

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

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

Белорусский государственный технологический университет*
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета**

г. Минск, Беларусь

Стабилизация полимеров против действия тепла, УФ-излучения, кислорода и озона воздуха, γ -излучения - одна из важнейших проблем ресурсосбережения и экологии, решаемая химией и технологией полимерных материалов [1]. В Белоруссии никогда не было собственного производства стабилизаторов, хотя объемы производства и переработки различных полимеров весьма значительны.

Нами разработаны технологии синтеза ряда высокоэффективных новых термосветостабилизаторов класса пространственно-затрудненных аминов (серия ТС) с использованием доступного дешевого сырья и отходов химических предприятий РБ. Применение дешевого сырья и простых технологических схем синтеза снизит стоимость стабилизаторов по предварительным расчетам на 40-60 % в сравнении с импортными.

В ходе изучения эффективности веществ ТС в качестве термо- и светостабилизаторов полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и поликапроамида (ПКА) выявлены наиболее перспективные для промышленного производства и использования вещества и композиции.

Композиции с ПЭ готовили следующим образом. В полиэтилен марки 15803-020 (производства ПО «Полимир») на лабораторных вальцах при температуре 155-160 °С вводили стабилизаторы, время вальцевания 5 мин. Далее на лабораторном прессе при 160 °С (давление 8 МПа, время прессования 45 секунд) получали пленки толщиной 200-300 мкм.

Полученные пленки облучали лампой ДРТ-375 в течение 100 часов, рас-

стояние от лампы до образца 40 см. Термостарение проходило в термошкафу при 90 °С в течение 240 часов. Эффективность стабилизаторов оценивалась по сохранению полимером относительного удлинения при разрыве, выраженному в виде коэффициента $K_e = (\epsilon/\epsilon_0) \cdot 100 \%$, где ϵ_0 и ϵ - относительное удлинение до и после старения соответственно.

На рис. 1 - 3 представлены результаты исследования композиций полиэтилена высокого давления (ПЭВД), содержащих 0,2 - 0,7 % (масс.) стабилизаторов ТС-8 и ТС-17.

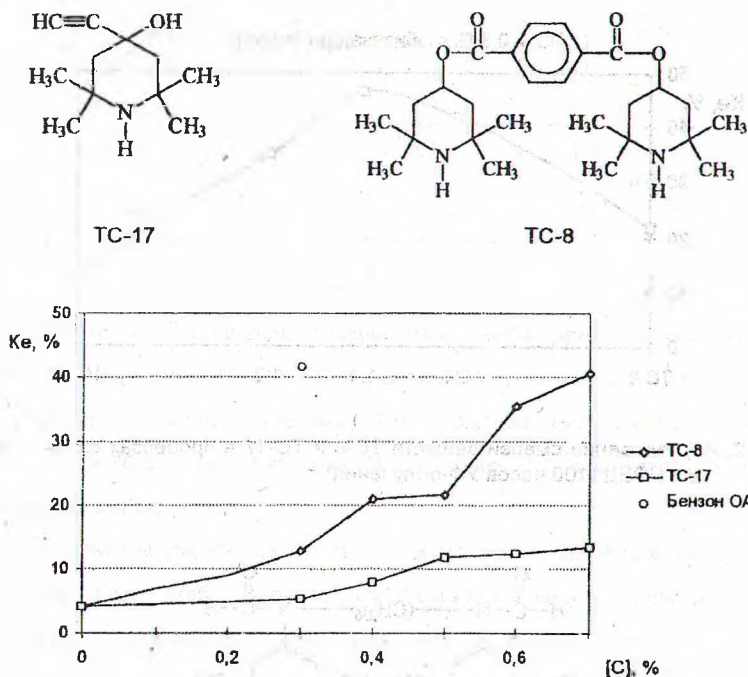


Рис. 1. Оценка эффективности стабилизаторов ТС-8 и ТС-17 в процессах фотостарения пленок ПЭВД после 100 часов УФ-облучения.

Из рис. 1. видно, что ТС-8 лучше ТС-17, однако его эффективность не очень высока при концентрациях до 0,5 %. Введение 0,7 % ТС-8 сохраняет более 40 % исходного удлинения, однако экономически неоправданно (желательны концентрации не более 0,5 %). Для сравнения приведено значе-

ние K_e для композиции с бензоном ОА, промышленным фотостабилизатором класса Уф-абсорберов (пр-ва России), для которого оптимальной является концентрация 0,3 %.

На рис. 2. представлены данные, полученные при изучении эффекта взаимного усиления в смесях ТС-8 и ТС-17 при введении их в полимер в количестве 0,5 %. Результаты свидетельствуют о наличии синергизма, особенно при соотношении 1:1.

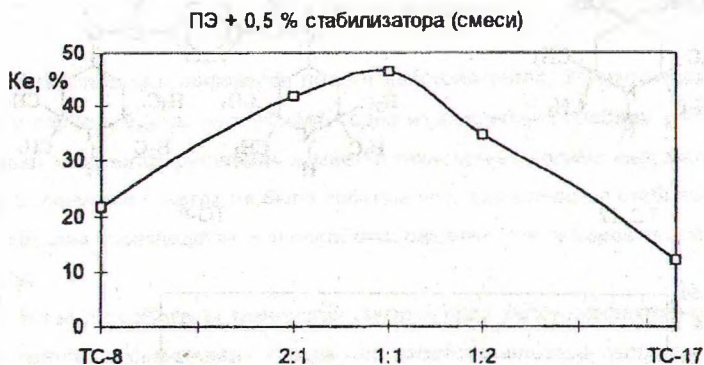
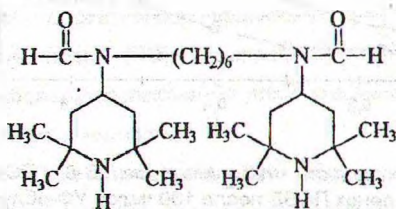


Рис. 2. Исследование смесей веществ ТС-8 и ТС-17 в процессах фото-старения ПЭВД (100 часов УФ-облучения).



Стабилизатор Uvinul 4050 H (BASF)

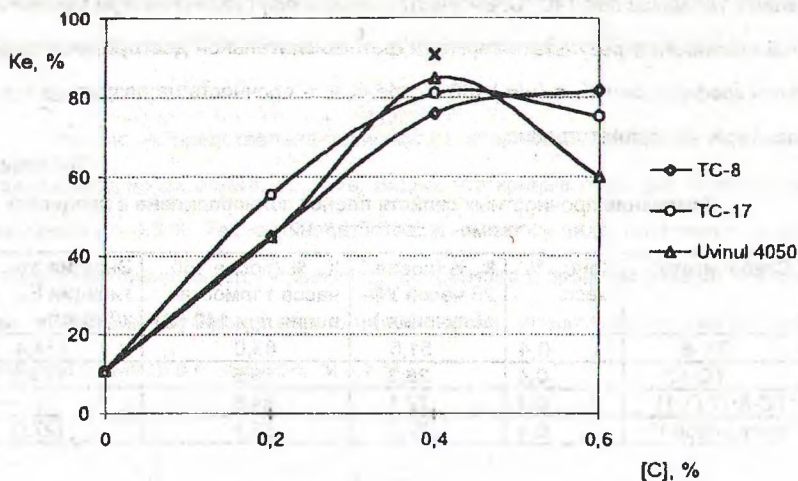


Рис. 3. Исследование термостарения композиций ПЭВД.

На рис. 3. представлены результаты изучения термостабилизирующего действия соединений TC-8 и TC-17, а также аналогичного по классу ПЗА-стабилизатора Uvinul 4050 Н фирмы BASF (Германия). Видно, что в чистом виде вещества TC близки к Uvinul 4050 Н, а их смесь (1:1) в концентрации 0,4 % ещё эффективнее.

Результаты, показанные на рис. 1 - 3, позволяют сделать вывод о наличии термо- и светостабилизирующего эффекта при введении веществ TC в полиэтилен и перспективности их промышленного использования, особенно в виде смеси 1:1.

Было исследовано также действие веществ TC в процессах термо- и фотоокислительной деструкции полипропилена (табл. 1.). Использовался ПП марки Hostalen PPU фирмы Hoechst (ПТР 25-35 гр/10 мин.). Пленки изготавливались аналогично полиэтиленовым при температурах: вальцевания 185 -195 °С, прессования 190 °С. Фотостарение проводилось в течение 25 часов, термоста-

рение - 150 часов при 140 °С. В качестве показателя степени потери механической прочности в результате термо- и фотоокислительной деструкции определялся коэффициент $K_r = (\sigma_0/\sigma_t) \cdot 100$ %, где σ_0 и σ_t - прочность на разрыв до и после старения соответственно.

Таблица 1

Изменение прочностных свойств пленок полипропилена в процессах термо- и светостарения.

Стабилизатор	Конц., % масс.	K_r , % (после 25 часов УФ-облучения)	K_r , % (после 150 часов термоста-рения при 140 °С)	Энергия активации E_d , кДж/моль
ТС-8	0,4	51,5	83,0	134,4
ТС-17	0,4	28,3	86,5	173,5
ТС-8.17 (1:1)	0,4	72,1	84,8	-
Uvinul 4050 Н	0,4	27,0	82,5	127,0

Энергия активации термоокислительной деструкции E_d рассчитана по методу Бройдо [2] по данным динамической термогравиметрии в интервале температур 180-400 °С. Навеска полимера -200 мг, шкала весов -200 мг, скорость подъема температуры 5 град./мин. Большое значение E_d свидетельствует об эффективном подавлении термоокислительной деструкции в расплаве полимера. Из табл. 1. видно, что ТС-8 и ТС-17 эффективнее Uvinul 4050 Н в качестве стабилизаторов полипропилена, а смесь ТС-8+ТС-17 (1:1) проявляет себя как эффективный фотостабилизатор.

Процессы подавления термоокислительной деструкции в расплаве поликапроамида (полиамид 6) изучались методом термогравиметрического анализа (ТГА). Нестабилизированный ПКА Гродненского ПО «Химволокно» (вязкость полимера 2,8 и 3,5) помещали в пробирку, которую нагревали в атмосфере азота до 240 °С. При непрерывном перемешивании в течение 5 минут в расплав вводили стабилизатор, после чего полимер заливался в форму и охлаждался. Из охлажденного полиамида готовились пробы на дериватограф.

(навеска - 200 мг, шкала весов - 200 мг, скорость подъема температуры 5 град./мин). Данные ТГА использовались при расчете E_d по методу Бройдо в интервале 330 - 400 °С.

На рис. 4. представлена зависимость энергии активации E_d от концентрации введенных стабилизаторов. Видно, что кривые проходят через максимум около $C=0,3\%$. Так как ТС-8 и ТС-17 ни в чистом виде, ни в смеси не проявили стабилизирующего эффекта, сопоставимого с промышленными аналогами, то изучение их продолжили с целью поиска синергетических смесей, вводимых в полимер в концентрации 0,3 %.

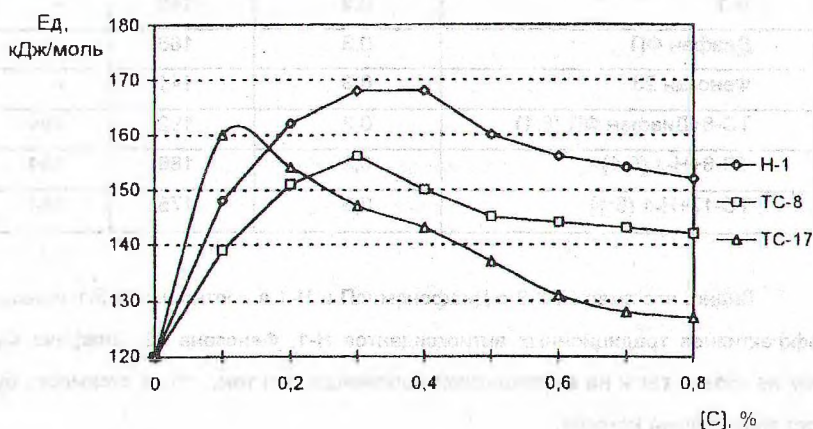


Рис. 4. Эффективность стабилизаторов в процессах термоокислительной деструкции поликапроамаида (вязкость 2,8).

В литературе по данной тематике есть сведения о возможности возникновения эффекта взаимоусиления при сочетании стабилизаторов различных типов, в том числе ПЗА и традиционных фенольных и аминных антиоксидантов. Такое взаимоусиление связывают с сочетанием различных механизмов ингибирования цепной реакции окисления полимеров. При этом замедляется не одна, а две и более стадий окисления /1,3/.

Были исследованы промышленные термостабилизаторы полимерных

материалов: Диафен ФП, Фенозан 23 (Россия), Н-1 (Украина) и их смеси со стабилизаторами ТС (табл. 2.).

Таблица 2

Эффективность стабилизаторов в подавлении высокотемпературной (330-400 °С) термоокислительной деструкции ПКА

Стабилизатор	Конц., % масс	E _d кДж/моль	
		η=2,8	η=3,5
-	-	120	144
ТС-8	0,3	156	166
ТС-17	0,1	160	-
ТС-17	0,3	147	173
Н-1	0,3	168	-
Диафен ФП	0,3	166	-
Фенозан 23	0,3	141	-
ТС-8+Диафен ФП (5:1)	0,3	192	194
ТС-8+Н-1 (5:1)	0,3	186	194
ТС-17+Н-1 (5:1)	0,3	175	184

Видно, что смеси ТС-8 с Диафеном ФП и Н-1 в соотношении 5:1 гораздо эффективнее традиционных антиоксидантов Н-1, Фенозана 23, Диафена ФП как на низко-, так и на высоковязком полиамиде. при том, что их стоимость будет значительно меньше.

Вещества серии ТС являются термо- и фотостабилизаторами, что важно при применении их в изделиях, работающих в условиях комплексного воздействия тепла и УФ-света. ТС-8 в чистом виде и особенно в смеси с ТС-17 является эффективным светостабилизатором полиолефинов. Соединения ТС проявляют термостабилизирующее действие в твердой фазе и в расплаве. На основе ТС-8 возможна разработка эффективных термостабилизаторов ПКА.

В 1996 - 1997 гг. выпущены опытные партии стабилизированных ТС-8 и ТС-17 пленок ПЭВД, в августе 1997 г. - партия материала «Спанбонд» из ПП. Выпуск проходил в обычном технологическом режиме, что подтверждает воз-

возможность промышленного использования новых стабилизаторов. Прорабатывается вопрос о создании промышленной установки синтеза веществ ТС на одном из химических предприятий РБ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. - М.: Химия, 1986. - 256 с.
2. Broido A., Semple A.//J.Polim.Sci. 1969. - Part. A.2., Vol 7, №10, P.1761-1772.
3. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. - М.: Наука, 1982. - 360 с.