

УДК 678.7-036.742

**В. В. Яценко**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**Р. К. Елашников**, магистрант (БГТУ); **Н. С. Лобан**, начальник технического бюро  
(ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий»)

### ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

В публикации рассмотрено применение свето- и термостабилизаторов для модификации полиэтилена низкого давления (ПЭНД), предназначенного для изготовления труб. Особое внимание уделено определению физико-механических свойств первичного и вторичного ПЭНД. В статье описана эффективность использования UV-5022, СКГП ПО АЛ 22, а также новых синтезированных стабилизаторов и определена пригодность их промышленного использования. В результате испытаний отобраны стабилизаторы, оказывающие наилучший эффект; дано объяснение полученных результатов.

In the publication is regarded the use of light- and thermstabilizers for the modification of high density polyethylene (HDPE), assigned for the manufacture of pipes. Particular attention is paid to the definition of physical and mechanical properties of primary and recycled HDPE. The efficiency of UV-5022, СКГП ПО АЛ 22 was described in the article and new synthesized stabilizers and determines the suitability of their industrial use. There were selected stabilizers, which have the best effect; an explanation of the results was given.

**Введение.** Сегодня полимерные материалы широко используются практически во всех отраслях промышленности и в быту, в том числе и для изготовления ответственных и высоконагруженных изделий. Мировой объем производства полимерных материалов постоянно растет. С увеличением объема выпуска полимеров появляется необходимость в переработке полимерных отходов. Механическая переработка полиолефинов составляет очень важную область индустрии вторичной переработки. Выпускается огромное число изделий из полиолефинов, а относительная легкость их сбора обуславливает простую и экономичную вторичную переработку. Как и в случае других полимеров, конечные свойства и экономическая ценность зависят от степени деструкции при первичном использовании и от условий вторичной переработки.

Вторичная переработка (рециклинг) бывших в употреблении пластмассовых изделий является важной проблемой для полимерной промышленности. В процессе переработки материал частично подвергается деструкции. Следствием этого процесса могут быть структурные и морфологические изменения, вызванные уменьшением молекулярной массы, образованием ветвей, других химических групп. Прогрессирующая деструкция усиливается непolyмерными включениями, в том числе примесями металлов различного происхождения. Химические изменения сопровождаются изменениями внешнего вида полимера (пожелтение, потеря глянцевого блеска или прозрачности, поверхностное растрескивание) и нежелательным изменением механических свойств (среди которых удлинение при разрыве, прочность

при растяжении, ударная прочность). Это приводит к ухудшению всех физических свойств. Различные типы коммерческих полиэтиленов сильно влияют на поведение этих материалов при вторичной переработке. Это поведение имеет особое значение для тех пластмасс, которые подвергаются не только термомеханической деструкции во время переработки, но также и другим деструктивным воздействиям при дальнейшем использовании. Разветвленность влияет на кинетику деструкции, а далее и на конечные свойства повторно перерабатываемого материала. Пластмасса подвергается термомеханической деструкции во время переработки и далее другим деструктивным воздействиям при дальнейшем использовании. Фотоокисление и прочие виды деструкции вызывают различные структурные и морфологические изменения, зависящие от строения полиэтилена. При переработке расплава полиэтилена могут происходить как разрывы цепей (с уменьшением молекулярной массы), так и ветвление (увеличение молекулярной массы), на фоне которых реакции сшивания с трудом определяются по изменениям молекулярной массы, а они могут изменить конечные свойства вторичного материала. Вторично переработанные полимеры испытывают, по крайней мере, два-три цикла переработки, и в каждом из них плавление вызывает дополнительную деструкцию материала. Это означает, что свойства таких многократно перерабатываемых полимерных материалов постоянно изменяются с увеличением циклов переработки в сторону их ухудшения, т. е. при повторных экструзиях термомеханические напряжения, действующие на расплав, вызывают определенную деструкцию материала. Конечное молекулярное

строение зависит от относительного вклада двух этих процессов. В частности, увеличение температуры и времени переработки благоприятно для разрыва цепей, в результате чего вязкость расплава понижается и наблюдается небольшое уменьшение прочности [1–5].

Объектом исследования являются эксплуатационные характеристики полиэтилена низкого давления.

**Основная часть.** Цель данной работы – определение физико-механических свойств полиэтилена низкого давления, предназначенного для изготовления труб, а также изучение возможности использования вторичного ПЭНД для изготовления труб с учетом необходимости сохранения исходных свойств.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования образцов полиэтилена из первичного и вторичного сырья. Молекулярная масса бывших в употреблении изделий из ПЭНД остается весьма высокой, потому что деструкция, испытываемая материалом этого типа при краткосрочном использовании, весьма незначительна, т. е. можно предположить, что свойства вторично переработанного материала близки к свойствам первично переработанного полиэтилена.

В таблице приводится сравнение образцов ПЭНД из первичного и вторичного сырья.

#### Механические свойства первичных и вторичных образцов ПЭНД

Свойство	Первичный ПЭНД	Вторичный ПЭНД
Прочность при растяжении $\sigma$ , МПа	26,93	22,05
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon$ , %	18,06	43,7
ПТР, г/10 мин (190°C)	0,67	0,77

Как мы видим, есть незначительные различия в прочности при растяжении  $\sigma$ , эти различия могут быть результатом небольших изменений в структуре и морфологии. Кроме того, значительно различается относительное удлинение при разрыве. Это может быть связано с уменьшением молекулярной массы, а следовательно, и с уменьшением прочности при растяжении.

Для сохранения свойств полимерных материалов применяются различные методы их модификации. Одним из самых распространенных является термо- и светостабилизация. Множество исследований проводилось в целях получения материалов, которые могли бы защитить полимеры посредством поглощения УФ-света. Вне всякой конкуренции по эффективности на-

ходится технический углерод (сажа) – сильный поглотитель УФ-света, обладающий дополнительной активностью благодаря наличию фенольных и хиноидных групп. Технический углерод широко используется в резиновых смесях и пластмассах, но его цвет ограничивает область применения. Нашей задачей является подбор бесцветных УФ-стабилизаторов. Многие из них основаны на гидроксibenзофеноне и бензотриазольных структурах (рис. 1).

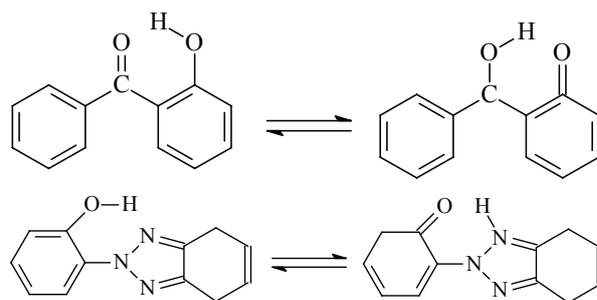


Рис. 1. Гидроксibenзофенон и бензотриазольные структуры

Эти молекулы сильно поглощают свет в области 300 нм и переходят из основного синглетного состояния в возбужденное – триплетное. Структуры построены таким образом, что триплетное состояние дезактивируется внутренним переносом водорода и не может инициировать фотохимические реакции. Они являются эффективными стабилизаторами, но их эффективность, в конечном счете, пропадет из-за собственной чувствительности к окислению. Поглотители УФ-света типа бензофенона и бензотриазола находят промышленное применение в полиолефинах. В последнее время в качестве поглотителей света часто используется группа триазинов. Они работают также как бензофеноны и бензотриазолы, но, как оказалось, они более устойчивы к деструкции и способны стабилизировать полимер на длительное время.

На рис. 2 представлена структура такого соединения.

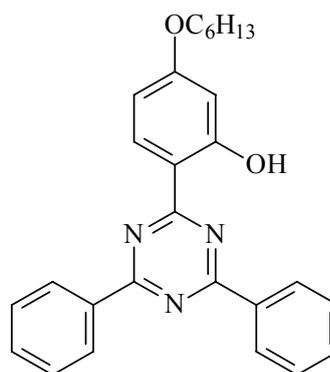


Рис. 2. Триазин

Нами были использованы промышленные светостабилизаторы на основе пространственно затрудненных аминов. Образцы для испытаний получали методом литья под давлением на лабораторном оборудовании из навесок с различным содержанием светостабилизаторов. Навески получали смешением полимера со стабилизатором. Светостабилизатор СКГП ПО АЛ22 фирмы ЗАО «ГЛОБАЛ КОЛОРС» и UV-5022 фирмы «Stomex» представляют собой гранулированные суперконцентраты с содержанием активного вещества 10% в СКГП ПО АЛ 22 и 20% в UV-5022. Фирмой-производителем рекомендовано введение светостабилизатора до 3%. Используемые светостабилизаторы термостабильны при температуре до 230°C. Суперконцентрат вводился в количестве 0,5; 1; 1,5; 3%, с целью изучения стабилизирующего эффекта добавки, а также влияния концентрации добавки на физико-механические свойства продукции.

Кроме промышленных добавок, необходимо было определить пригодность к использованию в качестве светостабилизаторов вещества, синтезированные Государственным научным учреждением «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»: ТРМ, ИОК 13, имидазолин олеиновой кислоты. Структуры ТРМ и ИОК 13 являются коммерческой тайной. Рассмотрим более подробно имидазолин олеиновой кислоты. Вещество представляет собой гелеобразное соединение, без запаха. В результате испытаний было установлено, что температура начала плавления исследуемого вещества 86°C, а температура полного разжижения – 94°C.

Имидазолин олеиновой кислоты имеет следующую формулу (рис. 3).

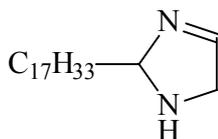


Рис. 3. Имидазолин олеиновой кислоты

Принцип действия, скорее всего, основан на блокировании первичных макрорадикалов за счет наличия неспаренных электронов на атоме азота. Присоединение радикала наиболее вероятно через карбоксильные группы на конце макромолекулы полипропилена.

Синтезированные вещества водились в количестве 0,1–0,2%. После изготовления навесок они перерабатывались в лопатки стандартных размеров для проведения испытаний на растяжение. Метод испытания основан на растяжении испытуемого образца с установленной ско-

ростью деформирования – 50 мм/мин. Результаты испытаний представлены в виде гистограммы.

На рис. 4 приведена прочность при растяжении в зависимости от используемых стабилизаторов.

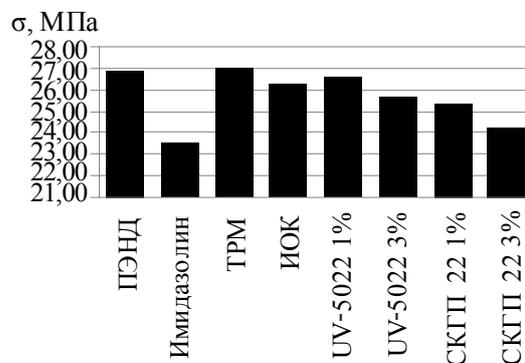


Рис. 4. Прочность при растяжении образцов из ПЭНД в зависимости от различных типов светостабилизаторов

Видно, что практически все стабилизаторы выполняют основное условие их использования – не влияют на механические свойства изделий.

На рис. 5 представлено относительное удлинение испытываемых образцов.

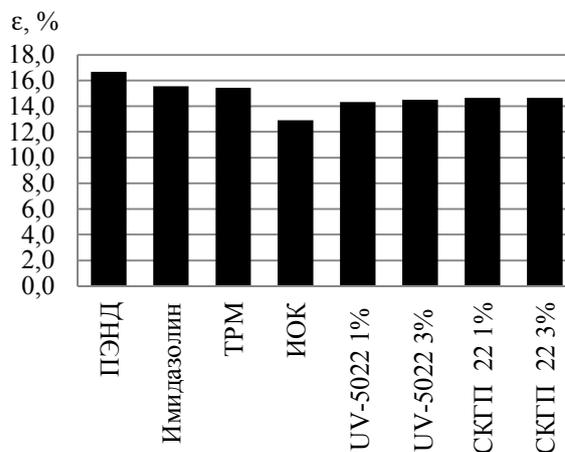


Рис. 5. Относительное удлинение испытываемых образцов

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что влияние светостабилизаторов на изменение относительного удлинения незначительно.

Кроме этого, были проведены исследования влияния имидазолина олеиновой кислоты на ПЭНД.

На рис. 6 показано изменение прочности при растяжении ПЭНД в процессе старения.

Увеличение прочности при старении может быть связано с особенностями вводимого стабилизатора.

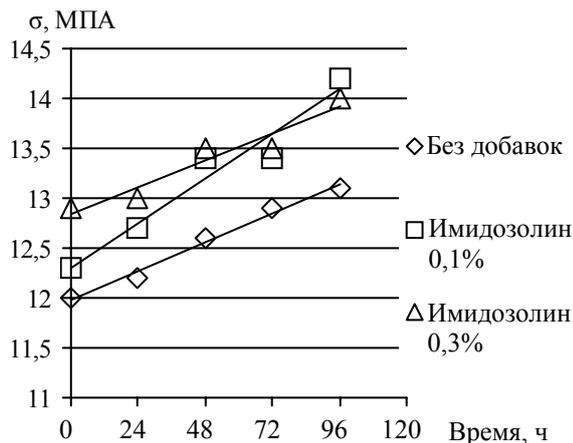


Рис. 6. Изменение прочности при растяжении ПЭНД в процессе старения

На рис. 7 представлено относительное удлинение испытываемых образцов.



Рис. 7. Относительное удлинение испытываемых образцов

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что имидазолин пригоден для использования в качестве стабилизатора, увеличивает прочностные характеристики полимера и защищает его от термоокислительной деструкции.

**Заключение.** Следует предположить, что имидазолин олеиновой кислоты оказывает влияние на упорядоченность структуры ПЭНД, что выражается в повышении прочности материала, которая сохраняется в процессе термостарения. Из промышленных стабилизаторов с наилучшей стороны себя проявил UV-5022 бразильской фирмы «Stomex». Добавки такого типа находят все большее применение для модификации полимеров, расширения возможности их использования, сохранения свойств в процессе длительной эксплуатации.

### Литература

1. Ла Мантиа, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантиа. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
2. Крыжановский, В. К. Технические свойства полимерных материалов / В. К. Крыжановский. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
3. Schwarz, O. Einführung in die Kunststoffverarbeitung / O. Schwarz, F. Ebeling. – Oldenburg: Vulkan-Verlag, 2005. – 251 s.
4. Kramer, E. Kunststoff-Additive und Kunststoffverarbeitung / E. Kramer. – Oldenburg: Vulkan-Verlag, 2007. – 600 s.
5. Menges, E. Werkstoffkunde Kunststoffe: ein Streifzug durch die jüngste Entwicklung / E. Menges. – München: Hanser, 2002. – 411 s.

Поступила 25.02.2011