

УДК 547.64

## НЕЦЕПНАЯ АНТИОКСИДЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Китиева Л.И., Борукаев Т.А., Машуков Н.И., Микитаев А.К.,  
Султыгова З.Х., Саламов А.Х.

ФГБОУ ВПО «Ингушский государственный университет», Назрань, e-mail: бага@inbox.ru

Рассмотрены основные закономерности синтеза полибутилентерефталата реакцией равновесной поликонденсации. Приводятся результаты термического анализа промышленного ПБТ и стабилизированных композитов ПБТ + Fe/FeO. Получена высокодисперсная смесь Fe/FeO методом термического разложения дигидрата оксалата железа, которая введена в полибутилентерефталат (ПБТ) для увеличения роста температуры плавления. Рассмотрены термические методы исследования исходного и стабилизированного ПБТ с применением микропроцессорного дериватографа «С» фирмы MOM (Венгрия). Разработаны полимерные композиционные материалы, позволяющие устранить ряд недостатков полибутилентерефталата такие, как термостабильность и устойчивость расплава модификаций, с последующей стабилизацией механизма действия. Приводятся экспериментальные данные о дифференциально-термическом анализе композиций на основе ПБТ и Fe/FeO в процессе термоокисления. Показано, что с увеличением содержания Fe/FeO наблюдается незначительный рост температуры плавления. При этом с увеличением содержания Fe/FeO происходит уменьшение площади эндотермического пика.

**Ключевые слова:** стабилизация полибутилентерефталата, дигидрат оксалата железа

## POLIBUTILENTEREFTALAT'S NOT CHAIN ANTI-OXIDIZING STABILIZATION

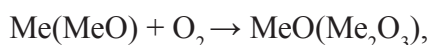
Kitieva L.I., Borukayev T.A., Mashukov N.I., Mikitayev A.K.,  
Sultygova Z.H., Salamov A.H.

FGBOU VPO «Ingush State University», Nazran, e-mail: бага@inbox.ru

The main regularities of synthesis полибутилентерефталата are considered by reaction of equilibrium polycondensation. Results of the thermal analysis of industrial PBT and the stabilized composites of PBT + Fe/FeO are given. The high-disperse mix of Fe/FeO is received by a method of thermal decomposition of a dihydrate of oxalate of iron which is entered in полибутилентерефталат (PBT), for increase in growth of temperature of melting. Thermal methods of research of initial and stabilized PBT with application of a microprocessor derivatograf «С» of MEGOHM firm (Hungary) are considered. The polymeric composite materials, allowing to eliminate a number of shortcomings полибутилентерефталата as heat stability and stability of fusion of modifications with the subsequent stabilization of the mechanism of action are developed. Experimental data on differentsialno – thermal analysis of compositions based on PBT and Fe/FeO during thermal oxidation, it is shown that with increasing Fe/FeO observed a slight increase in the melting point. With increasing content of Fe/FeO is reducing the area of endothermic peak.

**Keywords:** stabilization полибутилентерефталата, dihydrate of oxalate of iron

В настоящее время нецепное ингибирование термоокислительной деструкции полимеров занимает значительное место в науке и практике стабилизации высокомолекулярных соединений. Суть этого метода заключается в дезактивации веществ, участвующих в любых реакциях, приводящих к деструкции полимеров. Так, если активным центром является кислород, растворенный и диффундирующий в матрицу полимера, то его можно эффективно связать высокодисперсными металлами в нульвалентном состоянии и их оксидами низкой валентности, известными в литературе как «пирофорные», по схеме [4]:



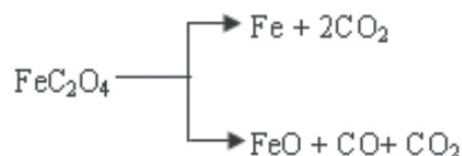
где Me–Fe.

В свою очередь такие металлы и оксиды получают из органических солей – формиатов, оксалатов и др. [2]. При этом высокодисперсные металлы, генерируемые из формиатов и оксалатов, имеют высокую

удельную поверхность и характеризуются значительными дефектами в кристаллической решетке [5].

В наших исследованиях в качестве источника акцептора кислорода использован дигидрат оксалата железа (II)  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  как оптимальный с точки зрения доступности, простоты технологии, генерирования активного начала (Fe/FeO) и экономичности.

Высокодисперсную смесь (Fe/FeO) получали термическим разложением  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  согласно схеме:



Полученная таким образом высокодисперсная смесь Fe/FeO имела следующие характеристики, приведенные в табл. 1.

Свежеприготовленная смесь Fe/FeO предохраняется от окисления обработкой

поверхности частиц гексаном или гептаном. Затем, при введении Fe/FeO в полибутилен-терефталат (ПБТ) экструзией готовят концентрат ПБТ/Fe/FeO с высоким содержанием Fe/FeO ≈ 5–10 масс%. Приготовленный таким образом гранулированный концентрат ПБТ/Fe/FeO Z представляет собой «выходную форму» и может храниться длительное время без потери стабилизирующей активности.

**Таблица 1**  
Характеристики высокодисперсной смеси Fe/FeO

Насыпная плотность, $d_n$ , г/см <sup>3</sup>	5,4
Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	78
Средний диаметр частиц, $D_c$ , мкм. (определ. рентгенографическим методом)	0,1–0,3
Скорость окисления $W$ , моль(O <sub>2</sub> )·2(Fe/FeO)·с <sup>-1</sup> z <sup>2</sup>	~10 <sup>-7</sup>
Соотношение Fe/FeO в смеси, вес. части (мессбауэрская спектроскопия)	50:50
Акцепторная емкость, $V_z$ , моль(O <sub>2</sub> )/2(Fe/FeO) (рассчитывались по уравнению реакций $2Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$ ; $4Fe + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$ )	0,015

В свою очередь рабочие композиции ПБТ + Fe/FeO готовятся диспергированием концентрата ПБТ + Fe/FeO в основной массе ПБТ экструзией.

В дальнейшем были исследованы термические свойства исходного и стабилизированного ПБТ.

Одним из наиболее эффективных для прогнозирования ресурса эксплуатации полимерных изделий является дериватографический метод исследования. Из дериватографических методов исследования наибольшее распространение получил динамический теромограмметрический анализ (ТГА) и дифференциально-термический анализ (ДТА), которые являются одними из ускоренных и информативных методов, позволяющих провести сравнительную оценку стабилизированных и нестабилизированных полимеров. С помощью кривых ТГА можно рассчитать ряд кинетических и термодинамических параметров процесса деструкции полимеров.

Термостабильность исходного ПБТ и композиций на его основе оценивались по следующим параметрам:

1) температуре 2-, 5-, 10- и 50%-й потери массы в одних и тех же условиях эксперимента (скорость нагрева и среда);

2)  $E_{тод}$  – энергии активации термоокислительной деструкции, определенной по методу Редферна-Коутса [1] из выражения:

$$\lg [1 - (1 - \alpha)^{1-n}] / T^2(1 - n) = \\ = \lg [AR(1 - 2RT)/E] / \nu E - E/2,3RT;$$

где  $\alpha$  – массовая доля образца, разложившаяся за время  $T$ ;  $\nu$  – скорость нагревания;

3)  $S_1$  – количественный критерий эффективности стабилизирующей определяли по формуле [4]:  $S_1 = (T_{2\%} - T_n) / \nu$ , где  $T_{2\%}$  – температура 2%-й потери массы – определялась из ТГ-диаграмм, а температура плавления ( $T_n$ ) – из диаграмм ДТА.

Анализ результатов термических исследований, приведенных в табл. 2, показывает, что значение  $T_{2\%}$  для композитов ПБТ + Fe/FeO выше на 40–50°C, чем у исходного полимера, причем термоокислительная стойкость композитов ПБТ + Fe/FeO зависит от содержания Fe/FeO в образце. Так, для ПБТ (В – 305) + Fe/FeO, где  $C_{Fe/FeO} = 0,05\%$  (масс.),  $T_{2\%} = 325^\circ\text{C}$ , тогда как для исходного ПБТ (В-305) и промышленного образца это значение составляет 270 и 312°C соответственно [1, 2].

Следует отметить, что увеличение содержания Fe/FeO до 0,1% не приводит к снижению значений  $T_{2\%}$  ниже уровня нестабилизированных и промышленных образцов. Однако происходит нивелирование  $T_{5\%}$  и  $T_{10\%}$  (одновременно с окислительными протекают процессы чисто термической деструкции) при сохранении градиента по значениям  $T_{2\%}$ . Это косвенно подтверждает, что реализуется механизм нецепного ингибирования термоокислительной деструкции, т.е. введение Fe/FeO в ПБТ приводит к тому, что деструкция полимера протекает в условиях кислородного «голодания».

При этом процесс термоокислительной деструкции ПБТ как бы «превращается» в термическую, которая протекает с меньшей скоростью. Эти выводы хорошо согласуются и со значениями  $E_{тод}$  и  $S_1$  (табл. 2), которые значительно выше для композитов ПБТ + Fe/FeO (≈ в два раза) чем у исходного и промышленного образцов. Следовательно, эти данные говорят о том, что в условиях высокотемпературного диффузионного режима окисления акцепторы кислорода являются эффективными и значительно превосходят фенольные антиоксиданты.

Анализ кривых ДТА и ДТГ образцов на основе ПБТ и кондиций ПБТ + Fe/FeO подтверждает результаты ТГА. Так, характер кривых ДТА образцов ПБТ (нестаб.), (образец № 6 табл. 2, рисунок, кривая 1), ПБТ (пром.), (образец № 7, табл. 2, рисунок, кривая 2) и композиций ПБТ + Fe/FeO

(рисунок, кривая 3) показывает, что с увеличением содержания Fe/FeO наблюдается незначительный рост температуры плавления. При этом с увеличением содержания

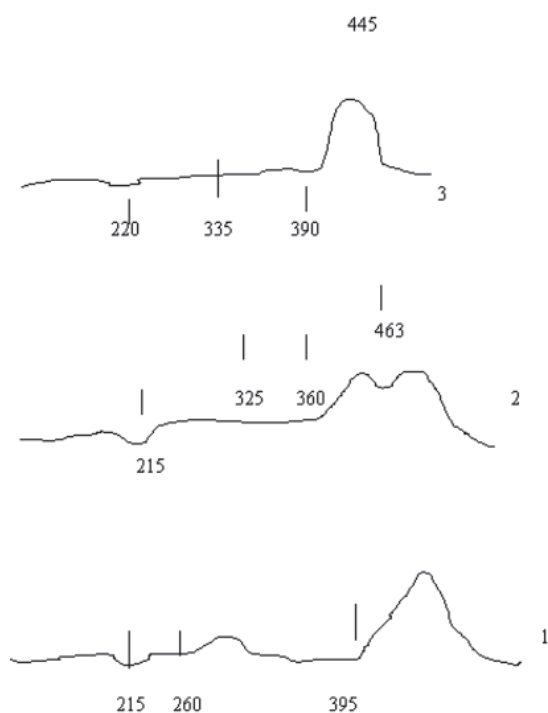
Fe/FeO происходит уменьшение площади эндотермического пика. Это является следствием изменения морфологии полимерной матрицы, т.е. структурных изменений.

Таблица 2

Термические характеристики ПБТ и композиций ПБТ + Fe/FeO при нагревании на воздухе в динамическом режиме\*

№ п/п	Образец	Температуры потери массы				E <sub>тод</sub> , кДж/моль	S <sub>p</sub> , мин
		2%	5%	10%	50%		
1	ПБТ (В-305)-нестаб.	270	330	355	375	111,7	22,0
2	ПБТ (В-305)-пром.	312	345	355	390	116,7	34,8
3	ПБТ (В-305)+0,05% Fe/FeO	325	342	352	380	271,7	44,0
4	ПБТ (В-305)+0,1 Fe/FeO	323	344	350	380	224,7	41,2
5	ПБТ (В-305)+0,5 Fe/FeO	315	340	353	380	193,9	38,0
6	ПБТ (В-305)-нестаб.	280	333	350	368	116,2	27,2
7	ПБТ (В-305)-пром.	315	345	360	380	191,9	41,2
8	ПБТ (В-305)+0,01% Fe/FeO	320	350	360	380	208,8	40,0
9	ПБТ (В-305)+0,05% Fe/FeO	325	345	360	380	230,8	44,0
10	ПБТ (В-305)+0,1% Fe/FeO	323	350	360	380	222,5	46,0
11	ПБТ (В-305)+0,5 Fe/FeO	320	348	355	378	217,8	46,0
12	ПБТ (В-305)+1,0% Fe/FeO	320	345	352	378	218,3	42,0

Примечание. \* – скорость подъема температуры, 2,5 град/мин.



Кривые ДТА образцов на основе:  
1 – ПБТ (нестаб.); 2 – ПБТ (пром.);  
3 – ПБТ+0,1% Fe/FeO

В результате такого взаимодействия фрагменты макромолекулы оказываются фиксированными на частицах металла, что ведет к снижению сегментальной подвижности макромолекул. При этом маловероят-

но, что введение высокодисперсной смеси Fe/FeO перевело бы часть аморфной фазы ПБТ в кристаллическую. По всей видимости, частицы Fe/FeO вследствие их малого размера (0,1–0,3 мкм) в первую очередь концентрируются в более рыхлых аморфных областях ПБТ, тем самым затрудняя соответствующее молекулярное движение как за счет уменьшения свободного объема, так и за счет увеличения плотности сетки молекулярных зацеплений.

Как видно из рис. 1, участки кривых ДТА нестабилизированного, промышленного ПБТ и ПБТ + Fe/FeO, соответствующие термоокислительным процессам, значительно отличаются друг от друга. Так, для случая нестабилизированного ПБТ окислительные процессы начинаются уже при температуре 260 °С. Введение Fe/FeO в ПБТ смещает начало деструктивных процессов в область более высоких температур. Наиболее оптимальной представляется концентрация  $C_{\text{Fe/FeO}} \approx 0,05\text{--}0,1\%$  (масс.), которой соответствует температура начала деструкции 335 °С, в то время как у промышленного образца температура начала окисления по ДТА – 325 °С. Анализ дальнейшего хода кривых ДТА показывает появление вторичных, с большей площадью под кривой, пиков термоокислительной деструкции, которые соответствуют активной фазе процесса термоокисления. Кривая ДТА ПБТ (пром.) (рис. 1, кривая 2) мало отличается от других термограмм. Однако эндотермический

пик, соответствующий окислению полимера, имеет перегиб в интервале температур 462–466 °С. Связано это с тем, что в матрице полимера в процессе термоокисления происходит структурирование. При этом, как следует из характера кривой, скорость окисления полимера выше, чем скорость структурирования. Для остальных образцов сравнение экзотермических пиков показывает их незначительное расхождение по высоте и площади.

Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить, что частицы Fe/FeO выступают ингибитором термоокислительной деструкции ПБТ в начальной (диффузионной) стадии окислительного процесса. При этом период индукции термоокисления определяется во-первых, скоростью диффузии кислорода в полимерную матрицу, которая значи-

тельно ниже для композитов ПБТ + Fe/FeO вследствие повышенного значения плотности сетки молекулярных зацеплений; во-вторых, временем исчерпания акцептирующего потенциала Fe/FeO по реакции  $Fe(FeO) + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$ .

Все перечисленные выше факторы обуславливают понижение скорости окисления композитов ПБТ + Fe/FeO в сравнении с нестабилизированным ПБТ и промышленной рецептурой.

В пользу этого говорят и результаты измерения показателя текучести расплава (ПТР) образцов ПБТ и ПБТ + Fe/FeO, подвергнутых термостарению при температуре 260 °С. В этом случае период термостабильности расплава ПБТ и композитов ПБТ + Fe/FeO определялся по отклонению значения ПТР от первоначального в процессе термостарения на 15% и более [3, 5] табл. 3.

**Таблица 3**

Термостабильность расплава композиций на основе ПБТ и Fe/FeO\* в процессе термоокисления

№ п/п	Состав композиций	ПТР <sub>исх</sub> , °С/10 мин	ПТР/Е <sub>тс</sub>			
			30 мин	60 мин	90 мин	120 мин
1	ПБТ (В-305) – нестаб.	77	–	–	–	–
2	ПБТ (В-305 – пром.)	36	28/–22	25/–20	20/–44	18/–50
3	ПБТ (В-305) + 0,01 Fe/FeO	31	33/+7	39/+26	39/+26	36/+16
4	ПБТ (В-305) + 0,05 Fe/FeO	27	33/+22	31/+15	26/–4	26/–4
5	ПБТ (В-305) 0,1 Fe/FeO	32	30/–6	30/–6	29/–9	28/–13
6	ПБТ (В-305) 0,5 Fe/FeO	28	29/+4	34/+21	35/+25	34/+25
7	ПБТ (В-305) 1,0 Fe/FeO	31	31/0	28/–10	28/–10	27/–13

Примечание. \* – температура термостарения 260 °С; ПТР измерен при 230 °С и нагрузке 5 кг. В числителе – текущее значение ПТР, в знаменателе – отклонение ПТР от исходных значений в процессе термостарения, %.

Эти результаты говорят о том, что Fe/FeO является эффективным стабилизатором термоокислительной деструкции ПБТ при  $T > T_{пл}$ , т.е. расплава полимера. Как показано в источниках [1, 4], акцептирующая способность Fe/FeO к кислороду возрастает с повышением температуры. В то же время из таблицы видно, что значение ПТР промышленного ПБТ значительно (примерно в два раза) снизилось. Очевидно, это связано с образованием, по аналогии с ПЭТ химических сшивок при высокотемпературном окислении ПБТ, что и приводит к увеличению вязкости расплава. Следует отметить, что для всех исследованных композитов ПБТ + Fe/FeO  $ПТР \geq ПТР_0$  (табл. 3), а это означает полное подавление процесса сшивания ПБТ введением Fe/FeO.

Как видно из табл. 3, для достижения необходимой стойкости к термоокислительной

деструкции в композициях ПБТ + Fe/FeO (сравнимой с аналогичной характеристикой промышленной рецептуры) при отсутствии структурной стабилизации необходимо введение  $Fe/FeO \geq 0,1\%$  (масс.).

Следует отметить, что несколько выделяется образец ПБТ (В-305) + 0,05 Fe/FeO. Так, наблюдается повышение значений ПТР, обусловленное снижением  $V_3$ . Однако в дальнейшем происходит падение значений ПТР до уровня исходного.

#### Выводы

Смесь Fe/FeO эффективна как при высокотемпературной переработке ПБТФ, так и при эксплуатации изделий из него. В условиях высокотемпературного окисления структурная стабилизация в композиции ПБТ + 0,05 Fe/FeO превосходит по эффективности нецепную стабилизацию.

Практическая значимость научно-исследовательской работы заключается в разработке эффективных технологий стабилизации и модификации полимеров. Такая технология позволила создать полимерные материалы, устойчивые к воздействию повышенных температур и света, обладающие высокими физико-механическими свойствами. Полученные материалы применяются в электротехнической промышленности в качестве различных изоляторов.

#### Список литературы

1. Борукаев Т.А., Китиева Л.И., Машуков Н.И., Микитаев А.К. Влияние добавки Fe/FeO на физико-механические свойства полибутилентерефталата // Пластические массы. – 1999. – № 9. – С. 7–9.
2. Браун М., Доллимор Д., Галвей. Реакции твердых тел. – М.: Мир, 1983. – С. 360.
3. Васнецова О.А. Макрокинетика ингибированной акцепторами кислорода деструкции термостойких полимеров. Тезисы докладов I Всесоюзного симпозиума по макроscopicкой кинетике и химической изодинамике. – Черноголовка, 1984. – С. 133–134.
4. Гладышев Г.П., Ершов Ю.Р., Шустова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. – М.: Химия. 1979. – С. 272.

5. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, 1990. – С. 298.

#### References

1. Borukayev T.A. Kitiyeva L.I. Mashukov N. I. Miki-tayev A.K. Influence of an additive of Fe/FeO on physico-mechanical properties полибутилентерефталата // Plastics. 1999 no. 9. pp. 7–9.
2. Brown M., Dollimor D., Galvey. Reactions of firm ph. of M: World, 1983 pp. 360.
3. Vasnetsova O.A. Macrokinetics inhibited acceptors of oxygen of destruction of heat-resistant polymers. Theses of reports of I All-Union symposium on macroscopic kinetics and chemical isodynamics. Chernogolovka. 1984 pp. 133–134.
4. Gladyshev G.P., Ershov Y.R. Shustova O.A. Stabilization of heat-resistant polymers. M: Chemistry. 1979 pp. 272.
5. Denisov E.T. Oxidation and destruction of carbon-chain polymers. L.: Chemistry, 1990 pp. 298.

#### Рецензенты:

Алакаева Л.А., д.х.н., профессор кафедры неорганической и физической химии, КБГУ, г. Нальчик;

Хаширова С.Ю., д.х.н., профессор кафедры неорганической и физической химии, КБГУ, г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 18.04.2013.