

ФОТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА САЖЕЙ

Паштова Л.Р.*, Хашхожева Р.Р., Бесланеева З.Л., Паштова Э.З., Борукаев Т.А., Машуков Н.И.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*mila.pashtova@yandex.ru

Аннотация. Представлен обзор литературы по известным способам фотостабилизации полибутилентерефталата, в том числе сажей. Изучено влияние сажи на физико-механические характеристики и устойчивость полимера к действию УФ-облучения. Установлена оптимальная рецептура полимерных композитов на основе полибутилентерефталата, модифицированного канальной сажей.

Ключевые слова: полибутилентерефталат, фотостабилизация, полимерные композиты

PHOTOSTABILIZATION OF POLYBUTYLENETEREPHTHALATE WITH CARBON BLACK

Pashtova L.R., Khashkhozheva R.R., Beslaneeva Z.L., Pashtova E.Z., Borukaev T.A., Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. The article presents a review of the literature on known methods of photostabilization of polybutyleneterephthalate, including carbon black. The effect of carbon black on the physical and mechanical properties and resistance of the polymer to UV radiation was studied. The optimal formulation of polymer composites based on polybutyleneterephthalate modified with channel carbon black was established.

Keywords: polybutylene terephthalate, photostabilization, polymer composites.

Введение

Основным потребителем полибутилентерефталата (ПБТ) и основанных на нём материалов является машиностроение. Из этого конструкционного пластика производят кузова, рамы, бамперы, детали внутренней отделки. Она хорошо зарекомендовала себя в электронной и электротехнической промышленности. Композиционные материалы на его основе используются для выработки лазерных дисков. Они участвуют в формовке соединительных корпусов для точки подключения электрической проводки. Из ПБТ принято отливать электродетали: выключатели, соединители и реле.

Бытовое применение основано на изготовлении бутылок и ёмкостей разного объёма и формы. Из ПБТ-материалов изготавливают ручки для духовых шкафов, сковородок, части корпуса для телефонных аппаратов. Полибутилентерефталат можно использовать в процессе производства медицинского оборудования и инструментов при изготовлении предметов мебели.

Актуальным упаковочным материалом для пищевых продуктов служит картон, который покрывают плёнкой полибутилентерефталата. Такая тара выдерживает температурный режим до 290 °С.

Очень часто регуляторы давления для баллонов под бытовой газ и детали часов производятся из упрочнённых материалов, основанных на полибутилентерефталате.

Из ПБТ с успехом получают качественные нити и разнообразные плёнки. Материалами, основанными на ПБТ, заменяют цинк, бронзу и алюминий.

Полибутилентерефталат, или Polybutylene terephthalate, является кристаллизующимся полимером с формулой $(C_{12}H_{12}O_4)_n$ и относится к сложным полиэфирам. Этот полиэфир можно получить посредством двух стадий с применением периодической или непрерывной схемы. Первая стадия – синтез бис-(4-гидроксипентил)терефталата, а на второй стадии проводится поликонденсация.

Полибутилентерефталат имеет сходные свойства с аналогичными термопластичными полиэстерами. Для ПБТ характерны высокая прочность, жёсткость и твёрдость. ПБТ обладает стойкостью к ползучести и хорошими диэлектрическими и антифрикционными свойствами. Важным преимуществом этого полиэфира является наличие хороших технологических свойств, связанных со скоростью кристаллизации в низкотемпературных условиях и высокой степенью текучести расплава.

Полибутилентерефталат беззащитен перед ультрафиолетовым излучением и теряет свои качественные характеристики под воздействием воды с температурными показателями выше 60 °С.

Фотоокисление органических материалов является основной причиной необратимого разрушения большого количества веществ. Оно ответственно не только за потерю физических свойств пластмасс и резины, но и за пищевые продукты [1]. В большинстве полимеров фотоокислительное разложение может быть вызвано ультрафиолетовым излучением или каталитическим процессом (или обоими) и может ускоряться при повышенной температуре.

Солнечное излучение, достигающее поверхности земли, характеризуется длиной волны примерно от 295 до 2500 нм. Солнечное излучение, классифицируемое как UV-B (280–315 нм), имеет энергию 426–380 кДж·моль⁻¹. К счастью, более высокоэнергетическая часть УФ-В; 280–295 нм, фильтруется стратосферой и не достигает поверхности земли, УФ-А (315–400 нм) имеет энергию от 389 до 300 кДж·моль⁻¹ и менее вредна для органических материалов, чем УФ-В, видимый (400–760 нм) и инфракрасный (760–2500 нм) [2].

Фотостабилизация полимеров может быть достигнута многими способами. Были разработаны следующие стабилизирующие системы с различным стабилизирующим действием: световые фильтры, поглотители ультрафиолетового излучения, гасители возбужденного состояния, разлагатели перекиси и поглотители радикалов. Принято считать, что гасители возбужденного состояния, разлагатели перекиси и поглотители радикалов являются наиболее эффективными [3–5].

В качестве светостабилизаторов, влияющих на первичные фотохимические процессы, используют экранирующие добавки – непрозрачные для света белые или окрашенные вещества (сажа, TiO₂, MgO, BaO, ZnO, Fe₂O₃, Cr₂O₃). Эти же процессы тормозят вещества, способные тушить возбужденные состояния хромофорных групп в молекулах основного вещества или примесей по механизму переноса энергии или электрона (комплексы переходных металлов). Светостабилизаторы этого класса эффективны, как правило, в ароматических системах, в которых возбужденные частицы имеют большое время жизни и где возможен перенос энергии на значительное расстояние [6].

В настоящее время различают следующие типы сажи: печная, канальная, термическая, ацетиленовая [7]. Классификация сажи связана со способами получения. Ее высокая эффективность, в качестве светостабилизатора полимеров, обусловлена способностью действовать как внутренний фильтр по отношению к УФ-свету. Кроме того, поскольку сажа обычно содержит свободные радикалы, она может реагировать с образующимися фотохимически свободными радикалами полимеров, снижая таким образом скорость процесса продолжения цепи [8]. Сажа также тушит синглетные и триплетные состояния полимеров. Наличие на поверхности сажи кислородсодержащих групп даёт основание предполагать [9], что ингибирующее действие сажи аналогично действию антиоксидантов фенольного типа. С другой стороны, предполагается, что сажа катализирует процесс, ведущий к гибели кинетической цепи.

Результаты и обсуждение

Наиболее эффективный светостабилизатор – газовая, канальная сажа. В настоящей работе сделана попытка определить её влияние на фотостойкость ПБТ. В связи с этим были приготовлены композиции на основе ПБТ, концентрация сажи в которых варьировалась в пределах 0,1–1,0 %. Дальнейшее увеличение содержания сажи в полимерной матрице может привести к накоплению энергии материала за счёт поглощения УФ-излучения и к накоплению свободных радикалов. Оценку эффективности композиций на основе ПБТ, содержащих сажу таких срединений, как фотостабилизатор, проводили по изменению показателя текучести расплава в зависимости от длительности светового воздействия (рис. 1).

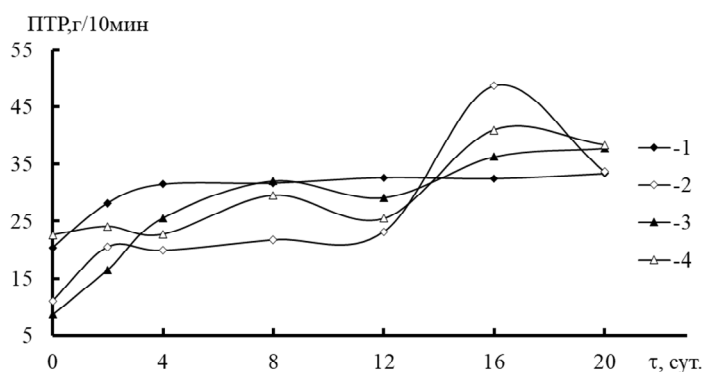


Рис. 1. Зависимость показателя текучести расплава композиций на основе ПБТ, содержащих сажу от времени фотостарения. 1 – 0 %; 2 – 0,1 %; 3 – 0,5 %; 4 – 1,0 %

Анализ кривых, представленных на *рис. 1*, показывает, что композиция с содержанием 0,1 % сажи сохраняет достаточно стабильные значения ПТР в течение 12 суток, затем происходит резкий скачок значений. Образцы же, содержащие 0,5–1,0 % сажи, подвержены деструкции под действием света, так как ПТР быстро увеличивается с течением времени облучения.

По значениям ПТР согласно уравнению (1) рассчитаем \overline{M}_w облучённых и необлучённых образцов (табл. 1) [8].

$$\log \text{ПТР}_{2,16}^{230} = 2,911 - 3,446 \times 10^{-3} \times \overline{M}_w^{0,557} - 1,509 \times 10^{-6} \times \overline{M}_w^{1,114} \quad (1)$$

Таблица 1

Изменение \overline{M}_w образцов на основе ПБТ, содержащих сажу, в процессе фотоокислительной деструкции

№ п/п	Состав композиций	$\overline{M}_w \times 10^3$						
		Время облучения τ , сут.						
		0	2	4	8	12	16	20
1	ПБТ (В-305)	45,6	39,5	37,4	37,3	36,8	36,8	36,4
2	ПБТ (В-305) + 0,1 % сажи	57,8	39,2	46,0	44,4	43,2	30,0	36,2
3	ПБТ (В-305) + 0,5 % сажи	62,7	49,6	41,2	37,1	38,9	34,9	34,2
4	ПБТ (В-305) + 1,0 % сажи	43,6	42,4	43,5	38,6	41,3	32,7	33,9

Как было сказано ранее, уменьшение молекулярной массы говорит о понижении уровня физико-механических свойств образцов. На *рис. 2* представлены кривые, отражающие изменение разрывного напряжения от времени облучения. Старение идёт неравномерно – после некоторого понижения разрывного напряжения в первые сутки облучения в последующем значения σ_p практически не меняются. Как следует из *рис. 2*, в диапазоне всех исследованных доз УФ-облучения образцы, содержащие сажу, имеют по своим деформационно-прочностным характеристикам значительное преимущество, по сравнению с нестабилизированным ПБТ.

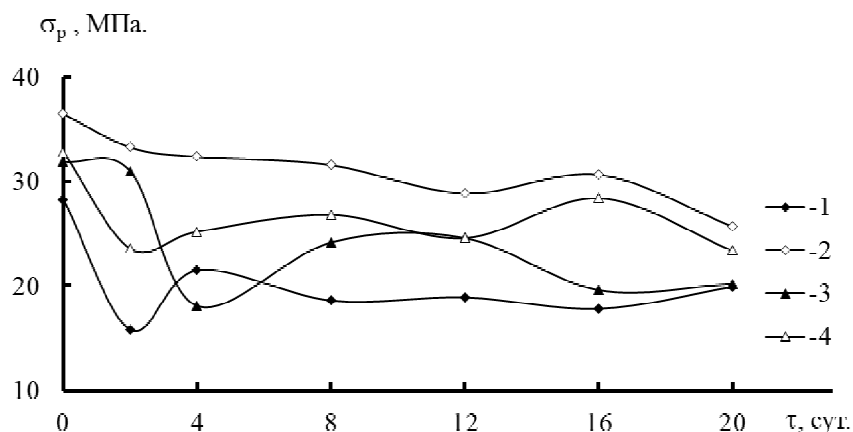


Рис. 2. Зависимость разрывного напряжения облученных образцов ПБТ, содержащих сажу: 1 – 0 %; 2 – 0,1 %; 3 – 0,5 %; 4 – 1,0 %

Полученные результаты показали, что композиция с содержанием сажи 0,1 % приводит к повышению устойчивости полимера к действию УФ-облучения.

Модуль упругости композиций ПБТ + сажа можно определить с помощью уравнения (2) по известным значениям σ_p и ϵ [10]. Расчётные данные представлены в табл. 2.

$$E = \frac{\sigma_p}{\varepsilon \div 100 \%}, \quad (2)$$

где σ_p – разрывное напряжение, МПа; ε – деформация, %.

Таблица 2

Изменение модуля упругости саженаполненного ПБТ

№ п/п	Состав композиций	Е, ГПа.						
		Время облучения τ , сут.						
		0	2	4	8	12	16	20
1	ПБТ (В-305)	0,6	0,7	0,9	0,9	0,7	1,0	0,9
2	ПБТ (В-305) + 0,1 % сажи	0,6	0,7	0,8	0,8	1,0	0,7	1,0
3	ПБТ (В-305) + 0,5 % сажи	0,6	0,7	0,8	1,2	1,1	1,1	1,1
4	ПБТ (В-305) + 1,0 % сажи	1,1	0,9	1,1	0,9	1,1	1,0	1,1

Выводы

Из литературных данных известно, что сажи всех типов повышают модуль упругости, твёрдость, тепло- и износостойкость [11]. Это подтверждают и проведённые исследования.

Из табл. 2 видно, что, действительно, с увеличением концентрации сажи до 1,0 % модуль упругости увеличивается и в течение всего времени облучения образцов УФ-светом практически не изменяется. Однако в композиции ПБТ + 0,5 % сажи (по массе) модуль упругости во время фотостарения увеличился.

Исходя из этих результатов, можно сделать вывод, что канальная сажа в количестве 0,1 % по массе является эффективным фотостабилизатором для ПБТ, что указывает на возможность соответствующего увеличения ресурса эксплуатации изделий из них.

Библиография

1. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г.Е. Заикова. М.: Мир, 1988. 250 с.
2. Pospisil J. Photooxidation reactions of phenolic antioxidants // Dev. Polim. Photochem. 1981. V. 2. P. 53–133.
3. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
4. Лозовская Е.Л. Механизм светозащитного действия смесей УФ-абсорберов и антиоксидантов: дис... к. ф-м. н., 01.04.17. М., 1984. 138 с.
5. Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Каргина, В.А. Кабанова. Т. 1–3. М.: Советская энциклопедия, 1972–1977.
6. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.
7. Плешанов В.П., Берлянт С.М., Бурухина Г.А. Изучение кинетики ингибирования термоокисления полиэтилена сажей // Высокомол. соед. А. 1982. Т. 24, № 6. С. 1290–1294.
8. Паштова Л.Р. Фотостабилизация полибутилентерефталата УФ-абсорберами различного механизма действия: дис. ... к.х.н., 02.00.06. Нальчик, 2004. 120 с.
9. Паштова Л.Р., Хашхожев Э.Р., Шериева М.Л., Борукаев Т.А. Ингибирование фотоокислительной деструкции ПБТФ сажей // Пласт. массы. 2012. № 10. С. 40–42.
10. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Модуль упругости полимеров в условиях ударного нагружения // Высокомол. соед. Б. 1986. Т. 28, № 1. С. 4.
11. Краус Дж.М. Усиление эластомеров. М.: Химия, 1968. 427 с.