

УДК 678.5.002.8

А. В. ЕВСЕЙ, Н. Р. ПРОКОПЧУК, П. П. КАЗАКОВ

СТАБИЛИЗАЦІЯ ВТОРИЧНОГО ПОЛІЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 20.03.2007)

Введение. Ранее считалось [1], что полиэтилентерефталат (ПЭТФ), благодаря относительно высокой устойчивости к действию кислорода при повышенных температурах, не нуждается в стабилизации. Однако в настоящее время в связи с применением данного термопласта в новых областях возникает необходимость в повышении его эксплуатационных характеристик. В первую очередь прочностных свойств и температурных режимов работы. Вторичное сырье на микроуровне имеет различного рода загрязнения, которые катализируют реакции деструкции. Поэтому в этом случае желателно применять стабилизаторы вне зависимости от предполагаемых условий эксплуатации готового изделия. Применение стабилизаторов позволит уменьшить снижение молекулярной массы, деформационно-прочностных свойств полимера, а также избежать пожелтения при нагревании.

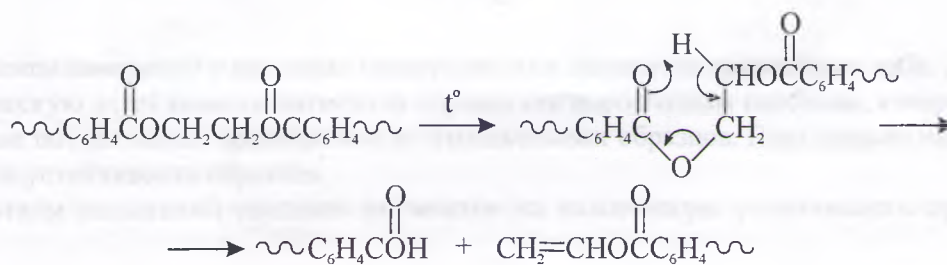
Цель настоящей работы – выбор наиболее эффективного стабилизатора для подавления термоокислительной деструкции вторичного полиэтилентерефталата.

Материалы и методы исследований. Объектами исследования являлись ПЭТФ-флекс производства ПРУП «Белэкосистема», коммерческие стабилизаторы фирм Clariant и Ciba и вещества, синтезированные в лаборатории НИИ ФХП БГУ.

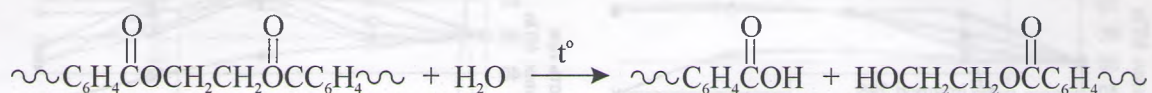
Стабилизаторы в количестве 0,1–0,4% от массы ПЭТФ наносились путем опудривания высушенных флексов полимера. Стандартные двухсторонние лопатки получали литьем под давлением на литьевой машине KuASY 60/20M при следующих условиях: температура литья – 260 °С, температура формы – 50 °С, время выдержки под давлением 10 с, время охлаждения 10 с. Перед литьем ПЭТФ-флекс подвергался сушке в вакуумном сушильном шкафу в течение 5 ч при температуре 130±5 °С. Получаемые при указанных условиях переработки стандартные лопатки толщиной 3 мм имеют аморфную структуру. Так как в результате старения полимер кристаллизуется (что приводит к изменению прочностных свойств), то за начальную точку была взята прочность материала после 1 ч экспозиции при 180 °С.

Для оценки эффективности действия стабилизаторов оценивались прочностные свойства материала до и после термоокислительного старения; энергия активации термоокислительной деструкции (E_d), рассчитываемая методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии; содержание карбоксильных групп, определяемое методом ИК-спектроскопии.

Для полиэтилентерефталата, как и для других сложных полиэфиров, характерно несколько типов реакций деструкции. Это может быть случайный термораспад, например, с участием атомов водорода метиленовой группы $-CH_2-$:



В присутствии воды протекает реакция гидролиза:



При температурах близких к температуре плавления и выше в присутствии кислорода протекают реакции окисления с образованием разнообразных продуктов, как низкомолекулярных соединений, так и сшитых структур.

В большинстве случаев в конечных продуктах деструкции присутствуют карбоксильные группы $-\text{COOH}$, поэтому часто степень деструкции ПЭТФ оценивают по изменению концентрации концевых кислотных групп при термическом старении. Наиболее быстрым и менее трудоемким способом, позволяющим изучать большое количество образцов, является ИК-спектроскопия. При проведении эксперимента из образцов ПЭТФ прессованием получали пленки толщиной 200–250 мкм, и их ИК-спектры снимали через каждые 25 ч термоокислительного старения при температуре 180 °С в воздушной среде.

Еще одним способом оценки эффективности действия стабилизатора является анализ изменения энергии активации термоокислительной деструкции полимера E_d . В соответствии с кинетической теорией прочности С. Н. Журкова, развитой в работе [2], следует, что для одного и того же полимерного материала, имеющего одну и ту же форму образца, в идентичных условиях испытаний прочность определяется только одним параметром: энергией активации термоокислительной деструкции (в силу постоянства всех остальных):

$$\sigma = \gamma^{-1} \left(E_d + \Delta E_{\text{м.в.}} - RT \cdot \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right),$$

где σ – прочность на разрыв, МПа; γ – структурно-чувствительный коэффициент, характеризующий плотность упаковки макромолекул в материале, кДж/(моль·МПа); E_d – энергия активации термоокислительной деструкции, кДж/моль; $\Delta E_{\text{м.в.}}$ – энергия межмолекулярных взаимодействий, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К); T – температура эксплуатации, К; τ – эффективная долговечность материала в условиях его деформирования на разрывной машине, с; τ_0 – константа, равная периоду колебаний атомов, образующих химическую связь, с.

Энергия активации термоокислительной деструкции – это избыток энергии, необходимый для разрушения химических связей, образующих основную цепь полимера, под воздействием различных эксплуатационных факторов (высокая температура, кислород воздуха, УФ-излучение, различные химические реагенты, механическая нагрузка и т. д.). Таким образом, молекулярно-массовые характеристики, содержание функциональных групп в макромолекулах, наличие примесей, катализаторов и стабилизирующих добавок в полимере и т. п. влияют на прочность, а значит, и на термостабильность, через значения энергии активации термоокислительной деструкции [3].

Результаты исследований и их обсуждение. Эффективность действия стабилизатора наиболее целесообразно оценивать в условиях, при которых нестабилизированный полимер сохраняет 60–70% своих первоначальных свойств, так как на глубоких стадиях деструкции процесс усложняется наложением множества побочных реакций. Кроме того, долговечность полимерных изделий оценивается временем, за которое происходит потеря 50% первоначальных деформационно-прочностных свойств [4].

Для определения условий старения вторичного полиэтилентерефталата был проведен анализ изменения прочности при растяжении полимера в зависимости от температуры и времени экспозиции. Образцы испытывали по ГОСТ 11262–80 на разрывной машине Р-05, при скорости движения захватов – 20 мм/мин. В результате было установлено, что прочность при растяжении об-

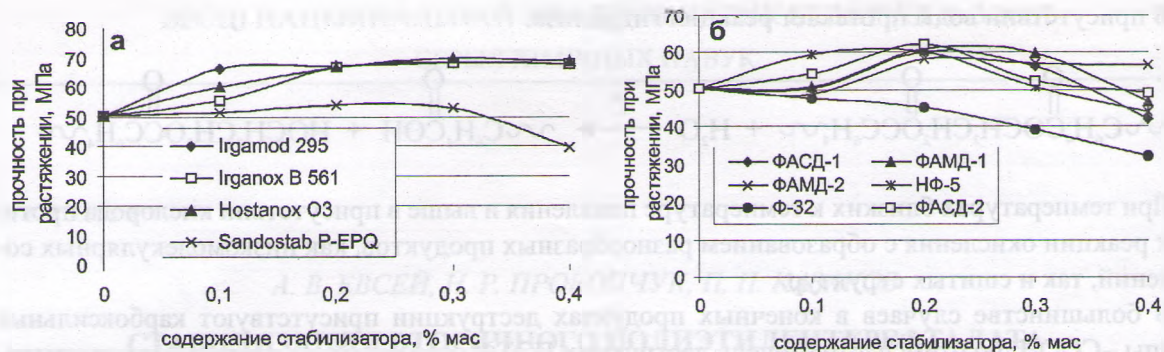


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении от содержания стабилизаторов после 36 ч старения при 180 °С: а – промышленные стабилизаторы; б – стабилизаторы, синтезированные в лаборатории НИИ ФХП БГУ

разцов из вторичного ПЭТФ уменьшается на 35% через 17 ч старения при 200 °С или через 36 ч при 180 °С. Известно, что экспозиция при меньшей температуре предпочтительнее, так как более приближена к реальным условиям эксплуатации изделия. Поэтому в дальнейшем все образцы подвергались ускоренному термоокислительному старению в воздушной среде только при температуре 180 °С в течение 36 ч. Результаты испытания на растяжение после старения образцов с различным содержанием стабилизаторов представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, наиболее эффективными в сохранении прочности при растяжении являются стабилизаторы Irgamod, Irganox (производства фирмы Ciba) и Hostanox (фирма Clariant). Композиции, содержащие 0,2–0,3% этих стабилизаторов, после старения имеют прочность на 35–40% выше, чем нестабилизированный полиэтилентерефталат после старения в тех же условиях. То есть, их прочность только на 8% меньше прочности образца до старения (75 МПа).

Стабилизаторы ФАСД-1, ФАСД-2, ФАМД-1, ФАМД-2 синтезированы в лаборатории НИИ ФХП БГУ путем конденсации ароматических диаминов и фталевого ангидрида, а стабилизаторы НФ-5 и Ф-32 получены по реакции переэтерификации новолака и алкилфосфонатов. Введение лучших из этих стабилизаторов позволяет сохранить прочность при растяжении композиций после термоокислительного старения на 20% лучше, чем нестабилизированный полимер, но примерно на 15% хуже коммерческих стабилизаторов выпускаемых европейскими производителями. Достаточно высокую эффективность таких стабилизаторов как Irgamod, Irganox и НФ-5 можно объяснить тем, что в их состав входят фосфорорганические соединения (фосфиты, фосфонаты). Стабилизирующее действие таких веществ выражается в их способности реагировать с кислотными группами, которые оказывают автокаталитическое действие на деструкцию сложных полиэфиров. Связывая карбоксильные группы, стабилизаторы тем самым замедляют скорость дальнейшей деструкции.

Для сравнения эффективности действия стабилизаторов была проведена оценка E_d композиций, имеющих лучшие прочностные свойства. Термический анализ выполнен на швейцарской термоаналитической системе ТА-4000 «Mettler Toledo», включающей модуль TG-50, предназначенный для проведения термогравиметрических исследований полимеров в условиях протекающей термоокислительной деструкции. Полученные результаты сведены в таблицу.

Энергия активации термоокислительной деструкции образцов, содержащих 0,2% мас. стабилизатора после 24 ч старения при 180 °С

Название стабилизатора	E_d , кДж/моль	Коэффициент эффективности стабилизатора, $K_{эф}^*$
—	183	1
Irgamod 295	190	1,06
Irganox B 561	190	1,06
Hostanox O3	207	1,13
ФАСД-2	176	0,96
НФ-5	202	1,10

* $K_{эф}$ – представляет собой отношение E_d стабилизированного образца к E_d образца без стабилизатора.

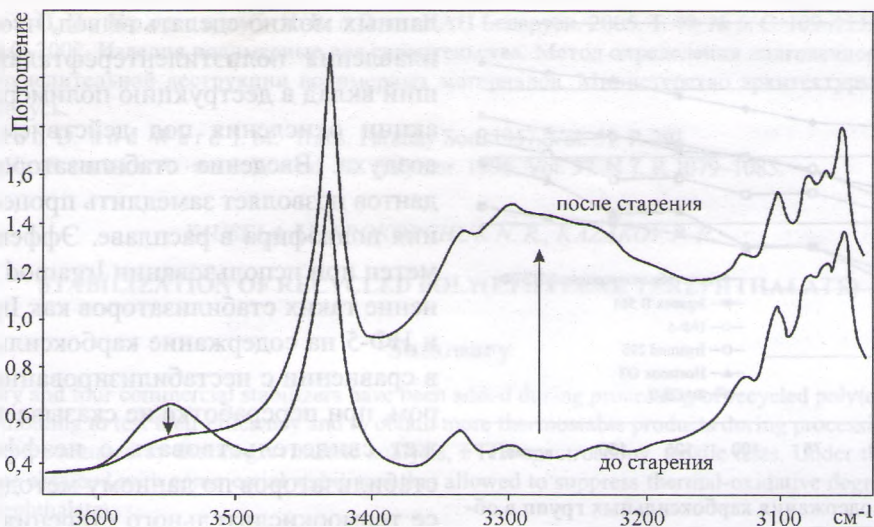


Рис. 2. Изменения в ИК-спектре ПЭТФ при старении (24 ч, 220 °С)

Как видно из таблицы, наибольшей энергией активации термоокислительной деструкции обладает полимер, стабилизированный Hostanox O3. Полимер, содержащий 0,2 мас.% данного стабилизатора, имеет значение E_d на 13% выше, чем нестабилизированный полимер. Это свидетельствует о лучшем сохранении молекулярной массы полимера в процессе переработки и термоокислительного старения на воздухе. Введение перед переработкой во вторичный ПЭТФ такого же количества стабилизатора НФ-5 позволяет замедлить падение E_d на 10%, а стабилизация с помощью Irganod или Irganox – на 6%.

На рис. 2 представлен фрагмент спектра ПЭТФ, полученный на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet. Здесь пик с частотой 3430 см^{-1} соответствует колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ (обертон 1720 см^{-1}), 3550 см^{-1} – колебания гликолевых групп $-\text{OH}$ [5, 6]. Карбоксильные же группы не имеют ярко выраженного пика, полоса поглощения $-\text{COOH}$ сильно «размыта» и находится в диапазоне $3100\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, и, таким образом, делает определенный вклад в интенсивность пиков 3230 , 3300 и 3335 см^{-1} . На рис. 2 представлены два спектра ПЭТФ – до термического старения и после него (24 ч при 220 °C). Легко заметить, что количество спиртовых групп при этом значительно снижается, в то время как содержание кислотных групп резко возрастает, при этом количество карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ остается практически неизменным (площадь пика почти не меняется). Количественное изучение карбоксильных групп с помощью ИК-спектроскопии требует применения специально разработанных методик, включающих сложный процесс пробоподготовки и использование редких реактивов (например, дейтерированная вода, гексафторизопропанол). Но качественные оценки содержания кислотных групп можно провести довольно легко. Чем больше содержание $-\text{COOH}$ групп в ПЭТФ, тем выше подняты рассматриваемые пики на спектре (рис. 2), и тем самым увеличивается их суммарная площадь.

Для оценки содержания карбоксильных групп в образцах ПЭТФ вычислялось отношение суммарной площади пиков в интервале частот приблизительно от 3210 см^{-1} до 3373 см^{-1} к площади пика 3430 см^{-1} , что позволяло учитывать толщину образца. Применение такой методики вполне приемлемо, так как площадь пика 3430 см^{-1} однозначно зависит от толщины, а содержание карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ (следовательно, и площадь пика 3430 см^{-1}) можно считать неизменным, учитывая специфику деструкции полимера.

На рис. 3 представлены данные по изменению содержания карбоксильных групп в образцах ПЭТФ (без стабилизатора и стабилизированных 0,2 мас.% веществ) в процессе термического старения. Легко заметить, что содержание кислотных групп в нестабилизированном полимере после переработки через расплав, т. е. после воздействия на полимер высоких температур, больше чем в образцах, стабилизированных ФАСД-2 и Hostanox O3. Hostanox O3 относится к фенольным, а ФАСД-2 – серосодержащим антиоксидантам. Поэтому на основании экспериментальных

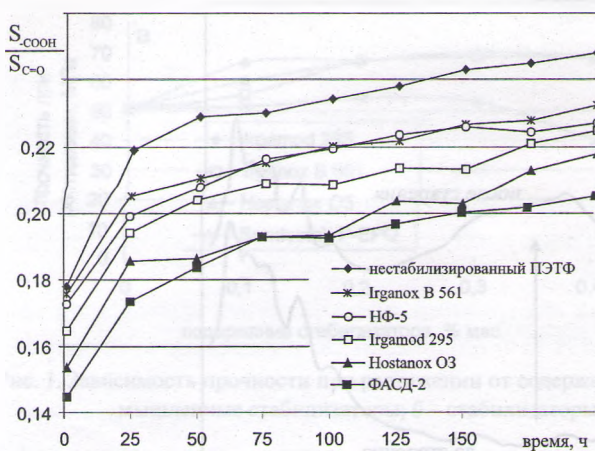


Рис. 3. Изменение содержания карбоксильных групп в образцах ПЭТФ в процессе старения

интенсивно это происходит в образце без стабилизатора (в первые 25 ч), однако в целом скорость роста во всех образцах одинакова. Тем не менее, концентрация кислотных групп в стабилизированных образцах всегда заметно меньше, чем у нестабилизированного полиэфира, что свидетельствует о меньшей степени деструкции полимера. После старения в течение 200 ч наименьшее содержание карбоксильных групп по-прежнему оставалось в полимере с добавкой ФАСД-2 и Hostanox O3.

Анализ графических зависимостей на рис. 3 и данных таблицы показывает, что введение стабилизатора ФАСД-2 приводит к уменьшению значения $E_{др}$, но значительно снижает содержание карбоксильных групп. Возможно, это связано с различными механизмами действия стабилизаторов. Например, одни стабилизаторы увеличивают устойчивость полимера к высокотемпературному окислению, а другие – химически связывают концевые карбоксильные группы, образовавшиеся в результате деструкции.

Одним из параметров эффективности действия стабилизатора можно считать сохранение первоначальной окраски полимера. Нестабил. образцы вторичного полиэтилентерфталата через 36 ч термоокислительного старения приобретают кремовую окраску. Из всех приведенных стабилизаторов препятствуют пожелтению только четыре: Irganod, Irganox, ФАСД-2 и Sandostab. Остальные вещества или не предотвращают изменение окраски полимера, или, наоборот, усиливают ее.

Так как при эксплуатации любых полимерных изделий в первую очередь значение имеют механические свойства и внешний вид, то при рециклинге вторичного ПЭТФ в качестве термостабилизаторов целесообразно использовать стабилизаторы Irganod 295 и Irganox B 561. Введение 0,2 мас.% данных веществ позволяет ингибировать термоокислительную деструкцию полимера как в процессе переработки, так и при эксплуатации готового изделия. Если же готовое изделие не планируется эксплуатировать при повышенных температурах, или же изменение окраски не имеет значение, то возможно использование и Hostanox O3. Однако, так как при переработке вторичных пластиков особое значение имеет минимальная себестоимость конечной продукции, то при выборе стабилизаторов необходимо также учитывать их стоимость.

Авторы выражают признательность сотрудникам НИИ ФХП В. П. Прокоповичу и И. А. Климовцовой за представленные лабораторные образцы термостабилизаторов.

Литература

1. Фойт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла: Пер. с нем. яз. / Под ред. д-ра. хим. наук Б. М. Коварской. Л.: Химия, 1972.
2. Прокопчук Н. Р. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27, № 9. С. 828–830.

3. Казаков П. П., Прокопчук Н. Р. // Докл. НАН Беларуси. 2005. Т. 49. № 5. С. 109–113.
4. СТБ 1333.0–2002. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов. Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь.
5. Patterson D. and Ward I. M. Trans. Faraday Soc. 1957. Vol. 57. P. 291.
6. Zhang H., Rankin A. and Ward M. Polymer. 1996. Vol. 37. N 7. P. 1079–1085.

YAUSEIA U., PROKOPCHUK N. R., KAZAKOV P. P.

STABILIZATION OF RECYCLED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Summary

Six laboratory and four commercial stabilizers have been added during processing of recycled poly(ethylene terephthalate) by injection molding to test their efficiency and to obtain more thermostable products during processing. Their stabilization effect has been evaluated by thermogravimetric analysis, FTIR-spectroscopy, tensile tests. Under the conditions used, better results were obtained with commercial stabilizers that allowed to suppress thermal-oxidative degradation of recycled poly(ethylene terephthalate).