

Рис. Зависимость между параметрами μ_c^2 и $B_э$: 1 – диметилсульфоксид–диметилсульфоксид; 2 – триэтиленгликоль–триэтиленгликоль; 3 – сульфолан–сульфолан; 4 – триэтиленгликоль–этанол; 5 – триэтиленгликоль–сульфолан

Как видно из рис., при разделении модельной бинарной смеси бензол–гексан выход экстракта тем больше, чем выше полярность разделяющего агента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грушова Е. И., Газохроматографическое исследование растворимости углеводородов в бинарных полярных растворителях. Автореф. канд. дис. – Мн., 1980.
2. Щербина Е. И. Межмолекулярные взаимодействия и закономерности селективного разделения углеводородных смесей бинарными растворителями. Автореф. докт. дисс. – Мн., 1979.
3. Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей / Битрих Г., Гайле А., Лемпе Д. и др. – Л.: Химия, 1987.
4. Грушова Е. И., Бондарук О. Н., Талерко Е. С. Исследование влияния активирующих добавок на экстракционные свойства фенола // Труды БГТУ. Сер. хим. и технол. орг. веществ. – 2001. – Вып IX. – С. 73.
5. Райхардт Х. Растворители в органической химии. – Л.: Химия, 1973.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976.

УДК 541.64: 678.041.2

Н.Р. Прокопчук, профессор; Л.Ю. Смоляк, ассистент; И.Н. Свибович, ассистент;
В.П. Прокопович, зав.лаб.; И.А. Климовцова, науч.сотрудник

РОЛЬ СОВМЕСТИМОСТИ СТАБИЛИЗАТОРОВ С ПОЛИМЕРАМИ В ПРОЦЕССАХ ИНГИБИРОВАНИЯ ФОТО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

The influence of molecular structure and solubility of hindered amine stabilizers with polymers on its efficiency was discussed.

В лаборатории стабилизации пластмасс, резин и волокон двойного подчинения НИИ ФХП БГУ, БГТУ ведется разработка эффективных и недорогих отечественных стабилизаторов класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) [1,2]. По заданию концерна «Белнефтехим» разработаны и подготовлены к внедрению в производство технологии синтеза ряда стабилизаторов класса ПЗА, наиболее эффективных в полиолефиновых термопластичных полимерах (ПЭ, ПП), а также в эластомерах.

Следующий этап исследований направлен на разработку технологий получения и переработки стабилизированных полимерных композиций в изделия. Как показали проведенные исследования, не все стабилизаторы, проявляющие эффективность в процессах подавления фото- и термоокислительной деструкции полиолефинов и эластомеров, пригодны для промышленного применения. Среди факторов, ограничивающих такое применение, можно назвать высокую температуру плавления (переработки), низкую температуру начала разложения, летучесть, вымываемость водой, токсичность [3]. Основным фактором, прямо или косвенно влияющим на перечисленные выше и лимитирующим применение ряда веществ в качестве промышленных стабилизаторов, является их совместимость с полимерной матрицей.

Хорошая совместимость (растворимость) полимера и низкомолекулярной добавки (НМД) приводит к хорошему распределению последней в матрице, исключает миграцию на поверхность, вымывание водой и т.д.

В настоящее время достоверных экспериментальных методов оценки совместимости полимеров с НМД нет. Используются расчетные методы, основанные на математическом моделировании [4,5] или расчете термодинамических характеристик [6]. Косвенно используются экспериментальные методы, позволяющие оценить совместимость скорости миграции НМД из глубоких слоев на поверхность.

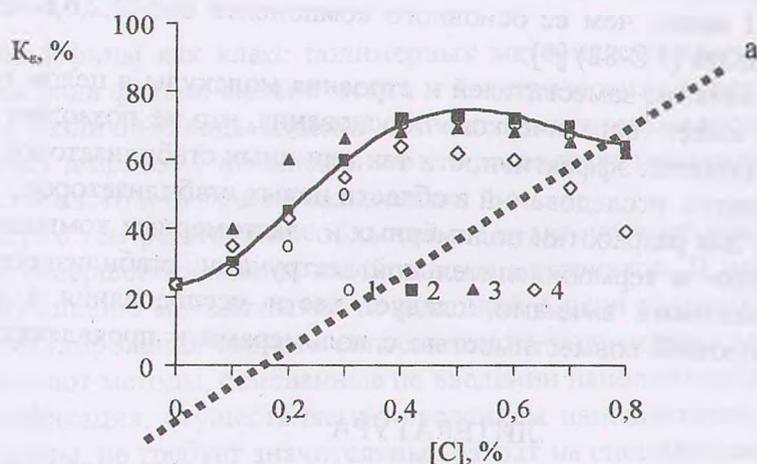


Рис. Зависимость коэффициента сохранения относительного удлинения при разрыве ПЭ после 40 часов УФ старения от концентрации стабилизаторов (1-Chimassorb 944, 2-ТС-8, 3-ТС-66, 4-ТС-47)

Рост эффективности с увеличением концентрации (см. рисунок) происходит у стабилизаторов данного класса линейно (а) до достижения максимума около 0,4-0,5 % мас. Дальнейшее увеличение концентрации стабилизатора приводит к снижению его стабилизирующего действия (б). Для объяснения данного явления предлагаются следующие механизмы [7].

1. По достижении концентрацией значения, соответствующего пределу растворимости НМД в полимере, избыток выделяется в кристаллическом виде, нарушает структуру полимерной матрицы и ухудшает физико-механические свойства.

2. Избыток стабилизатора класса ПЗА, а следовательно, и нитроксильных радикалов, образующихся из амина, начинает инициировать цепь окисления. В этом случае даже при хорошей растворимости будет наблюдаться спад эффективности.

Ранее нами проводились исследования зависимости эффективности стабилизаторов класса ПЗА от их химического строения, в частности от заместителей при 2,2,6,6-тетраметилпиперидиновом цикле [8]. Считается [4], что у веществ этого класса заместитель практически не оказывает влияния на кинетику стабилизирующего действия ПЗА и нитроксильного радикала и роль его заключается именно в улучшении совместности стабилизатора с полимером. Так, большинство из применяемых сейчас промышленных стабилизаторов класса ПЗА (Chimassorb 944, Uvinul 5050H, Hostavin N30) имеют в составе молекулы длинные алифатические фрагменты C₆-C₁₇, улучшающие совместимость с неполярными молекулами полиолефинов.

Проведенные нами исследования показали зависимость эффективности действия стабилизаторов класса ПЗА в различных полимерных матрицах от параметра растворимости, теоретически рассчитываемого по методу Аскадского [6]. Так, стабилизатор ТС-66 лучше совместим с ПЭ, чем с ПП, и более эффективен в качестве стабилизатора именно в ПЭ [9]. Эффективность ингибирующего действия может возрастать при добавлении к основному стабилизатору небольшого количества веществ с другим параметром растворимости, при этом наблюдается синергизм, основанный на том, что суммарная концентрация НМД в полимере может достигать значений суммы предельных растворимостей каждого компонента. На примере многокомпонентного стабилизатора ТС-8 было показано, что эффективность смеси в ингибировании окислительной деструкции ПЭ и ПП выше, чем ее основного компонента бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталата (ТС-82) [9].

В то же время влияние заместителей и строения молекулы в целом на совместимость до сих пор не имеет теоретического обоснования, что не позволяет сделать однозначный вывод о причинах эффективности тех или иных стабилизаторов класса ПЗА и определить направление исследований в области новых стабилизаторов.

Таким образом, для разработки полимерных и эластомерных композиций с высокой стойкостью к фото- и термоокислительной деструкции, стабилизированных пространственно-затрудненными аминами, следует вести исследования в направлении синтеза веществ с хорошей совместимостью с полимерами и проявляющих высокую эффективность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоляк Л.Ю., Прокопчук Н.Р., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Исследование пространственно-затрудненных аминов в качестве фотостабилизаторов полипропилена // *Материалы. Технологии. Инструменты.* -1999.-Т.4.-№ 4.-С.52-55.
2. Смоляк Л.Ю., Прокопчук Н.Р., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Новый фотостабилизатор полипропилена // *Труды БГТУ. Серия 3. Химия и химическая технология.* -1998.-Выпуск 6.-С.37-40.
3. Kramer E. Lichtschutzmittel // *Kunststoffe.* -1996.-86.-№7.-Р.948-953.
4. Shyamal K. Nath, Juan J. de Pablo, and Anthony D. DeBellis. Molecular simulation of physical properties of hindered-amine light stabilizers in polyethylene // *J. Am. Chem. Soc.* -1999.-121.-Р.4252-4261.
5. Назаров В.Г., Дедов А.В., Клитный Ф.Ф. Проверка применения модели Калверта-Биллингама для расчета потерь низкомолекулярных добавок из полимерных материалов // *Высокомолекулярное соединение. Серия А.* -1991.-Т.33.-№4.-С.283-286.
6. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1.-М.: Научный мир, 1999.

7. Scott Gerald Ed. Mechanism of Polymer Degradation and Stabilization.-London: Elsevier Applied Science, 1990.

8. Прокопчук Н.Р., Смоляк Л.Ю., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Исследование влияния заместителей на стабилизирующую активность пространственно-затрудненных аминов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы конференции / БГТУ.-Минск, 1998. - С.157-159.

9. Смоляк Л.Ю. Фото- и термостабилизация полиолефинов пространственно-затрудненными аминами: Автореф. дис. ...канд. технических наук: 05.17.06 / Бел.гос.технологический ун-т.-Минск, 2000.

УДК 678.742.046.01:53

В.Я. Полуянович, доцент

К ВОПРОСУ РАЗРАБОТКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ МЕТОДАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

The article dwells upon the possibility of obtaining filled composite materials on the basis of polyolefines with improved properties by modifying the fillers and polymer matrix.

Полиолефины как класс полимерных материалов отличаются в целом удачным сочетанием ряда физико-механических и электрических свойств, простотой переработки в самые различные виды изделий, а также относительно низкой стоимостью. Все это способствует широкому их внедрению в производство товаров промышленного, сельскохозяйственного и бытового назначения.

Вместе с тем расширение областей их практического применения выдвигает требования к совершенствованию свойств этих материалов. В первую очередь это относится к улучшению механических показателей. Среди разнообразных технологических приемов регулирования свойств синтетических полимерных материалов значительное место занимают методы, основанные на введении наполнителей [1].

Модификация, осуществляемая введением наполнителей, характерна тем, что, с одной стороны, не требует значительных затрат на специальное оборудование и поэтому может быть выгодной уже при относительно небольших объемах производства и, с другой стороны, тем, что дает возможность широко воздействовать на структуру и физико-механические свойства полимеров.

Кроме того, производство композиций с наполнителями можно создать, сообразуясь с конкретными условиями и возможностями промышленного производства: и по месту синтеза исходных полимеров, и на специальных предприятиях, и по месту переработки.

Наконец, модификация наполнителями выгодна также и тем, что позволяет в некоторых случаях снизить стоимость полимерной композиции за счет использования дешевой добавки, а в других – уменьшить дефицит в том или другом полимере.

В качестве наполнителей в большинстве случаев используются порошковые и волокнистые добавки органической или неорганической природы: мел, каолин, тальк, кизельгур, древесная мука и опилки, асбест, стеклянное и химические волокна. При этом волокнистые наполнители являются более предпочтительными.