

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ В КАЧЕСТВЕ ФОТОСТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Л. Ю. СМОЛЯК¹, Н. Р. ПРОКОПЧУК¹⁺, В. П. ПРОКОПОВИЧ², И. А. КЛИМОВЦОВА²¹ Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220050 г. Минск, Беларусь.² НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская 14, 220028 г. Минск, Беларусь.

В качестве фотостабилизаторов полипропилена исследованы соединения класса пространственно-затрудненных аминов. В качестве критерия эффективности стабилизатора используется время УФ-облучения, за которое материал теряет 50 % своей первоначальной прочности на разрыв. Установлено различие в эффективности стабилизирующего действия соединений, отличающихся по структуре, обсуждены причины этого различия.

Введение

Защита полимеров от действия тепла и света – важная задача химии и технологии полимерных материалов. Использование стабилизаторов позволяет значительно повысить сроки службы изделий из пластмасс, резин, волокон. В настоящее время потребности предприятий Белоруссии в стабилизаторах удовлетворяются в основном за счет импорта.

В настоящее время в лаборатории стабилизации пластмасс, резин и волокон авторами ведутся работы по разработке эффективных и недорогих отечественных стабилизаторов класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) [1, 2]. ПЗА являются перспективным классом фото- и термостабилизаторов полиолефинов [3], производятся и рекомендуются к использованию многими фирмами, например, BASF, Hoechst, Ciba Geigy и др. ПЗА не поглощают свет в УФ-области, т. е. не являются УФ-абсорберами, а действуют по механизму разрушения гидроперекисей и дезактивации свободных радикалов. Механизм действия стабилизаторов этого класса в общем виде представлен на рис. 1 [3].

ПЗА по реакции 1 или по реакциям 2–4 превращается в стабильный нитроксильный радикал (НР), способный вступать в реакцию 5 со свободным радикалом (R^{\bullet}), образующимся из полимера 8, и регенерироваться по реакции 6 с гидроперекисным радикалом, препятствуя таким образом образованию гидроперекисей (реакция 7), являющихся основным источником свободных радикалов при окислении полиолефинов. Чередувание

реакций 5 и 6 позволяет НР препятствовать окислению длительное время.

Разработанные нами технологии позволяют получать ПЗА различной молекулярной структуры в зависимости от исходных реагентов.

В настоящей работе были исследованы следующие соединения (рис. 2): I – 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидиол (ТС-11); II – 4-этинил-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидиол (ТС-17); III – поли(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)акриламид (ТС-18); IV – бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат (ТС-8); V – Uvinul 4050 Н; VI – Uvinul 5050 Н. Для сравнения использовали стабилизаторы класса ПЗА производства концерна BASF – Uvinul 4050 Н и Uvinul 5050 Н. Кроме приведенных выше стабилизаторов ПЗА был исследован не относящийся к этому классу концентрат (20%) стабилизатора, производимый концерном Hoechst, торговая марка Hostavin System VN 53984 (далее Hostavin), используемый в настоящее время для стабилизации нетканого материала «Спанбонд» на светлогорском ПО «Химволокно».

Постановка задачи

Цель данной работы – исследовать эффективность ПЗА различного химического строения в качестве фотостабилизаторов полипропилена (ПП) в сравнении с промышленными аналогами.

Методы испытаний

Объектом исследования был нестабилизированный полипропилен марки Hostalen PPU произ-

+ Автор, с которым следует вести переписку.

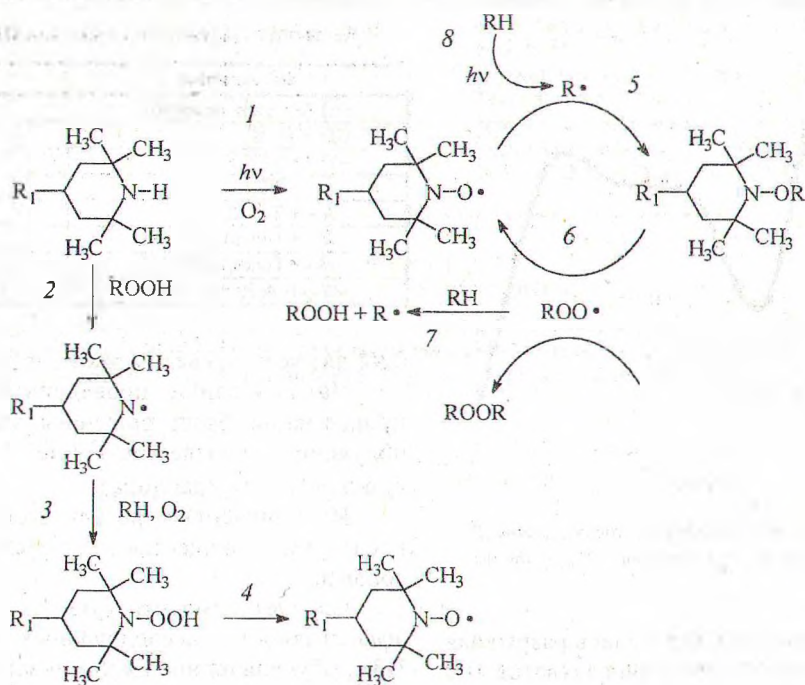


Рис. 1. Механизм действия стабилизаторов

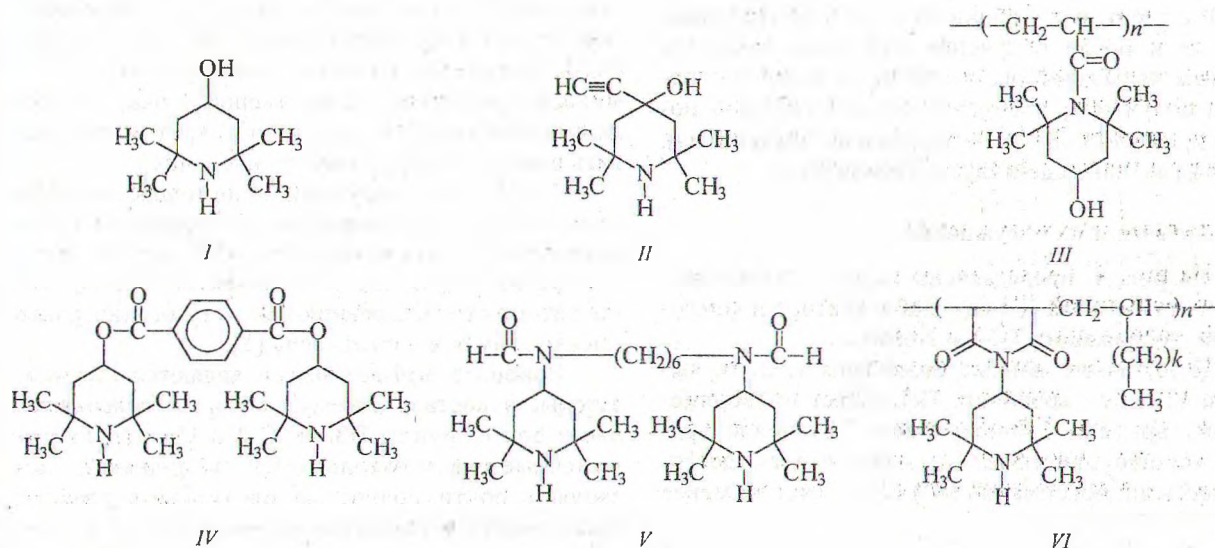


Рис. 2. Исследуемые соединения: I – 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидиол (ТС-11); II – 4-этинил-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидиол (ТС-17); III – поли(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)акриламид (ТС-18); IV – бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат (ТС-8); V – Uvinul 4050 H; VI – Uvinul 5050 H

водства концерна Hoechst с индексом расплава 30 г/10 мин. Данная марка применяется для производства нетканого материала «Спанбонд» на светлогорском ПО «Химволокно».

Стабилизаторы вводили на вальцах при температуре 185–195 °С. Время вальцевания 5 мин при непрерывном подрезании массы, межвалковый зазор – 0,5 мм. Навеска полимера – 30 г, из полученных композиций прессовались на лабораторном прессе плёнки в виде дисков диаметром 160–200 мм и толщиной 200–400 мкм. Температура прессования 190–195 °С, давление – 8 МПа,

время 45 с. Концентрация стабилизатора в композиции – 0,4 мас.%. Количество концентрата Hostavin, вводимого в ПП, соответствует содержанию 0,4 мас.% стабилизатора.

Полученные пленки подвергали облучению с двух сторон ртутно-кварцевой лампой ДРТ-375 (расстояние до образцов 40 см) в течение 20, 40 и 60 ч. Мощность лампы – 375 Вт, распределение энергии излучения по спектру представлено на рис. 3.

После облучения определяли прочность при разрыве в соответствии с ГОСТ 14236-81; разме-

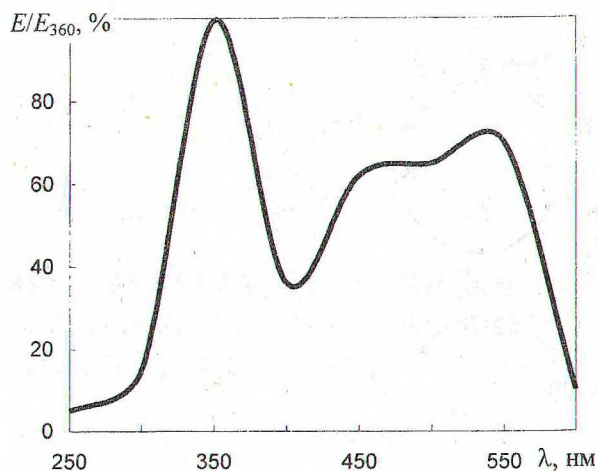


Рис. 3. Распределение по спектру энергии излучения лампы ДРТ-375, выраженное в процентах от максимального ($\lambda_{\max} = 360$ нм)

ры образца 150×10 мм. Использовалась разрывная машина РМИ-60, скорость движения захватов 100 мм/мин.

По результатам испытаний определялся коэффициент сохранения прочности $K_{\sigma} = (\sigma/\sigma_0) \times 100\%$, где σ_0 и σ – прочность при разрыве образцов до и после облучения, соответственно. По данным испытаний рассчитывалась величина времени облучения, необходимого для 50%-ной потери прочности ПП (τ_{50}). Чем больше значение τ_{50} , тем эффективнее действует стабилизатор.

Результаты и их обсуждение

На рис. 4. представлены результаты механических испытаний ПП без стабилизатора и композиций, содержащих ТС-8 и Hostavin.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что прочность ПП падает пропорционально времени УФ-облучения. Уравнение прямой хорошо описывает эту зависимость, достоверность аппроксимации (R^2) составляет не менее

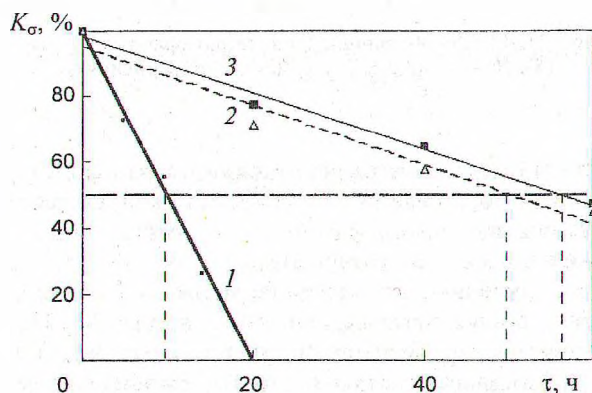


Рис. 4. Зависимость коэффициента сохранения прочности (K_{σ}) ПП композиций, содержащих по 0,4 мас.% стабилизаторов, от времени (τ) УФ-облучения: 1 – без стабилизатора, 2 – Hostavin, 3 – ТС-8

Величина τ_{50} , рассчитанная для ПП композиций

Композиция	τ_{50} , ч
ПП без стабилизатора	10,5
ПП + ТС-8	56,0
-//-+ ТС-11	16,8
-//-+ ТС-17	25,2
-//-+ ТС-18	20,7
-//-+ Uvinul 4050 H	29,4
-//-+ Uvinul 5050 H	38,4
-//-+ Hostavin	49,9

0,92 для всех проведенных испытаний.

На основании проведенной линейной аппроксимации были получены значения времени облучения, соответствующие 50%-ной потере прочности – τ_{50} (таблица).

Из полученных результатов видно, что все исследуемые вещества являются фотостабилизаторами.

Следует отметить существенное различие в эффективности исследованных веществ класса ПЗА, обусловленное их химическим строением.

Простейший ПЗА (ТС-11) является слабым фотостабилизатором ПП. Введение в состав молекулы тройной связи (ТС-17) заметно повышает стабилизирующие свойства. Аналогичный эффект наблюдался и при термостарении ПП [4]. Тройная связь, возможно, позволяет молекуле амина химически связываться с полимером в очагах окисления, при этом НР может многократно участвовать в актах окисления-восстановления.

ТС-18, синтезируемый с помощью отходов производства акрилонитрила, не проявляет сильного фотостабилизирующего эффекта из-за экранирования атома азота в молекуле амина, что препятствует образованию НР, аналогично ранее описанному для полиэтилена [5].

Наиболее эффективными являются стабилизаторы, в составе молекул которых содержится две и более группы ПЗА (ТС-8 и Uvinul). Расположенные рядом активные НР, по-видимому, позволяют почти полностью блокировать реакции продолжения и разветвления цепи окисления (дезактивировать соответственно радикалы R^{\bullet} и гидропероксиды).

Из синтезированных нами веществ только бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат (ТС-8) не уступает по эффективности Hostavin и его можно рекомендовать в качестве промышленного фотостабилизатора для ПП. Стабилизаторы Uvinul менее эффективны, чем Hostavin и ТС-8.

С целью уточнения механизма действия требуются дополнительные исследования по установлению зависимости эффективности стабилизаторов класса ПЗА от их химического строения особенно для двух- и полифункциональных аминов.

Литература

1. Прокопович В. П., Климовцова И. А., Прокопчук Н. Р. Синтез стабилизаторов полимерных материалов на базе отходов предприятий Республики Беларусь // Тр. 1-ой между-

- нар. науч.-практ. конф. Новополоцк: ПГУ (1998), 95–99
2. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Хапугалле Г. и др. Новые стабилизаторы полимерных материалов // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сб. рефер. докл. Москва: 2 (1998), № 2, 449
 3. Scott Gerald Ed. Mechanism of polymer degradation and stabilization. London: Elsevier Applied Science (1990)
 4. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р. Термостабилизация полипропилена циклическими аминами // Сб. тр. БГТУ, сер. «Химия и химическая технология», Минск: (1997), вып. 5, 64–67
 5. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Хапугалле Г. и др. Технология получения и исследование свойств стабилизированных полимерных композиций // Сб. тр. междунар. науч.-техн. конфер. «Полимерные композиты 98». Гомель: ИММС НАНБ (1998), 85–88

Smolyak L. Y., Prokopchuk N. R., Prokopovich V. P., Klimovtsova I. A.
A study of spatially hindered amines as photostabilizers for polypropylene.

Compounds belonging to the group of spatially hindered amines have been studied as photostabilizers for polypropylene. UV exposure time during which the material loses 50 per cent of its initial tensile stress served as the stabilizer effectiveness criterion. The differences in the stabilizing efficiency of compounds with various structures were established and discussed.

Поступила в редакцию 25.01.99.

© Л. Ю. Смоляк, Н. Р. Прокопчук, В. П. Прокопович, И. А. Климовцова, 1999.