят

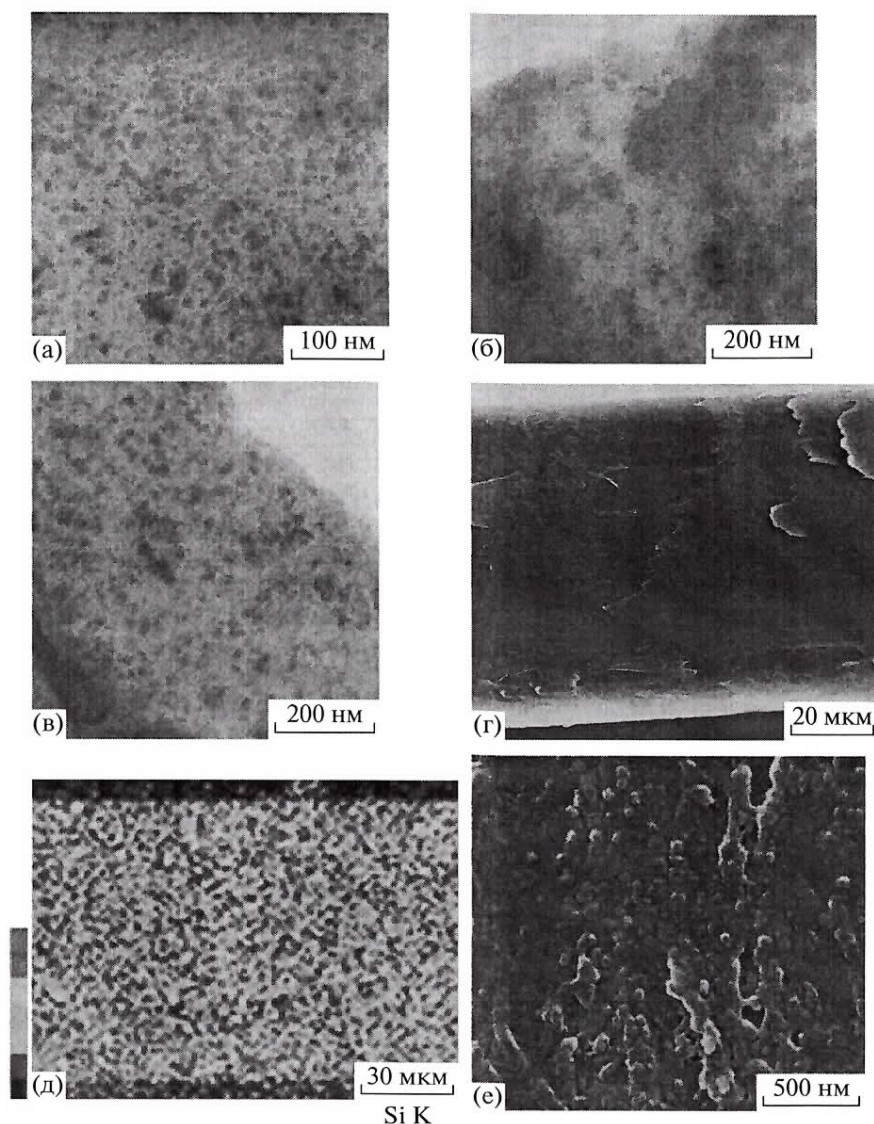


Рис. 8. Микрофотографии ультратонких срезов (а–в) и хрупких сколов (г, е) композитов ПП–SiO₂ с содержанием диоксида кремния 8 (а), 23 (б) и 36 мас. % (в–д). На изображении (д) представлена карта распределения атомов Si в объеме композита с содержанием наполнителя 36 мас. %.

интенсивные реакции внутри и межмолекулярной конденсации, приводящие в зависимости от концентрации сверхразветвленного СПЭОС к формированию плотных дискретных наночастиц SiO₂ или трехмерной непрерывной фазы, практически заполняющей предоставленный ей объем пор полимерной матрицы. На рис. 8 представлены микрофотографии срезов композитов ПП–SiO₂ с различным содержанием наполнителя. Видно, что при низком содержании диоксида кремния он однородно распределен в полимере в виде сферических наночастиц диаметром 3–10 нм. С увеличением количества SiO₂ частицы, по-видимому, постепенно агрегируют вплоть до образования непрерывной фазы и формирования

композита со структурой двух взаимопроникающих сеток ПП–диоксид кремния. Доказательства формирования подобной структуры ранее были представлены в работах [21–23].

Исследование теплофизических свойств кремнеземсодержащих композитов методом ДСК не выявило каких-либо особенностей и, как и в случае TiO₂, SiO₂ не оказывает сколько-нибудь влияния на степень кристалличности и температуру плавления матрицы ПП. Нужно заметить, что в низкотемпературной области композиты ПП–SiO₂ не становятся более хрупкими после их нагревания до 155°C и охлаждения, что свидетельствует о подавлении развития окислительного процесса в крейзованной полимерной матрице в присут-

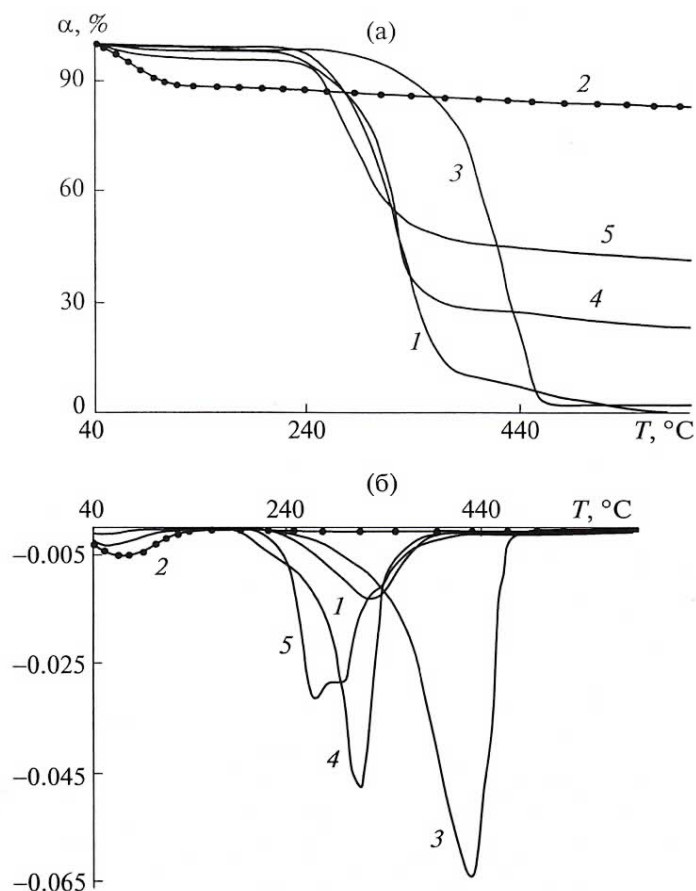


Рис. 9. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ТГА: 1 – пористая пленка ПП, деформированная в изопропанолу на 200%; 2 – осадок SiO₂; 3, 4, 5 – композиты ПП-SiO₂ с содержанием наполнителя 2.5, 23.0 и 41.0 мас. % соответственно. Скорость нагревания 20 град/мин.

ствии частиц диоксида кремния аналогично тому, как это наблюдали для композитов с диоксидом титана.

Характер протекания термоокислительной деструкции композитов ПП-SiO₂ в высокотемпературной области в значительной степени определяется концентрацией кремнезема и их структурой. На рис. 9 представлены кривые ТГА для пористой матрицы ПП, композитов с различным содержанием SiO₂ на ее основе и диоксида кремния синтезированного из сверхразветвленного ПЭОС в свободном объеме.

В низкотемпературной области до 150°C композиты теряют адсорбированную воду, оставшуюся после синтеза фазы кремнезема по реакции гидролиза (аналогичным образом себя ведет SiO₂ в свободном состоянии), поэтому она не оказывает существенного влияния на термостабильность композитов при более высокой температуре. Нужно отметить, что при дальнейшем нагревании образца диоксида кремния (рис. 9, кривая 2) в интервале 200–600°C, он практически не изменяет свою массу. В области температуры 200°C

все полимерные образцы (пористая пленка и композиты) начинают терять массу, связанную с деструкцией ПП. Однако положение пика потери массы зависит от содержания наполнителя. Например, максимум скорости деструкции для образца, содержащего 2.5 мас. % кремнезема, наблюдается при 430°C, при содержании 23 мас. % – 315°C, как для незаполненной пористой матрицы (320°C), для 41%-го – температура пика понижается до 270°C. Действительно, построенная на рис. 10 зависимость температуры 50%-ной потери массы образцами композитов ПП-SiO₂ из данных дифференциальных кривых ТГА от содержания наполнителя в широком интервале, подтверждает этот факт.

Видно, что значительное смещение пика (на 80°C) в область высоких значений температуры наблюдается для образцов с содержанием кремнезема не более 5 мас. %, а композиты с максимальным количеством наполнителя (~40 мас. %) теряют 50% массы полимерной матрицы даже на 40°C раньше, чем исходная пористая пленка ПП. Все эти особенности указывают на то, что сам ди-

оксид кремния не обладает свойствами стабилизатора и антипирена в процессах окисления и горения ПП, а его присутствие в полимерной матрице, главным образом, влияет на структуру композита и, по-видимому, на его барьерные характеристики.

Как известно [16], процесс крейзинга приводит к формированию в полимере структуры с высокопористой поверхностью, однако, она является очень лабильной, и в свободном состоянии (если образец вынуть из зажимов) происходит ее коллапс. Заполнение пористой структуры твердым наполнителем по всему объему полимера оказывает стабилизирующее действие на крейзованную структуру и в значительной степени предотвращает ее усадку. Были определены изменения объема образцов в процессе крейзинга и введения жидкого прекурсора сверхразветвленного СПЭОС, а также после проведения реакции гидролиза с образованием в порах частиц SiO_2 и термофиксации. На рис. 10 представлена зависимость изменения объемной пористости для кремнеземсодержащих образцов различного состава в процессе формирования фазы SiO_2 . Нужно отметить, что после крейзинга значение объемной пористости для всех образцов составляло около 50 об. %. Из графика видно, что с уменьшением количества диоксида кремния происходит постепенное понижение пористости композитов. Например, для композита с высоким содержанием наполнителя ее значение уменьшилось только на 6–8 об. %, а для композита с 1–5 мас. % SiO_2 пористость исчезла совсем, и его объем стал таким же, как у исходной пленки ПП. Следовательно, высокое содержание фазы SiO_2 позволяет сохранить высокодисперсную структуру полимерной матрицы, и ее деструкция протекает при более низких значениях температуры. В случае небольшого содержания наполнителя, когда он диспергирован в ПП в виде отдельных наночастиц и не оказывает стабилизирующего действия на крейзованную структуру матрицы, плотность композита даже несколько выше, чем у блочного полимера (при одинаковом объеме масса композита выше, чем у незаполненной пленки). Вместе с тем, процесс крейзинга сопровождается формированием ориентированной фибриллярной структуры полимера, а все операции по формированию частиц SiO_2 и термофиксация композитов проводятся в изометрических условиях, что способствует сохранению ориентации полимерной матрицы. Все перечисленные выше факторы могут приводить к понижению скорости диффузии кислорода и продуктов сгорания в композитах с низким содержанием наполнителя, что смещает протекание процесса деструкции в область более высоких значений температуры.

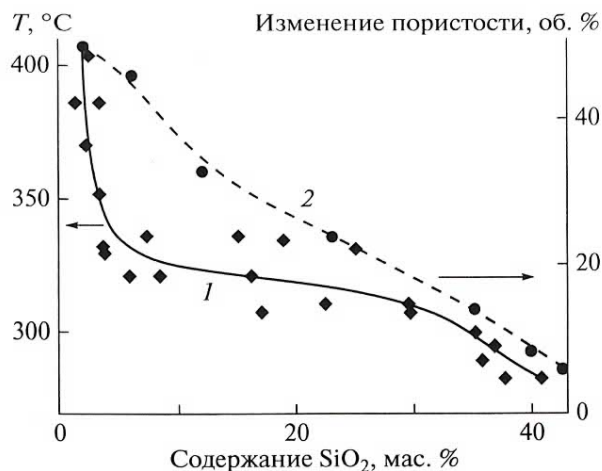


Рис. 10. Зависимость температуры 50%-ной потери массы образцами ПП- SiO_2 от содержания наполнителя (1) и величина изменения эффективной объемной пористости в процессе получения композитов (2).

Таким образом, на примере изотактического полипропилена показано, что процесс крейзинга в жидких адсорбционно-активных средах приводит к понижению температуры начала интенсивных процессов деструкции и к увеличению способности полимеров коксоваться. Введение диоксидов титана и кремния при использовании механизма крейзинга, позволяет существенно изменять термостабильность композиционных материалов в зависимости от химической природы, условий и глубины процессов гидролиза исходных алкоколятов. Так, стабилизирующее действие наночастиц TiO_2 на матрицу ПП обусловлено наличием значительного количества продуктов неполного гидролиза алкокопроизводных титана, которые при термическом воздействии разлагаются в первую очередь. Действие частиц диоксида кремния на термоокислительные свойства полимера не столь значительно. Это может быть обусловлено полным протеканием процессов гидролиза исходного прекурсора и вследствие этого отсутствием алкокопроизводных. Однако, варьируя содержание фазы SiO_2 и тем самым влияя на структуру композита, можно в достаточно широком диапазоне от 270 до 430°C изменять температуру, при которой происходит потеря массы с максимальной скоростью. Полученные результаты позволяют рассматривать процесс крейзинга в адсорбционно-активных средах в качестве регулируемого фактора влияния на термоокислительные свойства и горение полимерных материалов и композитов на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
2. Tripathi D. Practical Guide to Polypropylene. Shrewsbury: Rapra Technology Ltd, 2002. P. 104.
3. Михайлин Ю.А. Термостабильность полипропилена (тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов). СПб.: Научные основы и технологии, 2011. С. 415.
4. Цвайфель Х. Добавки к полимерам / Под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: Профессия, 2010. С. 1138.
5. Zhang Sh., Horrocks A.R. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 11. P. 1517.
6. Mittal V. Thermally Stable and Flame Retardant Polymer Nanocomposites. New York: Cambridge University Press, 2011. P. 387.
7. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. С. 461.
8. Pavlidou C.D. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 1119.
9. Golebiewski J., Galeski A. // Comp. Sci. Techn. 2007. V. 67. № 15–16. P. 3442.
10. Kandola B.K., Smart G., Horrocks A.R., Joseph P., Zhang S., Hull T.R., Ebdon J., Hunt B., Cook A. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 108. P. 816.
11. Palza H., Vergara R., Zapata P. // Comp. Sci. Techn. 2011. V. 71. P. 535.
12. Manangan T., Shawaphun S., Sangsansi D., Changcharoen J., Wacharawichanant S. // Sci. J. Ubon Ratchathani Univ. 2010. V. 1. № 2. P. 14.
13. Esthappan S.K., Kuttappan S.K., Joseph R. // Polym. Degrad. Stab. 2012. V. 97. № 4. P. 615.
14. Esthappan S.K., Kuttappan S.K., Joseph R. // Mater. Desig. 2012. V. 37. P. 537.
15. Mina Md. F., Seema S., Matin R., Rahaman Md.J., Sarker R.B., Gafur Md.A., Bhuiyan Md. Abu H. // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. № 2. P. 183.
16. Волюнский А.Л., Bakeev Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физлит, 2005.
17. Bagrov D.V., Yarysheva A.Yu., Rukhlya E.G., Yarysheva A.L., Volynskii L.M., Bakeev N.F. // Journal of Microscopy. 2014. V. 253. №2. P. 151.
18. Volkov A.V., Polyanskaya V.V., Moskvina M.A., Dement'ev A.I., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Dokl. Phys. Chem. 2012. V. 445. № 1. P. 117.
19. Volkov A.V., Polyanskaya V.V., Moskvina M.A., Zezin S.B., Dement'ev A.I., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Nanotechn. Russ. 2012. V. 7. № 7–8. P. 377.
20. Volkov A.V., Polyanskaya V.V., Moskvina M.A., Tunyan A.A., Zezin S.B., Dement'ev A.I., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Colloid J. 2013. V. 75. № 1. P. 40.
21. Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Nesterova E.A., Eliseev A.S., Semenova E.V., Meshkov I.B., Kazakova V.L., Muzafarov A.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Polymer Science. A. 2007. V. 49. № 10. P. 1107.
22. Trofimchuk E.S., Nesterova E.A., Meshkov I.B., Nikonorova N.I., Muzafarov A.M., Bakeev N.F. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 5. P. 9111.
23. Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Nesterova E.A., Muzafarov A.M., Meshkov I.B., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Nanotechn. Russ. 2009. V. 4. № 9–10. P. 736.
24. Trofimchuk E.S., Yablokova M.Yu., Nikonorova N.I., Antonov A.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Polymer Science. B. V. 43. № 7–8. 2001. P. 190.
25. Trofimchuk E.S., Yablokova M.Yu. // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 74. № 2. P. 291.
26. Volynskii A.L., Arzhakova O.V., Yarysheva A.L., Bakeev N.F. // Polymer Science. B. 2000. V. 42. № 3. P. 70.
27. Репкин В.Ю. Дис. ...канд. техн. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1985. С. 58.
28. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров М.: Наука, 1982. С. 239.
29. Михеев Ю.А., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 3. С. 249.
30. Han H.Z.Y., McLeish T.C.B., Duckett R.A., Ward N.J., Johnson A.F., Donald A.M., Butler M. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 1348.
31. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I. The Chemistry of Metal Alkoxides. New York; Boston; Gordrecht; London; Moscow: Kluwer Academic Publ., 2001.