

УДК 541.64:542.954

## ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ И МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИАЗОМЕТИНАМИ

© 2001 г. Т. А. Борукаев, Н. И. Машуков, А. К. Микитаев

Кабардино-Балкарский государственный университет  
360004 Нальчик, ул. Чернышевского, 173

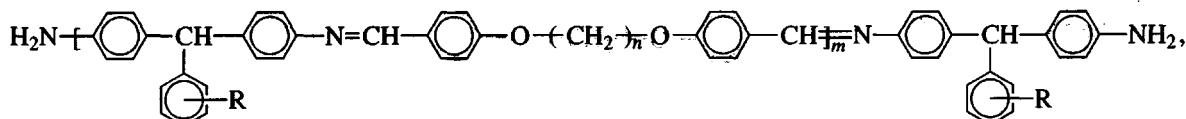
Поступила в редакцию 31.01.2001 г.  
Принята в печать 12.04.2001 г.

Изучены термические, реологические и электрические свойства полибутилентерефталата, стабилизированного полимерными антиоксидантами азометинового типа. Показано, что полиазометины успешно ингибируют радикальные процессы в полимере, протекающие при его старении, и оказывают сильное модифицирующее действие на деформационно-прочностные свойства полибутилентерефталата.

В настоящее время для стабилизации полимерных материалов на основе полибутилентерефталата (ПБТФ) используются низкомолекулярные антиоксиданты типа затрудненных фенолов, ароматических аминов и фосфорсодержащих соединений [1, 2]. Однако их применение ограничено из-за повышенной летучести, а в некоторых случаях – недостаточной совместимости ингибитора с полимером [3]. Кроме того, при высоких температурах эти антиоксиданты инициируют термоокислительную деструкцию полимеров [4]. В связи

с этим настоящая работа посвящена исследованию ингибирующей активности полимеров с системой сопряжения  $>\text{CH}=\text{N}-$ , относящихся к классу полиазометинов (ПАМ), и их влияния на деформационно-прочностные свойства ПБТФ. Известна, в частности, высокая эффективность олигоазометинов как стабилизаторов полиолефинов [5].

В качестве полимерных антиоксидантов (модификаторов) ПБТФ использовали ПАМ следующего строения:



где  $R = H, -\text{CH}_3, \text{NO}_2$ ;  $n = 2, 4, 6, 8$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАМ получали по разработанной ранее методике [6] из соответствующих диаминов и диальдегидов при избытке диамина. При этом на обоих концах молекулы содержались первичные аминные группы.

Антиоксиданты (модификаторы) вводили в ПБТФ марки В-110 опрыскиванием гранул полимера раствором ПАМ в хлороформе с последующей

их сушкой. Затем композиции ПБТФ + ПАМ экструдировали на лабораторном экструдере фирмы "Betol" (Великобритания) при 240°C. Содержание ПАМ в композициях составляло 0.1–0.3 мас. %.

Термический анализ исходного ПБТФ и композиций ПБТФ + ПАМ осуществляли на дериватографе Q-1500 фирмы МОМ (Венгрия) в динамическом режиме нагревания от 20 до 500°C на воздухе. Навески веществ составляли 100 мг, скорость нагревания – 2.5 град/мин.

Термостабильность расплавов исходного и стабилизированного ПБТФ оценивали по изменению

E-mail: deanchem@ns.kbsu.ru (Борукаев Тимур Абдулович).

значений показателя текучести расплава (ППР), который измеряли на капиллярном вискозиметре ИИРТ-М при 230°C и нагрузке 5 кг. Диаметр капилляра 2 мм.

Оценку электрических свойств ПБТФ и композиций ПБТФ + ПАМ, подвергнутых термостарению при 80°C, проводили методом диэлектрической релаксации с использованием моста переменного тока Р-5058 при частоте 10 кГц и температуре 20°C.

Деформационно-прочностные характеристики исходного и модифицированных ПБТФ определяли в ударных испытаниях по методике Шарпи. Для этих испытаний использовали маятниковый копер УТ-1/4 со шкалой энергии 4.0 Дж, снабженный пьезоэлектрическим датчиком нагрузки с непосредственным выводом сигнала на запоминающий осциллограф модели С8-13. Используя параметры диаграммы и геометрические характеристики образца, рассчитали значения разрушающего напряжения  $\sigma_p$  (МПа), деформации  $\epsilon$  (%), модуля упругости  $E$  (ГПа) и ударной вязкости  $A_p$  (кДж/м<sup>2</sup>) согласно уравнениям, приведенным в работах [7–10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение кривых ТГА образцов исходного (не-стабилизированного) и стабилизированного ПБТФ показывает, что разность между температурами 2%-ной потери массы достигает ~60°C. При этом термоокислительная стойкость композиции ПБТФ + ПАМ не уступает, а наоборот, превосходит стойкость промышленного образца ПБТФ. Как видно из рис. 1, потеря 2% массы для нестабилизированного (рис. 1, кривая 1), промышленного (кривая 2) и стабилизированного (кривая 3) полимерным антиоксидантом ( $R = H, n = 6$ ) ПБТФ, наблюдается при 270, 315 и 335°C соответственно. Ингибиция термоокислительной деструкции ПБТФ исследованным ПАМ объясняется эффектом сопряжения связей  $>CH=N-$ , π-электроны которых способны вступать в межмолекулярное обменное взаимодействие [11]. Такое взаимодействие возможно благодаря способности π-электронов переходить на более высокие энергетические уровни, что обуславливает эффективность этих соединений в качестве акцепторов свободных радикалов, особенно при высоких температурах [12]. Стабилизирующее действие ПАМ, вероятно, осуществляется и за счет концевых аминных групп [13].

Следует также заметить, что наличие в основной цепи ПАМ реакционноспособного протона триарилметановой группировки позволяет пред-

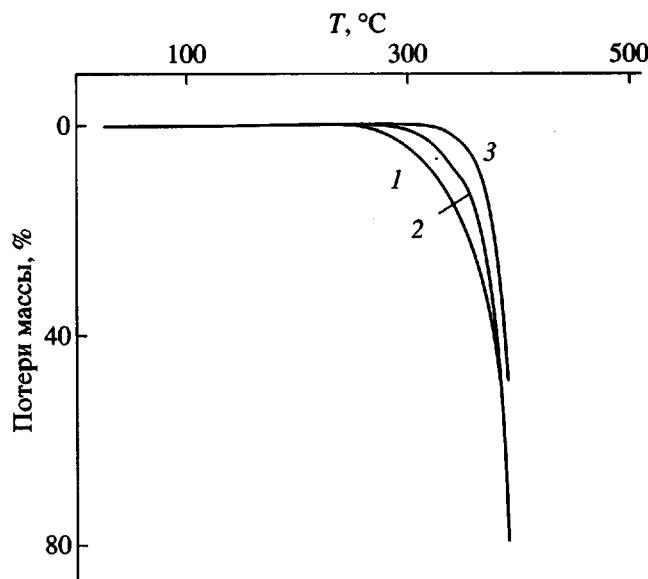
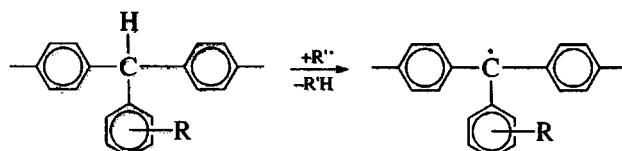


Рис. 1. Кривые ТГА образцов нестабилизированного (1) и промышленного ПБТФ (2), а также композиции ПБТФ + 0.3 мас. % ПАМ (3).

положить возможность ингибиции радикальных процессов за счет отрыва этого протона по схеме



Как известно из работы [14], такие триарилметановые радикалы являются достаточно стабильными.

Использование замещенных диаминов триарилметанового ряда для получения ПАМ снижает эффективность ингибиции термоокислительной деструкции ПБТФ. Это связано со склонностью к окислению метильной ( $-CH_3$ ) и нитро-( $-NO_2$ ) группы, в результате чего могут образоваться потенциальные источники инициаторов радикальных процессов.

Доводом в пользу ингибиции ПАМ радикальных процессов является и тот факт, что введение его в реакционную систему, в количестве 2 мас. % подавляет радикальную полимеризацию стирола в течение всего времени эксперимента (6 ч). Аналогичные результаты получены при введении ПАМ в количестве 1.5 и 1.0 мас. % (рис. 2). Учитывая, что в систему вводили 1.0 мас. % пероксида бензоила, можно утверждать, что ингибирующая активность таких полимерных систем высока. Положительным фактором для синтези-

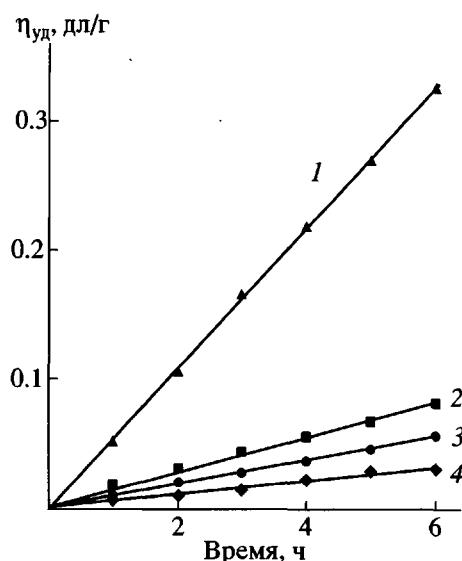


Рис. 2. Ингибирирование инициируемой 1% пероксида бензоила полимеризации стирола в присутствии ПАМ при 80°C. 1 – без ингибитора; 2–4 – в присутствии 2 (2), 1.5 (3), 1% ПАМ (4).  $\eta_{уд}$  – удельная вязкость 10%-ного раствора в бензоле при 20°C.

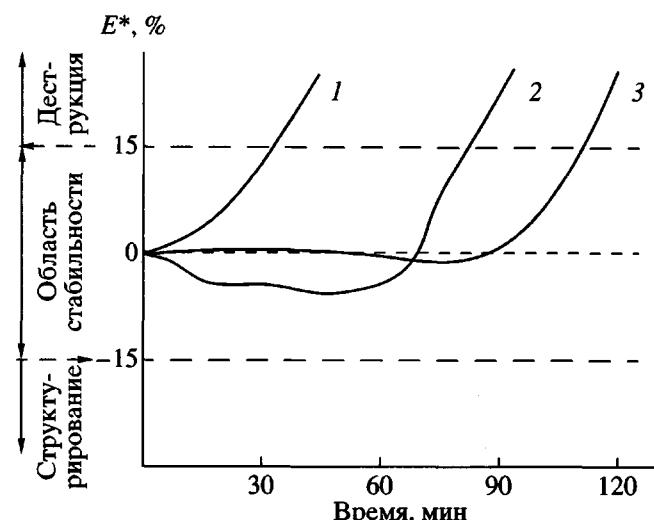


Рис. 3. Термостабильность расплава нестабилизированного (1) и промышленного ПБТФ (2), а также композиции ПБТФ + 0.3 мас. % ПАМ (3) при термоокислительном старении.  $T = 260^\circ\text{C}$ . ППР измерен при  $T = 230^\circ\text{C}$  и нагрузке 5 кг.  $E^* = [(PPTP_t - PPTP_{исх}) / PPTP_{исх}] \times 100\%$ .

рованных ПАМ является то, что гибкие развязки могут создавать благоприятные стерические условия протекания реакции взаимодействия со свободными радикалами. При наличии на концах

Таблица 1. Результаты исследования изменения диэлектрических показателей ПБТФ и ПБТФ + ПАМ на частоте  $10^4$  Гц при термоокислительном старении ( $80^\circ\text{C}$ )

Материал	Продолжительность испытания, ч	$\epsilon'$	$\operatorname{tg} \delta \times 10^2$
ПБТФ, нестабилизированный образец	0	2.0	1.2
	3	2.8	2.0
	6	3.5	3.2
	10	4.0	4.5
ПБТФ, нестабилизированный образец	0	2.3	1.0
	3	2.5	1.0
	6	2.8	1.5
	10	3.5	2.0
ПБТФ + 0.3% ПАМ	0	2.1	1.4
	3	2.0	0.7
	6	2.2	2.0
	10	3.0	1.5

макромолекул ПАМ карбонатных групп наблюдали снижение ингибирующей эффективности радикальных процессов.

Стабилизирующая способность ПАМ подтверждается и результатами испытаний образцов ПБТФ + ПАМ на устойчивость к окислению кислородом воздуха при соответствующих температурах. При этом продолжительность сохранения свойств ПБТФ дает возможность оценить эффективность антиоксиданта. Так, результаты исследования термостабильности расплава нестабилизированного, промышленного ПБТФ и ПБТФ + + 0.3 мас. % ПАМ диэлектрическим методом показали достаточно высокую эффективность разработанных композиций при высоких температурах ( $260^\circ\text{C}$ ) (рис. 3). В свою очередь это подтверждает способность ПАМ ингибирировать радикальные процессы при высоких температурах.

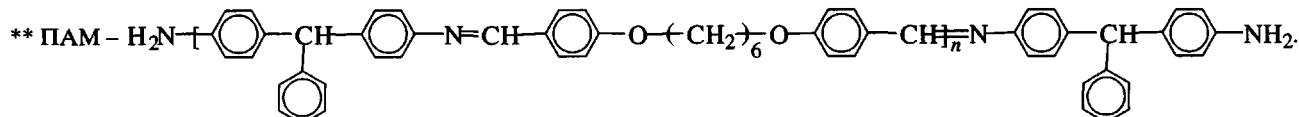
Для оценки кинетики окисления ПБТФ-композиций последние в виде пластин толщиной 1 мм подвергались термостарению на воздухе при  $80^\circ\text{C}$  с последующим измерением диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ .

Анализ данных табл. 1 показывает, что добавка ПАМ в ПБТФ обеспечивает его термостабильность в течение 10 ч. И в данном случае промышленная рецептура (образец 2) уступает ком-

**Таблица 2.** Деформационно-прочностные свойства образцов ПБТФ и композиций ПБТФ + ПАМ в условиях ударных испытаний по Шарпи\*

Образец, №	Содержание ПАМ** в ПБТФ, мас. %	$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_p$ , МПа	$E$ , ГПа	$\varepsilon_p$ , %
1	0 (промышленный)	18	25	1.1	2.4
2	0.1	22	35	1.3	3.0
3	0.3	29	66	0.9	7.0

\* Образцы испытаны с надрезом 0.2 мм.



позиции ПБТФ + 0.3% ПАМ, так как обеспечивает защиту против термоокисления только в течение 6 ч.

Следует отметить, что ПАМ оказывает и модифицирующее действие на ПБТФ. Результаты ударных испытаний (табл. 2) показывают, что при введении в ПБТФ добавки ПАМ происходит улучшение механических свойств исходного ПБТФ. Как видно из табл. 2, образец ПБТФ + + 0.3% ПАМ имеет наибольшее значение  $A_p$ . Это объясняется увеличением пластичности композиции данного состава. В пользу такого утверждения свидетельствуют уменьшение значения  $E$  при росте соответственно  $\varepsilon_p$ . При этом плотность и температура плавления образцов ПБТФ + ПАМ оказались ниже, чем исходного полимера. Однако, как следует из табл. 2,  $\sigma_p$  ПБТФ увеличивается в 2.5 раза при введении в него 0.3% ПАМ. Видимо, при добавке ПАМ в ПБТФ происходит существенное изменение надмолекулярной структуры полимера за счет образования слабых межмолекулярных связей между ПАМ и ПБТФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гвоздев Д.В., Блюменфельд А.Б., Калугина Е.В., Соловьева И.И., Колеров А.С., Кацевман М.Л. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЭХим, 1990. № 2. С. 12.
- Mathur M.R., Shukla S.R., Sawant P.B. // Polym. J. 1996. V. 28. № 3. P. 189.
- Vasnetsova O.A., Gladyshev G.P. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 9. С. 1695.
- Шляпников Ю.А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1005.
- Хинькис С.С., Фролова Н.Б., Емельянова А.Т., Бородулина М.З., Поляков Ю.Н. // Пласт. массы. 1972. № 7. С. 20.
- Борукаев Т.А., Тленкопачев М.А., Бондаренко Г.Н., Филатова М.П., Дзюбина М.А., Паренаго О.П., Микитаев А.К., Беканов М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 30. № 3. С. 503.
- Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981.
- Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978.
- Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.
- Wolstenholme W.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1962. V. 21. № 2. P. 332.
- Берлин А.А., Мирошниченко Е.А., Лебедев Ю.А., Черкашин М.И., Чайсер Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 7. С. 1501.
- Берлин А.А., Герасимов Б.Г., Иванов А.А., Рева Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 254.
- Shelton J.R., Win H. // Industr. and Eng. Chem. 1944. V. 30. P. 728; 1946. V. 30. P. 71.
- Braun D., Faust J. // Makromol. Chem. 1969. B. 121. S. 205.
- Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983.

## Poly(butylene terephthalate) Stabilized and Modified by Polyazomethines

T. A. Borukaev, N. I. Mashukov, and A. K. Mikitaev

*Kabardino-Balkar State University,  
ul. Chernyshevskogo 173, Nalchik, 360004 Russia*

**Abstract**—The thermal, rheological, and electrical properties of poly(butylene terephthalate) stabilized by polymeric antioxidants of the azomethine type were studied. It was shown that polyazomethines efficiently inhibit radical processes occurring in the polymer during its aging and exert a strong modifying effect on the mechanical properties of poly(butylene terephthalate).