

Модификация полибутилентерефталата добавками простых и сложных полифениленэфироксиматов

Modification of polybutylene terephthalate by additives of simple and complex polyphenylene ether oxymates

Ю.И. МУСАЕВ¹, Э.Б. МУСАЕВА¹, Г.М. ДАНИЛОВА-ВОЛКОВСКАЯ²

YU.I. MUSAEV¹, E.B. MUSAeva¹, G.M. DANILOVA-VOLKOVSKAYA²

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

² Филиал Северо-Кавказского федерального университета г. Пятигорск

¹ Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

² North-Caucasus Federal University (Branch), Pyatigorsk, Russia

musaev41@mail.ru

Использование в качестве модификаторов в композициях с полибутилентерефталатом 0,5–1% синтезированных полифениленэфирформальоксимата или полифениленэфирарилатоксимата увеличивает термостойкость композитов, меняет ПТР расплава до величин, удобных для переработки.

Ключевые слова: дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира, полифениленэфирформальоксимат, полифениленэфирарилатоксимат, полибутилентерефталат, композиты

The use 0.5–1% of synthesized polyphenylenesterformaloximate and polyphenylenetherarylateoximate as modifiers in compositions with polybutyleneterephthalate increases the heat resistance of composites, changes the PTR to values convenient for processing.

Keywords: diketoxime of 4,4'-diacetyldiphenyl ester, polyphenylenesterformaloximate, polyphenylenetherarylateoximate, polybutyleneterephthalate, composites

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-34-36

Введение

В последнее время синтез полимеров на основе новых мономеров значительно возрос. Однако в настоящее время очень мало примеров выпуска промышленных полимерных материалов на их основе. В то же время очень быстро растет количество новых полимерных материалов в виде смесей полимеров и композитов на основе уже известных полимеров и новых полимеров, обладающих комплексом новых полезных свойств [1].

Одним из наиболее перспективных и универсальных термопластичных полимеров, который находит широкое применение в качестве конструкционного материала, является полибутилентерефталат (ПБТФ) [2].

Химический состав ПБТФ $[-CO-C_6H_4-COO-(CH_2)_4-O-]_n$ известен уже более 60 лет, но в последнее время он привлекает внимание исследователей благодаря росту его производства. ПБТФ обладает высокой твердостью, стабильностью размеров, жесткостью, хорошими диэлектрическими свойствами, устойчивостью к химически активным веществам и повышенным температурам. Полибутилентерефталат характеризуется высокими значениями прочности, которые удачно сочетаются с высокой износостойкостью и высокой ударной вязкостью при низких температурах. ПБТФ является хорошим антифрикционным материалом, обладает более низкой, чем у ПЭТФ, технологической усадкой. Прозрачность аморфного ПБТФ достигает 90%. Присутствие в макроцепи ПБТФ сравнительно большой по длине алифатической части (по сравнению с ПЭТФ) придает водопоглощение менее 0,1%. В отличие от полиамидов, у ПБТФ, благодаря небольшому водопоглощению, сохраняется стабильность электроизоляционных и механических свойств в условиях повышенной влажности. Сочетание высокой скорости формирования структуры и свойств (физико-химических, механических и диэлектрических) расширило сферы практического применения ПБТФ и композитов на его основе в различных отраслях промышленности. Главными потребителями ПБТФ и композиционных материалов на его основе являются такие отрасли промышленности, как автомобиль- и машиностроение.

Несмотря на широкое применение, полибутилентерефталат в России не производится в достаточно высоких масштабах. Мировые производственные мощности ПБТФ составляют свыше 1,1 млн. тонн в год и сосредоточены в Европе, США и в азиатских странах – в первую очередь в Китае, Японии и Тайване. Все возрастающие масштабы мирового производства ПБТФ и различных изделий из него увеличивают требования к его качеству.

Известны различные полимерные композиции полибутилентерефталата с термостабилизаторами [2], использование которых позволяет обеспечить эффективную стабилизацию композитов при умеренных температурах, однако при этом ухудшаются исходные физико-химические свойства полимеров в процессе переработки их из расплава.

Ранее нами на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира были синтезированы полифениленэфирформальоксимат (ПФЭФО) и полифениленэфирарилатоксимат (ПФЭАО) и изучены их термические и физико-химические свойства [3]. Было установлено, что синтезированные ПФЭФО и ПФЭАО устойчивы к воздействию агрессивных сред, являются хорошими электрическими изоляторами, обладают высокой термической стабильностью и хорошими диэлектрическими характеристиками.

Нами были проведены исследования по модификации ПБТФ ароматическими ПФЭФО и ПФЭАО – новыми полимерами, содержащими $-C(CH_3)=N-O-$ группы, с целью улучшения эксплуатационных качеств полученных композитов на базе ПБТФ марки В-305.

Экспериментальная часть

Приготовление композитов. Композиции готовились экструдированием на экструдере – гомогенизаторе смеси гранулированного ПБТФ марки В-305 с добавлением соответствующего количества 1%-ного раствора ПФЭФО или ПФЭАО в хлороформе. Смесью предварительно высушивалась под вакуумом при температуре 100°C в течение двух часов. Смесью экструдировали при температуре 100°C при скорости вращения шнека 50–70 об/мин. Получали полибутилентерефталатные композиции, содержащие 0,05–1% ПФЭФО или ПФЭАО.

Исследования физико-механических и электрических свойств композитов полибутилентерефталата с ПФЭФО или ПФЭАО проводились на современных приборах в лабораториях научно-образовательного центра «Полимеры и композиты», центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ им. Х.М. Бербекова.

Термогравиметрический анализ осуществлялся на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия), скорость нагрева образцов составляла 5 град/мин, навеска образца – 25 мг, среда – воздух или аргон. Показатель текучести расплава (ПТР), являющийся параметром, определяющим выбор способа переработки термопласта, определялся по методу, стандартизованному ГОСТ 11645-73. Для оценки значения ПТР использовался специализированный капиллярный вискозиметр – экструзионный пластометр ИИРТ-М2. Величины ПТР композитов были измерены при 240°C (513 К) – 250°C (523 К) и нагрузке 5 кг. Диэлектрические свойства полученных композиций исследовались методом диэлектрических потерь. Исследования проводились с помощью моста переменного тока с цифровым отсчетом марки Р-5058 при 103 Гц в интервале температур 20–250°C. Погрешность в измерениях тангенса диэлектрических потерь составляла не более 5%.

Обсуждение результатов

Термопластичные полимерные материалы в основном перерабатывают в изделия в расплавленном состоянии. Поэтому к технологическим свойствам термопластов относятся их реологические и теплофизические характеристики. Известно, что данные термического анализа, значение показателя текучести расплава (ПТР) и диэлектрические исследования являются наиболее информативными при оценке термических и технологических свойств полимеров.

Температуры плавления ($T_{пл}$) и стеклования ($T_{ст}$) имеют строгий физический смысл температурных точек фазовых переходов первого и второго рода соответственно. При температурах несколько выше $T_{ст}$ вязкость термопластов очень высока, а деформации, развивающиеся в полимерах, практически полностью обратимы. Именно в этом интервале осуществляется ориентация волокон и пленок. Температуры плавления и стеклования на практике обычно определяются термомеханическим методом.

Промышленные термопласты имеют ограниченный температурный интервал переработки – от $T_{пл}$ до температуры деструкции ($T_{дестр}$). Величина $T_{дестр}$ определяет верхнюю границу температурного режима переработки. Этот интервал очень узок у термопластов, синтезированных методом поликонденсации, в том числе и ПБТФ. Величина $T_{дестр}$ условна и зависит от метода определения. В ряде случаев достаточно измерить $T_{дестр}$ как температуру, при которой наблюдается определенная потеря массы образца при дифференциально-термическом анализе. Более тонким методом является вискозиметрический. В этом случае о термо- и термоокислительной стабильности термопласта можно судить по изменению значения ПТР. Все это послужило причиной выбора указанных методов для характеристики полученных нами композиций.

На рис. 1 представлены данные термического анализа ПБТФ нестабилизированного (кр. 1), ПБТФ промышленного стабилизированного (кр. 2), композиций полибутилентерефталата с 1% ПФЭФО (кр. 3) и композиций ПБТФ с 1% ПФЭАО (кр. 4).

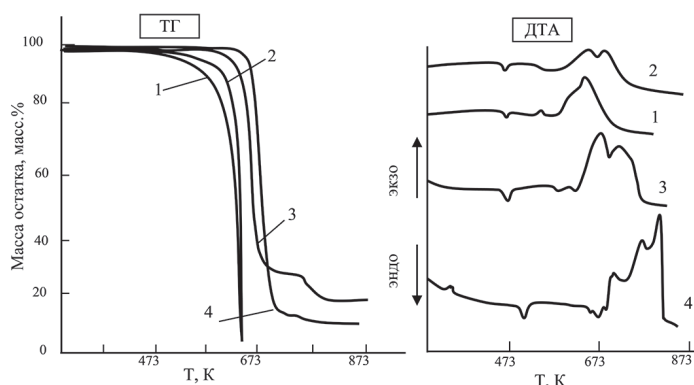


Рис. 1. Кривые ТГ и ДТА образцов ПБТФ нестабилизированного (1), ПБТФ промышленного стабилизированного (2), композиций ПБТФ + 1% ПФЭФО (3), композиций ПБТФ + 1% ПФЭАО (4).

Исходя из полученных нами данных, перечислим некоторые, на наш взгляд, положительные факторы, которые имеют место при использовании в композитах ПФЭФО и ПФЭАО. При этом мы учитывали и то, что ПФЭАО является, как и ПБТФ, сложным полиэфиром, что должно способствовать их взаимной совместимости.

Полученные данные указывают, что в композитах, содержащих 1% (масс) ПФЭФО или ПФЭАО увеличивается массовая доля коксового остатка по сравнению с чистым ПБТФ. Так, в случае композиции ПБТФ + 1% ПФЭАО кривая ТГ показала, что коксовый остаток на воздухе составил $\approx 10\%$, а в аргоне $\approx 15\%$ при $T = 1273$ К.

Кривые ДТА указывают на то, что окислительные процессы у нестабилизированного и стабилизированного промышленного ПБТФ начинаются при $T = 533$ и 598 К соответственно. Для композиции ПБТФ + 1% ПФЭФО (кр. 3) температура начала окисления выше и равна ≈ 623 К, в то же время для композиции ПБТФ + 1% ПФЭАО ≈ 698 К, что на 165° выше, чем у нестабилизированного ПБТФ, на 100° выше, чем у стабилизированного промышленного ПБТФ и на 75° выше, чем у композиции ПБТФ+1% ПФЭФО.

При использовании стабилизаторов на кривых ДТА в воздухе появляются несколько пиков, площадь и положение которых зависят от содержания стабилизаторов и их природы. На кривой ДТА (кр. 1) для нестабилизированного ПБТФ пик термоокислительной деструкции наблюдается при 730 К. На кривых ДТА промышленного стабилизированного ПБТФ (кр. 2) и композиции ПБТФ + 1% ПФЭФО (кр. 3) имеются два пика термоокислительной деструкции в интервале 735 – 739 К. На кривой ДТА композиции ПБТФ + 1% ПФЭАО (кр. 4) появляются уже три пика активной термоокислительной деструкции, первый из которых наблюдается при ≈ 740 К, второй – при 773 К, третий – при 793 К. По-видимому, это связано с тем, что с возрастанием содержания ПФЭФО и ПФЭАО увеличивается термическое и термоокислительное структурирование композиций, что хорошо согласуется с кривыми ТГ для чистых ПФЭФО и ПФЭАО [3].

Расход материала при фиксированном стандартном давлении в процессе течения расплава через стандартный капилляр при определенной температуре называется показателем текучести расплава. Показатель текучести расплава является единственной стандартизованной реологической характеристикой расплава. Согласно ГОСТ, величину ПТР определяют на специализированном капиллярном вискозиметре – экструзионном пластометре ИИРТ.

Показатель текучести расплава, измеренный при 240°C (513 К) и нагрузке 5 кг, при использовании в качестве модифицирующей добавки ПФЭФО в зависимости от содержания последнего уменьшается в 2,1–4,4 раза (табл. 1), а показатель текучести расплава композиций ПБТФ, содержащих в качестве модифицирующих добавок ПФЭАО, измеренный при 250°C (523 К) и нагрузке 5 кг, уменьшается в 1,9–3,3 раза по сравнению с немодифицированным ПБТФ, в зависимости от содержания добавки.

Значения показателя текучести расплава композиций полибутилентерефталата с ПФЭФО или ПФЭАО, измеренные при пятнадцатиминутном термостарении, отличаются от исходных значений не более чем на 1,5–2,0%, что свидетельствует о хорошей термо-стабильности композиций.

Таблица 1. ПТР композиций ПБТФ марки В-305 + n% ПФЭФО и ПФЭАО.

%	0	0,05	0,1	0,2	0,5	1
ПФЭФО	6,51	–	1,24	1,34	3,25	3,09
ПФЭАО	10,76	7,94	3,92	4,44	4,33	3,22

По всей видимости, уменьшение показателя текучести расплава связано с увеличением молекулярной массы полимеров за счет химического взаимодействия молекул ПБТФ с ПФЭФО и ПФЭАО. На это также указывает образование сложноэфирной связи при трансэтерификации ПБТФ с ПФЭФО при их мольном соотношении 2:1 (рис. 2).

Добавка полиформальоксиматов и полиарилатоксиматов в композиции с полибутилентерефталатом позволяет улучшить диэлектрические свойства полимера. В пользу такого довода говорят результаты проведенных нами диэлектрических исследований композиций, содержащих ПБТФ и 0,5% ПФЭФО, 1% ПФЭФО, 1% ПФЭАО. Было установлено, что молекулярная подвижность композиций ПБТФ с полифениленэфирформальоксиматом (рис. 3) и

полифениленэфирарилатоксиматом (рис. 4) несколько выше, чем у промышленного ПБТФ в области более низких температур – ниже температуры стеклования. Приготовленные композиции имеют более высокие температуры начала сквозной проводимости, в случае промышленного ПБТФ – 398 К, ПБТФ + 0,5% ПФЭФО – 463 К, ПБТФ + 1% ПФЭФО – 433 К, ПБТФ + 1% ПФЭАО – 458 К.

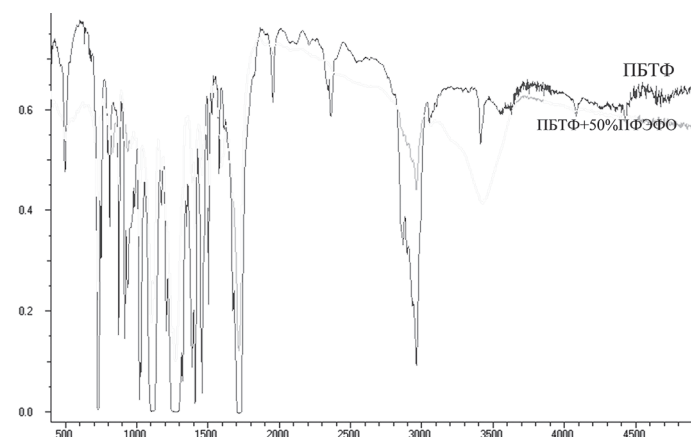


Рис. 2. ИК-спектры ПБТФ марки В-305 и композита ПБТФ с ПФЭФО.

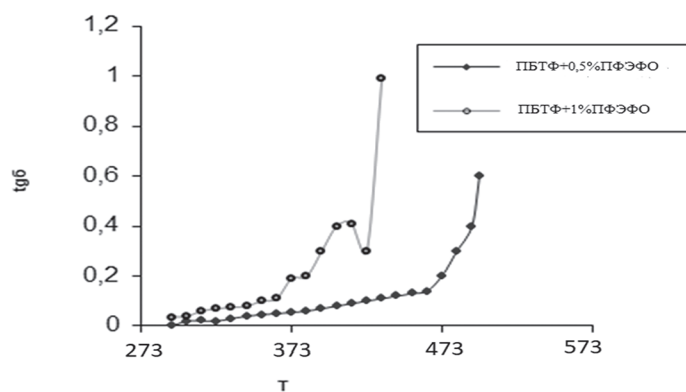


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ от температуры для композитов ПБТФ + ПФЭФО.

ПБТФ+1%ПФЭАО при 1000Гц

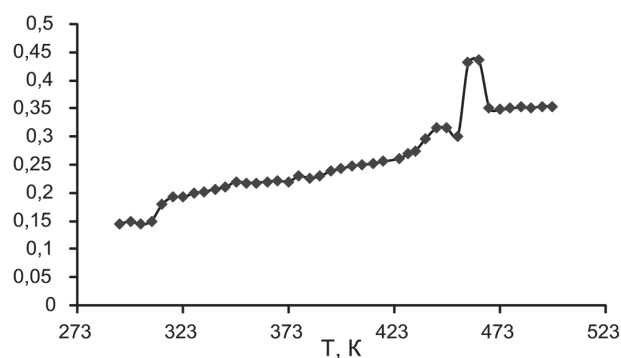


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ от температуры для композита ПБТФ + ПФЭАО.

Таким образом, по комплексу положительного воздействия на полибутилентерефталат (увеличение коксового остатка, температуры начала сквозной проводимости и температуры начала деструкции), полифениленэфирформальоксимат и полифениленэфирарилатоксимат в количестве до 1 масс.% могут быть использованы в качестве модифицирующих добавок к ПБТФ с целью улучшения его эксплуатационных характеристик.

Литература

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. учебное пособие – М. 2008 – 560 с.
2. Полибутилентерефталат: свойства и способы получения. http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4719
3. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б. Физико-химические свойства простых и сложных полиэфироксиматов. Пластические массы, 2022, №7–8, с. 16–19.