

678  
Е25

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 678.5.002.8+678.046

**ЕВСЕЙ**  
Андрей Владимирович

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
ДЛЯ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗДЕЛИЙ  
КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.02.01 – Материаловедение (химическая промышленность)

Минск 2007

Работа выполнена в УО «Белорусский государственный технологический университет»

**Научный руководитель** **Прокопчук Н. Р.**, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

**Официальные оппоненты:** **Плескачевский Ю. М.**, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Государственного научного учреждения «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси»;

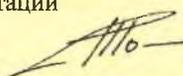
**Шапвалов В. М.**, доктор технических наук, доцент, заведующий отделом материаловедения и технологии рециклинга полимерных систем Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси»

**Оппонирующая организация** Государственное научное учреждение «Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится 20 декабря 2007 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при УО «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний ученого совета, ауд. 240, к. 4.  
Тел.: (8-017)226-14-32 Факс: (8-017)227-62-17  
e-mail: root@bstu.unibel.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Автореферат разослан 15 ноября 2007 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций  
канд. хим. наук, доцент



О.Я. Толчак

## ВВЕДЕНИЕ

Вторичная переработка полимерных отходов имеет большое значение, как с экологической точки зрения, так и с позиции ресурсосбережения. Одно из ведущих мест среди них занимает тара на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ). На момент начала настоящей работы в Республике Беларусь и других странах СНГ осуществлялась только первая стадия рециклинга ПЭТФ-тары – сбор, очистка от загрязнений и дробление. Полученные флексы в небольших количествах перерабатывались в волокна, но, в основном, экспортировались. В то же время в Республике Беларусь ощущается нехватка недорогих полимерных конструктивных материалов, и композиционные материалы на основе вторичного ПЭТФ могут заполнить этот сегмент рынка. Рециклинг ПЭТФ-тары связан с трудностями, обусловленными строением полимера, присутствием загрязнений на поверхности, нестабильностью качества исходного сырья. Поэтому попытки его переработки без проведения детальных исследований зачастую приводят к получению хрупкого, плохо формуемого материала, применение которого для производства даже неотчетственных изделий невозможно. Высокая устойчивость полиэфира в твердом состоянии к внешним воздействиям обеспечивает сохранение свойств полимера и дает возможность использовать его для получения качественных конструктивных изделий при обоснованных режимах переработки и соответствующей модификации.

Вышесказанное и обусловило необходимость проведения исследований, направленных на создание композиционных материалов на основе вторичного ПЭТФ с достаточным для применения в машино-, приборостроении и электротехнике комплексом эксплуатационных и технологических свойств.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами.** Исследования, составляющие основную часть данной работы, проводились в рамках договоров с ОАО «Могилевхимволокно» (договор № ХД 23-070, № гос. рег. 20032615, 2003-2004 гг.) и Министерством природных ресурсов и охраны окружающей среды (договор № БС 24-049, № гос. рег. 20044221, 2004 г), в соответствии с государственной программой прикладных научных исследований «Полимерные материалы и технологии» (задание 2.23, № гос. рег. 20064120, 2006-2007 гг.).

**Цель и задачи исследования.** Целью работы является научное обоснование рецептур, технологии рециклинга и получение на основе вторичного ПЭТФ композиционных полимерных материалов с комплексом свойств, достаточным для применения в производстве изделий конструктивного назначения.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие основные задачи:



- установить уровень качества вторичного ПЭТФ, необходимый для термомеханического рециклинга и определить условия подготовки ПЭТФ-флексов для переработки литьем под давлением;

- отработать технологические параметры литья под давлением вторичного ПЭТФ, обеспечивающие получение качественных изделий;

- изучить закономерности модификации свойств вторичного ПЭТФ распространенными термопластами, исследовать особенности надмолекулярной структуры и их влияние на свойства материалов;

- экспериментально оценить эффективность потенциальных стабилизаторов для вторичного ПЭТФ, обосновать выбор стабилизаторов для промышленного рециклинга ПЭТФ-тары;

- получить стеклонаполненные композиционные материалы с модифицированной термопластами ПЭТФ-матрицей и исследовать их свойства;

- осуществить опытно-промышленную проверку созданных технических решений.

Объектами исследования являлись – вторичный ПЭТФ, полученный путем дробления использованной тары; материалы на его основе, включая смеси с термопластами и армирующим наполнителем; промышленные и вновь синтезированные стабилизаторы. Предмет исследования – остаточный ресурс работоспособности вторичного ПЭТФ; структура, физико-механические свойства, особенности технологии переработки и поведение в температурно-силовом поле смесевых материалов из вторичного ПЭТФ. Выбор в качестве объекта исследования вторичного ПЭТФ обусловлен увеличивающимися объемами производства тары из этого полимера (и, как следствие этого, растущим количеством отходов) и высокой стойкостью в твердом состоянии данного полиэфира к воздействию окружающей среды (что обеспечивает сохранение ресурса работоспособности полимера и дает возможность использовать его для производства конструкционных изделий).

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Критерий оценки качества подлежащего рециклингу вторичного ПЭТФ – остаточный ресурс работоспособности. Этот критерий представляет собой отношение долговечности вторичного ПЭТФ к долговечности первичного гранулята. Долговечность рассчитывается по определяемой экспериментально энергии активации термоокислительной деструкции. Предложено считать границей между удовлетворительным и неудовлетворительным качеством сырья для термомеханического рециклинга величину остаточного ресурса работоспособности равную 60%.

2. Технологические параметры подготовки ПЭТФ-флексов (очистка от загрязнений, сушка до содержания влаги не более 0,01 мас. %) и их переработки методом литья под давлением (пониженные температуры литья и литьевой

формы), а также результаты исследований стабилизации вторичного ПЭТФ от термоокислительной деструкции.

3. Закономерности формирования комплекса свойств смесевых композиций на основе вторичной ПЭТФ-матрицы и первичных термопластов с позиций совместимости компонентов и перехода их из жидкой фазы в твердую в различных температурных интервалах. Влияние стекловолокна на формирование комплекса свойств композиций на основе немодифицированного и модифицированного вторичного ПЭТФ.

4. Новые данные по надмолекулярной структуре материалов на основе вторичной ПЭТФ-матрицы модифицированной термопластами и наполненной стекловолокном.

5. Механизм влияния модифицирующих термопластов на свойства полимерных смесевых материалов, основанный на различиях в гибкости макромолекул ПЭТФ, поликарбоната и термоэластопласта и в уровне межцепных взаимодействий в матрице. Согласно предложенному механизму сегментальная подвижность в цепях ПЭТФ между узлами зацепления физической сетки, создаваемой макромолекулами основного полимера и модифицирующих термопластов, определяется жесткостью или гибкостью участков цепей модификаторов образующих поперечные элементы пространственной структуры.

**Личный вклад соискателя.** Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, анализе научной и патентной литературы, проведении экспериментов, разработке составов композиций, обсуждении отдельных этапов работы в кругу специалистов на конференциях. Планирование экспериментов и анализ полученных результатов проводил совместно с научным руководителем Н.Р. Прокопчуком. В публикациях с соавторами вклад соискателя определяется рамками излагаемых в диссертации результатов.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты научных исследований доложены на следующих научно-технических конференциях: 55-я студенческая научно-техническая конференция (Минск, 2004), Международная научно-техническая конференция «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (Минск, 2004), Республиканская научно-техническая конференция аспирантов, магистрантов и студентов «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (Могилев, 2005), 6-я Международная научно-техническая конференция «Энерго- и материалосберегающие технологии» (Гродно, 2005), XVIII Международная научно-техническая конференция «Реактив – 2005» (Минск, 2005), Международная научная конференция молодых ученых «Молодежь в науке – 2005» (Минск, 2005), Международная научно-техническая конференция «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 2005), Научно-технические конференции профессорско-преподавательского состава, научных

работников и аспирантов БГТУ (Минск 2005, 2006, 2007), III Белорусская научно-практическая конференция «Химволокна – 2006» (Могилев, 2006), Международная конференция «Поликомтриб – 2007» (Гомель, 2007).

**Опубликованность результатов диссертации.** По результатам исследований опубликовано 16 научных работ, в том числе 8 статей в научных журналах, 6 полных текстов докладов в материалах конференций, 2 – в тезисах докладов, поданы две заявки на получение патентов Республики Беларусь. Общий объем публикаций составляет 4,17 авторских листа.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Содержание работы изложено на 138 с., из которых 25 с. занимают 27 иллюстраций и 17 таблиц, 11 с. – список использованных литературных источников, включающий 145 наименований, из которых 16 – собственные публикации соискателя, приложения на 8 с.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В общей характеристике работы показана связь работы с крупными научными программами и темами, указаны цель и задачи исследования, представлены положения, выносимые на защиту, личный вклад соискателя, апробация и опубликованность результатов диссертации, ее структура и объем.

**Первая глава** посвящена анализу современного состояния рециклинга ПЭТФ и практического применения материалов на его основе. Исходя из литературных данных об основных направлениях вторичной переработки отходов ПЭТФ-тары, свойствах и областях применений рециклированного полимера, результатов анализа влияния вводимых модификаторов на свойства композиции, сделан вывод о перспективности использования вторичного ПЭТФ в качестве «основы» для получения многокомпонентных композиционных материалов с относительно невысокой стоимостью, основными областями применения которых являются машино-, приборостроение и электротехника.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования, приведены данные об используемых материалах и оборудовании.

При проведении исследований в качестве основного материала использовали вторичный ПЭТФ марки М1 (ТУ РБ 190330512.001-2004), полученный путем дробления тары для напитков на ПРУП «Белэкосистема». В качестве полимерных модификаторов применяли полиэтилен высокого давления марки 15803-020 (ГОСТ 16337-77), полиэтилен низкого давления марки 277-73 (ГОСТ 16338-85), АБС-пластик марки Magnum 3404 (DOW Plastics, США), поликарбонат (ПК) марки ПК-ЛП-12 (ТУ6-06-68-89), полиамид (ПА) марки Гроднамид ПА6-Л-211/311 (ТУ РБ 500048054.019-2003), термоэластопласт полиэфирный модифицированный (ТЭП) Беласт марки Б-5 (ТУ РБ 00704079.171-2000). В качестве ста-

билизаторов вторичного ПЭТФ исследовали промышленные стабилизаторы диэтил-(4-гидрокси-3,5-дитретбутилфенил)метилфосфонат (Irganod 295), Irganox В 561 (смесь состоящая из 80% три-(2,4-дитретбутилфенил)фосфита (Irganox 168) и 20% тетраакис-(3-(4-гидрокси-3,5-дитретбутилфенил)пропаноил)оксиметил)метана (Irganox 1010) (Ciba Geige, Швейцария), бис-(3,3-бис-(4-гидрокси-3-третбутилфенил)бутановой кислоты)-1,3-пропиленгликолевый эфир (Hostanox O3), 4,4'-бис-(2,4-дитретбутилфеноксифосфин)дифенил (Sandostab P-EPQ) (Clariant, Германия) и вещества, синтезированные в НИИ ФХП БГУ 2-(4-(4-аминобензилсульфонил)фенил)изоиндол-1,3-дион (ФАСД-1), бис-4,4'-дифталимидодифенилсульфон (ФАСД-2), поли-3-гидрокси-2-этилметанфосфонат (НФ-5 и Ф-32 различающиеся между собой различной степенью полимеризации), 2-(4-(4-аминобензил)фенил)изоиндол-1,3-дион (ФАМД-1), бис-4,4'-дифталимидодифенилметан (ФАМД-2). При получении стеклонаполненных композиций использовали стеклоровинг марки ЕС13-2400Т-54С (ТУ РБ 300059047.051-2003).

Смесевые композиции получали путем механического смешения компонентов с последующей гомогенизацией в расплаве при изготовлении образцов литьем под давление на термопластавтомате KuASY 60/20M. Введение стабилизаторов осуществляли путем опудривания высушенных флексов полимера с последующей переработкой методом литья под давлением. Получение стеклонаполненного материала осуществляли на универсальной пултрузионной линии РБТ 2400-30А. Стандартные образцы для испытаний изготавливали литьем под давлением при следующих, определенных экспериментально условиях: температура литья 260°C, температура литьевой формы 50°C, время выдержки под давлением 10 сек, время охлаждения 10-30 сек в зависимости от толщины образца.

Входной контроль качества ПЭТФ-флексов проводили согласно ТУ РБ 190330512.001-2004. Предел текучести, прочность и относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 112262-76. Ударную вязкость по Шарпи определяли по ГОСТ 4647-80 на образцах без надреза. Модуль упругости при изгибе и модуль упругости при растяжении – по ГОСТ 9550-81. Изгибающее напряжение при разрушении – по ГОСТ 4648-71. Показатель текучести расплава – по ГОСТ 11645-73.

Структурные исследования проводили с использованием широкоугольной рентгенографии (рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE (Bruker, Германия), излучение  $\text{CuK}\alpha$ ), сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM5610LV (Jeol, Япония), термогравиметрический анализ осуществляли на дериватографе ОД-103 (MOM, Венгрия) и на термоаналитической системе ТА-4000 (Mettler Toledo, Швейцария), физико-механические испытания

---

\* Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры ММиК БГТУ за помощь в изготовлении стеклонаполненных материалов.

проводили на разрывных машинах P-05 (ЗИП, СССР) и T2020 DC10 SH (Alpha Technologies, США) с термокамерой M3119-406 (Instron, Великобритания), показатель текучести расплава определяли на приборе ИИРТ-М (СССР), плотность – на плотномере XS105DU (Mettler Toledo, Швейцария). Изменение содержания карбоксильных групп в процессе старения исследовали на Фурье ИК-спектрометре Nexus ESP (Thermo Nicolet, США).

Обработку экспериментальных результатов осуществляли методами математической статистики.

**Третья глава** посвящена исследованию вторичного ПЭТФ, получению материалов на его основе и изучению их свойств.

Проанализированы факторы, воздействующие на полимер при переходе от первичного гранулята к вторичному. В качестве критерия оценки ресурса полимера предложен параметр «энергия активации термоокислительной деструкции» ( $E_d$ ). В отличие от других методик, параметр  $E_d$  отражает комплекс изменений, происходящих в процессе старения полимера, и позволяет анализировать сырье вне зависимости от формы образца (гранулят, флексы, готовая тара и т.п.).

Показано, что  $E_d$  может сильно изменяться уже после первой стадии производства ПЭТФ-бутылки – изготовления преформы. В дальнейшем на качество полимера оказывают влияние условия эксплуатации изделия, характер дробления тары. Сильное воздействие на  $E_d$ , потенциальную долговечность ( $\tau$ ) и ресурс работоспособности ( $P$ ) оказывают масляные загрязнения на поверхности материала (таблица 1). Предложено считать границей между удовлетворительным и неудовлетворительным качеством ПЭТФ-флексов величину параметра  $E_d$ , равную 182 кДж/моль ( $\tau = 180$  лет,  $P = 60\%$ ), границей между удовлетворительным и хорошим качеством – 190 кДж/моль ( $\tau = 242$  г,  $P = 81\%$ ). Показано, что перед переработкой ПЭТФ-флексы необходимо сушить до остаточной влажности 0,01 мас. %. Например, для достижения данной влажности продолжительность сушки в вакуумном сушильном шкафу составляет 4 часа при температуре 135°C.

Таблица 1 – Влияния загрязнений на  $E_d$ ,  $\tau$  и  $P$  вторичного ПЭТФ.

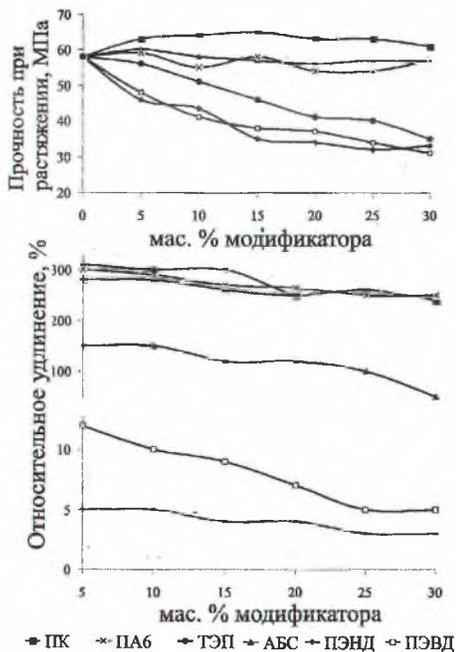
| Образец  | $E_d$ , кДж/моль | $\tau$ , лет | $P$ , % |
|--|------------------|--------------|---------|
| Бутылка из-под питьевой воды «Аква Дарида», верхняя часть  | 203              | 330          | ≈100    |
| Бутылка коричневая из-под кваса «Лидский», верхняя часть   | 201              | 312          | ≈100    |
| Стенка бутылки из-под кваса «Лидский» со следами клея      | 194              | 256          | 85      |
| Стенка бутылки из-под питьевой воды со следами клея        | 196              | 270          | 90      |
| Стенка бутылки из-под растительного масла со следами масла | 165              | 113          | 38      |

Из-за меньшей толщины флексы в материальном цилиндре литьевой машины плавятся быстрее, чем гранулят. Это дает возможность уменьшить время пластикации, что приводит к уменьшению времени всего цикла литья или снизить температуру переработки, снизив термическую нагрузку на полимер.

Меньшая молекулярная масса способствует увеличению скорости кристаллизации полимера. Это приводит к уменьшению ударной вязкости материала. Снизить степень кристалличности можно, увеличив скорость охлаждения расплава, т.е. снизив температуру литьевой формы. Таким образом, переработка вторичного ПЭТФ по сравнению с первичным позволяет уменьшить время цикла, увеличив тем самым производительность оборудования, и снизить температуру переработки полимера.

Проведенный расчет совместимости ПЭТФ и используемых полимерных модификаторов показал, что в любых соотношениях совместимыми являются только ПЭТФ и ПК. ПЭТФ и другие полимеры совместимы только частично. Из анализа физико-механических характеристик смесевых материалов следует, что при увеличении содержания ПК в ПЭТФ происходит монотонное увеличение ударной вязкости ( $\alpha$ ), прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ) и изгибе ( $\sigma_{из}$ ), модуля упругости ( $E$ ) (рисунок 1). Увеличение данных показателей на величину, большую, чем следует ожидать, исходя из правила аддитивности, связано с протекающей реакцией перетерификации между компонентами смеси. Образующиеся при этом блоксополимеры препятствуют разделению смеси, увеличивают ее однородность и повышают прочностные характеристики. Введение в состав ПЭТФ ПК также способствует ограничению свободы колебательных движений сегментов ПЭТФ. Сильное межмолекулярное взаимодействие между сегментами ПЭТФ и ПК, частота и амплитуда колебаний которых меньше, так как полимер имеет более жесткоцепную структуру макромолекулы, приводит к затруднению сегментальных движений системы при воздействии внешних сил. Это способствует увеличению прочностных характеристик всего смесового материала. Аналогичным

образом можно объяснить снижение прочности и модуля упругости смесового материала ПЭТФ-ТЭП. Тетраметиленоксидные участки ТЭП более гибкие по сравнению с сегментами ПЭТФ. Они уменьшают межмолекулярное взаимодей-



**Рисунок 1 – Зависимость  $\sigma_p$  и  $\epsilon$  композиции от содержания полимерного модификатора**

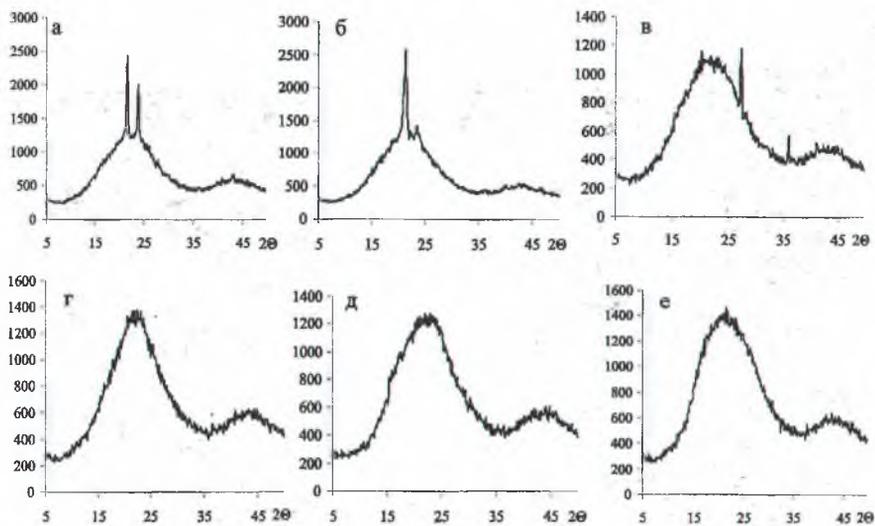
образом можно объяснить снижение прочности и модуля упругости смесового материала ПЭТФ-ТЭП. Тетраметиленоксидные участки ТЭП более гибкие по сравнению с сегментами ПЭТФ. Они уменьшают межмолекулярное взаимодей-

стве между макромолекулами ПЭТФ и увеличивают сегментальную подвижность полиэфирной матрицы. Повышение ударной вязкости при введении ТЭП связано со способностью гибких тетраметиленоксидных участков поглощать энергию удара.

Изменение прочности при введении других полимеров также согласуется с правилом аддитивности. Так, модификация АБС-пластиком и ПА, прочность при растяжении которых близка к таковой у вторичного ПЭТФ, не оказывает заметного действия на прочность материала, а введение ТЭП и полиэтиленов (ПЭ), имеющих прочность при растяжении значительно ниже, приводит к уменьшению данного показателя для всей системы (рисунок 1). На ударной вязкости композиции введение ПА и АБС-пластика практически не сказывается. Прочность при изгибе монотонно увеличивается при введении любого из используемых модификаторов, кроме ПЭ, введение которых приводит к снижению данного показателя. Уменьшение физико-механических характеристик смесового материала при введении ПЭ обусловлено, в первую очередь, несовместимостью компонентов.

По показателю «относительное удлинение при растяжении» ( $\epsilon$ ) композиции разделились на три группы (рисунок 1). Удлинение, соизмеримое с удлинением вторичного ПЭТФ (250-300%), имеют материалы ПЭТФ-ПК, ПЭТФ-ПА, ПЭТФ-ТЭП. Введение ПЭ приводит к резкому снижению данного показателя до 5-12%. Модификация ПЭТФ матрицы АБС-пластиком снижает относительное удлинение со 150 % при содержании АБС 5 мас. % и до 50 % при содержании 30 мас. %. Низкие значения относительного удлинения для смесового материала ПЭТФ-ПЭ указывают на отсутствие совместимости компонентов. Если высокое относительное удлинение композиции ПЭТФ-ПК можно объяснить совместимостью компонентов, то смесовые материалы ПЭТФ-ПА и ПЭТФ-ТЭП согласно расчетам несовместимы, но имеют ту же величину относительного удлинения. Для объяснения данных результатов проводили анализ структуры смесового материала и характера поверхности образцов.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что при переработке литьем под давлением в форму с температурой 50°C вторичный ПЭТФ имеет мезоморфную структуру (промежуточное состояние между аморфным и кристаллическим), которая исчезает при выдержке выше температуры стеклования. В смесовых материалах ПЭТФ-ПЭ и ПЭТФ-АБС присутствуют геометрически упорядоченные участки, о чем свидетельствует наличие характерных рефлексов на дифрактограммах смесовых композиций (рисунок 2, а – в). Характер и расположение пиков указывает на то, что это кристаллы модификатора (рисунок 2, г – е). Введение других полимеров не приводит к появлению кристаллических структур. Полимерный модификатор не выделяется в отдельную фазу, т.е. совмещается с матрицей либо выделяется, но не кристаллизуется.

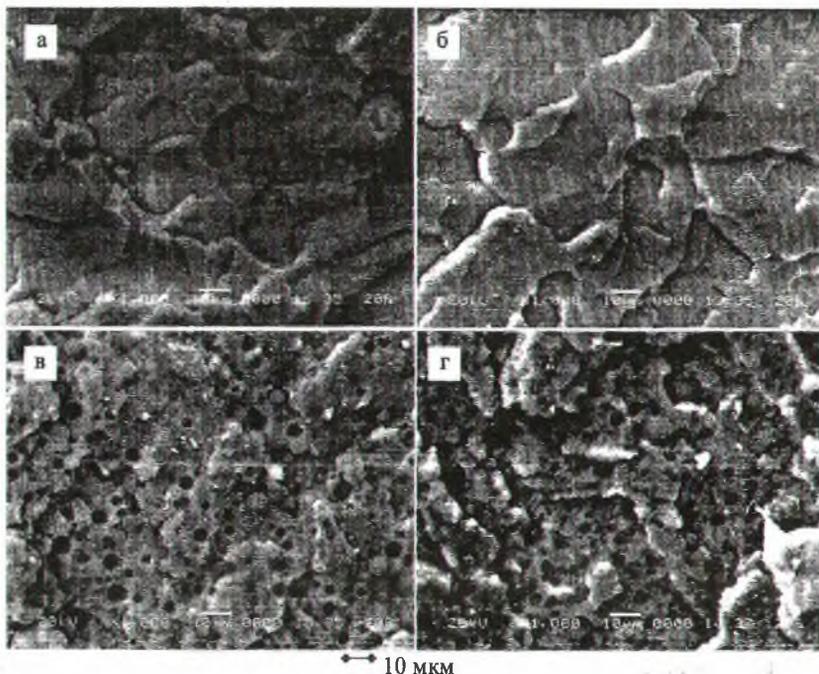


а – ПЭТФ-15 мас. % ПЭНД; б – ПЭТФ-15 мас. % ПЭВД; в – ПЭТФ-15 мас. % АБС;  
 г – ПЭТФ-15 мас. % ПА6; д – ПЭТФ-15 мас. % ТЭП; е – ПЭТФ-15 мас. % ПК

**Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы смесевых материалов на основе вторичного ПЭТФ**

Данные рентгенофазового анализа согласуются с результатами, полученными при анализе электронномикроскопических снимков сколов образцов. На снимках видно резкое отличие структуры материалов ПЭТФ-ПЭ и ПЭТФ-АБС от всех остальных (рисунок 3). Структура данных смесевых композиций неоднородна. В непрерывной матрице, образованной полиэфиром, хорошо просматриваются агломераты модифицирующего термопласта. Несовместимость компонентов смеси способствует выделению ПЭ в отдельную фазу. Более позднее его отверждение при охлаждении расплава и большая усадка приводят к образованию незаполненного пространства между агломератами и матрицей, т.е. к увеличению свободного объема в системе. Ровная поверхность агломератов указывает на то, что растущая трещина огибала их, и при нагружении образца ПЭ не испытывал заметного напряжения и не участвовал в работе системы. При медленном монотонном нагружении такого пористого материала вся нагрузка приходится на полиэфирную матрицу, а так как ее площадь поперечного сечения в результате введения ПЭ уменьшилась, снижается и нагрузка, требуемая для разрушения образца.

В смесевом материале ПЭТФ-АБС также видны агломератные включения АБС-пластика, однако характер разрушения образца отличен. В данном случае наблюдается размытость границы раздела фаз и разрушение самих агломератов, что свидетельствует о большем взаимодействии компонентов смеси и наличии, если не термодинамической, то, по крайней мере, эксплуатационной совместимости. Поверхность разрушения других образцов более однородна.



а – ПЭТФ; б – ПЭТФ- 15 мас. % ПК;

в – ПЭТФ-15 мас. % ПЭНД; г – ПЭТФ-15 мас. % АБС

**Рисунок 3 – Снимки поверхности скола образцов вторичного ПЭТФ и смесевых материалов на его основе содержащих 15 мас. % полимерного модификатора**

Проведенный термический анализ смесевых материалов показал, что практически для всех композиций температура плавления не меняется, т.е. модифицирующий термопласт не входит в кристаллическую решетку ПЭТФ, а концентрируется в аморфной фазе. При степени кристалличности материала 50% в аморфной фазе содержится уже не 15, а около 30 мас. % другого полимера. Это уже довольно значительное количество, которое существенно влияет на свойства материала. Температура плавления композиции ПЭТФ-15 мас. % ПК уменьшается на 6°С. Последнее может быть связано с образованием полимерами совместной кристаллической решетки. Дефектность такой решетки будет больше, чем у гомополимера, и это приводит к уменьшению ее температуры плавления. Данное предположение подтверждается смещением на рентгеновской дифрактограмме максимума с 22,2 угла  $2\Theta$  для ПЭТФ до 21,1 для материала ПЭТФ-15 мас. % ПК.

Для кристаллизации полимера большое значение имеет гибкость структурного звена. У вторичного ПЭТФ такая гибкость достигается при 120°С. Вве-

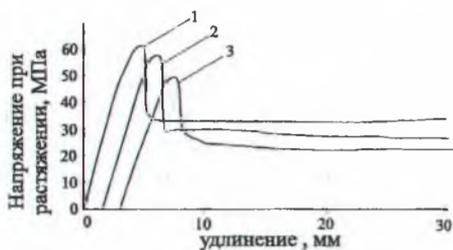
дение 15 мас. % ПЭ снижает температуру холодной кристаллизации примерно на  $10^{\circ}\text{C}$ , т.е. сегменты ПЭТФ становятся более подвижными. Температура стеклования смесового материала ПЭТФ-15 мас. % ПЭ снижается с  $76^{\circ}\text{C}$  для вторичного ПЭТФ до  $\approx 30-35^{\circ}\text{C}$ . Такое значительное снижение вполне согласуется с правилом аддитивности, так как температура стеклования ПЭ составляет около  $-20^{\circ}\text{C}$ . Увеличение подвижности сегментов ПЭТФ происходит за счет взаимодействия со структурными звеньями ПЭ – одного из самых гибкоцепных полимеров. Именно гибкость макромолекулы ПЭ, большая частота и амплитуда колебаний его сегментов повышают способность ПЭТФ к трехмерной упаковке, снижая, тем самым, температуру холодной кристаллизации.

Аналогичные изменения происходят и в других смесевых материалах. При добавлении 15 мас. % ТЭП температура кристаллизации снижается на  $21^{\circ}\text{C}$  (до  $99^{\circ}\text{C}$ ), а температура стеклования на  $35^{\circ}\text{C}$  (до  $50^{\circ}\text{C}$ ). Введение 15 мас. % ПА, который является жесткоцепным полимером при комнатной температуре, снижает температуру кристалличности на  $8^{\circ}\text{C}$ , а температуру стеклования на  $7^{\circ}\text{C}$ . Это вполне объяснимо, если учесть, что жесткость макромолекулы ПА обусловлена наличием водородных связей между группами  $=\text{CO}$  и  $=\text{NH}$ , которые при повышении температуры разрушаются. Другая часть структурного звена, группа  $-(\text{CH}_2)_5-$ , довольно гибкая и увеличивает способность ПЭТФ к структурированию при повышенных температурах.

Жесткоцепные макромолекулы ПК, напротив, затрудняют подвижность сегментов ПЭТФ. Поэтому кристаллизация полиэфирной матрицы происходит только при температуре  $129^{\circ}\text{C}$ , а температура стеклования повышается на  $6^{\circ}\text{C}$  (до  $82^{\circ}\text{C}$ ). ПК, имея высокую стойкость к термоокислительному старению, повышает и температуру начала окисления смесового материала с  $373^{\circ}\text{C}$  для ПЭТФ до  $390^{\circ}\text{C}$  для композиции ПЭТФ-15 мас. % ПК. Окисление других смесей начинается при  $360-365^{\circ}\text{C}$ , что связано с меньшей стойкостью полимерных модификаторов к термоокислительной деструкции.

Для перемещения сегментам макромолекул необходимо преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия. При проведении исследований нами использовался полимер одного химического строения, имеющий одну молекулярную массу, а, следовательно, и один уровень межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, изменение прикладываемого механического усилия для достижения предела вынужденной высокоэластичности в смесовом материале связано с действием полимерного модификатора, а именно, с изменением величины межмолекулярного взаимодействия при введении модификатора (рисунок 4). Увеличение предела текучести при введении в ПЭТФ ПК свидетельствует о большем межмолекулярном взаимодействии в смесовом материале. Жесткие сегменты ПК затрудняют перегруппировку сегментов ПЭТФ, что является еще одним подтверждением решающей роли физической сетки, образующейся ме-

жду макромолекулами, в формировании комплекса эксплуатационных свойств композитов на основе вторичного ПЭТФ.



1 – ПЭТФ - 15 мас. % ПК; 2 – ПЭТФ;  
3 – ПЭТФ-15 мас. % ТЭП

**Рисунок 4 – Кривые напряжение-деформация вторичного ПЭТФ и смесевых материалов на его основе**

взаимодействия, что снижает прочностные свойства материала. Самое большое увеличение свободного объема происходит при введении в полиэфирную матрицу ПЭ. На наш взгляд, это напрямую связано с несовместимостью компонентов, выделением ПЭ в отдельную фазу и уменьшением объема агломератов при более позднем отверждении модификатора.

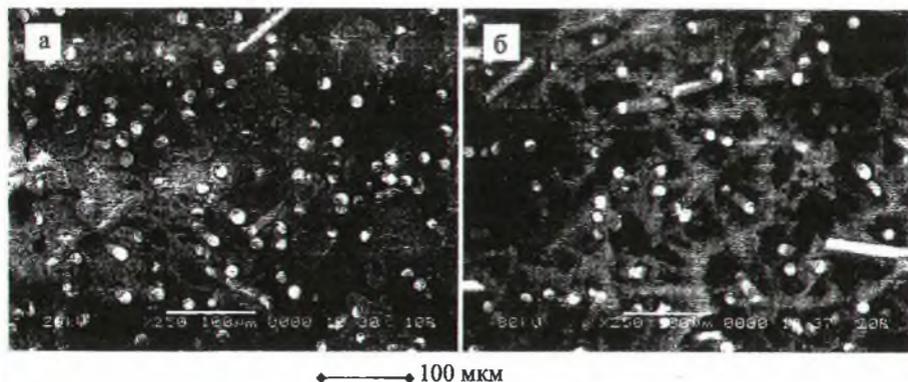
Согласно уравнению Журкова, прочность полимера напрямую зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия ( $\Delta E_{м.в.}$ ). Рассчитать последнюю можно, например, зная температуру, при которой прочность материала равна нулю ( $T_0$ ). Определение данной температуры, проводили путем экстраполяции линейного участка зависимости модуль упругости – температура между двумя релаксационными переходами на ось температуры. Установлено, что для вторичного ПЭТФ  $T_0 = 510^\circ\text{C}$ , а для смесевых материалов ПЭТФ-15 мас. % ПК и ПЭТФ-15 мас. % ТЭП –  $610^\circ\text{C}$  и  $405^\circ\text{C}$  соответственно. Проведенные расчеты показали, что энергия межмолекулярного взаимодействия для материала ПЭТФ-15 мас. % ПК в 2 раза больше, чем для вторичного ПЭТФ и почти в три раза больше, чем для композиции ПЭТФ-15 мас. % ТЭП (таблица 2). Полученные значения параметра  $\Delta E_{м.в.}$  количественно подтверждают влияние вводимых полимеров на изменение структуры, сегментальной подвижности и межмолекулярные взаимодействия ПЭТФ матрицы.

Таблица 2 – Результаты расчета  $\Delta E_{м.в.}$  и необходимые для этого данные

| Образец                            | ПЭТФ | ПЭТФ-15 мас. % ПК | ПЭТФ-15 мас. % ТЭП |
|------------------------------------|------|-------------------|--------------------|
| $T_0, ^\circ\text{C}$              | 510  | 610               | 405                |
| $E_d, \text{кДж/моль}$             | 173  | 158               | 154                |
| $\Delta E_{м.в.}, \text{кДж/моль}$ | 36   | 76                | 28                 |

На основании вышесказанного нами предложен механизм влияния модифицирующих термопластов на изменение комплекса свойств композиций на основе вторичного ПЭТФ (см. заключение).

Введение стекловолокна приводит к прогнозируемому увеличению прочности вторичного ПЭТФ, но к снижению ударной вязкости и эластичности. Прочность при растяжении увеличивается с 58 до 126 МПа, т.е. более чем в 2 раза, прочность при изгибе с 96 до 210 МПа (при содержании стекловолокна 30%). Модификация полиэфирной матрицы в стеклонаполненном композите 15 мас. % ТЭП или ПК, позволяет повысить ударную вязкость материала почти на 20% при некотором снижении модуля упругости и сохранении прочностных свойств. Установлено, что это связано не с изменением степени кристалличности системы или прочности связи матрица-волокно, а с модификацией физико-механических свойств матрицы. Так, анализ снимков композиционных стеклонаполненных материалов после разрушения свидетельствует, что практически во всех случаях разрушение идет по границе раздела волокно-матрица (рисунок 5).



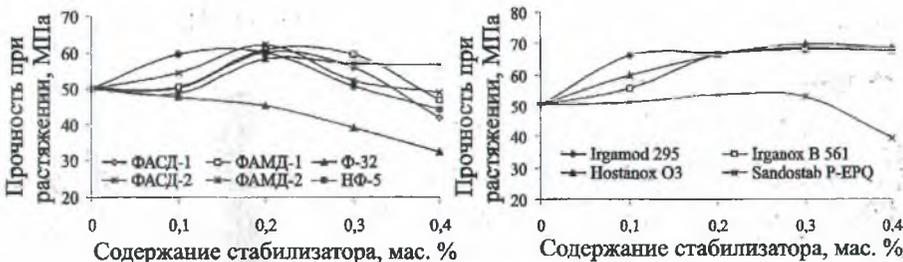
а – (ПЭТФ-15%ПК)-30%СВ; б – (ПЭТФ-15%ПЭВД)-20%СВ

**Рисунок 5 – Снимки поверхности разрушения образцов из стеклонаполненного композиционного материала, полимерная матрица которого состоит из модифицированного вторичного ПЭТФ**

При этом модификация ПЭТФ другими термопластами сильно не влияет на прочность связи. При разрушении композиционного материала, полимерная матрица которого содержит ПЭ, происходит деформация и разрушение самой матрицы, на боковой поверхности многих выступающих волокон сохраняется полимер, т.е. прочность связи соизмерима с прочностью матрицы. Невысокие физико-механические свойства данных смесевых материалов указывают на то, что происходит не увеличение прочности связи матрица-волокно, а снижение прочности матрицы. Анализ физико-механических характеристик разработанных стеклонаполненных материалов на основе модифицированной вторичной ПЭТФ-

матрицы показывает, что свойства лучших из них находятся на уровне выпускаемых промышленностью марок стеклонаполненных полимеров на основе первичных ПЭТФ и ПА.

В связи с тем, что вторичный полимер всегда содержит посторонние примеси, которые могут катализировать реакции деструкции, его необходимо стабилизировать. Установлено что прочность при растяжении вторичного ПЭТФ при введении 0,1-0,2 мас. % промышленных стабилизаторов (Irgamod 295, Irganox В 561 и Hostanox O3) после старения снижается только на 8%, тогда как нестабилизированный полимер теряет 35% своих свойств. Вторичный ПЭТФ, содержащий 0,1-0,2 мас. % лучших из стабилизаторов, синтезированных в лаборатории НИИ ФХП БГУ (НФ-5 и ФАСД-2), имеет прочность после термоокислительного старения на 20% выше, чем нестабилизированный полимер, но примерно на 15% ниже, чем содержащий промышленные стабилизаторы (рисунок 6).



**Рисунок 6 – Зависимость  $\sigma_r$  после термоокислительного старения вторичного ПЭТФ стабилизированного различными стабилизаторами, от их содержания**

Исходя из способности сохранять прочностные свойства, были отобраны 5 лучших стабилизаторов и исследовано их влияние на изменение энергии активации термоокислительной деструкции и содержание карбоксильных групп полимера после старения. В результате были выбраны стабилизаторы Irgamod 295 и Irganox В 561, которые, по нашему мнению, лучше других ингибируют термоокислительную деструкцию вторичного ПЭТФ. Установлено, что введение 0,2 мас. % стабилизатора Irgamod 295 в стеклонаполненные и не наполненные смесевые материалы также способствует эффективному замедлению их термоокислительной деструкции при переработке и в процессе старения.

**В приложении** приводятся документы, подтверждающие опытно-промышленную апробацию разработанных композиционных материалов, и уведомления о положительном результате предварительной экспертизы поданных заявок на выдачу патентов Республики Беларусь.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

## Основные научные результаты диссертации

1. Определено минимальное значение ресурса работоспособности ПЭТФ флексов, ниже которого переработка термомеханическим рециклингом в литьевые изделия нецелесообразна. Предложено считать границей между хорошим и удовлетворительным качеством ПЭТФ-флексов величину энергии активации термоокислительной деструкции, равную 190 кДж/моль (что соответствует  $\tau = 242$  г. и  $P = 81\%$ ), а границей между удовлетворительным и неудовлетворительным качеством – 182 кДж/моль ( $\tau = 180$  л.,  $P = 60\%$ ). Оценено влияние различного рода загрязнений и влажности на изменение параметра  $E_d$  [4, 8].

2. Проведены системные исследования по термомеханическому рециклингу ПЭТФ-тары. Установлены отличия в переработке вторичного и первичного ПЭТФ. Флексы вторичного ПЭТФ из-за большей удельной поверхности и технологических особенностей производства должны дольше сушиться. Меньшая толщина частиц и повышенная текучесть дают возможность уменьшить время пластикации, или понизить температуру расплава. Вторичный полимер, имея меньшую молекулярную массу, кристаллизуется быстрее, что приводит к снижению ударной вязкости готового изделия. Во избежание этого рекомендуется проводить отливку в литьевую форму с более низкой температурой [3, 4].

3. Исследовано влияние строения макромолекул полимера через надмолекулярную структуру на физико-механические свойства смесевых материалов. На основании полученных данных предложен механизм влияния модифицирующих термопластов на свойства полимерного смесевого материала заключающийся в следующем:

Основную роль в образующейся в переходном слое сетчатой структуре играет различие в молекулярной подвижности цепей матрицы и цепей модифицирующего термопласта. Жесткоцепные термопласты в силу своей химической природы имеют менее интенсивные колебания сегментов, т.е. их молекулярная подвижность заторможена по сравнению с молекулярной подвижностью макромолекул матрицы. В результате сегментальные движения макромолекулы матрицы тормозятся макромолекулами модификатора. Это приводит к усилению энергии межмолекулярных взаимодействий в смесевой композиции, что, в свою очередь, повышает устойчивость композита в температурно-силовых полях. Экспериментально это подтверждается увеличением энергии суммарных межмолекулярных взаимодействий, повышением предела текучести и модуля упругости при введении в ПЭТФ-матрицу жесткоцепного полимерного модификатора (ПК) и уменьшением данных параметров при введении гибкоцепного модификатора (ТЭП) [1 – 5].

4. Проведена оценка ряда промышленных и синтезированных в лаборатории НИИ ФХИ БГУ стабилизаторов вторичного ПЭТФ против

термоокислительной деструкции при переработке и последующей эксплуатации. Показано, что промышленные фосфорсодержащие стабилизаторы Irgamod 295 и Irganox B 561 позволяют эффективно замедлить деструкцию полимера. Вторичный ПЭТФ содержащий 0,2 мас. % одного из представленных стабилизаторов имеет после термоокислительного старения большую прочность при растяжении, большее значение параметра  $E_d$ , меньшее содержание карбоксильных групп [6, 7].

5. Разработаны рецептуры композиционных стеклонаполненных материалов, обладающих физико-механическими свойствами на уровне первичных стеклонаполненных ПА и ПЭТФ. Показано, что увеличению ударной вязкости наполненного композита, полимерная матрица которого состоит из смеси полимеров, способствует повышение ударной вязкости самой матрицы, а не изменение степени кристалличности системы или прочности связи матрицы с волокном [7, 8].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

1. Для переработки литьем под давлением без предварительной грануляции ПЭТФ флексы должны быть тщательно очищены от посторонних примесей (бумаги, остатков клея, масел и т.п.) и иметь размеры от 1,5 до 10 мм. Сушку рекомендуется проводить в вакуумной сушилке при температуре  $(135 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 4 час. Более высокой ударной вязкости и эластичности можно достичь, осуществляя отливку полимера в литьевую форму с температурой  $50^\circ\text{C}$ .

2. При изготовлении литьевых изделий из вторичного ПЭТФ рекомендуется проводить входной контроль качества материала по параметру «энергия активации термоокислительной деструкции». Величина параметра  $E_d$  должна быть не ниже 182 кДж/моль. Материал со значением ниже указанного, необходимо направлять для химического рециклинга или для изготовления штапельного волокна.

3. Для повышения ударной вязкости вторичного ПЭТФ, а также вторичного стеклонаполненного ПЭТФ рекомендуется в его состав вводить 15 мас. % ТЭП или ПК. Введение ПК повышает также и прочностные свойства материала.

4. В качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции рекомендуется применять стабилизаторы Irgamod 295 и Irganox B 561 в количестве 0,2 мас. %. Если же готовое изделие не планируется эксплуатировать при повышенных температурах, или же изменение окраски не имеет значение, то возможно использовать и Hostanox O3 в том же количестве.

Композиционные материалы успешно прошли испытания на ПРУП «Термопласт» (г. Минск), ООО «Юниопт» (Минский район), ООО «Промкомпласт» (г. Минск). Поданы две заявки на получение патентов Республики Беларусь.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Статьи в научных журналах:*

1. Евсей, А.В. Переработка ПЭТФ-бутылок методом литья под давлением / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2005. – Т. 10, № 4. – С. 48–53.

2. Прокопчук, Н.Р. Полимерные смеси на основе ПЭТФ-флексов из бутылок для переработки литьем под давлением / Н.Р. Прокопчук, А.В. Евсей // *Труды БГТУ, серия IV*, – Вып. 13. Минск. – 2005. – С. 45–49.

3. Евсей, А.В. Получение полимерных композиций из продуктов переработки тары полиэтилентерефталата / А.В. Евсей // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2005. – № 5. – С. 30–32.

4. Евсей, А.В. Рециклинг ПЭТФ тары литьем под давлением / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук. // *Докл. Нац. акад. наук Беларусі*. – 2006. – Т. 50, № 1. – С. 120–124.

5. Евсей, А.В. Структура и свойства композиционных материалов на основе вторичного полиэтилентерефталата и термопластов / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук // *Докл. Нац. акад. наук Беларусі*. – 2007. – Т. 51, № 4 – С. 94–99.

6. Евсей, А.В. Стабилизация вторичного полиэтилентерефталата / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук, П.П. Казаков // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2007. – № 3. – С. 116–121.

7. Евсей, А.В. Новые конструкционные материалы из вторичного полиэтилентерефталата / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук, А.Ф. Мануленко // *Труды БГТУ, серия IV*, – Вып. 15. Минск. – 2007. – С. 102–105.

8. Евсей, А.В. Структура и свойства композитов на основе смесей вторичный полиэтилентерефталат-термопласт / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2007. – Т. 12, № 3. – С. 24–28.

### *Статьи в сборниках материалов конференций:*

9. Евсей, А.В. Смесевые композиции на основе полиэтилентерефталата / А.В. Евсей // 55-я студенческой научно-технической конференция: материалы 55-й студенческой научно-технической конференции, БГТУ, Минск, 26-30 апр. 2004 г. / Беларус. гос. технол. ун-т; редкол.: М.И. Кулак [и др.]. Ч. 2. – Минск, 2004. – С. 22–23.

10. Прокопчук, Н.Р. Оптимизация технологических параметров литья под давлением изделий из ПЭТФ-флексов / Н.Р. Прокопчук, М.М. Ревяко, А.В. Евсей, Н.Д. Горщарик // *Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., БГТУ, Минск, 24-26 ноябр. 2004 г.* / Беларус. гос. технол. ун-т; редкол.: редкол. И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2004. – С. 433–436.

11. Евсей, А.В. Способ утилизации бытовых отходов полиэтилентерефталата / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук // Энерго и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы 6-ой Междунар. науч.-техн. конф. В 2-х ч., Ч. 1, Гродно, 1-2 ноября 2005 г. / Нац. акад. наук. Беларуси, Гродн. гос. ун-т; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. Гродно, 2006. – С. 185–191.

12. Евсей, А.В. Новые материалы на основе вторичного ПЭТФ/ А.В. Евсей // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы Респ. науч.-техн. конф., Могилев, 27 янв. 2005 г. / Белорус.-рос. ун-т; редкол. М.Ф. Пашкевич [и др.]. – Могилев, 2005. – С. 92.

13. Евсей, А.В. Способ переработки вторичного полиэтилентерефталата / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы междунар. научн.-технич. конф, Минск, 16-18 нояб. 2005 г. / Мин. образ Респ. Бел., Бел. гос. технол. ун-т.; редкол. И.М. Жарский [и др.] в 2-х ч. Ч.2. – Минск, С. 42–44.

14. Евсей, А.В. Композиционные материалы на основе вторичного полиэтилентерефталата / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук, А.Ф. Мануленко // Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси (Химволокна-2006): материалы 3-й Белорус. науч.-практ. конф. посвящ. 75-летию промышл. хим. волокон в Беларуси, Могилев, 13-15 дек. 2006 г. / Гос. конц. «Белнефтехим», Мин. образ. Респ. Бел.: редкол. Б.Э. Геллер [и др.]. – Могилев, 2007. – С. 302–307.

#### *Тезисы докладов:*

15. Евсей, А.В. Вторичная переработка ПЭТ бутылок литьем под давлением / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук // Химические реактивы и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов 18-й Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив 2005». 18-21 нояб. 2005 г. / Нац. акад. наук. Беларуси; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2005. – С.111.

16. Евсей, А.В. Структура и свойства композитов на основе смесей вторичный полиэтилентерефталат-термопласт / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук // Полимерный композиты и трибология (Поликомтриб-2007): тезисы докладов междунар. науч.-техн. конф., Гомель 16-19 июля 2007 г. / Нац. акад. наук. Беларуси; Гос. комит. по науке и технол. Респ. Бел.; редкол.: В.Н. Адериха [и др.]. Гомель, 2007. – С. 32.

#### *Заявки на патенты Республики Беларусь:*

№ А 20070217 Состав для формования изделий. А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук. А.Ф. Мануленко. Дата подачи 01.03.2007 г.

№ А 20070218 Термопластичная формовочная композиция. А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук. А.Ф. Мануленко. Дата подачи 01.03.2007 г.



## РЭЗІЮМЭ

Яўсей Андрэй Уладзіміравіч

### Мадыфікацыя другаснага поліэтылентэрэфталату для ліцця пад ціскам вырабаў канструкцыйнага прызначэння

Ключавыя словы: другасны поліэтылентэрэфталат, структура, сумяшчальнасць, мадыфікацыя, шкловалакно, ліццё пад ціскам, сумесь палімераў, стабілізатар, фізіка-механічныя ўласцівасці.

Мэтай работы з'яўляецца навуковае абгрунтаванне рэцэптур, тэхналогіі рэцыклінгу і атрымання на аснове другаснага ПЭТФ кампазіцыйных палімерных матэрыялаў з комплексам уласцівасцяў, дастатковым для выкарыстання у вытворчасці канструкцыйнах вырабаў.

Метады даследаванняў – ІЧ-спектраскапія, сканіруючая электронная мікраскапія, рэнтгенафазавы аналіз, тэрмагравіметрыя, фізіка-механічныя метады даследаванняў.

Устаноўлена велічыня энергіі актывацыі тэрмаакісляльнай дэструкцыі ПЭТФ-флексаў, ніжэй за якую тэрмамеханічны рэцыклінг не мэтазгодны. Даследаваны ўплыў будовы макрамалекулы палімера праз надмалекулярную структуру на фізіка-механічныя ўласцівасці сумесевых матэрыялаў. На аснове атрыманых даных прапанаваны механізм уплыву тэрмапластычных мадыфікатараў на ўласцівасці палімернага сумесевага матэрыялу. Праведзена ацэнка некаторых прамысловых і сінтэзаваных стабілізатараў другаснага ПЭТФ супраць тэрмаакісляльнай дэструкцыі пры перапрацоўцы і наступным выкарыстанні. Паказана, што прамысловыя фосфаразмяшчальныя стабілізатары Irganox 295 і Irganox B 561 дазваляюць эфектыўна замарудзіць дэструкцыю палімера. Распрацаваны рэцэптуры кампазіцыйных шклонапоўненых матэрыялаў, якія валодаюць фізіка-механічнымі ўласцівасцямі на ўзроўні першасных шклонапоўненых ПА і ПЭТФ. Паказана, што ўзрастанню ўдарнай вязкасці напоўненага кампазіту, палімерная матрыца якога складаецца з сумесі палімераў, садзейнічае павышэнне ўдарнай вязкасці матрыцы, а не змяненне ступені крышталічнасці ці трываласць сувязі матрыцы з валакном.

Вобласць выкарыстання вынікаў дысертацыі – прадпрыемствы, якія займаюцца перапрацоўкай палімерных матэрыялаў.

## РЕЗЮМЕ

Евсей Андрей Владимирович

### Модифицирование вторичного полиэтилентерефталата для литья под давлением изделий конструкционного назначения

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, структура, совместимость, модификация, стекловолокно, литье под давлением, смесь полимеров, стабилизатор, физико-механические свойства.

Целью работы является научное обоснование рецептур, технологии рециклинга и получение на основе вторичного ПЭТФ композиционных полимерных материалов с комплексом свойств, достаточным для применения в производстве конструкционных изделий.

Методы исследования – ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, физико-механические методы исследования.

Установлена величина энергии активации термоокислительной деструкции ПЭТФ-флексов, ниже которой термомеханический рециклинг нецелесообразен. Исследовано влияние строения макромолекул полимера через надмолекулярную структуру на физико-механические свойства смесевых материалов. На основании полученных данных предложен механизм влияния модифицирующих термопластов на свойства полимерного смесевого материала. Проведена оценка ряда промышленных и синтезированных стабилизаторов вторичного ПЭТФ против термоокислительной деструкции при переработке и последующей эксплуатации. Показано, что промышленные фосфорсодержащие стабилизаторы Irgamod 295 и Irganox В 561 позволяют эффективно замедлить деструкцию полимера. Разработаны рецептуры композиционных стеклонаполненных материалов, обладающих физико-механическими свойствами на уровне первичных стеклонаполненных ПА и ПЭТФ. Показано, что увеличению ударной вязкости наполненного композита, полимерная матрица которого состоит из смеси полимеров, способствует повышение ударной вязкости самой матрицы, а не изменение степени кристалличности системы или прочности связи матрицы с волокном.

Область применения результатов диссертации – предприятия, занимающиеся переработкой полимерных материалов.

## SUMMARY

Yausei Andrei Uladimiravich

### **Modification of Secondary Polyethylene Terephthalate for Molding under Pressure of Articles for Constructional Application**

Keywords: secondary polyethylene terephthalate, structure, compatibility, modification, glass fiber, molding under pressure, mixture of polymers, stabilizer, physico-mechanical properties.

The aim of the research is scientific substantiation of formulations, technologies of recycling and manufacture of composite polymer material (based on secondary polyethylene terephthalate) with complex properties, sufficient for application in production of articles for constructional application.

Methods of research – infrared spectroscopy, scanning electronic microscopy, x-rays phase analysis, thermogravimetry, physico-mechanical methods of research.

It has been discovered that for thermo mechanical recycling it is advisable to use PETF-flexs with the volume of thermo oxidative destruction activation energy not less then some value. The influence of the polymer macromolecular structure through under molecular structure on physico-mechanical properties of mixed materials has been investigated. The obtained data have aloud to propose a mechanism of modifying thermoplastics effect on polymer mixed material properties. Some industrial and synthesized stabilizers of secondary PETF against thermo oxidative destruction at processing and following usage have been estimated. It has been shown that industrial phosphorus-containing stabilizers Irgamod 295 and Irganox 561 allow to slow down polymer's destruction. Formulations of glass-filled composite materials with physico-mechanical properties similar to those of primary glass-filled PA and PETF have been developed. It has been proved that increase of striking viscosity of filled composite material with a polymer matrix composed of polymer mixture contributes to increase of striking viscosity of the matrixes itself, but not to increase of the degree of system crystallinity or strength of the matrix and fiber relationship.

The sphere of use - enterprises dealing with polymer materials processing.

**Евсей Андрей Владимирович**

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
ДЛЯ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗДЕЛИЙ  
КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Подписано в печать 12.11.2007. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,2.  
Тираж 90 экз. Заказ 540.

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006, Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования «Белорусский  
государственный технологический университет».  
220006, Минск, Свердлова, 13.  
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.