

На правах рукописи

Лупежеева Ася Османовна

**АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ
ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОВ
ИНГИБИТОРАМИ ЦЕПНОГО ТИПА
И СИНЕРГИЧЕСКИМИ СМЕСЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.06 — высокомолекулярные соединения

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нальчик – 2003

Работа выполнена в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова на кафедре химической экологии.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Машуков Нурали Иналович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Русанов Александр Львович

доктор химических наук, профессор
Газаев Мухтар Алиевич

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт
электронных материалов (НИИЭМ),
г. Владикавказ

Защита состоится «24» октября 2003 г. в 15 час. 00 мин. на заседании Диссертационного Совета Д 212.076.09 при Кабардино-Балкарском государственном университете по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, главный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета.

Автореферат разослан «24» сентября 2003 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета



Ю.А. Малкандуев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время ведется активная разработка полимерных материалов, пригодных для переработки высокопроизводительными методами из расплава, которые могли бы использоваться в качестве конструкционных материалов для замены дорогих специальных металлов. Полибутилентерефталат (ПБТФ) благодаря комплексу ценных свойств является одним из таких материалов. Область применения ПБТФ постоянно расширяется. В связи с этим одной из важнейших задач является повышение термо- и термоокислительной стабильности этого полимера. Однако в современной промышленной технологии большее внимание уделяется улучшению физико-механических, электрических свойств, повышению огнестойкости, износоустойчивости и других эксплуатационных характеристик. Проблеме термо- и термоокислительного старения ПБТФ посвящено сравнительно небольшое количество научных публикаций.

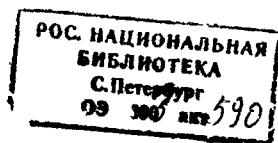
Особенно актуальна сегодня разработка технологии стабилизации ПБТФ антиоксидантами цепного типа и синергическими смесями на основе таких стабилизаторов, ингибирующих процессы разрушения полимера на определенных стадиях и по различным механизмам.

Традиционные способы стабилизации ПБТФ и применяемые добавки-стабилизаторы не всегда эффективны для значительного увеличения срока службы ПБТФ и сохранения его эксплуатационных свойств. Использование классических антиоксидантов совместно с ингибиторами нецепного характера, соединениями трех- и пентавалентного фосфора, а также разработка комплексных стабилизаторов позволяет не только увеличить эксплуатационный ресурс полимера, срок его жизни, но и значительно снизить затраты на получение стабилизированных ПБТФ.

Настоящая работа посвящена изучению антиокислительной стабилизации ПБТФ антиоксидантами – дезактиваторами пероксильных радикалов, разрушителями гидропероксидов и акцепторами кислорода, разработке композиций на их основе, стабилизированных одно-, двух- и трехкомпонентными добавками. В связи с этим работа представляет как теоретический, так и практический интерес, так как решает задачи получения термостойких стабилизированных на длительный период полимерных материалов.

Цель работы. Целью настоящей работы является:

- антиокислительная стабилизация ПБТФ при переработке из расплава и эксплуатации с использованием классических фенольных (ФАО) и фосфитовых антиоксидантов, ранее не применявшихся для ПБТФ;



- разработка двух- и трехкомпонентных систем стабилизаторов, эффективно защищающих полимер на разных стадиях термоокислительного старения ПБТФ;
- исследование термических, реологических, физико-механических, молекулярно-массовых и электрических свойств новых стабилизированных полибутилентерефталатов.

Научная новизна. Разработаны перспективные смеси добавок стабилизаторов для ПБТФ, содержащие ФАО, соединения трех- и пентавалентного фосфора, акцептор кислорода, а также комплексные стабилизаторы. Изучены некоторые механизмы воздействия этих добавок на физико-химические характеристики ПБТФ.

В рамках теории синергизма впервые разработана высокоэффективная трехкомпонентная синергическая смесь для увеличения индукционного периода термостабильности ПБТФ, включающая, ФАО, фосфитовый АО и акцептор кислорода – высокодисперсную смесь Fe и FeO. На основе методов технологического тестирования разработана и рекомендована трехкомпонентная смесевая добавка, содержащая циклогексилфосфоновую кислоту, которая позволяет значительно улучшить физико-механические характеристики ПБТФ.

Практическая значимость. В результате проведенных исследований расширен ассортимент возможных высокоэффективных антиоксидантов и синергических смесей стабилизаторов на их основе, сохраняющих исходный комплекс физико-механических свойств на стадии переработки и эксплуатации изделий из ПБТФ. Получены композиции с улучшенными реологическими, деформационно- прочностными свойствами. Некоторые из разработанных смесевых стабилизирующих систем увеличивают значительно (более чем в 2 раза) период термостабильности ПБТФ. Присутствие в системе высокодисперсной смеси Fe и FeO не только способствует повышению термостабильности, но и активно влияет на надмолекулярную структуру ПБТФ, что приводит к эффекту структурной стабилизации.

Проведенные исследования показали возможность более эффективного сохранения исходных свойств стабилизированных ПБТФ при многократном экструдировании, по сравнению с нестабилизированным ПБТФ.

Промышленное внедрение разработанных синергических смесей стабилизаторов не требуют больших начальных затрат в связи с простотой технологии получения выходных форм стабилизаторов, готовых к употреблению.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Международной научной конференции “Молодежь и Химия” (г. Красноярск, 2000 г.), юбилейной X Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию УГУ им. А.М. Горького “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (г. Екатеринбург, 2000 г.), научно-практической конференции

“Новые полимерные композиционные материалы” (г. Москва, 2000 г.), Северо-Кавказской региональной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов “Перспектива-2001” (г. Нальчик, 2001г.), пятой научно-практической конференции Майкопского государственного технологического института “Биология, лесное хозяйство, экология” (г. Майкоп, 2001 г.), IX конференции РАН “Деструкция и стабилизация полимеров” (г. Москва, 2001 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков и 24 таблицы. Список используемой литературы включает 150 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Введение. Обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, показана ее научная новизна, практическая ценность и основные положения, выносимые автором на защиту.

Глава 1. Литературный обзор. В этой главе дан анализ имеющихся в литературе сведений, касающихся механизмов деструкции сложных полиэфиров, стабилизации полимеров против термо- и термоокислительной деструкции, методам определения эффективности и практике подбора антиоксидантов, синергическим эффектам в смесях антиоксидантов.

Глава 2. Экспериментальная часть. Включает описание характеристик используемых веществ и материалов, методик получения стабилизированных ПБТФ и стандартных образцов на их основе, а также методики проведения термических, реологических, физико-механических и электрических исследований образцов, статистической обработки результатов исследований.

Глава 3. Обсуждение результатов.

1. Термогравиметрический анализ ПБТФ, стабилизированного антиоксидантами цепного характера.

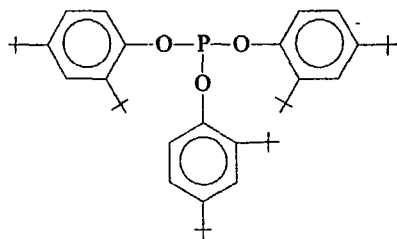
Полибутилентерефталат (ПБТФ) является термостойким аморфно-кристаллическим термопластичным полимером конструкционного назначения.

Степень кристалличности ПБТФ – 30-40 %. Кристаллизуется при температуре ниже температуры стеклования, которая в зависимости от термической предыстории и плотности пробы составляет 15-45 °С. Температура плавления 223-233 °С. В качестве исходного материала взят ПБТФ марки В-305, представляющий собой блок-сополимер, содержащий 3 вес. % гибких блоков политетраметиленоксида.

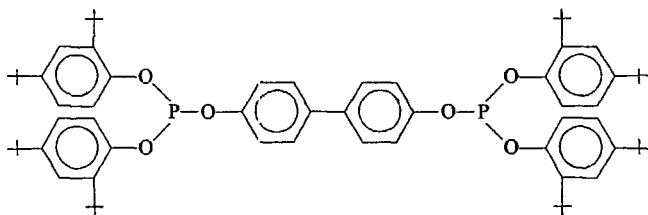
С целью ингибирования процессов термоокислительной деструкции (ТОД) ПБТФ были исследованы:

1) Стабилизаторы типа органических фосфитов, разрушители гидропероксидов

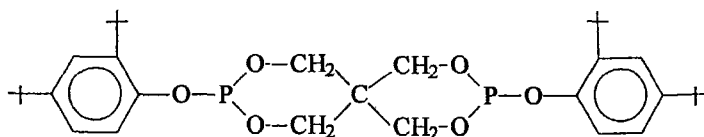
– Irgafos-168 (трис-(2,4-дитретбутилфенил) фосфит)



– Irgafos-P-EPQ (тетракис - (2,4-дитретбутилфенил) - 4,4' - дифенилен-дифосфит)

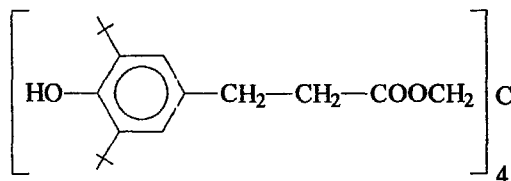


– Ultranox-626 (бис-(2,4-дитретбутилфенил) – пентаэритролдифосфит)



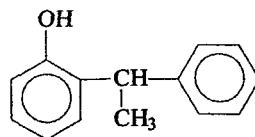
2) Классические фенольные антиоксиданты (ФАО), дезактиваторы пероксильных радикалов:

– Irganox-1010 (эфир 3,5-дитретбутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита)

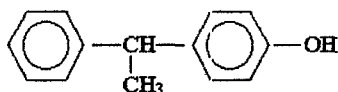


– Wing-Stay L (смесь α -метилбензилфенолов)

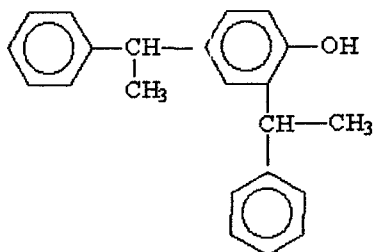
2-(α -метилбензил) фенол



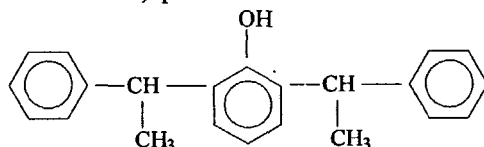
4-(α -метилбензил) фенол



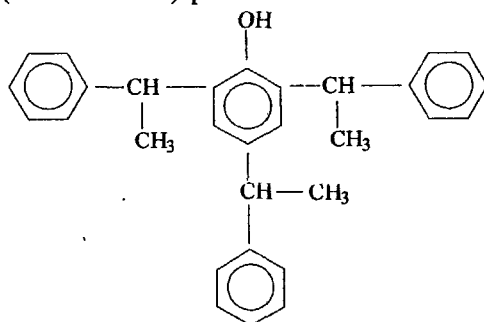
2,4-ди(α -метилбензил) фенол



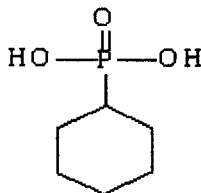
2,6-ди(α -метилбензил) фенол



2,4,6-три(α -метилбензил) фенол



3) Стабилизирующие добавки пятивалентного фосфора
– циклогексилфосоновая кислота (ЦГФК)



4) Высокодисперсная смесь Fe и FeO (Z) была использована в качестве ингибитора нецепного типа, акцептора кислорода.

Концентрация стабилизатора варьировалась от 0,05 до 0,30 масс. % с интервалом 0,05 масс. %. Эффективность ингибирующего действия добавок оценивали по результатам ТГА, технологического тестирования и длительно-го термоокислительного старения. Корректным критерием оценки термостойкости может служить температура начала разложения полимера или температура начала разрыва наименее стабильных химических связей макромолекул, при которой полимер претерпевает 2,5 или 10%-ную конверсию.

Динамические термогравиметрические исследования на воздухе показали, что все исследованные стабилизаторы повышают термические характеристики ПБТФ. По результатам ТГА лучшими термическими показателями обладают образцы 4, 6, 11, 16, 22 и 24 (табл. 1). Введение Ultranox-626 повышает $T_{2\%}$ на 25-35°C, а $T_{10\%}$ - на 5-12°C, что указывает на эффективность данного антиоксиданта (АО) на начальных стадиях термоокисления ПБТФ, что очень важно в условиях переработки из расплава. Применение Ultranox-626 более эффективно по сравнению с двумя другими фосфитовыми добавками Irgafos-168, Irgafos-P-EPQ, что, по-видимому, связано с различием химического строения молекул АО. Химическая структура молекулы Ultranox-626 предполагает повышенную гибкость, слабо затрудненную стерическими факторами, что, наряду с удвоенным содержанием атомов трехвалентного фосфора, способных к дальнейшему окислению, увеличивает его ингибирующую эффективность по сравнению с Irgafos-168 (табл. 1).

Более низкая ингибирующая эффективность Irgafos-P-EPQ, вероятно, объясняется тем, что фосфитовые группы сильно дезактивированы стерическими препятствиями, меньшей полярностью молекулы и гораздо более высокой молекулярной массой. По этим причинам диффузия и реакционная способность Irgafos-P-EPQ недостаточна особенно на стадии перехода ТОД к автокаталитическому режиму.

Значения энергии активации ТОД ПБТФ у стабилизированных образцов в 2-3 раза больше, чем для исходного В-305. Такой эффект объясняется наличием большого количества полярных групп в молекулах фосфорорганических соединений (ФОС), способных значительно повысить плотность энергии когезии в системе ПБТФ + стабилизатор.

Таблица 1

Термические характеристики стабилизированных ПБТФ.

№	Образцы	Температура потери массы на, С°				Интервал раз- ложения По ДТГ, С°	Порядок реак- ции n	Е _а , кДж/моль
		2%	5%	10%	50%			
1	ПБТФ нестабилизиров.	270	330	355	375	258-400	2,00	111,7
2	В-305 промышленный	312	345	355	390	300-415	2,00	116,7
3	В-305+0.05% ULTRANOX – 626	338	353	364	387	306-420	2,00	260,6
4	В-305+0.10% ULTRANOX – 626	345	357	367	390	314-419	1,63	270,7
5	В-305+0.15% ULTRANOX – 626	341	356	366	390	310-420	1,80	251,5
6	В-305+0.20% ULTRANOX – 626	345	357	363	387	312-418	1,80	296,7
7	В-305+0.25% ULTRANOX – 626	338	352	362	388	305-412	1,80	239,2
8	В-305+0.30% ULTRANOX – 626	332	352	360	384	310-417	1,46	230,9
9	В-305+0.05% IRGAFOS – 168	322	353	365	387	315-450	1,80	169,8
10	В-305+0.10% IRGAFOS – 168	332	352	360	394	319-413	1,76	231,3
11	В-305+0.15% IRGAFOS – 168	334	352	361	385	308-430	1,71	246,2
12	В-305+0.20% IRGAFOS – 168	332	351	360	384	310-410	1,71	236,9
13	В-305+0.25% IRGAFOS – 168	328	350	360	385	304-432	2,40	233,4
14	В-305+0.30% IRGAFOS – 168	318	345	356	382	300-430	1,71	187,2
15	В-305+0.05% IRGAFOS – P – EPQ	328	348	360	384	324-450	1,19	225,1
16	В-305+0.10% IRGAFOS – P – EPQ	342	356	362	384	330-418	2,00	316,9
17	В-305+0.15% IRGAFOS – P – EPQ	336	353	362	383	328-412	1,71	268,8
18	В-305+0.20% IRGAFOS – P – EPQ	321	351	362	386	308-418	2,00	186,0
19	В-305+0.25% IRGAFOS – P – EPQ	336	353	363	385	320-411	1,71	258,8
20	В-305+0.30% IRGAFOS – P – EPQ	336	354	363	386	300-410	2,00	257,5
21	В-305+0.05% Wing – Stay L	323	348	360	384	313-418	1,55	192,5
22	В-305+0.10% Wing – Stay L	338	354	363	387	320-420	1,63	258,9
23	В-305+0.15% Wing – Stay L	328	348	357	382	310-410	2,00	238,9
24	В-305+0.20% Wing – Stay L	338	353	362	384	315-410	1,32	264,3
25	В-305+0.25% Wing – Stay L	336	348	360	385	320-418	2,00	256,1
26	В-305+0.30% Wing – Stay L	332	351	360	385	315-470	2,23	256,1

Примечание: Е_а – энергия активации, n – порядок реакции, определенные методом Коутса и Редферна

2. Оценка эффективности стабилизации ПБТФ антиоксидантами цепного характера по реологическим и молекулярно-массовым характеристикам.

Эффективность стабилизации оценивали по изменению значений таких реологических характеристик, как показатель текучести расплава ПТР и молекулярных характеристик, рассчитанных эмпирически исходя из значений ПТР. Оптимальная температура в канале вискозиметра для образцов ПБТФ +стабилизатор равна 230 °С, время сушки – 4 часа, а время переработки 10-40 минут.

Изучение чувствительности к изменениям вязкостных свойств, контролируемой по значениям ПТР, показало, что вязкость расплава падает с увеличением времени выдерживания в канале вискозиметра при 230 °С в условиях ограниченного доступа воздуха, что означает преобладание деструктивных процессов над процессами структурирования в данных условиях испытания. Период индукции стабилизированных образцов в среднем составляет 15-25 минут, что практически не отличается от данных для исходного В-305.

Была исследована также термостабильность расплавов ПБТФ в условиях многократного экструдирования, оцениваемая значениями ПТР после каждого экструдирования. В табл. 2 приведены значения ПТР после экструдирования для образцов стабилизированного ПБТФ, показавших наилучшие результаты по данным ТГА и старения в канале ИИРТа с ограниченным доступом кислорода.

Таблица 2

Термостабильность расплава образцов стабилизированного ПБТФ после многократного экструдирования.

№	Образцы	ПТР, г/10 мин исходные	ПТР, г/10 мин, при кратности экструдирования			
			1	2	3	4
1	В-305 промышленный	7,3	7,8	8,1	12,4	15,2
2	В-305+0.20% Ultrinox-626	9,4	6,0	6,7	9,0	15,5
3	В-305+0.15% Irgafos-168	10,4	9,1	8,3	7,3	17,6
4	В-305+0.15% Irgafos-P-EPQ	4,6	4,5	5,4	7,2	13,8
5	В-305+0.20% Wing-Stay L	10,0	12,0	11,8	11,8	24,1

Образцы, стабилизированные Ultrinox-626 и Wing-Stay L, сохраняют стабильные свойства расплавов в течение трехкратной переработки.

В сущности, многократное экструдирование может быть представлено как многократное повторение циклов плавления-кристаллизации. Такие циклы, особенно за счет механической деформации, активно воздействуют на топологические структуры полимера, определяющие дефекты упаковки макромолекул. В свою очередь подобные дефекты часто представляют собой области, в которых порядок расположения полимерных цепей удобен для внедрения в эти микрополости объемных молекул стабилизаторов и влияния на диффузионные характеристики полимера. Можно предположить, что формирующиеся при многократной переработке центры сорбции (дефекты, микрообъемы) в матрице ПБТФ более соразмеримы с геометрией частиц Ultrinox-626, Irgafos-168 и Wing-Stay L. Результаты этих исследований показывают, что рассмотренные стабилизаторы достаточно эффективно защищают расплавы ПБТФ в условиях многократной переработки.

Данные проведенных реологических исследований хорошо согласуются с результатами ТГА. С ними коррелируют и значения средневесовой молекулярной массы (табл. 3), определенной эмпирически по формуле:

$$\bar{M}_w = \sqrt[0,557]{N}, \text{ где } N = \frac{-3,446 \pm \sqrt{30,39 - 6,36 \times \lg ПТР}}{0,00318}.$$

Таблица 3

Молекулярные характеристики наиболее эффективно стабилизированных образцов ПБТФ после многократного экструдирования

№	Образцы	$\bar{M}_w \times 10^4$ исходн.	$\bar{M}_w \times 10^3$			
			кратность экструдирования			
			1	2	3	4
1	В-305 промышленный	66,5	64,9	64,1	55,3	51,2
2	В-305+0.20% Ultrinox-626	61,1	70,5	68,1	62,0	50,9
3	В-305+0.15% Irgafos-168	59,0	61,7	63,7	66,4	48,4
4	В-305+0.15% Irgafos-P-EPQ	76,5	77,0	72,7	66,7	53,2
5	В-305+0.20% Wing-Stay L	59,8	56,1	56,4	56,3	42,3

Данные табл. 3 показывают увеличение ресурса сохранения исходного комплекса свойств стабилизированных образцов по сравнению с исходным в условиях высокотемпературной переработки.

3. Диэлектрические свойства образцов ПБТФ, стабилизированных антиоксидантами цепного характера.

Изучение диэлектрических характеристик образцов ПБТФ проводилось методом диэлектрической релаксации с использованием моста на частотах переменного электрического напряжения 10^3 и 10^4 Гц в температурном интервале 20-230 °С.

Влияние добавки на электрические свойства ПБТФ изучалось по изменению температуры сквозной проводимости (рис. 1).

Образцы ПБТФ, содержащие 0,05 и 0,30 % Irgafos-168, показали более высокие результаты, чем исходный В-305. Объяснить подобный эффект можно с точки зрения изменения свободного объема полимера добавками. Очевидно, последние изменяют структуру аморфной части полимерной матрицы, в какой-то мере заполняя свободный объем. Можно предположить изменение относительного вклада в диэлектрические потери кристаллической и аморфной части полимера. Добавка занимает свободный объем между кристаллитами (эффекты экранирования). Дальнейшее увеличение концентрации должно в определенной степени восстановить исходное состояние или его усилить. При этом изменение будет касаться и высокотемпературной, и низкотемпературной части.

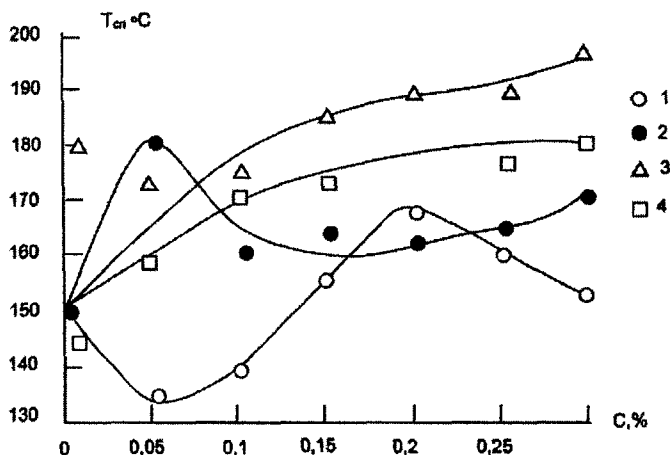


Рис. 1. Зависимость температуры сквозной проводимости ($T_{сп}$) от содержания стабилизатора (C): 1 – ПБТФ+Ultrinox-626; 2 – ПБТФ+Irgafos-168; 3 – ПБТФ+Irgafos-P-EPQ; ПБТФ+Wing-Stay L

Необходимо отметить, что в ряде случаев при введении тестируемых АО в матрицу ПБТФ наблюдается улучшение электрических свойств ПБТФ.

4. Физико-механические свойства стабилизированных ПБТФ.

Влияние добавок на физико-механические свойства ПБТФ оценивали по изменениям значений ударной вязкости A_p , разрушающего напряжения σ_p и других характеристик в зависимости от концентрации стабилизатора. Введение добавок оказывает значительное влияние на значение A_p и σ_p ПБТФ.

Было проведено длительное термоокислительное старение образцов ПБТФ в климатроне с хорошей вентиляцией воздуха при 120°C. Эффективность стабилизации свойств оценивали по значениям A_p (рис. 2).

Наибольшим периодом индукции τ обладает образец ПБТФ + 0,15% Irgafos-168. Этот образец показывает четырехкратное превышение значений τ по сравнению с исходным В-305. Кроме того, Irgafos-168 в условиях испытаний на удар почти вдвое эффективнее остальных АО.

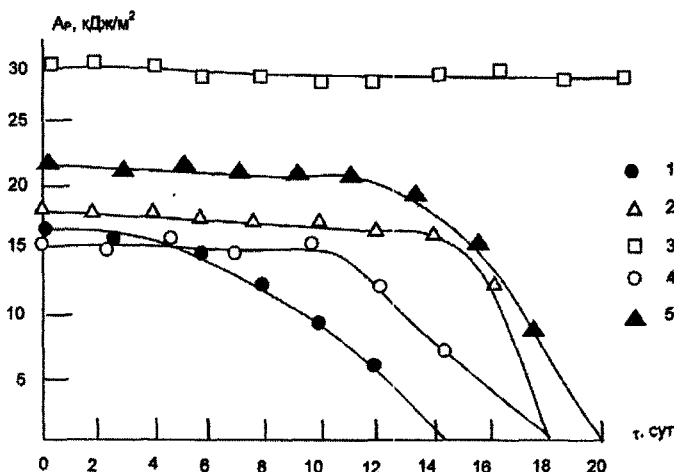
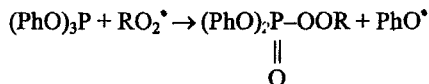
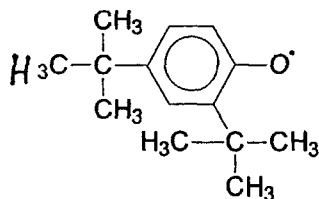


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости (A_p) образцов ПБТФ от времени старения (τ): 1 – промышленный ПБТФ; 2 – ПБТФ+0,20 % Ultrinox-626; 3 – ПБТФ+0,15 % Irgafos-168; 4 – ПБТФ+0,15 % Irgafos-P-EPQ; 5 – ПБТФ+0,20 % Wing-Stay L

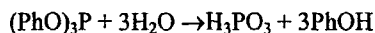
Это может быть связано с тем, что ароматические трифенилфосфиты, к которым относится Irgafos-168, являются эффективными дезактиваторами пероксидных радикалов:



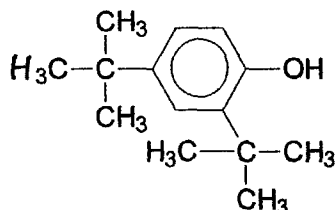
с образованием неактивного феноксильного радикала следующего строения:



То есть Irgafos-168 действует эффективнее, участвуя сразу на нескольких стадиях ингибированного окисления. Кроме того, ароматические фосфиты – непрерывные источники ингибиторов, т.к. они очень гигроскопичны и в процессе эксплуатации легко гидролизуются, генерируя фенолы:



с образованием фосфористой кислоты и фенольного АО. В частности Irgafos-168 генерирует ФАО следующего строения:



Таким образом, ароматические фосфиты имеют целый ряд преимуществ по сравнению с ФАО для стабилизации ПБТФ.

5. Двойные системы стабилизаторов ФАО + фосфит как ингибиторы ТОД ПБТФ.

Совместное применение ФАО – дезактиваторов пероксильных радикалов – и фосфитов – разрушителей гидропероксидов часто приводит к значительному повышению стабилизирующего эффекта по сравнению с их индивидуальным использованием. Подобный эффект является проявлением синергизма. С целью выявления эффекта синергизма и определения оптимального соотношения концентрации Irgafos-168 и ФАО изучена зависимость индукционного периода τ от концентрации ингибитора Wing-Stay L при трех значениях концентрации фосфита (рис. 3).

Индукционный период образца ПБТФ + 0,15 % Irgafos-168 + 0,20 % Wing-Stay L выше, чем τ ПБТФ, стабилизированного только Wing-Stay L. Невысокое значение суммарной концентрации этой смеси, проявляющей вы-

раженный эффект синергизма, ее можно рекомендовать в промышленную технологию как экономически обоснованный вариант стабилизации ПБТФ.

Результаты исследований периода индукции стабилизированных ПБТФ согласуются с результатами термических исследований. Расчет энергии активации E_A показал значительное увеличение E_A ТОД для стабилизированных образцов ПБТФ по сравнению с В-305.

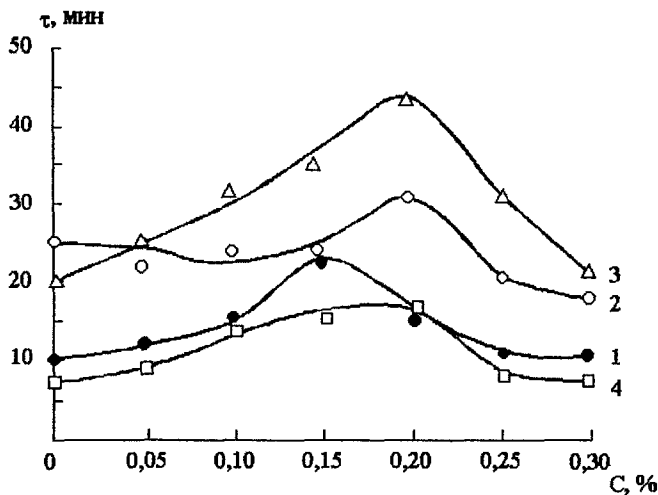


Рис. 3. Зависимость периода индукции окисления ПБТФ τ от содержания Wing-Stay L (InH) в присутствии: 1 – без Irgafos-168; 2 – 0,10 % Irgafos-168; 3 – 0,15 % Irgafos-168; 4 – 0,20 % Irgafos-168

Одним из надежных критериев оценки стабильности свойств ПБТФ и его композиций является изменение значений A_p в процессе длительного старения. В связи с этим был исследован период термостабильности, оцениваемый значениями относительной ударной вязкости A_p/A_p^0 образцов ПБТФ (A_p^0 – исходное значение ударной вязкости образца) в процессе их старения (рис. 4).

Величина A_p/A_p^0 образца, стабилизированного двухкомпонентной смесью, стабильна в течение 20 суток. Раздельное введение в матрицу полимера суммарной концентрации (0,35 %) ФАО и фосфита заметно понижает A_p/A_p^0 . Полученные результаты A_p/A_p^0 позволяют говорить о наличии синергического эффекта в стабилизированных смесью АО образцах. Приведенные выше результаты хорошо согласуются с данными испытаний исследуемых образцов методом технологического тестирования.

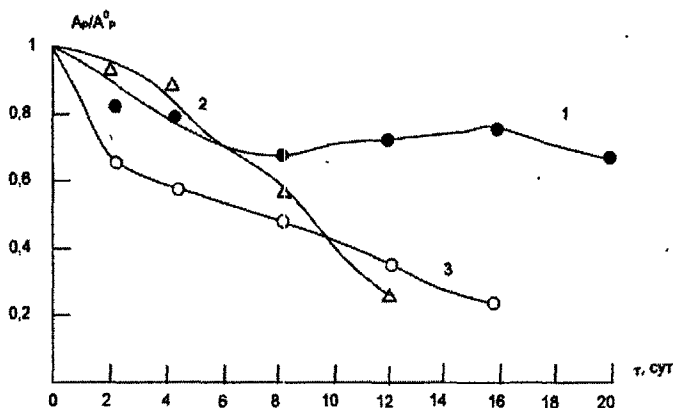


Рис. 4. Зависимость относительной ударной вязкости A_p от времени старения τ : 1 – ПБТФ+0,20 % Wing-Stay L+0,15 % Irgafos-168; 2 – ПБТФ+0,35 % Wing-Stay L; 3 – ПБТФ+0,35% Irgafos-168

6. Применение тройных систем стабилизаторов для ингибирования ТОД ПБТФ.

Большой интерес представляет изучение влияния высокодисперсной смеси Fe и FeO (Z) на стабилизирующий эффект при его совместном использовании с ФАО (Wing-Stay L) и фосфитом (Irgafos-168). Предполагалось значительное повышение ингибирующей эффективности и увеличения периода индукции в присутствии акцептора кислорода Z. ФАО ингибирует кинетические окислительные цепи; фосфиты – дезактивируют гидроперекиси, а Z как АО превентивного характера будет активно связывать растворенный и диффундирующий кислород. Кроме того, Z активно влияет на структуру ПБТФ, в частности, на кристаллическую фазу, увеличивая центры кристаллизации и тем самым усредняя размеры кристаллитов, с одной стороны, а в аморфной фазе – увеличивая содержание межфазных областей и способствуя кластеризации. Все эти факторы приводят к значительному понижению проницаемости по газам, в частности, по кислороду.

Наилучшие результаты получены для образцов, в которых суммарная концентрация смеси стабилизаторов составляет 0,25 %, а содержание Z в полимере 0,05 % по массе (рис. 5).

Экстремальная точка на кривой 1 показывает увеличение τ до 65 минут. Через 30 минут с начала старения вязкость расплава незначительно увеличивается. Это свидетельствует о начале процессов сшивания полимерных цепей, которые, в свою очередь, приводят к повышению $\bar{M}_w$ (табл. 4).

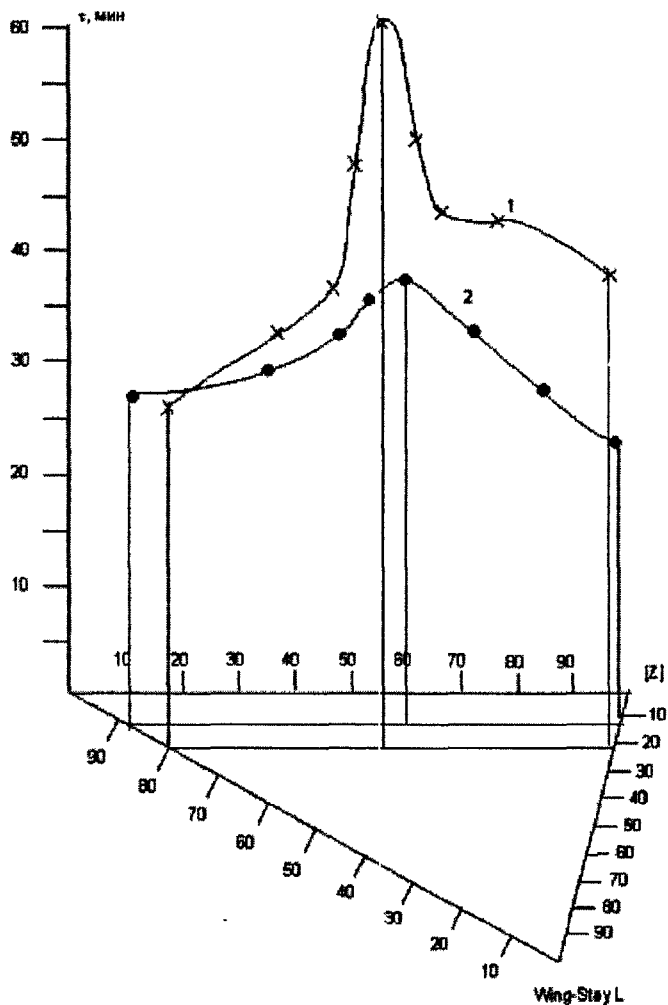


Рис. 5. Зависимость периода индукции термоокисления ПБТФ от состава стабилизирующей смеси Irgafos-168 + Wing-Stay L + Z, при постоянном содержании Z в полимере (0,05%):

1 – суммарная концентрация стабилизаторов

$$\sum c_i = 0,25\%; \quad 2 - \sum c_i = 0,40\%$$

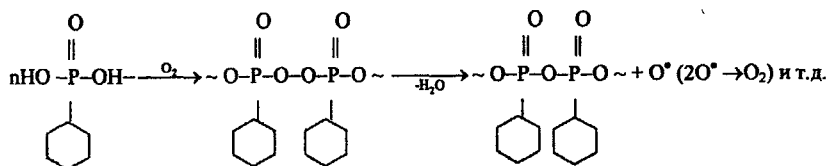
Термостабильность расплава некоторых образцов ПБТФ, стабилизированных различными 3-х-компонентными системами стабилизаторов

№	Образцы	ПТР, г/10 мин			
		0 мин	15 мин	25 мин	35 мин
1	В-305 промышленный	7,3	15,9	21,8	25,5
2	В-305+0,05%ЦГФК+0,05%Irgafos-168 +0,05%Wing-Stay L	4,8	5,2	7,0	13,5
3	В-305+0,10%Irgafos-168+0,10%Wing-Stay L+0,05%Z	5,5	5,1	5,5	5,5
4	В-305+0,15%Irgafos-168+0,20%Wing-Stay L+0,05%Z	5,5	6,0	6,0	6,8
5	В-305+0,15% Chimassorb-944 +0,10%Irgafos-168+0,10%Irganox-1010	2,3	2,4	4,6	10,1

Изучены системы стабилизаторов, содержащие соединение пентавалентного фосфора – циклогексилфосфоновую кислоту ЦГФК. Его введение в матрицу ПБТФ совместно с Wing-Stay L и Irgafos-168 не обнаружило синергического эффекта. Скорее всего, преобладает пластифицирующий эффект, оказываемый ЦГФК.

Данные об эффективности стабилизации получены также на основе ТГА стабилизированных трехкомпонентными системами стабилизаторов образцов ПБТФ (табл. 5).

По данным табл. 5 лучшим является образец ПБТФ, стабилизированный трехкомпонентной смесью ФАО+фосфит+ЦГФК. Так, термостабилизирующий эффект трехкомпонентной добавки 0,05%ЦГФК+0,05% Irgafos-168 + 0,05% Wing-Stay L выше, чем двойной смеси АО 0,15%Irgafos-168+0,20%Wing-Stay L. При этом концентрация используемого фосфита в 3 раза, а ФАО в 4 раза меньше в первом случае, что экономически более выгодно. Эти преимущества достигаются за счет использования ЦГФК, которая способна к ди- и полимеризации в присутствии кислорода воздуха с образованием ангидридов по схеме:



Термические характеристики ПБТФ, стабилизированного смесями ингибиторов ТОД

Образцы	Температура потери массы, °С				Интервал разложения по ДТГ, °С	Порядок реакции n	E _a , кДж/моль
	2 %	5 %	10 %	50 %			
ПБТФ нестабилизиров.	270	330	355	375	258-400	2	111,7
В-305 промышленный	312	345	355	390	300-415	2	116,7
В-305+0,10% ЦГФК	328	347	357	382	315-425	2	229,1
В-305+0,05%ЦГФК+0,05% Irgafos-168+0,05 % Wing-Stay L	345	357	365	386	325-420	3	356,2
В-305+0,10% Irgafos -168+0,10% Wing-Stay L+0,05%Z	338	352	360	382	317-410 410-460	2	298,0
В-305+0,15% Irgafos -168+0,20% Wing-Stay L+0,05%Z	341	352	360	382	315-405 405-450	2	321,2
В-305+0,10%Chimassorb-944+0,10% Irgafos-168+0,10%Irganox-1010	340	355	365	385	332-425	3	311,4

ЦГФК имеет ресурс для связывания O₂, а образующиеся полимерные ангидриды являются активными фосфорилирующими агентами, эффект действия которых демонстрирует анализ ударных испытаний по методу Шарпи (рис. 6, 7).

Было проведено четырехкратное экструдирование исследуемых образцов с последующим измерением ПТР и определением $\overline{M}_w$ полимера после каждого цикла экструдирования (табл. 6).

Результаты тестирования показывают, что наиболее эффективными являются системы стабилизаторов, содержащие Z. Выделяется образец ПБТФ +0,15%Irgafos-168 +0,20% Wing-Stay L+0,05% Z, который практически не меняет вязкостные (молекулярно-массовые) характеристики в условиях трехкратной переработки. Эти и другие исследования доказывают антиокислительную эффективность Z при его совместном использовании с классическими АО, включая и высокие температуры.

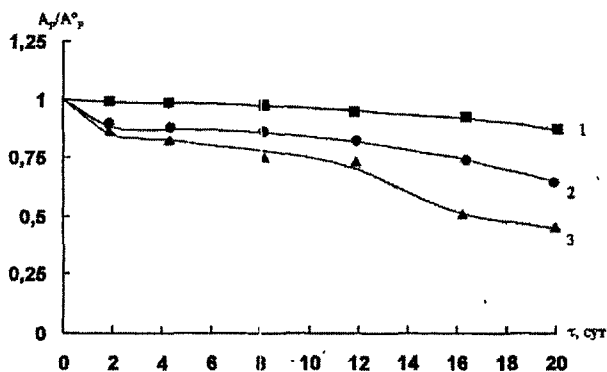


Рис. 6. Зависимость относительной ударной вязкости от времени старения образцов стабилизированных ПБТФ: 1 - ПБТФ+0,05%Z; 2 - ПБТФ+0,10% Irgafos-168+0,10% Wing-Stay L+0,05%Z; 3 - ПБТФ+0,15% Irgafos-168 + 0,20% Wing-Stay L+0,05%Z

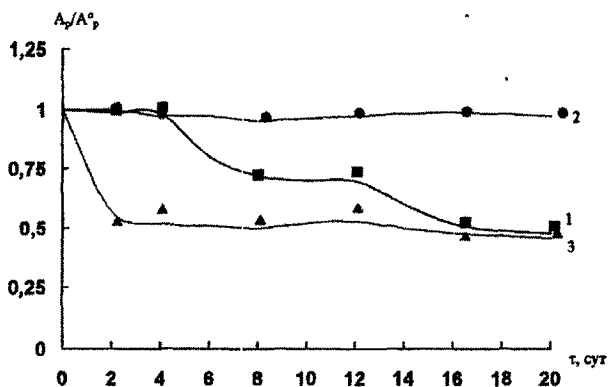


Рис. 7. Зависимость относительной ударной вязкости от времени старения образцов стабилизированных ПБТФ: 1 - ПБТФ+0,10% ЦФК; 2 - ПБТФ+0,05% ЦФК+ 0,05% Irgafos-168 +0,05% Wing-Stay L; 3 - ПБТФ+0,15% Chimassorb-944+0,10% Irgafos-168 +0,10%Irganox-1010

**Термостабильность расплава образцов ПБТФ,
стабилизированных системами добавок,
в процессе многократного экструдирования**

№	Образцы	ПТР г/10 мин исход- ные	ПТР, г/10 мин при кратности экструдирования			
			1	2	3	4
1	В-305 промышленный	7,3	7,8	8,1	12,4	15,2
2	В-305+0,10% ЦГФК	3,5	5,2	5,3	7,3	14,5
3	В-305+0,05% ЦГФК+0,05% Irgafos -168 + 0,05% Wing-Stay L	4,8	4,0	5,1	9,2	11,9
4	В-305+0,10% Irgafos-168 +0,10% Wing-Stay L +0,05%Z	5,5	6,4	6,2	8,0	12,5
5	В-305+0,15% Irgafos-168 +0,20% Wing-Stay L +0,05%Z	5,5	4,4	4,4	5,1	10,0
6	В-305+0,15% Chimassorb-944 +0,10% Irgafos-168 +0,10% Iganox-1010	2,3	5,1	7,1	10,8	17,7

Образец ПБТФ, содержащий светостабилизатор Chimassorb-994, при многократном экструдировании несколько уступает другим, что можно объяснить значительным вкладом механодеструкции в деструктивные процессы в связи с высокой исходной вязкостью расплава этого образца, в результате структурирования, вызываемого светостабилизатором.

Изучено старение образцов при 120°C с последующим определением A_p/A_p^0 . Наравне с общей тенденцией понижения A_p в процессе термостарения есть и образцы с длительным постоянством значений A_p/A_p^0 (рис. 7, 8). Образец, стабилизированный индивидуальным Z по стабильности превосходит другие образцы с участием Z (рис. 7). Однако эти образцы не уступают по значениям A_p промышленному В-305, что вполне удовлетворяет поставленной задаче. Лучшими показателями A_p/A_p^0 обладает смесь, содержащая ЦГФК (рис. 8). Этот образец сохраняет неизменными значениями A_p/A_p^0 в течение 20 суток. Эти данные согласуются с результатами ТГА и реологии.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследована серия антиоксидантов, включающая дезактиваторы пероксидных радикалов и разрушители гидропероксидных соединений, в условиях термо- и термоокислительной деструкции ПБТФ. Показано, что исследованные антиоксиданты эффективно ингибируют окислительные деструктивные процессы ПБТФ и значительно повышают деформационно-прочностные характеристики. ПБТФ, стабилизированный и модифицированный 0,15 % масс. Irgafos – 168, показывает < 1,5 кратное увеличение ударной вязкости и периода индукции в условиях термостабилизации при 120 °C на воздухе по сравнению с исходным и промышленным образцами.
2. Исследование термических и деформационно – прочностных свойств ПБТФ, стабилизированных смесями дезактиватора пероксидных радикалов Wing-Stay L и разрушителя гидропероксидов Irgafos – 168 показывает выраженный синергический эффект. Период индукции, определенной по этим характеристикам в 1,5 раза превышает аналогичные показатели для исходного и промышленного ПБТФ.
3. Впервые разработана и исследована трехкомпонентная стабилизирующая система антиоксидантов, включающая ингибиторы цепного и нецепного типа. Такая система в два раза увеличивает индукционный период термостабилизации ПБТФ, что также указывает на высокий уровень синергизма.
4. Показано, что включение в трехкомпонентную систему антиоксидантов акцепторов кислорода - высокодисперсную смесь Fe / FeO значительно повышают такие физико-механические свойства как ударная вязкость и разрушающее напряжение, а также термостабильность полимера в условиях переработки из расплава, что расширяет сферу применения ПБТФ.
5. Проведенный комплекс исследований физико-химических свойств, включающий длительное термоокислительное старение, технологическое тестирование, термические, реологические, электрические и деформационно-прочностные характеристики показал, что новые стабилизированные и модифицированные композиции ПБТФ превосходят промышленные образцы по этим характеристикам в 1,5-2 раза, и могут быть рекомендованы для переработки из расплава высокопроизводительными методами в более жестких условиях (повышенная температура, увеличенное время пребывания в рабочем цилиндре, повышенное значение давления и т.д.), а также для изготовления изделий, которым предъявляется повышенный ресурс эксплуатации.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Лупежева А.О., Борукаев Т.А., Машуков Н.И. Влияние добавки стабилизатора на вязкость расплава ПБТ // Тез. докл. Междунар. научн. конф. "Молодежь и Химия". – Красноярск. – 2000. – С. 100-101.
2. Лупежева А.О., Машуков Н.И., Борукаев Т.А. Исследование температурной зависимости диэлектрических свойств композиций на основе полибутилентерефталата // Тез. докл. научн.-практич. конф. "Новые полимерные композиционные материалы". – Москва. – 2000. – С. 99.
3. Лупежева А.О., Машуков Н.И., Борукаев Т.А. Исследование термостабильности расплавов стабилизированного полибутилентерефталата // Тез. докл. научн.-практич. конф. "Новые полимерные композиционные материалы". – Москва. – 2000. – С. 110.
4. Долбин И.В., Лупежева А.О. Стабилизация полибутилентерефталата: современные тенденции и перспективы // Материалы Северо-Кавказской региональн. научн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов "Перспектива-2001". – Нальчик. – 2001. – Т. II. – С. 76-80.
5. Лупежева А.О., Хашхожева Л.Р., Борукаев Т.А., Машуков Н.И. Полибутилентерефталат с повышенной устойчивостью к воздействию тепла и света // Материалы пятой научн.-практич. конф. Майкопского гос. технологического института "Биология, лесное хозяйство, экология". – Майкоп. – 2001. – С. 93-94.
6. Лупежева А.О., Борукаев Т.А., Машуков Н.И. Антиокислительная стабилизация полибутилентерефталата // Тез. докл. XI конф. РАН "Деструкция и стабилизация полимеров". – Москва. – 2000. – С. 112.
7. Лупежева А.О., Машуков Н.И., Борукаев Т.А. Повышение термоокислительной стабильности полибутилентерефталата. Пластические массы. 2001. № 11. С. 36-37.



В печать 23.09.2003. Тираж 100 экз. Заказ № 3898

Типография КБГУ

360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

200-11
14742

14742