УДК 541(14+64): 539.3

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕЦЕПТУРЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗДЕЛИЙ

Сибаев Рустем Рафисович
Магистр, 2 курс
Технологический факультет
НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ
г. Нижнекамск, Российская Федерация
Сафиуллина Татьяна Рустамовна
К.х.н., доцент
Технологический факультет
НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ
г. Нижнекамск, Российская Федерация

АННОТАЦИЯ

Стабильность полимера можно повысить лишь за счет внесения соответствующих изменений в его химическую структуру, что можно достичь введением в матрицу полимера свето- и УФ-стабилизаторов. В статье представлены результаты испытаний УФ-стабилизаторов марок «Chimassorb 944», «Synsorb-944FD» и «944LD» для предотвращения фотодеструкции линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), эксплуатация изделий из которого осуществляется в основном при действии солнечного света. Результаты испытаний показали, что хорошую светостабилизирующую активность проявляет образец ПЭ, наполненный «Chimassorb 944», чуть в меньшей степени функцию УФ-стабилизатора проявляет образец с добавкой «Synsorb-944FD». Добавление к ПЭ «944LD» практически не приводит с УФ-стабилизации образцов, а при климатических испытаниях даже ухудшает последние.

Под действием света в полимерных материалах протекают первичные фотохимические и вторичные термические и фотохимические процессы, в результате которых происходит разрушение материала. Для уменьшения этого воздействия применяют светостабилизаторы или УФ-стабилизаторы (фотостабилизаторы).

Ключевые слова. полиэтилен, светостабилизизатор, ультрафиолет, светостойкость, фотохимия.

Введение. Увеличение срока эксплуатации полимерных материалов в различных отраслях народного хозяйства без существенного изменения их физико-химических свойств это одна из главных задач, стоящих перед специалистами. С целью предупреждения или торможения старения полимеров к ним добавляют различные стабилизаторы.

Стабильность полимера можно повысить лишь за счет внесения соответствующих изменений в его химическую структуру. Под действием света в полимерных материалах протекают первичные фотохимические и вторичные термические и фотохимические процессы, в результате которых происходит разрушение материала. Для уменьшения этого воздействия применяют светостабилизаторы или УФ-стабилизаторы (фотостабилизаторы). Особенно рекомендуются УФ-стабилизаторы для изделий, эксплуатирующихся на открытом солнце - парниковых и других сельскохозяйственных пленок, термоусадочных пленок, упаковочных мешков и мягких контейнеров из полипропиленовой ткани, садовой мебели, сидений для стадионов, ящиков, тары и упаковки из различных видов марок полимеров (ПЭВД, ПЭНД, ПП, ПС, УПС, АБС, ПЭТ, ПА, ПК и др.). Разрушение полимера под действием солнечных лучей (фотодеструкция) делает изделия непригодными к использованию в результате растрескивания, изменения цвета и ухудшения прочности. Для предотвращения этого в полимер вводятся светостабилизаторы. Это вещества, которые снижают скорость одной или нескольких стадий фотоокислительного процесса. При их введении повышается стойкость полимера к внешним воздействиям, расширяются области применения изделий из полимеров и увеличиваются сроки их эксплуатации.

Экспериментальная часть. «Индекс кислородной индукции» (OIT) образцов полимеров выполняли методом синхронного термического анализа на приборе «STA 409 PC» фирмы «Netzch» с использованием МИ №1979 «Выполнение измерений времени кислородной индукции полиэтилена методом синхронного термического анализа» (аналог ISO TR 10837, ГОСТ Р 50838-95). Условия выполнения измерений: алюминиевые тигли и проколотой крышкой, продувочные газы аргон и воздух со скоростями 20°С/мин.

Определение физико-механических показателей проводили по ASTM D 638 «Стандартный экспериментальный метод определения механических свойств пластмасс при растяжении».

Изготовление образцов и объекты исследования. Для проведения лабораторных исследований была выбрана марка полиэтилена ЛПЭНП. Порошок ПЭ стабилизирован антиоксидантами 1076 (500 ppm масс.), стеаратом кальция (500 ppm масс.). Добавки растворяли в летучем растворителе (хлороформе) и полученный

раствор добавляли к полимеру. Затем растворитель испаряли в токе азота при постоянном перемешивании. После полного испарения растворителя испытания проводили на лабораторной экструзионной системе «Polylab OS», состоящей из основного блока привода «RheoDrive 7» и двушнекового экструдера «Rheomex PTW16/40 XL» с соноправленным вращением шнеков ($D_{шнека}$=16, соотношение L/D=40:1)

Подготовка образцов проводилась в четыре этапа.

На первом этапе осуществлялась подготовка двухпроцентных концентратов на основе каждой добавки при экструзии и грануляции на лабораторной экструзионной системе.

На втором этапе с использованием выше указанных двухпроцентных концентратов были получены образцы с заданной концентрацией добавки (2000 ppm масс.), которая проводилась также на лабораторной экструзионной установке. Следует отметить, что контрольные образцы (без УФ-стабилизатора) также подвергались экструдированию для дополнительной гомогенизации смеси порошка с добавками, которая осуществлялась при плавлении полимера в экструдере.

Смешение образцов ПЭ проводили при соблюдении следующих технологически параметров:

- температура расплава по зонам от бункера к головке:

(190/195/195/200/200/205/205/210/210/210°С);

- скорость вращения шнеков: 80 об/мин;
- скорость дозатора: 120 об/мин;
- момент: ~85 Н*м.

Третьим этапом было изготовление пластин методом прямого прессования по ГОСТ 12019, которые были поделены пополам. Первая половина в дальнейшем использовалась в качестве контрольного образца, а вторая прошла испытания в климатической камере при определенных условиях.

На четвертом этапе осуществлялась подготовка образцов, полученных на этапе три, к испытаниям по ГОСТ 11262 и определение прочностных характеристик.

Таким образом, были получены образцы полиэтилена (ПЭ) для испытаний, исходные характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные характеристики образцов полиэтилена

№ п/п образца	Наименование образца	Примечание
1	ЛПЭНП	Без УФс(контрольный образец)
2	ЛПЭНП с «Chimassorb 944»	Количество УФс 2000 ppm масс.
3	ЛПЭНП с «Synsorb-944FD»	Количество УФс 2000 ppm масс.
4	ЛПЭНП с «944LD»	Количество УФс 2000 ppm масс.

Обсуждение результатов.

В процессе переработки происходит частичная деструкция полиэтилена, в результате которой появляются функциональные группы, способные поглощать УФ-лучи. Поглощение полимером света ускоряет процесс его окисления, которое в свою очередь, способствует более интенсивному поглощению УФ-лучей. С целью изучения влияния УФ-излучения на эксплуатационные свойства полиэтилена, был проведен ряд испытаний. Сравнительная оценка прочностных характеристик образцов ПЭ представлена в таблице 2.

Таблица 2

Прочностные характеристики образцов ПЭ

№ п/п	Наименование образца	До испытания в климатической камера	После испытания в климатической камере (500 ч.)	Изменение показателя, %, Δ
Предел текучести при растяжении при +23 °С, МПа				
1	ЛПЭНП	12,3	11,7	5
2	ЛПЭНП с «Chimassorb 944»	12,1	12,0	1
3	ЛПЭНП с «Synsorb-944FD»	12,1	11,7	3
4	ЛПЭНП с «944LD»	12,0	11,9	1
Прочность при разрыве, МПа				
1	ЛПЭНП	17,5	16,0	10
2	ЛПЭНП с «Chimassorb 944»	15,5	15,3	1
3	ЛПЭНП с «Synsorb-944FD»	16,0	15,4	4
4	ЛПЭНП с «944LD»	14,2	14,2	0
Относительное удлинение при разрыве, %				
1	ЛПЭНП	990	920	7
2	ЛПЭНП с «Chimassorb 944»	940	930	7
3	ЛПЭНП с «Synsorb-944FD»	1000	960	4
4	ЛПЭНП с «944LD»	1180	890	25

Согласно результатам анализа, представленным в таблице 2, наилучшую стойкость к УФ-излучениям проявляет образец, стабилизированный добавкой «Chimassorb 944» компании «BASF». Для этого образца изменение физико-механических показателей наименьшее. Так, если для контрольного образца ПЭ после выдержки в климатической камере в течение 500 ч. изменение прочности при разрыве находится на уровне 10%, то для образца, стабилизированного добавкой «Chimassorb 944», это изменение составляет всего 1%. То же самое наблюдается и для показателя относительного удлинения при разрыве. Таким образом, видно, что добавка «Chimassorb 944» позволяет увеличить физико-механические показатели ПЭ после облучения УФ-излучением.

УФ-стабилизатор «Synsorb-944FD» также позволяет увеличить физико-механические показатели ПЭ при экспозиции в климатической камере, но в меньшей степени, чем «Chimassorb 944».

Сравнительная оценка термостабильности образцов полиэтилена

Сравнительная оценка термостабильности представлена в таблице 3.

Таблица 3

Термостабильные характеристики образцов ПЭ

№ п/п	Наименование образца	До испытания в климатической камере	После испытания в климатической камере (500 ч.)
Индекс кислородной индукции (OIT), мин			
1	ЛПЭНП	17	13
2	ЛПЭНП с «Chimassorb 944»	> 180	88
3	ЛПЭНП с «Synsorb-944FD»	109	80
4	ЛПЭНП с «944LD»	47	< 10

Согласно полученным данным анализа определения индекса кислородной индукции (OIT), термостабильность контрольного образца при испытании в климатической камере в течение 500 ч. составляет 13 мин. При добавлении УФ-стабилизатора «Chimassorb 944» компании «BASF» значение термостабильности увеличивается до 88 мин. Также удовлетворительными УФ-стабилизирующими свойствами характеризуется добавка «Synsorb-944FD», для которой OIT после климатических испытаний составил 80 мин по сравнению с 13 мин для контрольного образца. При этом стоит отметить, что добавка «944LD», которая производится компанией «Sinochem Health Company Ltd.» (Китай), не обладает УФ-стабилизирующими свойствами (OIT после испытаний в климатической камере составило менее 10 мин.).

Заключение. Таким образом, следует констатировать, что наилучшими свойствами обладает образец ПЭ, наполненный УФ-стабилизатором «Chimassorb 944» производства компании «BASF», который увеличивает термостабильность ПЭ как на начальном этапе испытаний, так и после испытаний в климатической камере в течение 500 ч, что подтверждено данными физико-механических испытаний. При этом подтверждается высокая устойчивость к УФ-излучению образцов ПЭ с добавкой «Chimassorb 944» методом OIT. Проведенные исследования очень важны для марки полиэтилена ЛПЭНП (линейный полиэтилен низкой плотности), так как пленки, полученные на его основе, эксплуатируются в основном при воздействии солнечных лучей.

Таким образом, в качестве УФ-стабилизаторов для марки полиэтилена ЛПЭНП можно рекомендовать добавки «Chimassorb 944» компании «BASF» и «Synsorb-944FD», так как показана их эффективность в процессах предотвращения процессов старения, связанных с фотохимической деструкцией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров: Теория и эксперимент. –М.: Наука, 2008. –380 с.

2. Куренков В.Ф. Химия и физика высокомолекулярных соединений: учеб. пособие для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. – Казань: Инновационноиздательский дом «Бутлеровское наследие», 2009. –292 с.

3. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантиа (ред.) - СПб: Профессия, 2007. - 400 с.

4. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. –М.: Мир, 1988. – 246 с.

5. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров.–М.: КолосС, 2007. –367 с.

6. Технология полимерных материалов: учеб. пособие/ А.Ф.Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др. – СПб.: Профессия, 2008.–544 с.

7. Гурвич Я.А., Кумок С.Т. Химия и технология промежуточных продуктов, органическихкрасителей и химикатов для полимерных материалов: учеб. пособие для сред. проф.— техн. училищ — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1974. — 327 с.

8. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам: справочник СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.

9. Стабилизаторы: разновидности, свойства, применение [Электронный ресурс].- Режим доступа: http://junker-mk.com/articles/p-684.html- Заглавие с экрана.