

Машукова

На правах рукописи

Машукова Бэла Султановна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО И
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛОЛИАЭОМЕТИНАМИ**

02.00.06. - высокомолекулярные соединения

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нальчик - 2004

Работа выполнена на кафедре химической экологии
Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова

- Научный руководитель:** доктор химических наук
Борукаев Тимур Абдулович
- Научный консультант:** доктор химических наук, профессор
Машуков Нурали Иналович
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор
Киреев Вячеслав Васильевич;

доктор химических наук, профессор
Шаов Абубекир Хасанович
- Ведущая организация:** Кабардино-Балкарская государственная
сельскохозяйственная академия (КБГСХА)

Защита состоится « 7 » июля 2004г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного Совета Д 212.076.09 Эльбрусской научно-учебной базе (ЭНУБ) Кабардино-Балкарского государственного университета по адресу: 361603, КБР, п. Эльбрус, Эльбрусская научно-учебная база КБГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КБГУ им. Х.М. Бербекова

Автореферат разослан « 7 » июня 2004г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Борукаев Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время наблюдается интенсивный рост производства и применения полимерных материалов на основе нолибутилентерефталата (ПБТФ). Однако, обладая ценными физико-химическими свойствами, они имеют существенный недостаток: полимерные материалы на основе ПБТФ подвергаются различным видам старения под влиянием тепла, света, кислорода воздуха и т.д., и их свойства не всегда достаточно стабильны. Одним из путей повышения эксплуатационных характеристик полимерных материалов является введение в них стабилизаторов (модификаторов). Так, для ингибирования термоокислительной деструкции (ТОД) ПБТФ в настоящее время используют классические антиоксиданты типа пространственно-загруженных фенолов, амины, фосфорсодержащие соединения. Однако их применение ограничено из-за повышенной летучести, а в некоторых случаях - недостаточной совместности стабилизаторов с полимерной матрицей ПБТФ. Кроме того, при высоких температурах такие антиоксиданты сами подвергаются деструкции и становятся источниками образования радикалов в реакциях вырожденного разветвления. В связи с этим возникает необходимость создания более эффективных ингибиторов ТОД ПБТФ. Решение этой проблемы является весьма актуальным и перспективным направлением исследовательских и прикладных работ в области создания полимеров со стабильными свойствами.

Как известно, низкомолекулярные ароматические азометины способны ингибировать радикальные процессы. При этом следует отметить, что их ингибирующая активность невысока. Это связано с наличием сильного сопряжения между азометиновыми группами и бензольными кольцами.

Учитывая недостатки низкомолекулярных стабилизаторов и свойства соединений с $C=N$ - связями, можно предположить, что полимерные азометины могут быть использованы в качестве эффективных полимерных стабилизаторов (модификаторов).

Цель работы. Настоящая работа посвящена исследованию стабилизирующих и модифицирующих свойств полиазометинов с триарилметановыми фрагментами в основной цепи, имеющими различное химическое строение, молекулярные массы; разработке технологии введения полимерного стабилизатора (модификатора) в полимерную матрицу ПБТФ, а также физико-механических свойств композитов на основе ПБТФ и полиазометинов.

Научная новизна. Впервые осуществлена стабилизация (модификация) ПБТФ полимерными антиоксидантами - полиазометинами с триарилметановыми фрагментами в основной цепи. Установлено, что увеличение молекулярной массы полиазометинов до определенной значения приводит к усилению их стабилизирующих свойств.



В результате комплексного исследования влияния использованных полимерных антиоксидантов (ПАО) на физико-механические свойства ПБТФ обнаружено эффективное модифицирующее воздействие, которое НЛО оказывают на эксплуатационные характеристики исходного полимера.

Практическая значимость. В результате проведенных исследований показана эффективность использования полимерных азометинов в качестве стабилизатора и модификатора ПБТФ. В свою очередь, это позволило создать полимерные материалы, устойчивые к воздействию повышенной температуры, обладающие улучшенными физико-механическими характеристиками.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на юбилейной конференции, посвященной 20-летию КБГСХА (г. Нальчик, 2001 г.); X Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (г. Казань, 2001 г.); Всероссийской научной конференции студентов, аспиранта и молодых ученых "Перспектива-2002" (г. Нальчик, 2002 г.); международных конференциях: 2nd international conference on polymer modification, degradation and stabilisation "MoDeSt-2002" (Budapest, 2002); 2nd Workshop on Polymer and Biopolymer Analysis, Degradation and Stabilisation» (Alicante, 2003).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит 21 рисунок и 10 таблиц. Список используемой литературы включает 169 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

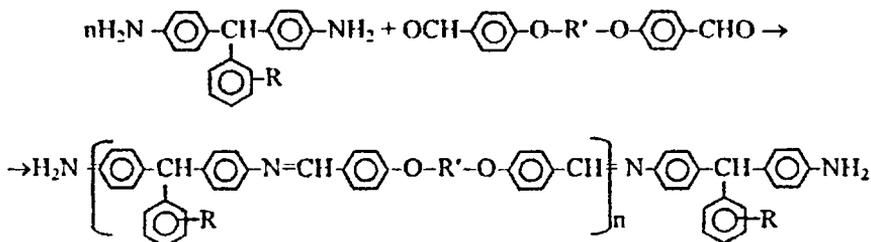
Глава 1. Литературный обзор.

В этой главе проанализированы и обобщены имеющиеся в зарубежной и отечественной литературе сведения, касающиеся эффективности методов получения и введения высокомолекулярных антиоксидантов в полимерную матрицу.

Глава 2. Обсуждение результатов.

При высоких температурах классические антиоксиданты становятся инициаторами образования радикалов в реакциях вырожденного разветвления. В связи с этим возникает необходимость создания более эффективных ингибиторов ТОД полимеров, в качестве которых предложены стабилизаторы полимерного характера - полиазометины (ПАМ). При этом предполагалось, что ПАМ могут оказать существенное модифицирующее влияние и на физико-механические свойства ПБТФ.

1. Получение и строение ПАМ с триарилметановыми фрагментами в основной цепи. Полиазометины с триарилметановыми фрагментами в основной цепи получали по общей схеме:



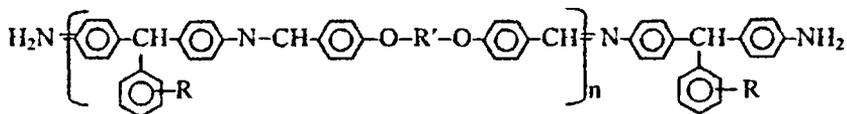
где R = H; CH₃;

R' = -(CH₂)₄; R' = -(CH₂)₆; R' = -(CH₂)₈.

Диамины и диальдегиды получены по соответствующей методике. Строение исходных мономеров и НАМ подтверждено спектральными методами и элементным анализом. Некоторые свойства полученных ПАМ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные молекулярно-массовые характеристики ПАМ:



№ п/п	R	R'	$\eta_{\text{пр}}^1$ дл/г	\bar{M}_w^2	Т-ра 2% потери массы $T_{2\%}^3, \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ст}}^3, \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ст}}^3$ (ДСК), $^\circ\text{C}$	$T_{\text{разм}}^3, \text{ } ^\circ\text{C}$
I	H	-(CH ₂) ₄	0,23	13400	350	110	110	140
II	H	-(CH ₂) ₆	0,31	19500	375	100	105	124
III	H	-(CH ₂) ₈	0,32	16300	360	70	70	80
IV	n-CH ₃	-(CH ₂) ₄	0,21	9800	340	95	97	130
V	n-CH ₃	-(CH ₂) ₆	0,87	33800	360	90	100	120
VI	n-CH ₃	-(CH ₂) ₈	0,24	10800	350	65	63	75

¹ 0,05 г полимера в 10 мл СНСl₃ при 20°C

² 0,01 г полимера в 10 мл тетрагидрофурана при 20°C (гель-проникающая хроматография)

³ ТГА проводили в среде воздуха при скорости нагрева 2,5 град /мин

Синтезированные ПАМ представляют собой вещества светло-желтого цвета с определенной организацией макромолекул в полимере. Они хорошо растворимы в органических растворителях и легко могут перерабатываться традиционными методами. Кроме того, полученные ПАМ показали достаточно высокую термостойкость (табл. 1).

Как видно из таблицы 1, увеличении количества метиловых групп в макромолекулах приводит к снижению термостойкости, температуры стеклования ($T_{ст}$), температуры размягчения ($T_{разм}$). Это связано с увеличением гибкости цепи макромолекул.

Следует отметить, что введение боковых заместителей приводит к снижению $T_{ст}$ и $T_{разм}$, то есть боковые заместители еще сильнее разрыхляют упаковку макромолекул образцов.

2. Стабилизация композиции ПБТФ полиазометинами при низких и умеренных температурах. Среди существующих способов определения глубины окисления и эффективности стабилизации полимера достаточно чувствительным и неразрушающим методом является исследование электрических свойств в процессе термостарения.

Таблица 2

Изменение электрических свойств ПБТФ и композиции ПБТФ + ПАМ в процессе термоокислительного старения при 80 °С

Образцы	Продолжительность испытания, ч.	ϵ'	$10^3 \text{tg}\delta$, при 10^4Гц
ПБТФ нестаб.	0	2,0	1,2
	3	2,8	2,0
	6	3,5	3,2
	10	4,0	4,5
ПБТФ промыш. (ТУ-2226-001-45372259-98)	0	2,3	1,0
	3	2,5	1,0
	6	2,8	1,5
	10	3,5	2,0
ПБТФ + 0,3 % ПАМ*	0	2,1	1,4
	3	2,5	0,7
	6	2,2	1,0
	10	3,0	1,5
ПБТФ + 1,0 % ПАМ	0	3,0	1,3
	3	3,2	1,9
	6	3,5	1,3
	10	3,6	1,7

* Содержание ПАМ в масс. %

Для оценки кинетики окисления ПБТФ и композиций ЛБТФ + ПАМ последние в виде стандартных одномиллиметровых пластин подвергались термостарению на воздухе при температуре 80°C с последующим измерением тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' . При этом продолжительность сохранения свойств ПБТФ дает возможность оценить эффективности антиоксидантов. Как видно из таблицы 2, введение ЛАМ в качестве антиоксиданта в ПБТФ обеспечивает его термоокислительную стойкость в течение 10 часов. При этом, как видно из таблицы 2, промышленная рецептура уступает композициям ПБТФ + ПАМ, т.к. устойчива к термоокислению, при равных условиях, только в течение 6 часов. Это объясняется кислородаакцепторными свойствами ПАМ, участием их в реакциях взаимодействия с активными радикалами, образующимися в процессе термоокислительного старения ПБТФ.

Доводом в пользу ингибирования ПАМ радикальных процессов при низких температурах является и тот факт, что введение его в реакцию систему в количестве 1,0 масс. % подавляет радикальную полимеризацию стирола в течение всего времени эксперимент (6 часов).

3. Стабилизация ПБТФ полиазометинами при высоких температурах.

Одним из эффективных методов оценки термостабильности полимеров являются дериватографические и реологические методы исследования. Среди дериватографических методов исследования чаще всего используют термогравиметрический анализ (ТГА). Результаты ТГА показали, что ПБТФ_{нестаб.} по термостойкости уступает композиции ПБТФ+ПАМ. При этом разность между температурой 2% потери массы ПБТФ_{нестаб.} и ПБТФ+ПАМ достигает 60°, а оптимальное содержание ПАМ составляет 0,3 масс. % (рис. 1).

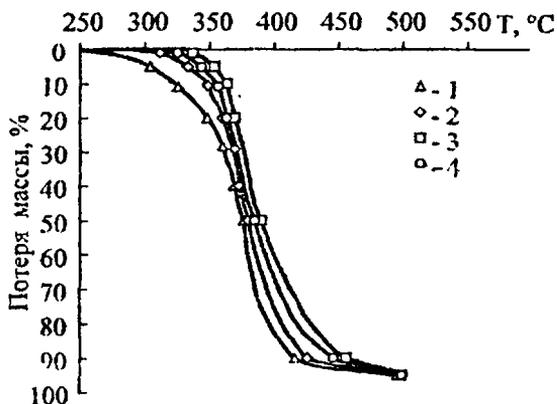


Рис. 1. Кривые ТГА образцов ПБТФ нестабилизированного (1), промышленного (2), композиций ПБТФ + 0,3% ПАМ (3) и ПБТФ + 1,0 % ПАМ (4)

Дальнейшее увеличение содержания ПАМ до 1,0 масс.% в ПБТФ не приводит к повышению термостойкости. Результаты исследований показывают, что независимо от этого термоокислительная стойкость ПБТФ+ПАМ (где СПАМ 1,0 масс.%) превосходит промышленную рецептуру ПБТФ (рис. 1). Следовательно, ПАМ является более эффективным антиоксидантом, чем используемый промышленной технологией Ирганокс-1010 в качестве стабилизаторов для ПБТФ (образец № 1, рис. 1).

Композиции ПБТФ+ПАМ характеризуются также повышенными значениями энергии активации термоокислительной деструкции $E_{тод}$ (табл. 3).

Как видно из таблицы 3, $E_{тод}$ для композиции ПБТФ + 0,3%ПАМ в 1,5 раза выше, чем у нестабилизированного ПБТФ.

Стабилизирующая способность ПАМ в условиях высокотемпературного окисления ПБТФ подтверждается и результатами реологических исследований (рис. 2.).

Таблица 3

Энергии активации процесса термоокислительной деструкции ПБТФ, стабилизированного ПАМ

Композиции	ПБТФ _{нестаб}	ПБТФ _{пром}	*ПБТФ+ 0,1%ПАМ	ПБТФ+ 0,3%ПАМ	ПБТФ+ 1,0%ПАМ
$E_{тод}$, кДж/моль	112	117	140	160	158

*Содержание ПАМ в масс. %.

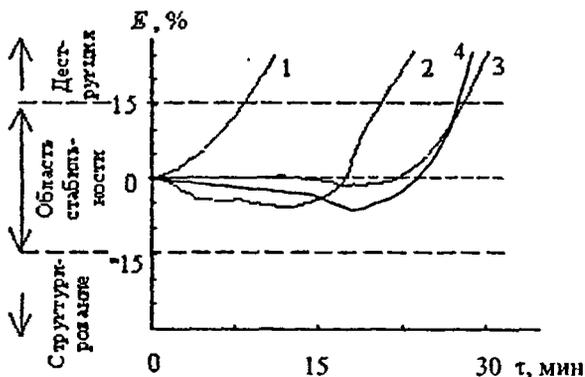


Рис. 2. Термостабильность расплава ПБТФ нестабилизированного (1), ПБТФ промышленного (2), композигов: ПБТФ+0,3 масс. % ПАМ (3) и ПБТФ+1,0 масс. % ПАМ (4) при термоокислительном старении. $T_{ст} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$.

ИТР измерен при $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ и нагрузке 5 кг

Как видно из рисунка 2, термостабильность расплава композиции ПБТФ + 0,3 масс. %ПЛМ и ПБТФ+1,0 масс. %ПАМ (ПАМ на основе структуры II таблица 1), оцениваемая по значениям ПТР, остается в пределах допустимых значений в течение длительного времени, т.е. более 25 мин. Остальные образцы (нестаб. и промышл.) в пределах этого периода сохраняют свои свойства в течение 10 и 20 минут старения соответственно. Это означает, что ПАМ как полимерный антиоксидант достаточно эффективно ингибируют ТОД ПБТФ при повышенных температурах. В свою очередь, эти результаты позволяют утверждать, что такие добавки будут способствовать сохранению исходных физико-химических свойств полимера в процессе переработки его из расплава.

4. Механизм ингибирования цепных радикальных процессов деструкции ПБТФ с помощью ПАМ. У синтезированных ПАМ имеются потенциальные реакционноспособные центры, каждый из которых может участвовать в радикальных процессах, являющихся частью суммарной термоокислительной деструкции ПБТФ, в основном протекающей по радикально-цепному механизму.

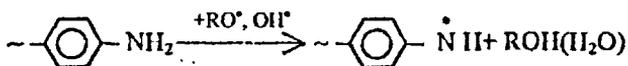
Ингибирующая способность ПАМ обусловлена эффектом сопряжения

$\text{C}=\text{N}$ - связей. Механизм действия последних заключается в следующем:

π -электроны таких систем способны при возбуждении переходить на более высокие энергетические уровни, которые могут эффективно акцептировать свободные радикалы. Акцептирование свободных радикалов с помощью

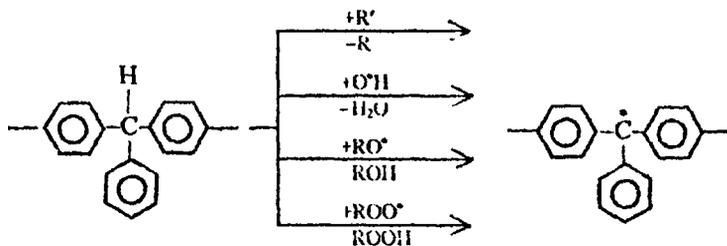
$\text{C}=\text{N}$ - связей будет возрастать, особенно при высоких температурах.

Следующий реакционноспособный центр ПАМ, который способен ингибировать радикальные процессы - это концевые аминогруппы. Механизм их действия заключается в отрыве водорода от аминогруппы алкокси- и гидрокси- радикалами, образующиеся в процессе ТОД ПБТФ по схеме:



При этом образующийся радикал стабилизируется за счет сопряжения его с **π -электронами** ароматического ядра.

Третий реакционноспособный центр в молекуле ПАМ - это лабильный атом водорода триарилметановой группировки. Наличие этого атома позволяет сделать предположение о возможном ингибировании радикальных процессов за счет отрыва этого атома водорода по следующей схеме:

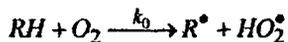


Высокая реакционная способность атома водорода триарилметаноового фрагмента была доказана при его замещении атомом брома. Полученный триарилметановый радикал является достаточно стабильным вследствие дelokализации неспаренного электрона по системе π -связей. Данный факт подтвержден с помощью ЭПР (электронно-парамагнитный резонанс). В дальнейшем триарилметиновые радикалы композиций ПБТФ + ПАМ могут вступать в реакцию с кислородом, диффундирующим в полимерную матрицу, и с активными радикалами, которые образовались в результате термоокислительной деструкции ПБТФ.

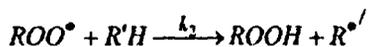
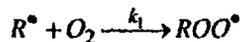
Таким образом, синтезированные ПАМ как полимерные антиоксиданты могут ингибировать термоокислительную деструкцию практически на всех стадиях окисления ПБТФ либо за счет акцептирования кислорода и радикалов, либо за счет взаимодействия с радикалами, давая молекулярные или стабильные продукты.

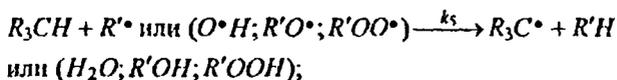
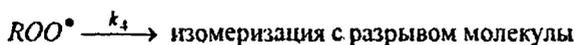
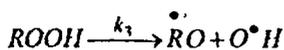
С учетом этих положений схему процесса ингибированной термоокислительной деструкции ПБТФ можно представить следующим образом:

I. Ингибирование на стадии зарождения цепей:

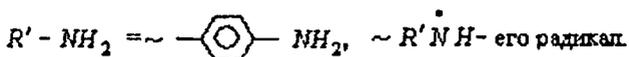
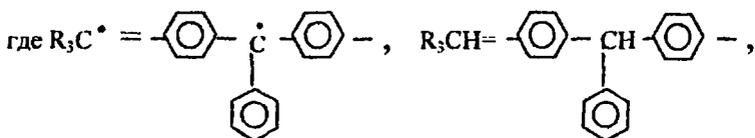
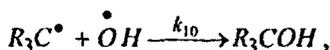
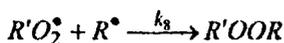
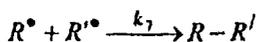


II. Ингибирование на стадии развития цепей:





III. Обрыв цепи:



5. Зависимость стабилизирующих свойств ПАМ от химического строения и молекулярно-массовых характеристик. В работе в качестве полимерных антноксидантов использованы полимеры (ЛАМ), имеющие различную химическую структуру.

При использовании замещенных диаминов (4,4'-диамина, 4"-нараметилтрифенилметана и 4,4*-диформилдифеноксигексана) при синтезе ПАМ ингибирующая эффективность последнего снижается по сравнению с полимерами на основе незамещенных диаминов. Это можно объяснить большей склонностью к окислению С-Н-связи метальной группы. Эти предположения косвенно подтверждает сравнение периода индукции τ ПБТФ, стабилизированного ПАМ различного химического строения. Так, полимерные алтиоксиданты ПАМ на основе незамещенного диаминотрифенилметана по значениям τ превосходят ПАМ на основе замещенных диаминов в 2 раза.

Важное значение для стабилизирующих свойств ПАМ имеет и количество

метиленовых групп в элементарном тене макромолекулы Исследования термостойкости ПБТФ, стабилизированных ПАМ с различным количеством метиленовых групп, показали, что с увеличением длины "спейсера" происходит понижение температуры 2% потери массы (рис. 3). Это связано с тем, что увеличение количества метиленовых групп в ПАМ будет способствовать повышению склонности полимера к окислительным процессам особенно при повышенных температурах Кроме того, стабилизирующие свойства ПАМ в определенной степени определяются молекулярной массой. Так, из рисунка 3 видно, что значения температуры 2% потери массы композиции ПБТФ+ПАМ заметно увеличивается с ростом молекулярной массы полимерного антиоксиданта При этом повышение температуры 2% потери массы происходит не постоянно, а до определенного значения молекулярной массы антиоксиданта ($\bar{M}_w = 30000$). Это показывает, что стабилизирующие свойства ПАМ при достижении $\bar{M}_w \cong 30000$ в дальнейшем остаются неизменными.

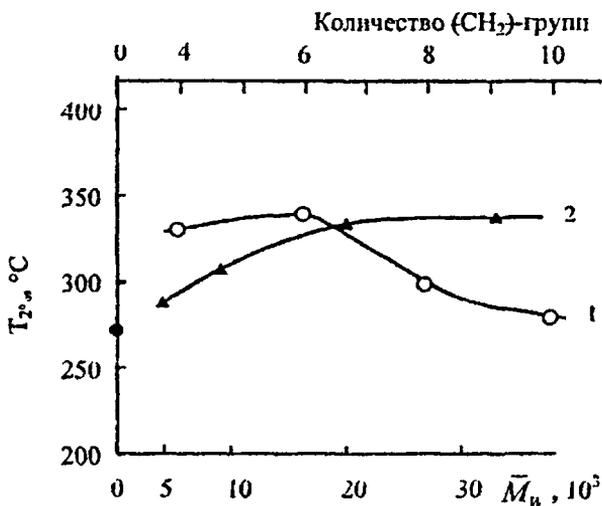


Рис 3 Зависимость температуры 2%-ой потери массы композиита ПБТФ + 0,3% ПАМ от количества (CH₂)-групп (1) и молекулярной массы полиаэтометина (2).

Такое поведение стабилизирующих свойств ПАМ обусловлено тем, что с увеличением его молекулярной массы не происходит удлинение цепи сопряжения, а идет ослабление целлокализации л-электронов по цепи. Это обстоятельство позволяет иметь ПАМ достаточно гибкую и подвижную систему сопряжения, которая наряду с алифатической развязкой создает более благоприятные стерические условия протекания реакции взаимодействия со сво-

бодными радикалами.

Таким образом, варьируя химическое строение и значение молекулярной массы ПАМ, можно разработать полимерный антиоксидант, эффективно инициирующий термоокислительную деструкцию полимеров и, в частности, ПБТФ

6. Пнгнмированис ТОД ПБТФ смесью ПАМ'tFc/FcO. В полимерной химии достаточно часто для эффективного мнгибирования процесса ТОД полимеров испотьзуюг системы стаблшпаторов, т.с. смесевые комбиппшт антиоксидантов. В рамках настоящей работы была исследована система антиоксидантов на основе ПАМ и высокодисперсной смеси Fe/FeO. Сравнительный анализ результатов ТГА образцов на основе композиций ПБТФ + ПАМ, ПБТФ + Fe/FeO и ПБТФ + ПАМ + Fe/FeO показал, что последний композит по значениям температуры 2%-ной потери массы превосходит ПБТФ, стабилизированной акцептором кислорода, на 8-10°C (рис. 4). Однако, данный образец незначительно (~ 5°C) уступает композиции ПБГФ + ПАМ. } C=N- но объяснить исходя из известного факта: соединения, содержащие C=N- связи в цепи, значительно активизируют металлы с высоким координационным числом, каким является железо в смеси Fe/FeO. В свою очередь, это обстоятельство в дальнейшем инициирует и катализирует процесс автоокисления полимера, и в частности ПБГФ.

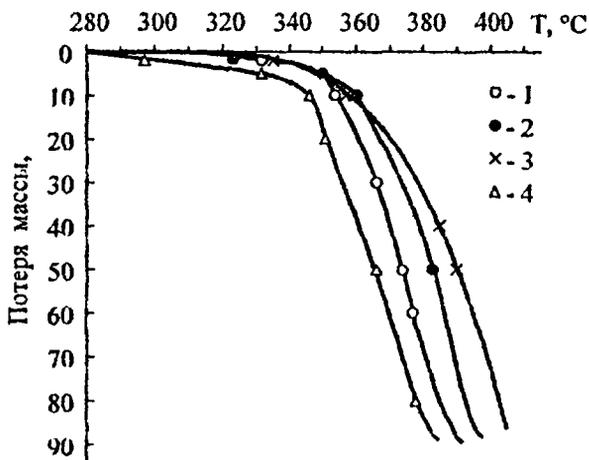


Рис 4 Кривые ТГА образцов стабилизированного ПБТФ. Состав композиции 1 - ПБТФ + 0,3% ПАМ + 0,1 % Fe/FeO. 2 - ПБТФ + 0,1 % Fe/FeO. 3 - ПБТФ + 0,3% ПАМ, 4 - ПБТФ + 0,3% ПАМ + 0,05 % Fe/FeO

Содержание смеси Fe/FeO в композициях ПБТФ + ПАМ + Fe/FeO в количестве ниже 0,1% по массе приводит к значительному понижению температуры 2%-ной потери массы материала, а именно на 30-35°C (рис. 4). Очевидно, это связано с усилением процесса автоокисления и недостаточным количеством FeO, остающимся в полимерной матрице в качестве антиоксиданта после исчерпания Fe.

Эффективность стабилизаторов на основе 0,3% ПАМ и 0,1% Fe/FeO для ингибирования ТОД ПБТФ подтверждают и результаты исследований стабилизирующей способности смеси при умеренных температурах. Так, при старении ПБТФ-композиций на воздухе при температуре 80 °С диэлектрические показатели: ϵ' и $\text{tg}\delta$ – образцов на основе ПБТФ + ПАМ + Fe/FeO оставались на исходном уровне в течение 10 часов (табл. 4).

Таким образом, ПАМ с триарилметиновыми фрагментами в основной цепи в сочетании с высокодисперсной смесью Fe/FeO (акцептор кислорода) можно использовать как эффективные системы стабилизаторов для повышения устойчивости ПБТФ к действию высоких и умеренных температур.

Таблица 4

Диэлектрические показатели композиций ПБТФ + ПАМ + Fe/FeO в процессе термоокислительного старения при 80°C

Образцы	Продолжительность испытания, час.	ϵ'	$10^3 \text{tg}\delta$, при 10^4 Гц
ПБТФ _{примыли}	0	2,3	1,0
	3	2,5	1,0
	6	2,8	1,5
	10	3,5	2,0
ПБТФ+0,3% ПАМ ¹ + + 0,05% Fe/FeO ²	0	3,1	2,6
	3	3,3	2,6
	6	3,6	2,2
	10	3,5	2,3
ПБТФ + 0,3% ПАМ + + 0,1% Fe/FeO	0	3,5	2,6
	3	3,6	2,2
	6	3,7	2,5
	10	3,3	2,5

Примечание: 1,2 - Содержание ПАМ и Fe/FeO в масс. %.

7. Влияние ПАМ на физико-механические свойства ПБТФ. В работе исследовано модифицирующее влияние ПАМ на физико-механические свойства ПБТФ. Предполагалось, что синтезированные ПАМ должны были оказать на свойства ПБТФ не только стабилизирующее, но и модифицирующее действие.

Исследование деформационно-прочностных характеристик исходного ПБТФ и композиции ЛБТФ + ПАМ показало, что введение в ИБТФ полимерной добавки в количестве $0,1 + 0,3\%$ масс, приводит к тому, что образцы без надреза не разрушаются, т.е. их ударная вязкость составляет $A_p \geq 140$ кДж/м². В отличие от композиции ПБТФ + ПАМ, образцы на основе исходную ГБТФ в ударных испытаниях разрушались без надреза. В свою очередь, для определения механических характеристик композиций ПБТФ + ЛАМ, были испытаны образцы с надрезом; результаты приведены в таблице 5.

Из таблицы 5 видно, что композиция ПБТФ + 0,3% ПАМ имеет наибольшее значение ударной вязкости A_p . Причиной такого повышения A_p является увеличение пластичности композиции данного состава, т.е. введение в исходный жесткоцепной (ПБТФ) полимер более эластичной фазы — ПАМ — приводит к повышению вклада пластического разрушения материала. Анализ поверхностей разрушения ПБТФ и композиций на его основе показал, что процесс разрушения исходного полимера начинается по всей границе приповерхностного слоя. Далее обнаруживается зона пониженной шероховатости, коюрая сменяйся зоной рельефных разломов. Такая картина поверхности разрушения характерна при хрупком разрушении.

Таблица 5

Деформационно-прочностные свойства ПБТФ, модифицированного ПАМ, определенные в ударных испытаниях по методике Шарпи

Образцы	A_p , кДж/м ²	σ_{11} , МПа	E, ГПа	ϵ_p , %
ПБТФ _{испыт}	18	25	1,1	2,4
ПБТФ + 0,1% ПАМ	22	35	1,3	3,0
ПБТФ + 0,3% ПАМ	29	46	0,9	7,0
ПБТФ + 1,0% ПАМ	21	38	1,2	3,5

Примечание: Испытаны образцы ЛБТФ марки В-110 с надрезом 0,2 мм.
Содержание ПАМ в масс. %.

Для композиции ПБТФ + 0,3% ПЛМ характерными элементами поверхности разрушения является зеркальная зона и линии (шероховатости), которые веером расходятся от зеркальной зоны. Образование такой поверхности при разрушении образца на основе композиции ПБТФ + 0,3% ПАМ очевидно, связано с возникновением сдвиговых деформаций за счет ПАМ. В свою очередь, сдвиговая деформация вносит существенный вклад в повышение A_p композиции ПБТФ + 0,3% ПАМ при ударных испытаниях за счет более эффективном диссипации энергии удара и интенсификации торможения роста трещин.

Важно отметить, что анизотропия структуры ПАМ предполагает, что они могут выступать как армирующие агенты, повышая прочность композиций.

Наряду с увеличением ударной вязкости L_p и деформации разрушения s_p ПБТФ при введении в него ПЛМ в количестве 0,3 масс %, как видно из таблицы 5, значение разрушающего напряжения σ_p также растет. Так, значение σ_p композиции ПБТФ + 0,3% ПАМ в 2 и более раза выше, чем у исходного полимера.

Такое изменение разрушающего напряжения связано с тем, что введение ПАМ в ПБТФ приводит к получению более однородной (менее дефектной) структуры (рис 5), которая способна лучше рассеивать энергию удара. Это, в свою очередь, означает некоторое повышение уровня молекулярной подвижности композиций.

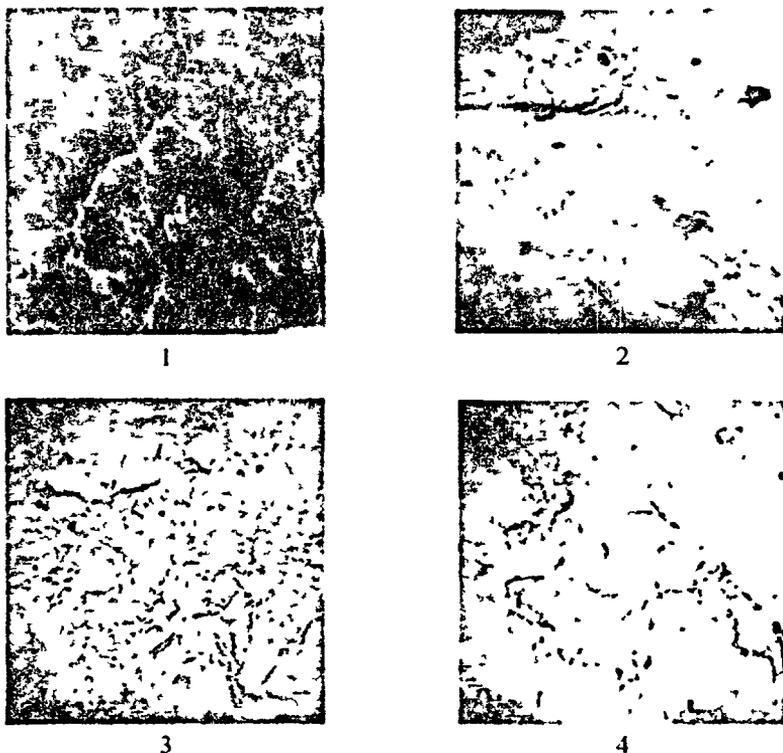


Рис 5 Электронные микрофотографии поверхностей пленок
1 - ПБТФ исходный, 2 - ПБТФ+0,1% ПАМ (II), 3 - ПБТФ +0,3% ПАМ(II),
4 - ПБТФ +1,0% ПАМ(II)
(с точностью измерения 25 мкм)

В пользу такого довода говорят и результаты диэлектрических исследований композиции ПБТФ + ПАМ, откуда видно, что молекулярная подвижность в композициях ПБТФ + ПЛМ выше, чем в исходном ПБТФ, в области температур - ниже температуры стеклования.

Таким образом, использование ПЛМ для стабилизации и модификации ПБТФ позволяет решить проблему создания полимерных материалов с повышенными значениями деформационно-прочностных термических и технологических свойств.

Глава 5. Экспериментальная часть.

Приведены характеристики используемых реагентов и материалов, методики получения полиазометинов, применяемых в качестве стабилизатора-модификатора полибутеленрефталата, и композиций на его основе. Приводится описание физико-химических методов исследования, а также методика статистической обработки результатов исследования.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы полимерные азометины с триарилметановыми фрагментами в основной цепи в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции ПБТФ. Показано, что заметный -эффект ингибирования термоокислительной деструкции ПБТФ достигается при содержании полиазометинов о полимере в количестве до 1,0 масс. %.

2. Впервые показана зависимость стабилизирующих свойств полиазометинов от их строения и молекулярной массы. Обнаружено: с ростом молекулярной массы полиазометина повышаются его стабилизирующие свойства с выходом на плато при $\overline{M}_w = 20000 - 30000$, понижение T_g , потерн массы композитов ПБТФ+ПАМ (па $\approx 50^\circ$) с увеличением количества метиленов^х групп в молекуле ПАМ от 4 до 10.

3. Показано, что совместное использование полимерного антиоксиданта с высокодисперсной смесью Fe/FeO - акцептора кислорода - не приводит к синергическому эффекту. Установлено, что ПБТФ, стабилизированный такой системой антиоксидантов, по температуре 2% потери массы уступает образцу, стабилизированному полиазометином, но превосходит промышленную рецептуру.

4. Установлено, что исследованные полиазометины оказывают на ПБТФ значительное модифицирующее влияние, приводя к изменению ряда физико-механических и технологических характеристик: повышению ударной вязкости и относительной деформации разрушения в 1,5 раза, снижению модуля упругости, температуры стеклования на 10-20 °С, вязкости расплава, оцененная по значениям показателя текучести расплава - в 1,5 раза.

5. Исходя из проведенного комплекса исследований ПБТФ, стабилизированного полимерными азометинами, новые композиции могут быть рекомендованы в качестве перспективных материалов для изготовления изделий различного назначения, с повышенной стабильности эксплуатационных характеристик.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Борукаев Т.А., Машукова Б.С., Машуков Н.И. Влияние полимерной добавки на физико-механические свойства полибутилентерефталата. //Материалы Юбилейной конференции, посвященной 20-летию КБГСХА. Секция «Естественные и гуманитарные науки». Нальчик. 2001. С. 74-76.

1, Борукаев Т.А., Машукова Б.С., Машуков Н.И. Антиокислительная стабилизация полибутилен терефталата азометином. //Материалы Юбилейной конференции, посвященной 20-летию КБГСХА. Секция «Естественные и гуманитарные науки». Нальчик. 2001. С. 76-78.

3. Машукова Б.С., Борукаев Т.А. Ингибирование термоокислительной деструкции полибутилентерефталата полиазометинами, //Материалы Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2002». Нальчик, 2002. Т.5. С. 199-202.

4. Машукова Б.С, Борукаев Т.А., Машуков Н.И. Физико-механические свойства полибутилентерефталата, модифицированного полиазометинами. //Вестник КБГУ. Нальчик, 2003. С. 144-147.

5. Mashukova B.S., Borukaev T.A. Mashukov N.I. Polyazomethines additives influence on polybutylen terephthalate physics-chemistry properties. //2nd Workshop on Polymer and Biopolymer Analysis, Degradation and Stabilisation. Alicante, 2003. P. 58-59.

6. Борукаев Т.А., Машукова Б.С., Машуков Н.И., Тленкопачев М.А., Микитаев А.К. Физико-механические свойства полибутилентерефталата, модифицированного полиазометином. //Пласт, массы. 2003, №4. С. 18-19.

04 - 14703

Сдано в набор 1.06.2004. Подписано в печать 3.06.2004.
Гарнитура Таймс. Печать трафаретная. Формат 60x84 $\frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Усл.п.л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 403.

Типография Кабардино-Балкарской государственной
сельскохозяйственной академии

Лицензия ПД № 00816 от 18.10.2000 г.

г. Нальчик, ул. Тарчокова, 1а