УДК 678.742.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕНЗОФЕНОНА CHIMASSORB-944 ДЛЯ ФОТОСТАБИЛИЗАЦИИ ПБТ

Паштова Л.Р.*, Хашхожева Р.Р., Сибекова А.Р., Шогенова Д.Х., Паштова Э.З., Машуков Н.И.

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

***mila.pashtova@yandex.ru**

Аннотация. *Исследована эффективность стабилизации ПБТ при помощи Chimassorb-944 в качестве ингибитора фотоокислительной деструкции. Рассмотрены механизмы его действия как акцептора радикалов, поглощения и преобразовывания УФ-излучения.*

Ключевые слова: фотостойкость, фотоабсорберы, светостабилизатор, ингибитора фотоокислительной деструкции, композит, полибутилентерефталат.

THE USE OF BENZOPHENONE CHIMASSORB-944 FOR PBT PHOTOSTABILIZATION

Pashtova L.R., Khashkhozheva R.R., Sibekova A.R., Shogenova J.Kh., Pashtova E.Z., Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. *The efficiency of PBT stabilization using Chimassorb-944 as an inhibitor of photooxidative degradation was studied. The mechanisms of its action as an acceptor of radicals and absorption and conversion of UV radiation were considered.*

Keywords: photostability, photoabsorbers, light stabilizer, inhibitors of photo-oxidative degradation, composite, polybutyleneterephthalate.

Введение

Полибутилентерефталат (ПБТ) сложный полиэфир термопластичного типа с хорошими инженерными свойствами. Устойчив к влаге, ползучести, огню, жирам и маслам. Предельная химическая стойкость материала также достаточно высока. Полибутилентерефталаты обладают высокой прочностью и жесткостью, превосходными электрическими свойствами и химической стойкостью, быстрым циклом формования и превосходной усадкой материала в пресс-формы при изготовлении изделий. Достоинством этого полиэфира является наличие хороших технологических свойств, связанных со скоростью кристаллизации в низкотемпературных условиях и высокой степенью текучести расплава.

Вышеперечисленные качества полимера расширяют его области применения, в связи с чем ежегодно повышается и производство полибутилентерефталата. Преимущества применения полимеров:

−развитие, рост автомобильного рынка, а также повышение спроса на электротовары закономерно увеличивают потребление полибутилентерефталата;

−используется даже в текстильной промышленности для производства одежды. Она отличается высокой износостойкостью под действием различных негативных факторов;

−востребованный материал для изготовления электротехнических деталей, в производстве электроники;

−используют полимер для производства тары. Пленка из полибутилентерефталата, которой покрывают картонные коробки настолько прочная, что не подвергаются порче даже при длительных перевозках и высоких температурах.

Однако, несмотря на превосходные характеристики, ПБТ беззащитен перед ультрафиолетовым излучением и теряет свои качественные характеристики, особенно в присутствии кислорода атмосферы.

В связи с этим механические свойства полимера ухудшаются по всему объему материала. Долговечность является важным параметром полимеров при эксплуатации, поэтому желательно увеличить полезную продолжительность жизни материала с помощью добавок, увеличивающих фотостойкость.

Разрыв и сшивание крайне нежелательны, если необходимо сохранить те свойства изделия из полимера, которыми оно обладает непосредственно после изготовления. Тем самым вызывается необходимость в повышении свето- и погодостойкости известных и создании новых, обладающих лучшими в этом отношении качествами полимеров, т. е. их фотостабилизации [1].

Наиболее опасным для полиэфиров считают диапазон световых волн 300-400 нм. Поэтому основная задача фотостабилизации сводится главным образом к введению в полимер таких соединений, которые защищают от повреждающего действия света. Механизм действия фотоабсорберов очень сложен, мало изучен. По-видимому, механизм действия основан на поглощении им света и дальнейшем переходе энергии электронного возбуждения молекул светоабсорбера в другие виды энергии. (УФ-абсорберы, экранирующие добавки, тушители возбужденных состояний, антиоксиданты и т. д.)

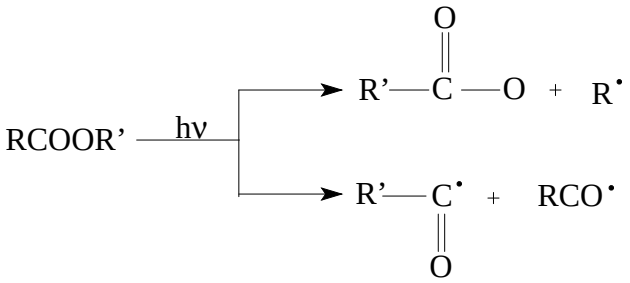
В полимерный материал светостабилизатор может быть введен на различных стадиях получения и переработки полимера либо нанесен на поверхность готового изделия. Количество вводимого светостабилизатора обычно составляет 0,25-2,0 % по массе; при использовании полимерного материала в качестве покрытия количество вводимого светостабилизатора достигает 10 %.

Эффективность светостабилизаторов зависит от их природы и концентрации, условий светового воздействия, а также свойств, размеров и формы стабилизируемого материала; оценивают эффективность по торможению химических превращений основных компонентов материалов и изменению свойств, наиболее существенных при эксплуатации (прочность, цвет, блеск и т. д.). При выборе светостабилизаторов необходимо учитывать их поглощающую способность и собственную светостойкость, а также ряд технических факторов: совместимость с материалом, устойчивость в процессе переработки и изготовления изделия, летучесть, токсичность и т. д.

Поскольку под действием света в различных материалах протекают первичные фотохимические и вторичные термические и фотохимические процессы, в качестве светостабилизаторов обычно используют вещества, способные снизить скорость одной или одновременно нескольких стадий процесса.

С учётом вышеприведённых принципов стабилизации процесс ингибирования фотоокислительной деструкции ПБТ можно представить общей схемой

I. Ингибирование на стадии зарождения цепей:



$A \xrightarrow{h\nu}$ отражение

$B \xrightarrow{h\nu} C$

$C \xrightarrow{\kappa_B}$ B + тепло,

A – фотостабилизатор, действующий по механизму экранирования;

B – фотостабилизатор, действующий по механизму «тушения»;

C – структура фотостабилизатора с водородной связью.

II. Ингибирование на стадии развития цепей

$R^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{\kappa_1} ROO^{\cdot}$

$ROO^{\cdot} + R‘H \xrightarrow{\kappa_2} ROOH + R‘^{\cdot}$

$ROOH \xrightarrow{h\nu} RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH$

$RO_2^{\cdot} \xrightarrow{\kappa_3}$ изомеризация с разрывом молекулы

$RO_2^{\cdot} + B \xrightarrow{\kappa_{ин}}$ молекулярные продукты

III. Обрыв цепи

$R^{\cdot} + R^{\cdot} \xrightarrow{\kappa_4} R\text{-}R‘$

$RO_2^{\cdot} + R^{\cdot} \xrightarrow{\kappa_5} ROOR‘$

$RO_2^{\cdot} + R'O_2^{\cdot} \xrightarrow{\kappa_6}$ молекулярные продукты

$ROOH + InH \xrightarrow{\kappa_7} ROH +$ продукты

$ROH \xrightarrow{h\nu}$ молекулярные продукты

Высокая светостойкость – одно из основных требований, предъявляемых к УФ-абсорберам. Широко используемые в качестве светостабилизаторов полимеров бензофеноны эффективно тушат эксимерную флуоресценцию полимера [2–4]. Тушение флуоресценции обусловлено, главным образом, переносом энергии электронного возбуждения с полимера на светостабилизатор. Исходя из этого высказано предположение, что указанные соединения защищают полимер от фотодеструкции путём дезактивации синглетно-возбуждённых фенильных групп полимера.

Дезактивация (тушение) возбуждённых состояний хромофорных групп полимера или примесей приводит к снижению квантовых выходов фотохимических реакций инициирования и поэтому в некоторой степени эквивалентно снижению интенсивности света. С этой точки зрения тушение выгодно отличается от экранирования тем, что эффективность действия тушителя одинакова по всей толщине образца. В качестве УФ – абсорбера действующего по данному механизму был использован промышленный светостабилизатор из класса бензофенонов (Chimassorb-944).

Chimassorb-944 фирмы «Ciba-Geigi» эффективный светостабилизатор для полиолефинов, обладает высокой стойкостью к экстракции, и обеспечивает также стойкость к термоокислению. Chimassorb-944 также почти в 3 раза эффективнее, чем стабилизаторы из класса бензофенонов. Продукт имеет разрешение FDA для использования в контакте с продуктами питания [5].

Результаты и обсуждение

Анализ литературных данных показал, что влияние добавки на фотостойкость ПБТ не изучено. В связи с этим эффективность стабилизации ПБТ при помощи Chimassorb-944 была оценена по изменению показателя текучести расплава (ПТР), который тонко реагирует на физико-химические процессы (деструкция, структурирование). На рис. 1 показана зависимость ПТР исходного и стабилизированного ПБТ от времени экспозиции в везерометре.

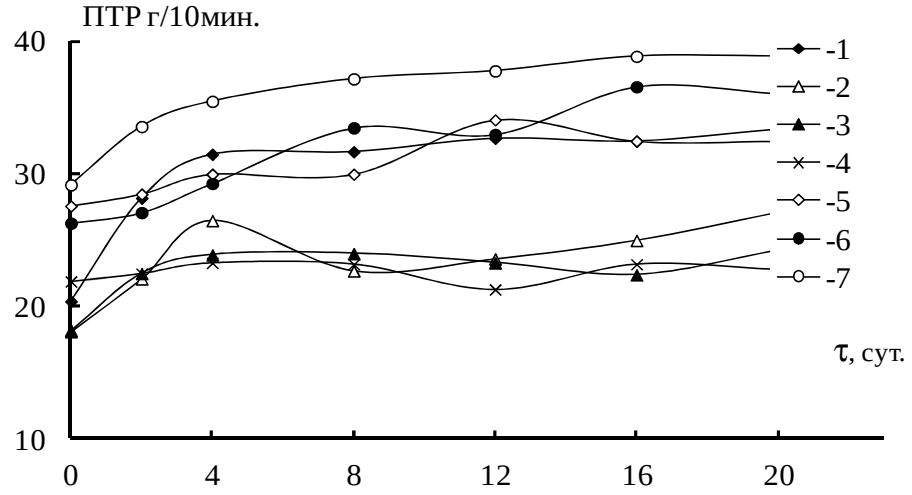


Рис. 1. Зависимость ПТР композиций ПБТ + Chimassorb-944 при фотоокислительном старении:
1 – 0 %; 2 – 0,01 %; 3 – 0,05 %; 4 – 0,1 %; 5 – 0,5 %; 6 – 1,0 %; 7 – 5,0 %

Из рисунка видно, что для достижения необходимой стойкости к фотоокислительной деструкции необходимо введение стабилизатора Chimassorb-944 в концентрациях 0,01–0,1 %.

В пользу этого говорит и изменение значений среднемассовой молекулярной массы $\overline{M}_w$ в процессе облучения в течение 20 суток. Значение $\overline{M}_w$ определяли с помощью эмпирического уравнения [1]

$$\lg ПТР = 2{,}911 - 3{,}446 * 10^{-3} \times \overline{M}_w^{0{,}557} - 1{,}590 \times 10^{-6} \times \overline{M}_w^{1{,}114}, \qquad (1)$$

где ПТР – значение показателя текучести расплава.

Результаты определений $\overline{M}_w$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Измерение среднемассовой молекулярной массы $\overline{M}_w$ в процессе фотоокислительного старения

№ 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
7	ПБТ(В-305) + 0,01 % Chimassorb-944	47,9	44,0	40,6	43,5	42,8	41,7	40,2
8	ПБТ (В-305) + 0,05 % Chimassorb-944	47,8	47,2	42,5	42,5	43,0	43,8	43,0
9	ПБТ (В-305) + 0,1 % Chimassorb-944	44,2	47,2	43,0	43,1	44,7	43,1	43,4
10	ПБТ (В-305) + 0,5 % Chimassorb-944	39,9	39,3	38,3	38,3	36,0	36,9	36,9
11	ПБТ (В-305) + 1,0 % Chimassorb-944	40,7	40,1	38,8	36,3	36,6	34,7	35,0
12	ПБТ (В-305) + 5,0 % Chimassorb-944	38,8	36,3	35,3	34,5	34,2	33,7	33,9

Как видно из табл. 1, исходный ПБТ деструктирует в течение всего времени фотостарения. Введение в ПБТ Chimassorb-944 от 0,01 % до 0,1 % (по массе) приводит к достаточно стабильным значениям $\overline{M}_w$ в процессе облучения.

Прочность полимера изменяется симбатно его молекулярной массе [6–8], поэтому деструкция макромолекул приводит к снижению прочности. Однако для практики важен прогноз изменения прочности и эластичности полимерных материалов при действии на них УФ-облучения [6]. Такими параметрами могут служить прочность на растяжение, модуль упругости и диэлектрические свойства. Все эти характеристики, дающие полную картину поведения полимера под нагрузкой рассмотрены ниже.

Анализ промышленного ПБТ и композиций стабилизированного Chimassorb-944 показывает эффективность его действия в качестве ингибитора фотоокислительной деструкции. На рис. 2 приведены кривые изменения прочности (σ_p) при облучении. Видно, что в результате светостарения изменение σ_p часто идёт неравномерно, после резкого изменения механических свойств в течение первых суток облучения, при большей продолжительности облучения последующие изменения невелики. Из рис. 2 видно, что несмотря на длительное время экспонирования, образцы на основе ПБТ с содержанием Chimassorb-944 0,05–0,1 % по своим прочностным характеристикам значительное преимущество, по сравнению с нестабилизированным материалом.

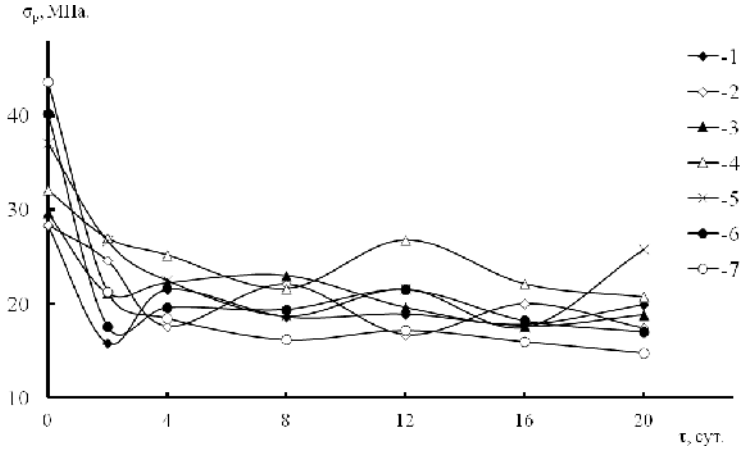


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении от продолжительности УФ-облучения композиций ПБТ + Chimassorb-944: 1 – 0 %; 2 – 0,01 %; 3 – 0,05 %; 4 – 0,1 %; 5 – 0,5 %; 6 – 1,0 %; 7 – 5,0 %

В настоящее время предполагается, что модуль упругости Е полимеров зависит от следующих параметров: во-первых, параметра, который определяется гибкостью макромолекул и является функцией температуры и временного масштаба эксперимента, во-вторых, параметра, определяющегося силами межмолекулярного взаимодействия [9].

Зависимость величины модуля упругости (Е) от времени экспозиции образцов при УФ-облучении характеризуются наличием максимума. Для всех исследованных материалов на начальных стадиях облучения наблюдается повышение Е, затем происходит некоторое снижение величины этого показателя

(табл. 2.). Причиной роста модуля упругости обычно может являться повышение степени кристалличности материала или его сшивание с образованием поперечных связей, особенно в поверхностном слое.

Таблица 2

Значения модуля упругости ПБТ исходного и стабилизированного

№ п/п	Состав композиций.	Модуль упругости 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
7	ПБТ(В-305) + 0,01 % Chimassorb-944	0,7	0,9	0,8	0,7	0,8	0,9	0,8
8	ПБТ (В-305) + 0,05 % Chimassorb-944	0,7	0,9	0,9	0,8	0,8	0,9	0,8
9	ПБТ (В-305) + 0,1 % Chimassorb-944	0,4	0,8	0,9	0,8	0,7	0,9	0,9
10	ПБТ (В-305) + 0,5 % Chimassorb-944	0,7	0,6	0,7	1,0	0,7	0,8	0,9
11	ПБТ (В-305) + 1,0 % Chimassorb-944	0,6	0,7	0,5	0,8	0,8	0,9	0,8
12	ПБТ (В-305) + 5,0 % Chimassorb-944	0,5	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9

Величину модуля упругости определяли по следующему уравнению:

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

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

Выводы

Полученные результаты показывают, что композиции, содержащие 0,05 и 0,1 % Chimassorb-944, обладают хорошей фотоокислительной стойкостью. Наличие различных энергоёмких групп в структуре Chimassorb-944 позволяет сделать вывод, что значительный удар УФ-излучения принимают именно эти группы (поглощая и преобразовывая эту энергию). Chimassorb-944 может работать двояко: во-первых, поглощает и рассеивает свет; во-вторых, действует как акцептор для радикалов. В связи с этим можно сделать вывод, что Chimassorb-944 ($C_{Chim.\ 944}$ =0,05–0,1 масс. %) является достаточно эффективным стабилизатором, который позволяет сохранить исходные физико-химические свойства ПБТФ длительное время при фотоокислительном старении, что указывает на возможности соответствующего увеличения ресурса эксплуатации изделий из них.

Библиография

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.

2. Патент США № 605.11.64. Methods and compositions for protecting polymers from UV-light / S.-B. Samuels, Cytec Technology Corp. 1998.

3. Пивоваров А.П., Гак Ю.В., Луковников А.Ф. ароматические примеси в полимерах и их влияние на фотохимические превращения // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13, № 9. С. 2110–2119.

4. Пивоваров А.П., Пивоварова Т.С., Луковников А.Ф. Механизм защитного действия оксибензофенонов и оксибензотриазолов при фотоокислении тонких плёнок полистирола // Высокомолек. соед. 1973. Т. 15, № 3. С. 661–666.

5. Демидова В.М., Беляева В.А., Колокольчикова Т.В. Тенденции применения добавок, улучшающих эксплуатационные свойства полиолефинов // Обзорная информация. Серия «Полимеризационные пластмассы». М.: НИИТЭХИМ, 1988. 245 с.

6. Савчук Т.М., Неверов А.Н. Влияние ориентации и кристалличности полиэтилентерефталата на его устойчивость к фотоокислению // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24, № 5. С. 1009.

7. Тобольский А. Свойства и структура полимеров / Под ред. Г.Л. Слонимского, Г.М. Бартенева М.: Химия, 1964. 322 с.

8. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 256 с.

9. Паштова Л.Р. Фотостабилизация полибутилентерефталата УФ-абсорберами различного механизма действия: дис… к.х.н., 02.00.06. Нальчик, 2004. 120 с.