

Н. Р. Прокопчук, профессор, член-кор. НАН Беларуси; А. В. Евсей, аспирант

ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПЭТФ-ФЛЕКСОВ ИЗ БУТЫЛОК ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТЬЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Polymer blends on the basis of recycled poly(ethylene terephthalate) are investigated. Comparison of their physicomechanical properties is carried out and the best compositions are determined.

Актуальность проблемы вторичной переработки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) обусловлена постоянным увеличением объема выпуска упаковок из этого полимера, преимущественно одноразового использования. Вопрос утилизации ПЭТФ-тары имеет важное экономическое и экологическое значение для многих развитых стран мира. Разрабатываются различные технологии сбора, измельчения и переработки бутылок.

Существуют три основные технологии утилизации ПЭТФ-тары: сжигание, химическое разложение на исходные мономеры и термомеханический рециклинг, т. е. переработка материала через расплав. Недостатком первой является загрязнение окружающей среды, вторая – энерго- и трудоемкая. Поэтому наиболее приемлемым в настоящее время для Республики Беларусь является термомеханический рециклинг. Использование отходов пластмасс в качестве конструкционного материала экономически выгодно, но сложно реализуется технологически, из-за деградации материала при эксплуатации упаковки и повторной переработке в изделия. Особенно осложнен рециклинг ПЭТФ, т. к. его расплав подвергается высокотемпературному гидролизу даже при относительно небольшом содержании влаги (сотые доли процента) [1]. Кроме того, технология рециклинга ПЭТФ предполагает тщательную очистку его как от бытовых загрязнений, так и от тех полимеров, совместная переработка которых не допустима, например от поливинилхлорида.

В настоящий момент в Республике Беларусь переработка ПЭТФ-тары через расплав развивается в двух направлениях: получение нитей и переработка в изделия конструкционного назначения литьем под давлением. Сложность при производстве нитей заключается в том, что различные партии сырья имеют разную вязкость [2]. Это связано с неодинаковым временем использования тары и способом получения флексов. Кроме того, при добавлении в первичный ПЭТФ-гранулят флексов из-за специфической формы их частиц трудно получить однородную механическую смесь. Это приводит к градиенту вязкости расплава по объему, что влечет за собой обрыв волокна при формировании. Остатки клея вызывают образование микрогелей в расплаве, что также увеличивает обрывность нити. Минеральные включения (пыль и т. п.) приводят к загрязнению фильеры.

При переработке методом литья под давлением перечисленные факторы имеют меньшее значение. Однако сушка исходного сырья является важнейшим технологическим требованием как при производстве нитей, так и при литье под давлением. При переработке полимера в присутствии следов влаги наблюдается снижение молекулярной массы, что ведет к резкому ухудшению физико-механических свойств получаемых изделий, и особенно ударной вязкости. Поэтому тщательная сушка материала необходима для получения качественных литьевых изделий.

Другим способом увеличения ударной вязкости является введение термопласта, который будет или выполнять роль своего рода пластификатора, или образовывать переходные слои с повышенной устойчивостью в температурно-силовых полях. Образование таких граничных слоев требует подбора термопластов, которые были бы по химическому строению макромолекул схожи с фрагментами макромолекулы ПЭТФ. Наличие идентичных группировок атомов в составе повторяющихся звеньев ПЭТФ и другого термопласта даже при условии термодинамической несовместимости полимеров будет обеспечивать их эксплуатационное совмещение за счет взаимной растворимости сегментов в объеме переходного слоя.

Из анализа структурного звена макромолекулы ПЭТФ (рис. 1) можно сделать вывод о возможности получения смеси ПЭТФ с полиэтиленом (ПЭ), т. к. оба полимера имеют группу $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Мы вводили в ПЭТФ две марки полиэтилена – ПЭНД и ПЭВД, которые заметно отличаются друг от друга по свойствам. Определенный интерес представляет смесь ПЭТФ – АБС-пластик. Оба полимера содержат бензольные кольца и полярные группы, поэтому могут образовываться водородные связи между атомами азота макромолекул АБС-пластика и карбонильными группами макромолекул ПЭТФ. Это должно привести к увеличению сегментальной растворимости.

Однако наиболее родственным к ПЭТФ термопластом является поликарбонат (ПК); оба полимера относятся к одной группе – сложные полиэфиры, имеют бензольные кольца и сложноэфирные группы. Кроме этого, у них близкие температуры переработки (260 и 270°C).

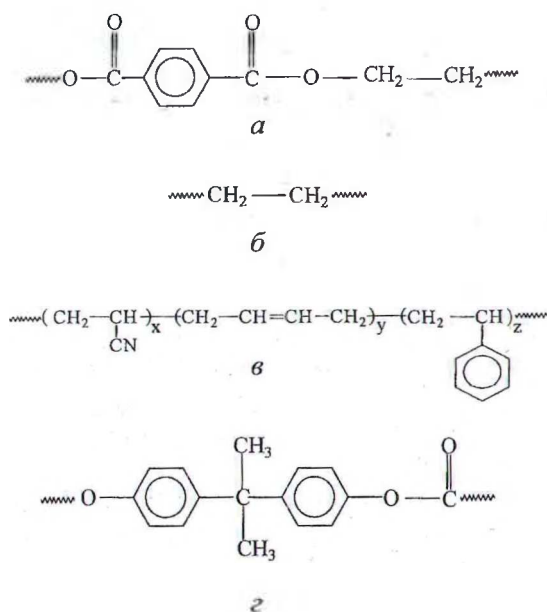


Рис. 1. Элементарные звенья полимеров: а – полиэтилтерефталат; б – полиэтилен; в – АБС-пластик; г – поликарбонат

Методика эксперимента

Образцы для испытания изготавливали методом литья под давлением по ГОСТ 12019-66 на литевой машине модели KuASY 60/20M.

Образцы в виде бруска (120×15×10 мм) и лопатки (150×10×4 мм) отлиты по режимам, представленным в таблице.

Таблица

Режимы получения образцов

Показатель	Значение
Температура материального цилиндра по зонам, °С	
зона загрузки	70±3
I зона	210±3
II зона	240±3
III зона	260±3
Температура литевой формы, °С, не менее	87±1
Время выдержки в форме под давлением, с, не менее	20
Время выдержки в форме при охлаждении, с, не менее	20

Перед испытанием образцы кондиционировались при 20±2°С не менее 24 ч. Относительная влажность не нормировалась. Прочность при растяжении материалов на основе ПЭТФ-флексов определяли на образцах в виде лопаток. Скорость перемещения подвижного захвата при испытании составляла 20±5 мм/мин. Измерительный инструмент обеспечивал измерение линейных размеров с погрешностью, не превышающей установленную в ГОСТ 8.051-81. В расчет принимали результаты, полученные на

образцах, разрушившихся в пределах рабочей части. За результат испытания принимали среднее арифметическое 10 параллельных испытаний. Погрешность измерения механических свойств не превышала 10% со степенью надежности 0,95.

Определение ударной вязкости проводили на маятниковом копре, в котором испытуемый образец свободно лежит на двух опорах. Нагрузка осуществляется при помощи маятника, производящего удар по всей ширине образца.

Прочность (разрушающее напряжение) при статическом изгибе определяли по ГОСТ 4648-71 при скорости нагружения 2 мм/мин. За результаты испытаний принимали среднее арифметическое десяти параллельных определений.

Результаты и их обсуждение

Результаты, полученные при введении в ПЭТФ указанных полимеров, представлены на рис. 2–4.

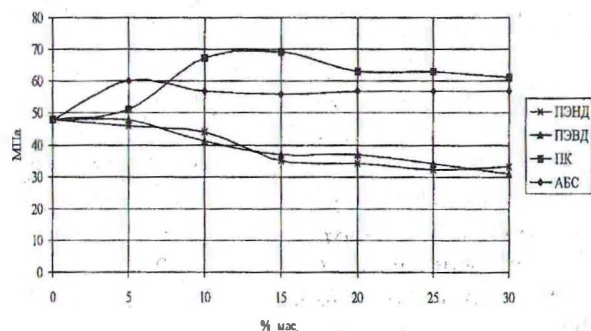


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении от состава смеси

Из рис. 2 видно, что различные полимеры неодинаково влияют на прочность при растяжении. Полиэтилен низкого и полиэтилен высокого давления ее несколько уменьшают. Разница между ними не зафиксирована т. к. она составляет менее 10%, что меньше погрешности эксперимента. Введение 5% АБС-пластика увеличивает прочность при растяжении на 20%, дальнейшее увеличение содержания полимера не целесообразно, т. к. рост показателя не происходит. Наиболее интересные с практической точки зрения результаты наблюдаются при введении ПК. Так, содержание в смеси 10–15% ПК увеличивает прочность при растяжении с 50 до 70 МПа, т. е. на 40%. Снижение прочности смесевых композиций, содержащих полиэтилен, по сравнению с одним ПЭТФ может объясняться пластифицирующими действиями сегментов макромолекул ПЭ. Такая пластификация снижает довольно сильные межмолекулярные взаимодействия, существующие в ПЭТФ, что, согласно

уравнению Журкова, приводит к уменьшению величины разрушающего напряжения [3]:

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

где σ – прочность при растяжении; E_d – энергия активации термоокислительной деструкции полимера; $E_{м.в}$ – энергия межмолекулярного взаимодействия; R – газовая постоянная; T – температура испытания; τ – долговечность материала; τ_0 – коэффициент, равный периоду собственных колебаний атомов в твердом теле; γ – структурно-чувствительный коэффициент.

Аналогичное влияние эти добавки термопластов оказывают и на прочность при изгибе (рис. 3). Полиэтилен низкого и полиэтилен высокого давления ее снижают почти вдвое (при содержании 30%). ПК и АБС-пластик позволяют повысить прочность при изгибе. Причем если в случае прочности при растяжении наилучшей добавкой является ПК оптимальной концентрацией 10–15%, то во втором случае лучшая добавка – АБС-пластик в количестве 5%, обеспечивающая увеличение показателя на 40 МПа.

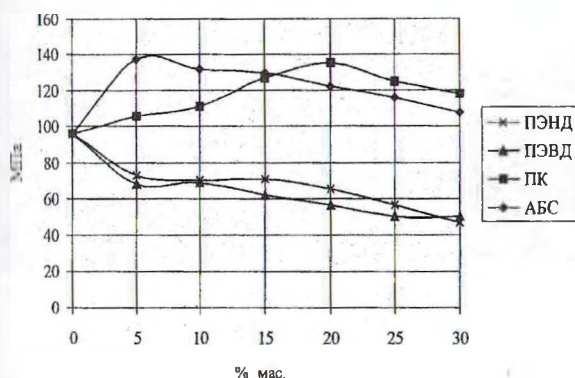


Рис. 3. Зависимость прочности при изгибе от состава смеси

Однако наибольшее положительное влияние вводимый термопласт оказывает на ударную вязкость (рис. 4). При небольших концентрациях добавок (до 10%) все исследуемые полимеры позволяют обеспечить увеличение ударной вязкости. Поведение систем с концентрацией добавок больше 10% резко различно и определяется природой модификатора. При использовании ПЭВД и АБС-пластика дальнейшее увеличение их содержания практически не влияет на ударную вязкость, также выходит на плато и кривая для ПК. Однако в этом случае оптимальной является концентрация 15%, и именно эта система позволяет достичь максимальной ударной вязкости – 60 кДж/м². Несколько неожиданные результаты получены при содержании в композиции ПЭНД более

10%. Падение ударной вязкости в данном случае может быть объяснено большей степенью кристалличности системы в целом и значительным содержанием в ней кристаллов полиэтилена, что подтверждают данные рентгенофазового анализа.

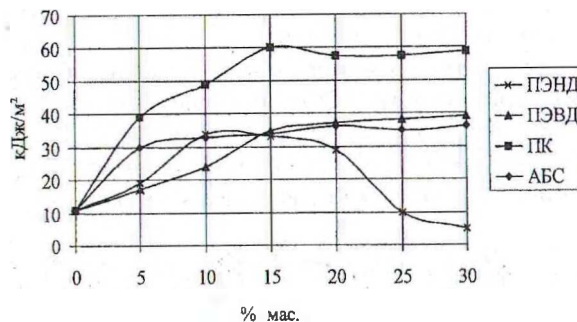


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости от состава смеси

Если сравнить смеси, содержащие оптимальное количество вводимого термопласта, с вторичным ПЭТФ, то можно наблюдать заметное улучшение свойств (рис. 5).

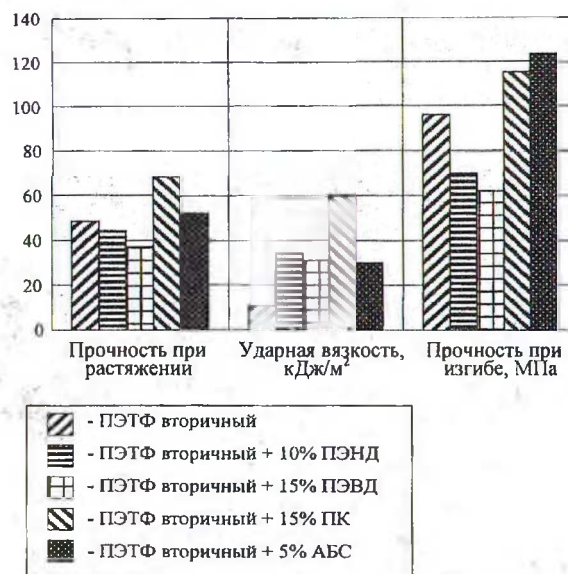


Рис. 5. Сравнение прочностных характеристик композиций, содержащих оптимальное количество вводимого термопласта, с чистым вторичным ПЭТФ

Ударная вязкость увеличивается при введении любого из четырех полимеров, а прочность при изгибе и растяжении – при введении АБС-пластика и ПК.

Таким образом, наиболее предпочтительным является смесь ПЭТФ с ПК, что позволяет рекомендовать ее для практического применения.

Уменьшение прочности при растяжении и изгибе для полиэтиленов составляет относи-

тельно небольшую величину по сравнению с увеличением ударной вязкости (примерно в 3 раза). Это полностью оправдывает модификацию ПЭТФ полиэтиленом, особенно если учесть то, что ПЭВД производится в Республике Беларусь.

В связи с тем что комплекс механических свойств во многом определяется состоянием поверхности полимерного изделия, были проведены электро-микроскопические исследования поверхности образцов. Морфология поверхности лопаток изучалась на электронном микроскопе Jeol ISM-5610LV, Японии. Полученные результаты представлены на рис. 6–10.



Рис. 6. Поверхность образца из смеси ПЭТФ – ПК



Рис. 7. Поверхность образца из смеси ПЭТФ – АБС-пластик

Анализ снимков показывает, что все пять образцов сильно различаются по морфологии поверхности. Наиболее гладкой, не содержащей дефектов поверхностью обладает образец смеси ПЭТФ – ПК. Такая гладкая, не шероховатая поверхность, на наш взгляд, образуется при отверждении расплава смеси потому, что оба полимера имеют близкие температуры плавления. В этом случае отверждение происходит во времени синхронно и ПЭТФ-матрица при затвердевании «не возмущается» механи-

ческими напряжениями, что и обуславливает формирование равномерной структуры.



Рис. 8. Поверхность образца из ПЭТФ-флексов



Рис. 9. Поверхность образца из смеси ПЭТФ – ПЭНД



Рис. 10. Поверхность образца из смеси ПЭТФ – ПЭВД

Вторым по качеству поверхности является образец из смеси ПЭТФ – АБС. Разность температур плавления компонентов хотя и несколько больше, чем в предыдущем случае, но

не настолько велика, чтобы создавались напряжения на поверхности образца из-за разности жесткости матрицы и модификатора.

Поверхность образца из ПЭТФ-флексов без добавки другого термопласта характеризуется высокой развитостью выступов и углублений, часто в виде кратеров, что, безусловно, создает концентраты механических напряжений на поверхности образца и снижает его свойства. Увеличение неровности поверхности связано с тем, что расплав вторичного полимера не может быть идеально однородным, и при отверждении флуктуация плотности приводит к образованию на поверхности утяжин. Второй компонент, имеющий температуру плавления несколько ниже, затвердевает позже и способствует релаксации напряжений. Различного рода неровности поверхности в этом случае не образуются.

При охлаждении смесей ПЭТФ – ПЭВД и ПЭТФ – ПЭНД ПЭТФ-матрица начинает затвердевать раньше, чем модифицирующий компонент, т. к. разница в температурах плавления превышает 120–140°C. Затвердевающие слои ПЭТФ «скользят» по расплаву полиэтилена, надвигаются друг на друга, что способствует формированию весьма рельефной поверхности. При дальнейшем охлаждении (105–125°C) затвердевает ПЭ с уменьшением объема, что вызывает смятие слоев ПЭТФ. Слои «натягиваются» друг на друга, но т. к. материал находится в высокоэластичном состоянии (температура стеклования для ПЭТФ – 80°C), слои деформируются. По изложенной причине ПК и АБС-пластик способствуют формированию гладкой и ровной поверхности, а ПЭ – образованию волнистой с выступающими слоями.

По данным рентгенофазового анализа образцы из ПЭТФ-флексов, ПЭТФ – ПК и ПЭТФ – АБС имеют аморфную структуру. Для примера на рис. 11 показана дифрактограмма ПЭТФ-образца. В то же время, на дифрактограммах ПЭТФ – ПЭВД и ПЭТФ – ПЭНД четко зафиксированы на фоне аморфного гало ПЭТФ-матрицы дифракционные пики, характерные для кристаллов ПЭВД и ПЭНД. На рис. 12 показана дифрактограмма смеси ПЭТФ – ПЭВД.

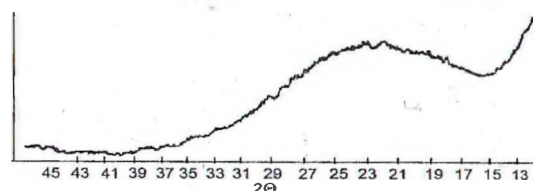


Рис. 11. Рентгеновская дифрактограмма образца из ПЭТФ-флексов

Для сравнения на рис. 13 представлена рентгеновская дифрактограмма ПЭТФ с ука-

занными зонами кристаллического и аморфного состояния и ПЭВД [4–5].

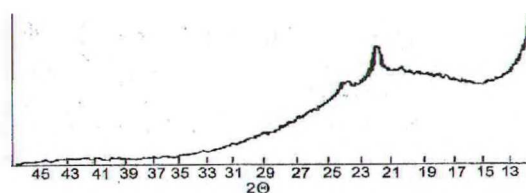


Рис. 12. Рентгеновская дифрактограмма смеси ПЭТФ – ПЭВД

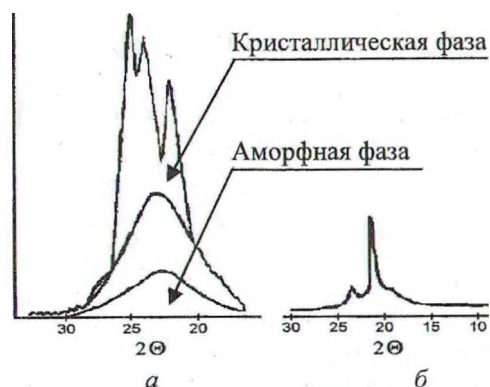


Рис. 13. Рентгеновская дифрактограмма: а – ПЭТФ; б – ПЭВД

Участки кристаллической и аморфной фазы полиэтилена по-разному ведут себя при охлаждении, что способствует образованию внутренних напряжений при охлаждении матрицы и неблагоприятно сказывается на свойствах изделия. Следовательно, морфология поверхности образцов полностью коррелирует с комплексом механических свойств.

Таким образом, в работе показана возможность получения высококачественных литевых изделий из ПЭТФ-флексов на распространенном в РБ оборудовании с использованием доступного сырья в качестве модификатора.

Литература

1. Шаповалов В. М., Тартаковский З. Л. Многокомпонентные системы на основе вторичных материалов. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2003. – 262 с.
2. Жмыхов И. Н., Храпцов С. М., Юхимец Н. В. Об опыте рециклинга вторичного ПЭТ из бутылок // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: Материалы МНТК (Минск, 24–26 ноября 2004 г.) – Мн.: БГТУ. – 534 с.
3. Прокопчук Н. Р. О механизме механического разрушения полимерных пленок и волокон // Доклады АН БССР, 1983. – Т. 27. – № 9 – С. 828–830.
4. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна. – М., 1976. – 272 с.
5. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров // Химия, 1972. – 96 с.