

А. В. Евсей, аспирант; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
А. Ф. Мануленко, канд. техн. наук, доцент

НОВЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

The possibility of reception of the glass fiber composite materials on the basis of recycled poly(ethylene terephthalate), meant for processing by jet molding into the products of constructional purpose is investigated. The influence of polymeric modifiers on mechanical properties glass fiber composites is considered. It is shown, that addition of polycarbonate allows increasing impact strength of reinforced PET at practically not changing other parameters. Efficiency of the synthesized and commercial stabilizers in suppression of thermal-oxidative degradation of the polymer is analyzed. It is discovered, that introduction of 0.2% wt. such stabilizers as Irganod 295 and Irganox B561, produced by Ciba, allows to inhibit thermal-oxidative degradation of the polymer, both during processing, and at operation of a finished article at the high temperatures.

Введение. Вторичные термопласты находят все более широкое применение при создании различных конструкционных композиционных материалов [1]. Это позволяет не только вернуть в сферу производства относительно недорогие материалы с требуемыми эксплуатационными характеристиками, но и уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду. Среди полимерных отходов, складываемых на полигонах Республики Беларусь, полиэтилен-терефталат (ПЭТФ) занимает примерно четвертую часть [2]. ПЭТФ, как и другие полимеры, подвержен воздействию окружающей среды. Протекающие процессы деструкции и структурирования уменьшают молекулярную массу термопласта, увеличивают разветвляемость макромолекул. Поэтому комплекс физико-механических свойств вторичного ПЭТФ не всегда достаточен для использования этого широко распространенного полимера при производстве конструкционных изделий.

Повысить прочностные характеристики полимера можно путем изменения надмолекулярной структуры (введением инициаторов кристаллизации либо изменением параметров переработки), введением наполнителей (в первую очередь волокнистых минеральных наполнителей, имеющих модуль упругости значительно выше, чем у полимерной матрицы). Введение волокнистых наполнителей приводит к упрочнению композиции в целом и в первую очередь в направлении ориентации волокна. Такие материалы имеют повышенную жесткость и не обладают текучестью, что особенно важно для конструкционных изделий. С другой стороны, введение наполнителей приводит к уменьшению ударной вязкости – тоже довольно значимого показателя для конструкционного изделия. Повысить ударную вязкость композиции можно введением ударных модификаторов [3].

В процессе эксплуатации изделия из полимера, а также при его вторичной переработке происходит расходование стабилизаторов, кото-

рые ранее вводились в полимер. Поэтому для предотвращения деструкции и, как следствие, ухудшения эксплуатационных характеристик при вторичной переработке полимера желательно проводить дополнительную стабилизацию.

Основная часть. Цель настоящей работы – исследование возможности получения на основе вторичного ПЭТФ стеклонаполненных композиционных материалов для переработки литьем под давлением в изделия конструкционного назначения, а также выбор наиболее эффективного стабилизатора для подавления термоокислительной деструкции вторичного полиэтилен-терефталата.

Вторичный ПЭТФ в виде флекса (частиц неправильной формы размером 5–10 мм) получен путем дробления емкостей для напитков на ПРУП «Белэко-система». В качестве армирующего наполнителя нами использовалось стекловолокно марки ЕС 13-2400Т-54С. Гранулы стеклонаполненного литьевого материала получали методом пултрузии на универсальной пултрузионной линии РБТ 2400-30А при следующих условиях:

- температура материального цилиндра экструдера по зонам: 1 зона – 260°C, 2 зона – 270°C, 3 зона – 280°C, 4 зона – 280°C;
- температура экструзионной головки 280°C;
- температура накопителя 280°C;
- скорость вращения шнека 300 об/мин.

Полученные стренги, содержащие стекловолокно в количестве 40% мас., дробили до длины 10–12 мм. Перед переработкой литьем под давлением изменение содержания наполнителя достигалось путем добавления в полученный материал флексов вторичного полиэтилен-терефталата и модифицирующего термопласта при необходимости. Полученные составы после механического перемешивания и сушки в вакуумном сушильном шкафу при температуре $(135 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 4 ч перерабатывались на литьевой машине KuASY 60/20M при следующих условиях: температура литья

260°C, температура формы 50°C, время охлаждения 10 с, время выдержки под давлением 10 с.

Полученные стандартные образцы кондиционировались в течение суток и испытывались на разрывной машине Р-05 и маятниковом копре. Результаты, полученные при введении стекловолокна во вторичный ПЭТФ, представлены в табл. 1.

Введение стекловолокна приводит к прогнозируемому увеличению прочностных характеристик. Прочность при растяжении увеличивается более чем в 2 раза, прочность при изгибе на – 65% (при содержании стекловолокна 30%). Происходит также значительное возрастание упругости материала. Однако ударная вязкость уменьшается.

Для повышения ударной вязкости композиции была предпринята попытка получения композиционного материала, полимерная матрица которого состоит из вторичного ПЭТФ и 15% модификатора. В качестве модификаторов нами использовались поликарбонат (ПК) и полиамид 6 (ПА6). Это полимеры, которые относительно хорошо совмещаются с ПЭТФ, и, как показали ранее проведенные исследования, использование их в качестве модификаторов позволяет повысить некоторые эксплуатационные характеристики вторичного полиэтилентерефталата.

Как видно из табл. 2, модификация ПЭТФ-матрицы поликарбонатом в количестве 15% мас. позволяет повысить ударную вязкость и прочность при растяжении композиционного материала, при некотором снижении упругости. Введение ПА6, кроме незначительного повышения прочности при растяжении, не оказывает положительного влияния на свойства композиционного материала.

Под влиянием различных внешних воздействий полимерные материалы претерпевают необратимые изменения, ведущие к частичной или полной потере основных эксплуатационных свойств. Замедлить процессы старения можно путем модификации (физической или химической) полимерной цепи, изменением надмолекулярной структуры полимера, удалением веществ, катализирующих распад. Но проще всего положительных результатов достичь путем введения стабилизаторов – веществ, способных ингибировать цепные свободно-радикальные процессы, приводящие к потере физико-механических свойств полимера в результате реакций деструкции или структурирования.

Таблица 1

Характеристики упругих и прочностных свойств материала на основе вторичного ПЭТФ

Содержание стекловолокна, % мас.	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Ударная вязкость по Шарпи, Дж/м ²
–	58	125	3,6	2,6	Без разрушения
15	91	175	5,4	5,8	26
30	126	210	8,5	8,0	36

Таблица 2

Характеристики упругих и прочностных свойств материала на основе вторичного ПЭТФ, модифицированного термопластом

Содержание стекловолокна, % мас.	Вид модификатора	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Ударная вязкость по Шарпи (б/н), кДж/м ²
15	–	91	175	5,4	5,8	26
15	ПК	104	163	4,6	5,6	32
15	ПА6	107	165	4,9	4,5	15
30	–	126	210	8,5	8,0	36
30	ПК	127	210	7,6	7,1	43
30	ПА6	132	191	7,6	7,3	26
Образцы сравнения *						
Гродномид ПА6-ЛТ-СВ30-В		135	175	–	6,5–7,0	50
Гродномид ПА6-ЛТ-СВ30-П		145	220	–	7,3	63

* Информация изготовителя.

Ранее считалось, что полиэтилентерефталат благодаря относительно высокой устойчивости к действию кислорода при повышенных температурах не нуждается в стабилизации [4]. 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 данном случае желательно применять стабилизаторы вне зависимости от предполагаемых условий эксплуатации готового изделия. Применение стабилизаторов позволит уменьшить падение молекулярной массы, деформационно-прочностных свойств полимера, а также избежать пожелтения при нагревании.

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.

Для определения условий старения вторичного ПЭТФ был проведен анализ изменения прочности при растяжении полимера в зависимости от температуры и времени экспозиции (рис. 1).

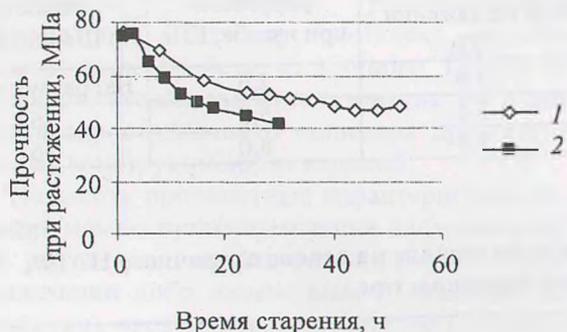


Рис. 1. Изменение прочности вторичного ПЭТФ в процессе теплового старения: 1 — температура старения 180°C; 2 — температура старения 200°C

В результате было установлено, что прочность при растяжении вторичного ПЭТФ уменьшается на 35% через 17 ч старения при 200°C или через 36 ч при 180°C. Известно, что экспозиция при меньшей температуре предпочтительнее, так как более приближена к реальным условиям эксплуатации изделия.

Стабилизаторы в количестве 0,1–0,4% от массы ПЭТФ наносились методом опудривания высушенных флексов полимера. Образцы изготавливались литьем под давлением при вышеописанных условиях. Полученные полимерные

лопатки в дальнейшем подвергались ускоренному термоокислительному старению на воздухе при температуре 180°C в течение 36 ч. После этого образцы термостатировались не менее суток и определялась прочность при растяжении на разрывной машине при скорости движения захватов 20 мм/мин.

Для увеличения стойкости полиэтилентерефталата при повышенных температурах использовались как промышленные стабилизаторы, так и вещества, синтезированные в лаборатории НИИ ФХП БГУ*. Полученные результаты представлены на рис. 2.

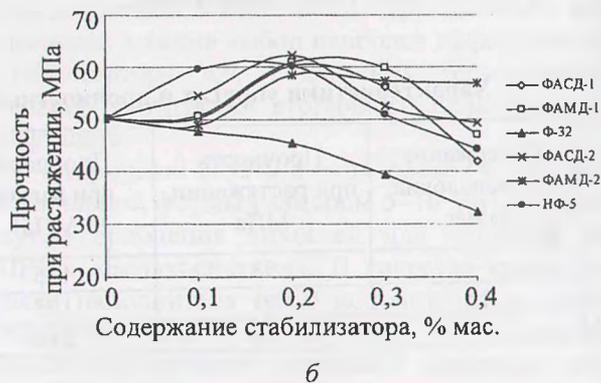
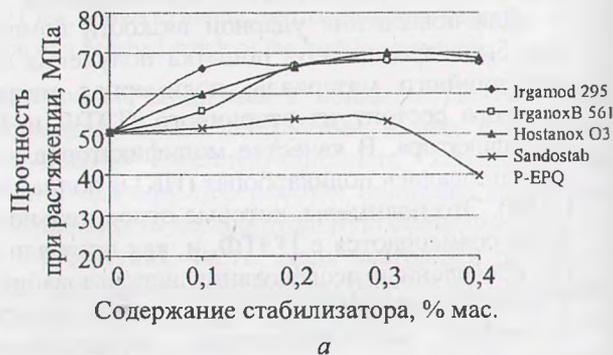


Рис. 2. Изменение прочности при растяжении вторичного ПЭТФ содержащего различное количество стабилизатора после 36 ч старения при 180°C: а — промышленные стабилизаторы; б — стабилизаторы, синтезированные в лаборатории НИИ ФХП БГУ

Как видно из графиков, наиболее эффективными в сохранении прочности при растяжении после термоокислительного старения 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 ПЭТФ после старения в тех же условиях, т. е. их прочность только на 8% меньше прочности образца до старения (75 МПа).

Введение лучших из стабилизаторов, синтезированных в лаборатории НИИ ФХП БГУ, позволяет сохранить прочность при растяжении композиций после термоокислительного старения на 20% лучше, чем нестабилизированный полимер, но примерно на 15% хуже промышленных

стабилизаторов, выпускаемых европейскими производителями. Еще одним способом оценки эффективности действия стабилизатора является анализ изменения энергии активации термоокислительной деструкции полимера E_d . Энергия активации термоокислительной деструкции – это избыток энергии (потенциальный барьер), 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.) [5]. 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.

Для сравнения эффективности действия стабилизаторов была проведена оценка E_d композиций, имеющих лучшие прочностные свойства (табл. 3).

Таблица 3

E_d образцов, содержащих 0,2% мас. стабилизатора, после 24 ч старения при 180°C

Название стабилизатора	E_d , кДж/моль	Коэффициент эффективности стабилизатора $K_{эф}$ ¹⁾
–	183	1
Irgamod 295	190	1,06
Irganox В 561	190	1,06
Hostanox ОЗ	207	1,13
ФАСД-2	176	0,96
НФ-5	202	1,10

¹⁾ Представляет собой отношение E_d стабилизированного образца к E_d образца без стабилизатора.

Как видно из таблицы, наибольшей энергией активации термоокислительной деструкции обладает полимер, стабилизированный Hostanox. ПЭТФ, содержащий 0,2% мас. данного стабилизатора, имеет значение E_d на 13% выше, чем нестабилизированный полимер. Это свидетельствует о большей эффективности действия стабилизатора в процессе переработки полимера и последующего термоокислительного старения. Введение перед переработкой во вторичный ПЭТФ такого же количества стабилизатора НФ-5 позволяет сохранить E_d на 10% лучше, а стабилизация с помощью Irgamod или Irganox – на 6%.

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

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показывают, что вторичный ПЭТФ можно использовать для получения стеклонеполненного композиционного материала. Модификация полиэфирной матрицы ПК позволит предотвратить снижение ударной вязкости композиции. Полученные композиционные материалы имеют упругие и прочностные свойства, находящиеся на уровне свойств широко распространенного конструкционного материала – стеклонеполненного полиамида 6. При рециклинге вторичного ПЭТФ в качестве термостабилизаторов целесообразно использовать Irgamod 295 и Irganox В 561. Введение 0,2% мас. данных веществ позволяет ингибировать термоокислительную деструкцию полимера как в процессе переработки, так и при эксплуатации готового изделия при повышенных температурах.

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

Литература

1. Feldman, D. News from Canada / D. Feldman // Polym. News. – 1999. – № 9. – Р. 310–311.
2. Липик, В. Т. Технология сортировки бытовых полимерных отходов / В. Т. Липик, Н. Р. Прокопчук // Экология и промышленность России. – 2005. – № 4. – С. 11–13.
3. Вторичная переработка пластмасс / под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
4. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойгт; под ред. Б. М. Коварской. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
5. Казаков, П. П. Экспресс-метод оценки термостабильности полимеров / П. П. Казаков, Н. Р. Прокопчук // Доклады нац. акад. наук Беларуси. – 2005. – Т. 49, № 5. – С. 109–113.