

На правах рукописи

НОВИКОВА МАРГАРИТА АЛЕКСАНДРОВНА

*ПОЛИБУГИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ С ПОВЫШЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТЬЮ
И КОМПОЗИТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ*

Специальность 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук*

Москва - 2005

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Микитаев Абдулах Касбулатович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Русанов Александр Львович

доктор химических наук, профессор
Коршак Юрий Васильевич

Ведущая организация: Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН

Защита состоится ¹⁹~~25~~ » мая 2005 в ^{14⁰⁰} часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская площадь 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре Российского химико-технологического университета им.Д.И. Менделеева

Автореферат разослан « _____ » _____ 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Клабукова Л.Ф.

Актуальность темы: В качестве термопласта конструкционного и электроизоляционного назначения в последнее время широко используется полибутилентерефталат и композиционные материалы на его основе. Расширение возможности применения полибутилентерефталата сдерживается недостаточными значениями ударной прочности и способности к деформированию при разрыве. В отличие от полибутилентерефталата полибутилентерефталат-политетраметиленоксидные блоксополимеры имеют хорошее сочетание физико-химических и эксплуатационных свойств. Для них характерны высокие показатели физико-механических свойств, низкая усадка при формовании, низкие значения водопоглощения и коэффициента трения, устойчивость к воздействию химических реагентов. Особенно важно при этом сочетание высоких значений термостойкости, ударной прочности и удлинения при разрыве.

Настоящая работа направлена на решение задачи, состоящей из двух частей. Первой частью поставленной задачи является получение полибутилентерефталат-политетраметиленоксидных блоксополимеров с улучшенными физико-механическими свойствами. Вторая часть работы связана с разработкой полимер-полимерных композитов с пониженной горючестью для изготовления литевых изделий, входящих в состав конструкций интерьера самолета и др.

Целью работы является синтез и исследование свойств блоксополимера на основе полибутилентерефталата и политетраметиленоксида, исследование закономерностей синтеза блоксополимера и влияния стабилизаторов на его термическую устойчивость, а также получение материалов пониженной горючести на основе полибутилентерефталата и блоксополимеров на его основе. Данная задача решалась в нескольких направлениях путем введения бромсодержащих мономеров и олигокарбонатов в процессе синтеза полимера, получение композитов на основе полибутилентерефталата с бромсодержащим олигокарбонатом в качестве антипирена путем переработки на двухшнековом экструдере.

Научная новизна: Методом поликонденсации в расплаве синтезирован полибутилентерефталат марки В-1000, являющийся блоксополимером бутандиола, политетраметиленоксида и диметилтерефталата. Осуществлены сравнительные исследования термостойкости композитов на основе полибутилентерефталатов

марок В-1000 и В-005, показано изменение содержания карбоксильных групп в зависимости от состава использованных стабилизаторов, температуры и времени деструкции. Показана роль компонентов стабилизирующей смеси в повышении термостабильности.

Полученный полибутилентерефталат отличается повышенными деформационно-прочностными свойствами. Впервые получены полимер-полимерные композиты на основе полибутилентерефталатов марок В-005 и В-1000, включающие в качестве антипиренов остатки тетрабромтерефталевой кислоты, олигомерные карбонаты на основе тетрабромдифенилпропана.

Показано, что применение диметилового эфира 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты в качестве кислотного компонента позволит повысить деформационно-прочностные характеристики полимеров.

Практическая ценность работы состоит в том, что выполненные исследования позволили установить причины и механизмы протекания термической и термоокислительной деструкций полибутилентерефталата марки В-1000, являющихся начальной стадией горения полимеров. Это позволило выявить причины, которые во многом определяют термостойкость полимеров, и в ряде случаев предложить пути ее повышения. Разработаны технические условия на полимер-полимерные композиты на основе полибутилентерефталата марок В-005 и В-1000, предназначенного для изготовления методами литья и экструзии различных изделий для авиационной техники.

Апробация работы. Отдельные части работы доложены на: научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик. 2000 г.); Первой Всероссийской конференции по каучуку и резине (Москва. 2002 г.); V Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Волгоград. 2003 г.); Международной конференции, посвященной 50-летию Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС) Российской Академии наук (Москва. 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 работ.

Структура и объем работы. Диссертация включает в себя введение, три главы, выводы; она изложена на 122 страницах, содержит 17 рисунков, 17 таблиц и

список литературы из 138 источников. В приложении к диссертации приведены технические условия на полибутилентерфталат марки В-005М, разработанные с использованием результатов настоящего исследования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

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

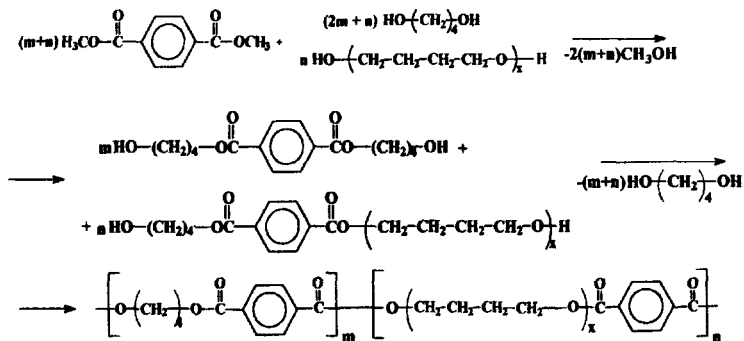
Глава I. Обзор литературы

В данной главе представлен анализ изученной литературы о способах синтеза полибутилентерфталата, его свойствах, композиционных материалах на основе полибутилентерфталата и области их применения, показаны пути повышения огнестойкости полимерных композитов.

Глава II. Обсуждение результатов

2.1. Синтез полибутилентерфталат-политетраметиленоксидного блоксополимера

Синтез полибутилентерфталат-политетраметиленоксидного блоксополимера проводили в расплаве в две стадии, последовательно проводя реакцию перегидратации при взаимодействии диметилового эфира терефталевой кислоты со смесью 1,4-бутандиола и олиготетраметиленоксиддиола, а затем реакцию сополиконденсации смеси диэфиров терефталевой кислоты, полученных на первой стадии процесса:



(молекулярная масса тетраметиленоксидного олигомера ≈ 1000).

В таблице 1 приведены результаты определения содержания тетрагидрофурана в метаноле и 1,4-бутандиоле при различных условиях проведения процесса.

Таблица 1

Зависимость содержания тетрагидрофурана в отгонах метанола и 1,4-бутандиола от условий проведения синтеза полибутилентерефталат-политетраметиленоксидного блоксополимера В-1000 (ММпгмо¹⁰⁰⁰)

№	Т _{пэ} , °С	Т _{пк} , °С	Отношение DMT/ΣR(OH) ₂ , моль : моль	Название и количество термо- стабилизатора	Содержание ТГФ, % масс.	
					в MeOH	в 1,4-БД
1	150-220	220-250	1 : 2,2	Ирганокс-1010 1,0 %	2,2	2,7
2	150-220	220-255	1 : 2,2	Ирганокс-1010 1,0 %	2,5	3,0
3	150-210	210-245	1 : 2,2	Ирганокс-1010 1,0 %	1,7	2,4
4	150-210	210-240	1 : 2,2	Ирганокс-1010 0,5 %	1,6	2,3
5	150-210	210-245	1 : 2,0	Ирганокс-1010 0,5 %	1,7	2,1
6	150-210	210-240	1 : 1,5	Ирганокс-1010 0,5	1,6	2,1

Как видно из таблицы, наименьшее содержание тетрагидрофурана в отгонах метанола (~1,6% масс.) и 1,4-бутандиола (~2,1% масс.) достигалось при проведении всего процесса в интервале температур от 150 до 245°C. Проведение второй стадии при 240-250°C приводит к увеличению содержания тетрагидрофурана в отогнанном 1,4-бутандиоле. При проведении второй стадии при 250 - 260°C снижаются термическая устойчивость и физико-механические свойства полимера. Выход тетрагидрофурана понижается с уменьшением избытка бутандиола, использованного в реакции.

2.2. Влияние стабилизаторов на термическую стабильность полибутилентерефталата В-1000

Как известно, уже в процессе синтеза сложных полиэфиров (полиэтилентерефталата, полибутилентерефталата и т.п.) протекают процессы термической деструкции, ускоряющейся в присутствии катализаторов переэтерификации и поликонденсации.

С целью получения полимеров, обладающих высокими физико-механическими свойствами и повышенной термостабильностью, синтеза осуществляли в присутствии стабилизирующих добавок, приведенных в таблице 2.

Вещества, используемые для стабилизации полибутилентерефталата В-1000 в процессе его синтеза

№ п/п	Название стабилизатора	Формула стабилизатора
1.	Ирганокс И-1010	
3.	Тринонилфенилфосфит (ТНФФ)	
4.	Гипофосфит кальция	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$

В качестве стабилизаторов и их смесей, взятых в различных соотношениях, были использованы Ирганокс-1010 (И-1010), тринонилфенилфосфит (ТНФФ), гипофосфит кальция - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$.

Предварительную оценку термической стабильности синтезированных полибутилентерефталатов проводили по изменению показателя текучести расплава (ПТР) и с помощью динамического термогравиметрического анализа (ДТГА). Важной характеристикой сложных полиэфиров, влияющих на их поведение в расплаве, является содержание концевых карбоксильных групп, которые, как известно, катализируют гидролитический распад сложноэфирных связей. В связи с этим синтезированные полимеры были подвергнуты неводному титрованию с целью определения в них концентрации COOH групп. Полученные результаты представлены в таблице 3. Как видно из таблицы, с увеличением времени выдержки возрастают коэффициенты термостабильности. Во всех случаях $K_{30/5}$ больше 1, что связано с уменьшением молекулярной массы полимеров в процессе термогидролитической деструкции. Величины коэффициентов термостабильности $K_{30/5}$ и содержание концевых карбоксильных групп зависят от применяющейся при синтезе полимера термостабилизирующей системы (табл.3, рис.1).

Таблица 3

Термостабильность расплавов полибутилтерефталат-политетраметилепоксиidного блоксополимера В-1000

№	Термостабилизатор и его содержание в полимере (% масс.)	$\Delta\text{ПТР}^*$, %	$K_{30/5}^{**}$	$\text{COOH} \cdot 10^6$, г-экв/г
1	Трионилфенилфосфит (0,5%)	140	2,1	72
2	Ирганокс-1010 (0,5%)	105	1,7	64
3	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (0,01%)	73	1,7	51
4	Трионилфенилфосфит + Ирганокс-1010 (0,3%+0,2%)	73	1,7	55
5	Трионилфенилфосфит + $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (0,5%+0,05%)	30	1,3	30
6	Ирганокс 1010 + $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (0,2%+0,2%)	42	1,4	35
7	Трионилфенилфосфит + Ирганокс 1010 + $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (0,4+0,1%+0,05%)	24	1,2	22
8	Трионилфенилфосфит + Ирганокс 1010 + $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (0,3+0,1%+0,05%)	20	1,2	21
9	Трионилфенилфосфит + Ирганокс 1010 + $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (0,2+0,1%+0,05%)	27	1,3	25
10	Полибутилтерефталат марки «Celanex2003» фирмы «Тикона»	114	2,1	64

- изменение ПТР в %;

^{**}) - $K_{30/5}$ - отношение ПТР_{30} к ПТР_5 при 240°C.

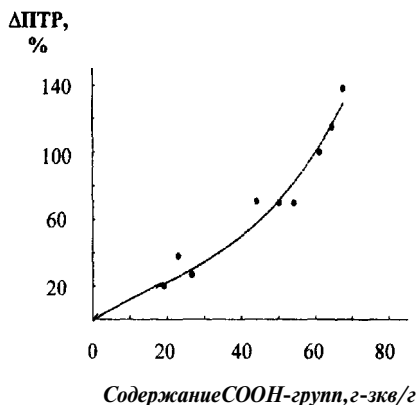
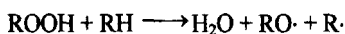


Рис 1. Зависимость изменения ПТР от процентного содержания карбоксильных групп в полибутилтерефталат-политетраметилепоксиidном блоксополимере В-1000, $t=250^\circ\text{C}$.

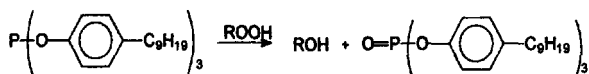
Известно, что в реакции окисления участвуют три основных типа промежуточных частиц: свободные радикалы $\text{R}\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$ и гидропероксидные группы

ROOH. Эти частицы резко отличаются по временам жизни: если времена жизни свободных радикалов при 200°C не превышают миллисекунды, то времена жизни гидропероксидных групп составляют секунды или десятки секунд.

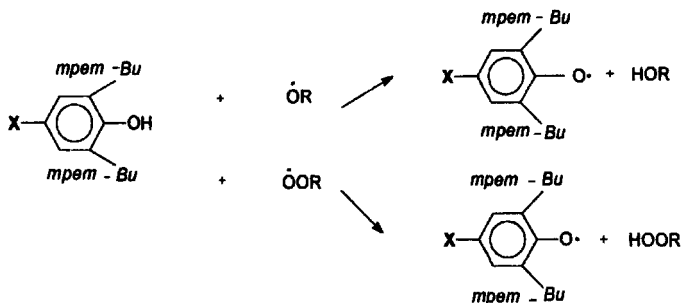
Как было показано ранее, в ходе термоокисления происходит гидролитический распад сложноэфирных связей с образованием концевых гидроксильных и карбоксильных групп. По-видимому, гидролиз осуществляется под действием воды, выделяющейся при распаде гидроперекисей. Вода, гидролизующая полиэфир при его термоокислительной деструкции, образуется при распаде гидроперекисей, происходящем преимущественно по схеме:



Самые различные соединения катализируют разложение гидропероксидов, однако в большинстве случаев эти реакции приводят к образованию свободных радикалов. Антиоксиданты, препятствуя образованию перекисных радикалов и гидроперекисей, ограничивают тем самым возможность образования воды, вызывающей дополнительную деструкцию полиэфира по сложноэфирным связям. Фосфорсодержащие стабилизаторы являются такими антиоксидантами. Сложные эфиры фосфитов используются как стабилизаторы полимеров. Типичным коммерческим антиоксидантом является тринилфенилфосфит, который стехиометрически восстанавливает гидропероксиды в соответствующие спирты:



В свою очередь, роль Ирганокса-1010 в термостабилизирующей смеси состоит в улавливании образовавшихся активных радикалов, инициирующих процесс деструкции полимера. Механизм его действия можно представить следующим образом:



Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что наилучший стабилизирующий эффект достигается только при комплексном использовании фосфорорганического термостабилизатора (ТНФФ), пространственно затруднённого фенола (И-1010) и гипофосфита кальция.

2.3. Термическая и термоокислительная деструкция полибутилентерефталата марки В-1000

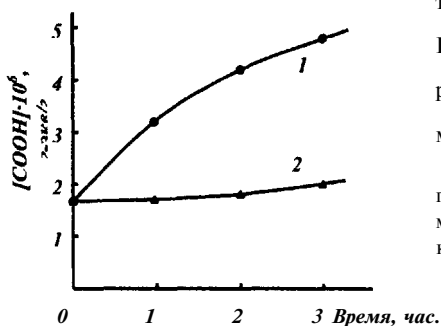
Термическая деструкция изучалась для образца, в расплав которого в процессе синтеза вводилась стабилизирующая система, включающая 0,4% Ирганокс-1010 + 0,1% ТНФФ + 0,05% $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$. Пиролиз образцов осуществлялся при температурах близких к режимам переработки ПБТ и второй стадии синтеза.

Методом пиролитической масс-спектрометрии было показано, что термическая деструкция полибутилентерефталата марки В-1000 в интервале 250 - 350°C происходит в одну стадию и сопровождается образованием оксидов углерода (CO , CO_2), воды, углеводородов (преимущественно бутилен), бензойной и терефталевой кислот. Кроме того, при деструкции полибутилентерефталата марки В-1000 образуется смесь олигомерных эфиров.

Выполненные исследования позволили выявить некоторые общие закономерности термической деструкции полибутилентерефталата. В условиях относи-

тельно низких температур синтеза ПБТ В-1000 (150 - 240°C) термическая деструкция полимера, вероятно, не имеет место.

Рис.2. Изменение количества COOH -групп при нагревании полибутилентерефталата марки В-1000 в окислительной среде и в вакууме (250°C)



Заметное повышение скорости деструкции в присутствии кислорода можно наблюдать по быстрому накоплению в полимере карбоксильных групп (рис.2, кривая 1).

На рис.3 представлены кривые поглощения кислорода и выхода некоторых кислородсодержащих газообразных продуктов, образующихся в процессе термо-

окислительной деструкции полибутилентерефталата марки В-1000. Как видно из рисунка, в присутствии кислорода значительно возрастает выход всех продуктов деструкции. Кроме того, образуется углекислый газ, который отсутствовал при деструкции ПБТ в гелии.

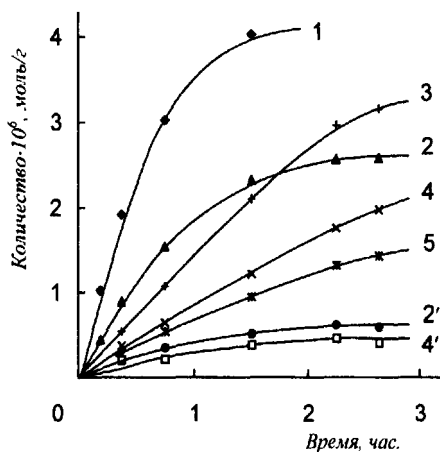


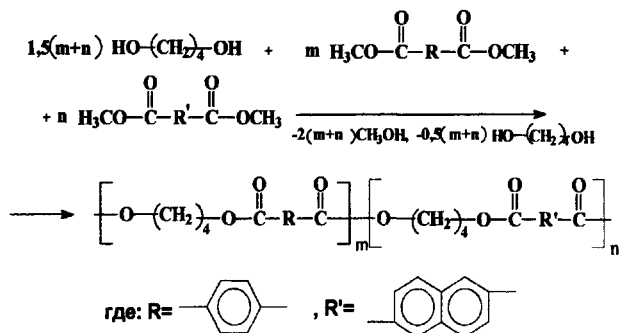
Рис.3. Кинетика поглощения кислорода (кривая 1) и выделения газообразных продуктов при термоокислении (кривые 2-5) и термической деструкции полибутилентерефталата марки В-1000 (кривые 2', 4') в атмосфере гелия. 1 – O₂; 2, 2' – CO; 3 – CO₂; 4, 4' – H₂O; 5 – CH₂O (250°C).

Учитывая, что условия эксперимента были близки к температурным условиям переработки В-1000 (235-245°C), можно предположить, что в этих усло-

виях термоокислительные процессы вносят свой вклад в деструкцию полимера, что следует иметь ввиду при выборе режимов переработки. Из приведенных данных следует, что термоокислительная деструкция полибутилентерефталата марки В-1000, вероятно, проходит через стадию образования гидроперекисей. На это указывает увеличение выхода воды в присутствии кислорода. Поглощение значительного количества кислорода (рис.3, кривая 1) при окислении полибутилентерефталата марки В-1000 свидетельствует о том, что кислород участвует не только в иницировании, но и в дальнейших стадиях радикально-цепного процесса. В условиях синтеза полибутилентерефталата марки В-1000 процесс деструкции полимера инициируется остаточным кислородом воздуха.

2.4. Синтез и свойства сополиэфиров на основе 1,4-бутандиола, диметил-овых эфиров терефталевой и 2,6-нафталиндикарбоновой кислот

Синтез сополиэфиров на основе 1,4-бутандиола, диметил-овых эфиров терефталевой и 2,6-нафталиндикарбоновой кислот был предпринят нами с целью получения ассортимента полимеров с температурой стеклования (T_g) большей, чем у ПБТ.



В таблице 4 приведены основные свойства полученных сополимеров, содержащих 25, 50 и 75 мольн. % звеньев 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты.

Таблица 4

Физико-химические свойства сополиэфиров

№	Свойства	СПЛ БТ/БН, % мольн.				
		100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
1.	$[\eta]$ в ДХУК, 25°C	0,83	0,86	0,84	0,74	0,86
2.	σ_p , МПа	48	86	121	89	25
3.	ϵ_p , %	3	5	5	3	2
4.	E, ГПа	3,2	2,8	2,7	2,0	1,4
5.	A_p , кДж/м ²	7,4	10,3	12,2	6,4	5,7
6.	T _{пл} (ДСК), °C	223	199	194	218	242
7.	T _{кр} (ДСК), °C	170	142	150	167	199
8.	T _p по Вика (1 кгс/см ²), °C	140	135	130	145	160
9.	$\Delta\text{ПТР}$, % (265°C)	70	110	75	130	50
10.	COOH $\times 10^6$, г-экв/г	19	27	26	28	17

Термическая устойчивость расплавов сополиэфиров при 265°C находится на уровне устойчивости ПБТ, и это, очевидно, связано с тем, что синтез сополимеров проводили в присутствии разработанной применительно к В-1000 тройной смеси стабилизаторов: ТНФФ + И-1010 + Са(Н₂РО₂)₂. Таким образом, из проведенных исследований следует, что теплостойкость сополиэфиров возрастает по сравнению с ПБТ только при высоком (≥ 75 % мольн.) содержании звеньев 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты. С другой стороны, сополиэфиры, содержащие до 50 % мольн. таких звеньев, могут представлять практический интерес благодаря их высоким механическим свойствам.

2.5. Полимер-полимерные композиты на основе полибутилентерефталатов марок В-005 и В-1000

Полибутилентерефталат марки В-005 был выбран как наиболее перспективный для указанной цели литевой термопласт, а блоксополимер применен в качестве модифицирующей добавки к базовой марке, улучшающей ее литевые и эксплуатационные свойства.

В таблице 5 представлены сравнительные свойства полибутилентерефталатов В-005, В-1000 и композита на их основе.

Таблица 5
Сравнительные характеристики полибутилентерефталатов В-005, В-1000 и композиционного материала на их основе

№	Показатель, единицы и условия измерения	В-005	В-1000	В-005 + 10%В-1000
1	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа ($V=50$ мм/мин)	62	38	58
2	Относительное удлинение при разрыве, %	40	360	120
3	Модуль упругости при растяжении, МПа	1900	620	1800
4	Предел текучести при растяжении, МПа	51	38	50
5	Относительное удлинение при пределе текучести, %	3	20	5
6	Напряжение при изгибе, МПа	68	25	60
7	Модуль упругости при изгибе, МПа	2000	1100	1800
8	Ударная вязкость по Шарпи с надрезом, кДж/м ²	7	45	12
9	Твердость по шкале Шор А, у.е.	98	94	98
10	Теплостойкость по Вика, °С (1кг)	215	210	215
11	Абразивный износ, мм/мин	1,2	1,0	1,2
12	Плотность, г/см ³	1,31	1,29	1,30
13	Степень кристалличности, %	38	30	36
14	Показатель текучести расплава, г/10 мин (2,16 кг, Ø=2мм, T=250°C)	36	44	40
15	Усадка при литье, %	1,4	1,3	1,4

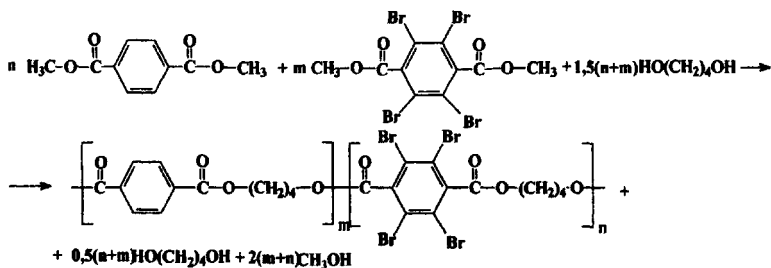
Как видно из таблицы 5, у полибутилентерефталата марки В-1000 по сравнению с полибутилентерефталатом марки В-005 значительно возросли ударная вязкость и относительное удлинение при разрыве. Из таблицы также следует, что смешение 10% термоэластопласта - полибутилентерефталат-политетраметилоксидного блоксополимера с жестким, твердым конструкционным материа-

лом - полибутилентерефталатом марки В-005 позволяет получить материал со свойствами, не уступающими по показателям полибутилентерефталату марки В-005, но отличающегося повышенной деформативностью и более высоким значением ударной вязкости. В результате модификации полибутилентерефталата марки В-005 полибутилентерефталат-политетраметиленоксидным блоксополимером было показано, что оптимальными с точки зрения физико-механических и других свойств являются композиты, содержащие ~10% блоксополимера. При этом соотношении компонентов наблюдается значительное увеличение ударной вязкости.

2.6. Получение композитов на основе полибутилентерефталата и некоторых бромсодержащих антипиренов

Композиты пониженной горючести на основе ПБТ были получены путем экстрадирования полимерной смеси, содержащей В-005 и В-1000, с добавлением бромсодержащих антипиренов. В качестве бромсодержащих соединений нами были использованы бромсодержащий олигокарбонат в виде порошка и в виде гранул. Нами также разработаны химические методы повышения огнестойкости полибутилентерефталата, основанные на введении бромсодержащего сомономеров в процессе поликонденсации. В качестве такого сомономеров использован диметилвый эфир тетрабромтерефталевой кислоты.

Результирующая схема синтеза бромсодержащего полибутилентерефталата представлена ниже:



Из таблицы 6 можно заметить, что температура завершения формирования коксового остатка у полибутилентерефталата марки В-1000 несколько ниже, чем соответствующая температура у полибутилентерефталата марки В-005. Такую же закономерность обнаруживает и величина коксового остатка для полибути-

лентерефталатов различных марок. В целом существует общая закономерность между температурой завершения формирования коксового остатка и величиной коксового остатка для полимеров и композитов с бромсодержащими антипиренами. Все составы, включающие антипирены, имеют более высокие значения как коксового остатка, так и температур завершения формирования коксового остатка. Так как все данные таблицы получены из термогравиметрических кривых при одинаковых скоростях подъема температуры, то следует ожидать существование более общей закономерности между огнестойкостью и параметрами термостойкости (температурой начала потери массы, температурами 10%-ной и 50%-ной потери массы, температурой завершения формирования коксового остатка и его величиной). Это подтверждается данными, приведенными в таблице 6 и 7 и рис.4.

Таблица 6

Зависимость параметров термостойкости композитов от состава при нагревании в аргоне

Состав композита, г	Br, масс. %	$T_{пл},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{max},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_0,$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%},$ $^{\circ}\text{C}$	Тем-ра заверш. формирования кок- сового остатка, $^{\circ}\text{C}$	Вел-на кок- сового ос- татка, %
В-005	----	225	370	320	360	385	55	10
В-1000	----	220	360	310	355	380	500	8
500 В-005 + 50 АП _{II} *	5	223	375	320	365	385	550	13
500 В-005 + 50 АП _{III} **	5	223	375	320	365	350	555	15
450 В-005 + 50 В- 1000 + 50 АП _{III}	5	222	375	320	363	385	505	8
400 В-005 + 50 В- 1000 + 100 АП _{III}	10	220	375	325	368	380	550	10
450 В-005 + 50 В- 1000 + 100 АП _С ***	0,6	220	385	335	365	395	560	21
ПБТ****	1,5	220	375	322	363	375	510	11

*) - бромированный олигокарбонат в виде порошка;

**) - бромированный олигокарбонат в виде гранул;

***), ПБТ, синтезированный с добавлением 5% диметилового эфира тетрабромтерефталевой кислоты;

****) -ПБТ, синтезированный с добавлением 3% бромированного олигокарбоната.

Вместе с тем можно заметить, что композит, включающий бромсодержащий сомономер на основе диметилового эфира тетрабромтерефталевой кислоты, отличаются более высокими значениями коксового остатка, что видно из кривых

ДТГА (рис.4). При этом содержание брома в композите составляет ~0,6% и достигаемый эффект повышения огнестойкости более высокий, чем при введении бромированных олигокарбонатов с достижением 5-10% содержание брома в композите. Эти данные подтверждаются также исследованиями времен горения стандартных образцов (табл.7), осуществленных в Федеральном Государственном Унитарном Предприятии «Всероссийский институт авиационных материалов».

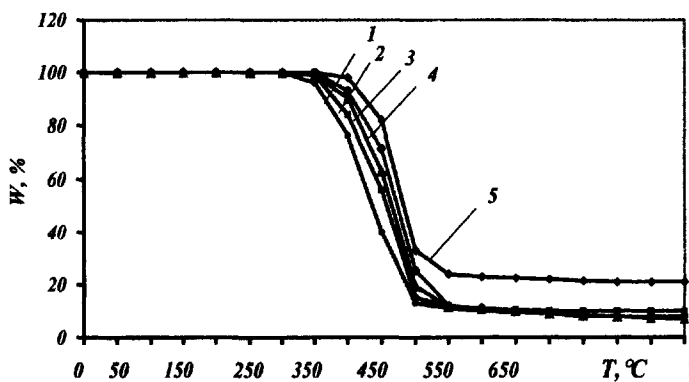


Рис.4. Кривые термогравиметрического анализа полимеров, синтезированных с добавлением антипиренов и композиционных материалов, полученных экструзией.

1-В-1000; 2 - В-005; 3 - композиция, состоящая (г.) из 450 В-005+50В-1000+ 50АП_п; 4 - ПБТ, синтезированный с добавкой 3% олигокарбоната; 5 - ПБТ, синтезированный с добавлением 5% диметилового эфира тетрабромтерефталевой кислоты.

Таблица 7

Время сгорания полимеров В-005, В-1000 и композитов на их основе

Состав композита, г	Время сгорания, с
В-005	29
В-1000	27
500 В-005 + 50 АП _п [*]	затухает через 17 с.
500 В-005 + 50 АП _{гр} ^{**}	затухает через 16 с.
450 В-005 + 50 В-1000 + 50 АП _{гр}	затухает через 18 с.
400 В-005 + 50 В-1000 + 100 АП _{гр}	затухает через 15 с.
450 В-005 + 50 В-1000 + 100 АП _с ^{***}	затухает через 12 с.
ПБТ ^{****}	35

^{*}) - бромированный олигокарбонат в виде порошка;

^{**}) - бромированный олигокарбонат в виде гранул;

^{***}) ПБТ, синтезированный с добавлением 5% диметилового эфира тетрабромтерефталевой кислоты;

^{****}) -ПБТ, синтезированный с добавлением 3% бромированного олигокарбоната.

Выводы

1. Двухстадийной поликонденсацией в расплаве диметилтерефталата и смеси бутандиола и тетраметилоксиддиола с молекулярной массой 1000 синтезирован полибутилентерефталат марки В-1000.
2. Исследованы термическая и термоокислительная деструкция полибутилентерефталата марки В-1000 при температурах, соответствующих температурам переработки полимера. Исследовано влияние стабилизаторов на термическую стабильность полибутилентерефталата марки В-1000. Установлен оптимальный состав стабилизаторов, предложены возможные механизмы стабилизирующего действия смеси стабилизаторов.
3. Разработаны полимер-полимерные композиты на основе марок полибутилентерефталата В-005 и В-1000, отличающиеся повышенными деформационно-прочностными свойствами, пониженной горючестью. Показано, что при введении в полибутилентерефталат 10% полибутилентерефталата марки В-1000 получен полимерный материал, не уступающий по комплексу физико-механических свойств полибутилентерефталату марки В-005 и отличающийся повышенными значениями удлинения при разрыве и повышенной ударной прочностью.
4. С применением диметилового эфира тетрабромтерефталевой кислоты, бромированных олигокарбонатов и путем введения их в процессе синтеза или смешением на двухшнековом экструдере получены композиты на основе полибутилентерефталата, сочетающие высокие показатели механических свойств с повышенной огнестойкостью.
5. Полиэфиры с повышенной деформационной теплостойкостью получены поликонденсацией диметилвых эфиров терефталевой, 2,6-нафталиндикарбоновой кислот и бутандиола. Показано, что сополиэфиры на основе диметилвых эфиров терефталевой, 2,6-нафталиндикарбоновой кислот и бутандиола могут быть основой для получения материалов с повышенным значением деформационно-прочностных свойств.
6. Разработанные в процессе настоящего исследования полимерные материалы с повышенными значениями механических свойств и огнестойкости по своим

показателям соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для интерьеров самолетов, и прошли успешные испытания в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский институт авиационных материалов». Разработаны технические условия на полимер-полимерную композицию, являющуюся основой для получения самозатухающих материалов авиационного назначения.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Алакаева З.Т., Новикова М.А., Карданов А.А., Дорошенко Ю.Е., Сторожук И.П. Сложные жирноароматические полиэферы на основе диметилового эфира 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты // Тез. докладов научно-практич. конференции «Новые полимерные композиционные материалы», г. Нальчик. 2000. С.119.
2. Новикова М.А., Крыжановский Р.А., Микитаев А.К., Шелгаев В.Н. Влияние дефектных звеньев на термостабильность сложных полиэфиров// Сб.научн.трудов. РХТУ им. Д.И. Менделеева «Успехи в химии и химической технологии». 2002. Т.16. №3. С.17-18.
3. Шелгаев В.Н., Микитаев А.К., Новикова М.А. Стабилизация термоэластопластов на основе полибутилентерефталата // Тез.докл. Первая Всероссийск.конф. по каучуку и резине. г.Москва. 2002. С. 18.
4. Микитаев А.К., Шелгаев В.Н., Новикова М.А., Аларханова З.З., Темзоков К.С., Алакаева З.Т. Конкурентноспособный отечественный полибутилентерефталат // Вестник КБГУ. Сер.хим.науки. Выпуск 5. г.Нальчик. 2003. С.113-116.
5. Шелгаев В.Н., Микитаев А.К., Новикова М.А., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. Композиционные материалы пониженной горючести на основе отечественного полибутилентерефталата// Тез.докл. V Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести». Волгоград. 2003. С.63.
6. Novikova M.A., Beyder E.Ya., Petrova G.N., Mikitaev M.A., Uvarov B.A., Vinogradova S.V., Vasnev V.A. Poly(butylene terephthalates) with elevated flameproofness / Тез. докл. International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS) Russian Academy of Sciences. Moscow. 2004. P.64.

02.00



19 M 1700