

Фотостабилизатор полипропилена

Л. Ю. СМОЛЯК*, Н. Р. ПРОКОПЧУК*, В. П. ПРОКОПОВИЧ**, И. А. КЛИМОВЦОВА**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Белоруссия

**НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Белоруссия

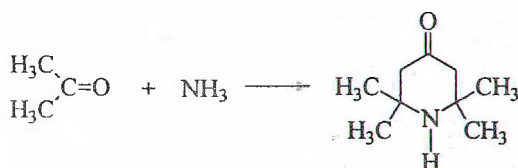
Известно, что ультрафиолетовое (УФ) облучение полимеров вызывает их ускоренное окисление кислородом воздуха, что отрицательно сказывается на физико-механических свойствах и сильно снижает сроки эксплуатации изделий из пластмасс. Для предотвращения процессов фотоокислительной деструкции в полимер необходимо вводить фотостабилизаторы. Особенно важна стабилизация полимеров, изделия из которых эксплуатируются в условиях прямого облучения солнечным светом, в частности, сельскохозяйственных материалов (пленки из полиэтилена и покровные материалы из полипропилена (ПП)). Полипропилен чрезвычайно чувствителен к процессам фото- и термоокислительной деструкции, поэтому его стабилизация особенно важна. Разработка эффективных стабилизаторов полипропилена является актуальной задачей химии и технологии полимерных материалов.

Пространственно-затрудненные амины (ПЗА) являются относительно новым классом стабилизаторов полимеров, они нетоксичны и не окрашивают полимер. Соединения данного класса производятся и рекомендуются к использованию ведущими фирмами – производителями (BASF, Hoechst, Ciba Geigy и др.) в качестве фотостабилизаторов полиолефинов.

В лаборатории стабилизации пластмасс, резин и волокон двойного подчинения: НИИ ФХП БГУ – БГТУ ведутся работы по разработке эффективных и недорогих стабилизаторов класса пространственно-затрудненных аминов [1]. Цель данной работы – усовершенствование известных технологий [2, 3] синтеза бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталата и исследование его фотостабилизирующей эффективности в полипропилене.

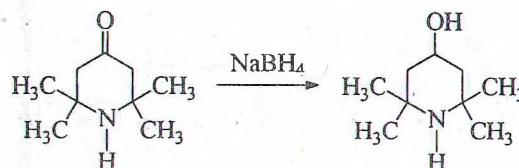
Разработанная нами технология получения бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталата включает три основных стадии.

Первой стадией является синтез 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона из аммиака и ацетона. В отличие от существующих способов [4] (повышенная температура, выход лишь 25 %) нами предлагается проведение конденсации при комнатной температуре с выходом целевого продукта 60–70 %.

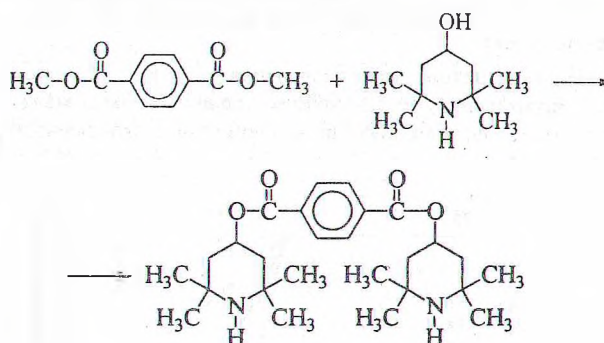


На второй стадии проводится восстановление 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона боргидридом натрия до 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола безавтоклавным методом в водно-щелочной среде, т.е. без использования органических растворителей, тогда как по методу [5] восстановление проводят в спиртовом растворе с последующим экстрагирова-

нием продукта диэтиловым эфиром.



Третья стадия синтеза – реакция перэтерификации диметилтерефталата с помощью 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола.



Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат (ТС-8) представляет собой белое кристаллическое вещество, его константы соответствуют литературным данным [1, 2].

Объектом исследования выбран нестабилизированный ПП марки Hostalen PPU производства фирмы Hoechst с индексом расплава 30 гр/10 мин. Данная марка применяется для производства покровного нетканого материала «Спанбонд» на ПО «Химволокно» (г. Светлогорск Гомельской обл., Белоруссия).

Для оценки фотостабилизирующей эффективности ТС-8 в ПП были исследованы композиции, содержащие по 0,4 % и 0,8 % (мас.) ТС-8, стабилизатора класса ПЗА Uvinul 4050 Н (BASF) и Hostavin-System VN 53984, а также чистый ПП. Hostavin-System VN 53984 (далее Hostavin-System) представляет собой 20-ти процентный концентрат стабилизатора в ПП и рекомендуется фирмой Hoechst для стабилизации «Спанбонда» в количестве 2 % (мас.), что соответствует концентрации стабилизатора в полипропилене 0,4 % (мас.).

Стабилизаторы вводили на лабораторных обогреваемых вальцах, время вальцевания 5 минут при температуре 195°C с многократным подрезанием массы. Далее на лабораторном прессе получали пленки толщиной 200–300 мкм. Температура прессования 195°C, давление 8 МПа, время прессования 30 сек. Полученные пленки подвергали облучению ртутно-кварцевой лампой ДРТ-375 (расстояние до образцов 40 см) в течении 20, 40, 60 часов, после чего определяли прочность при разрыве в соответствии с ГОСТ 14236-81, размеры 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. ИК-спектры ПП пленок снимали на спектрофотометре Spexord IR-75, по методу базовой линии определяли удельную оптическую плотность полосы поглощения карбонильных групп (1720 см^{-1}) [6].

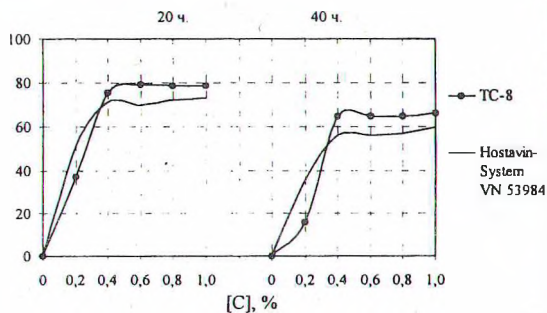


Рис. 1. Зависимость коэффициента сохранения прочности ПП композиций от концентрации ТС-8 после 20 (а) и 40 (б) часов УФ-облучения.

Из рис. 1. видно, что концентрация 0,4 % мас. ТС-8 является оптимальной, её дальнейшее увеличение не изменяет стойкости к фотодеструкции и, кроме того, экономически не оправдано.

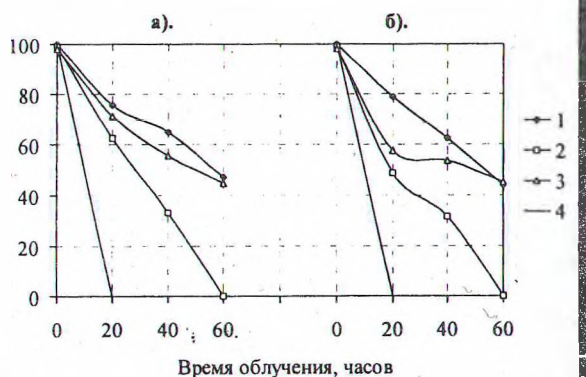


Рис. 2. Зависимость коэффициента сохранения прочности ПП композиций, содержащих по 0,4 % (а) и 0,8 % (б) стабилизаторов, от времени УФ-облучения (1–ТС-8, 2–Uvinul 4050 Н, 3–Hostavin-System, 4–без стабилизатора).

Из рисунка 2 видно, что ТС-8 как фотостабилизатор значительно превосходит аналог ПЗА-класса (Uvinul 4050 Н) и не уступает Hostavin-System. Увеличение концентрации с 0,4 до 0,8 %, как и для ТС-8, практически не сказывается на стойкости ПП к фотодеструкции в случае с Hostavin-System и Uvinul 4050 Н.

Вторым методом оценки эффективности действия стабилизаторов было определение концентрации карбонильных групп в полимере, т.к. степень деструкции макромолекул прямо пропорциональна накоплению кетонных и альдегидных групп [6].

Данные, полученные методом ИК-спектроскопии (рис. 3.) показывают, что наличие карбонильных групп в молекуле стабилизатора (Uvinul 4050 Н и ТС-8) несколько затрудняет интерпретацию полученных результатов. Для таких композиций наблюдается экстремальная зависимость с ми-

нимумом около 30–40 часов облучения. Такой характер зависимости, возможно, объясняется расходом $\text{C}=\text{O}$ групп стабилизатора в реакциях на стадии зарождения цепи окисления, например с гидроперекисями, а также взаимодействием их с УФ-светом. Последующий рост величины $D(1720)/h$ связан, очевидно, с окислением самого полимера и появлением в его составе кетонных, альдегидных и др. кислородсодержащих групп. В целом ИК исследования подтверждают результаты механических испытаний и расположение стабилизаторов по эффективности в ряду: без стабилизатора \ll Uvinul 4050 Н $<$ Hostavin-System $? <$ ТС-8.

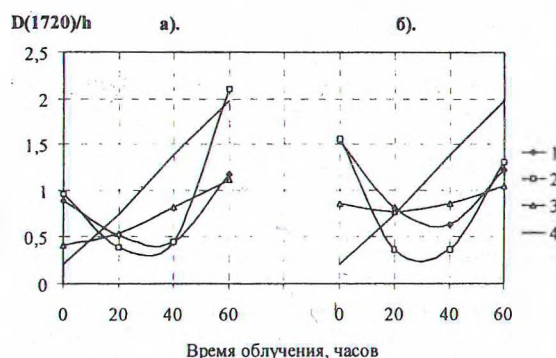


Рис. 3. Зависимость удельной оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп (1720 см^{-1}) от времени облучения для композиций, содержащих по 0,4 % (а) и 0,8 % (б) стабилизаторов (1–ТС-8, 2–Uvinul 4050 Н, 3– Hostavin-System, 4–без стабилизатора).

Проведенные испытания показали высокую эффективность бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталата (ТС-8) в качестве фотостабилизатора полипропилена, что наряду с новыми простыми технологиями его синтеза свидетельствует о перспективности его промышленного производства. По предварительным расчетам стоимость стабилизаторов, синтезированных по разработанным нами технологиям, будет в 1,5 – 2 раза ниже, чем используемых в настоящее время.

Литература

1. Прокопчук Н.Р., Смоляк Л.Ю., Хапугалле Г., Свиблов И.Н., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Новые стабилизаторы полимерных материалов // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (XVI, 1998); Рефераты докладов. №2. Т.2.-М.,1998.- С.449.
2. Dragutan, Heana; Andrei, Constantin; Dragutan, Valeriu; Nestor, Didina. Manufacture of bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)esters as stabilizers for polymers // (Combinatul Petrochimic, Brazil), Rom. RO 92,779 (CI C07D211/48), 30 Oct. 1987, Appl. 121, 19 Dec. 1985; pp.3.
3. Iguchi, Kunitoshi (Chemipro Kasei K.K.) Preparation of 4-piperidinol ester derivatives as polymer degradation inhibitors // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01, 311, 065 [89, 311, 065] (CI C07D211/46), 15 Dec. 1989, Appl. 88/137, 386, 06 Jun. 1988, pp.7.
4. Мишарин А.Ю., Аглаев А.В., Попеновский О.Л. // Изв. АН СССР, Сер.хим. 1975. № 5. С.1185–1187.
5. W.B.Luts, S.Lazarus and R.L.Meltzer // J.Org.Chem. 1962. V.27. № 5. P.1699.
6. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О., Спектральный анализ полимеров.-Л: Химия, 1986.