

УДК 547.422

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

¹Беева Д.А., ¹Микитаев А.К., ¹Барокова Е.Б., ²Беев А.А.,
¹Борисов В.А., ¹Якокутова А.А.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик;

²Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет
им. В.М. Кокова, Нальчик, e-mail: eterol@mail.ru

Исследована возможность снижения температуры переработки полиэтилентерефталата путем создания композиционного материала, содержащего полимерные добавки. Переработка полиэтилентерефталата методом экструзии осуществляется при 280–300 °С, что является температурной границей, близкой к температуре разложения полиэтилентерефталата (290–350 °С), что может приводить к частичной деструкции полимера. В качестве полимерной добавки использован полигидроксиэфир бисфенола А с молекулярной массой 25–35 тысяч, выбор которого обусловлен его термопластичностью, невысокой температурой плавления – 115 °С, высокой температурой разложения – начало деструкции 330–340 °С, доступностью. Полимерную добавку вводили в полимерную матрицу путем экструдирования. Показатель текучести расплава исследовали на пластометре ИИРТ-АМ. По величине показателя текучести расплава полученных композитов выявлено, что при добавке 3–10 % полигидроксиэфира температура переработки снижается на 25–30 °С и на 20–40 % показатель текучести расплава. Термостойкость повышается на 15–20 °С. Исследование твердости полученных композитов показали повышение на 20–22 % при введении 3–5 % полигидроксиэфира. Результаты исследования химической стойкости композитов позволяют отнести их к классу «стойкие».

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, композиционный материал, полигидроксиэфир, температура переработки

POLYMER COMPOSITE POLYETHYLENETEREPHTALATE

¹Beeva D.A., ¹Mikitaev A.K., ¹Barokova E.B., ²Beev A.A., ¹Borisov V.A., ¹Yakokutova A.A.

¹Kabardino-Balkaria State University, Nalchik;

²Kabardino-Balkarian State Agrarian University, Nalchik, e-mail: eterol@mail.ru

The possibility of reducing the processing temperature of polyethylene terephthalate by creating a composite material comprising polymer additives. Processing PET is extruded at 280–300 °С, which is the boundary temperature close to the decomposition temperature of polyethylene terephthalate (290–350 °С), which can lead to partial polymer degradation. The polymer additives used polyhydroxyether bisphenol A with a molecular mass of 25–35 thousand, the choice of which is due to its thermal plasticity, low-melting point 115 °С, the heat of decomposition – the beginning of destruction of 330–340 °С is available. The polymer additive was added to the polymeric matrix by extrusion. The melt flow rate was tested for rheometer IIRT-AM. The magnitude of the melt flow index of the composites showed that the addition of 3–10 % polyhydroxyether processing temperature is reduced to 25–30 °С and 20–40 % of the melt flow index. Thermal resistance increases by 15–20 °С. The study hardness of the composites showed an increase of 20–22 % with the introduction of 3–5 % polyhydroxyether. Results of the study of chemical resistance of composites can assign them to a class of «persistent».

Keywords: polyethylene terephthalate, composite material, polyhydroxyether, processing temperature

Одной из наиболее развивающихся отраслей полимерной химии является производство полиэтилентерефталата (ПЭТ) конструкторского назначения, а также переработка ПЭТ в тару и упаковку на его основе. При значительных преимуществах этого материала перед другими по эксплуатационным характеристикам недостатком является высокая температурная область переработки ПЭТ из расплава методом экструдирования и литья под давлением.

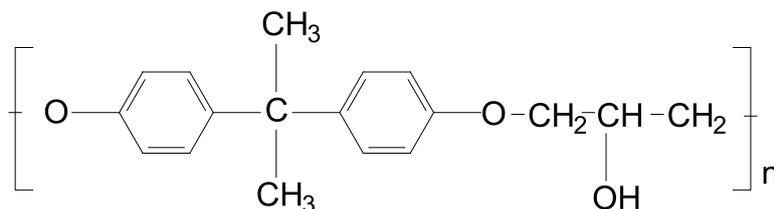
Известно, что переработка полиэтилентерефталата [4] методом экструзии осуществляется при 280–300 °С, что является температурной границей, близкой к температуре разложения полиэтилентерефталата (290–350 °С) [1]. Повышенная температура может при переработке приводить к частичной деструкции полимера, в ходе которой выделяются побочные продукты, ухудша-

ющие свойства полиэтилентерефталата. В связи с этим задача снижения температуры переработки ПЭТ является актуальной.

Существуют различные способы снижения температуры переработки: введение пластификатора, снижение молекулярной массы самого полимера, введение полимерных наполнителей, обладающих пластифицирующим действием. Недостатком первого способа является «выпотевание» пластификатора, который из ПЭТ-тары может попадать в упакованный продукт. При снижении молекулярной массы полиэтилентерефталата температура переработки снижается, однако механические свойства также резко ухудшаются. Наиболее оптимален, на наш взгляд, способ введения полимерных добавок, которые в небольших количествах существенно снижают температуру переработки без ухудшения свойств материала.

С целью снижения температуры переработки разработан композиционный материал на основе ПЭТ, где в качестве

полимерной добавки предлагается полигидроксиэфир бисфенола А следующего строения:



полученный методом осадительной поликонденсации при взаимодействии эпихлоргидрина и бисфенола А. Полигидроксиэфиры – класс линейных термопластичных простых полиэфиров, которые известны под промышленным названием «Рнепоху» и выпускаются в США, Польше, Украине (г. Донецк). Благодаря уникальным свойствам, простому строению и доступности эти полимеры имеют самое широкое применение: конструкционные материалы, краски, защитные покрытия, волокна, пленочные клеи и т.д. [3]. Данное исследование посвящено возможности их применения в качестве полимерной пластифицирующей добавки. Выбор полигидроксиэфира в качестве пластифицирующей добавки обусловлен его низкой температурой плавления – 110–115°C, высокой термостойкостью – начало деструкции 330–340°C, доступностью.

Известны различные композиционные материалы на основе полиэтилентерефталата [5, 6], однако полигидроксиэфир в качестве полимерной добавки к полиэтилентерефталату ранее не использовался. Синтезированный нами полигидроксиэфир является термопластичным простым полиэфиром с молекулярной массой 25–35 тысяч, представляет собой аморфный белый порошок. За счет содержания в полимерной цепи около 6% гидроксильных групп обладает хорошей совместимостью с полярными полимерами, такими как полисульфон, поликарбонат. Как показали ранее проведенные исследования, при введении полигидроксиэфира в полисульфон удается существенно снизить температуру его переработки [2].

В связи с этим задачей наших исследований является повышение показателя текучести расплава и понижение температуры переработки промышленного полиэтилентерефталата, повышение его термической стойкости путем получения термопластичной полимерной композиции, которая пригодна для вторичного применения за счет своей термопластичности.

Путем введения в промышленный полиэтилентерефталат в качестве термопластичной добавки полигидроксиэфира на основе бисфе-

нола А с молекулярной массой 25–35 тысяч в количестве 3–10% удается достичь снижения температуры переработки ПЭТ на 20–25°C. Термопластичную композицию на основе полиэтилентерефталата готовят смешиванием расчетных количеств исходных полимеров с последующей переработкой на двухшнековом экструдере PSHI-20 фирмы Jiangsu (Китай). Полученный экструдат композита полиэтилентерефталат – полигидроксиэфир представляет прозрачные гранулы без следов помутнения и дымчатости.

Для выбора температурного режима переработки композита были измерены показатели текучести расплава. Показатель текучести расплава полученных образцов определяли на пластометре ИИРТ-АМ по ГОСТ 111645-73. Исследования показали, что введение 3–10 вес.% полигидроксиэфира с молекулярной массой 30–35 тысяч позволяет в 1,5–2 раза снизить вязкость расплава и на 20–25°C температуру переработки, при этом композиция остается термопластичной, что делает возможным вторичную переработку отработанного материала. Полученный положительный эффект объясняется пластифицирующим действием полигидроксиэфира.

Для определения возможной температурной области эксплуатации композитов на основе полиэтилентерефталата были проведены термогравиметрические исследования на дериватографе фирмы PERKINELMER – 4000 (Голландия).

Проведенные исследования показали, что введение полигидроксиэфира в полиэтилентерефталат повышает его термостойкость на 10–25°C, наилучший эффект наблюдается при количестве полигидроксиэфира около 5%. Возможно, между полимерными цепями полиэтилентерефталата и полигидроксиэфира возникают водородные связи, а при повышении температуры происходит химическое взаимодействие концевых функциональных групп полиэтилентерефталата и вторичных гидроксильных групп полигидроксиэфира, приводящее к структурированию и, как следствие, к повышению термостойкости и других свойств.

Таблица 1

ПТР полученных композитов

Состав композиции	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Изменения, %	Температура, °С	Нагрузка, кг
ПЭТ	34,3	0	250	2,16
ПЭТ-ПГЭ (3%)	35,85	+4,5	250	2,16
ПЭТ-ПГЭ (5%)	54,3	+58,3	250	2,16
ПЭТ-ПГЭ (10%)	43,2	+26,0	250	2,16

Таблица 2

Термогравиметрический анализ композитов

Состав композита	Температура начала деструкции, °С	Температуры потери массы, °С				
		5%	10%	20%	50%	100%
ПЭТ	375	400	420	430	450	550
ПЭТ-ПГЭ (3%)	390	410	420	430	440	560
ПЭТ-ПГЭ (5%)	405	425	435	440	445	585
ПЭТ-ПГЭ (10%)	395	410	415	425	440	575

Введение пластифицирующих добавок часто ухудшает механические свойства полимера. В связи с этим была исследована твердость полученных образцов по Шору (табл. 3).

Как видно из полученных данных, значения твердости композита увеличиваются в области добавок 3–5% по сравнению с исходным полиэтилентерефталатом, но несколько ниже, чем твердость полимерной добавки.

Таблица 3

Твердость полученных композитов

Композит	ПЭТ	ПЭТ-ПГЭ 3%	ПЭТ-ПГЭ 5%	ПЭТ-ПГЭ 10%	ПГЭ
Твердость по Шору, шкала D, кг·с/мм	49/45	60/57	60/58	49/47	74/69

Так как полиэтилентерефталат используют для получения изделий, контактирующих с агрессивными средами, служит для производства тары, предназначенной для упаковки разнообразных пищевых и технических жидкостей, то возникает необходимость исследования гидролитической стойкости полученного композита. Полиэтилентерефталат обладает низкой стойкостью к действию щелочей, а полигидрокси-

эфир – высокой стойкостью практически ко всем агрессивным средам. Для проведения эксперимента пленочные образцы полиэтилентерефталата и композита с содержанием 5 масс.% полигидроксиэфира известной массы, высушенные до постоянного веса помещали в бюксы с различными растворами. Через определенные промежутки времени образцы высушивались и взвешивались (табл. 4).

Таблица 4

Химическая стойкость полимеров и композитов

№ п/п	Среда	Время экспозиции, сутки	Изменение массы, %		Время экспозиции, сутки	Изменение массы, %	
			ПЭТ	ПЭТ + ПГЭ (5 масс.%)		ПЭТ	ПЭТ + ПГЭ (5 масс.%)
1.	Вода дист.	30	+0,13	+0,128	150	+0,10	+0,113
2.	Этанол, 40%	30	+0,25	+0,183	150	+0,51	+0,152
3.	Танин, 5%	30	+0,18	+0,10	150	+0,21	+0,07
4.	Уксусная кислота, 9%	30	+0,12	+0,14	150	+0,17	+0,09
5.	Бикарбонат натрия, 4%	30	+0,08	+0,03	150	+0,09	-0,02
6.	Гидроксид натрия, 2%	30	-0,22	-0,15	150	-1,65	-0,17
7.	Гидроксид натрия, 15%	30	-12,7	-6,2	150	-60,3	-6,7
8.	Азотная кислота, 6%	30	+0,05	-0,08	150	+0,03	-0,11
9.	Хлорид калия, 4%	30	+0,15	+0,13	150	+0,11	+0,06
10.	Бензин АИ-92	30	+0,06	0	150	-0,04	0

Из табличных данных видно, что введение 5% полигидроксиэфира в целом увеличивает стойкость полиэтилентерефталата к действию агрессивных сред, особенно щелочных растворов. Важным свойством также является его бензостойкость. В соответствии с ГОСТ 12020–66 полученные композиты по балльной оценке можно отнести к классу «С» – стойкие.

Таким образом, введение в полиэтилентерефталат полигидроксиэфира с молекулярной массой 25 000–35 000 в количестве 3–10% снижает вязкость расплава на 25–40% и температуру переработки на 20–25°C при сохранении термопластичности и увеличивает твердость на 20–23%. Полученный композит является стойким к действию агрессивных сред. Это позволит расширить области применения композиционного материала на основе полиэтилентерефталата и полигидроксиэфира.

Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологического производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения Договор ООО «Таннета» с Минобрнауки России от 12 февраля 2013 г. № 02.G25.31.0008 (Постановление Правительства РФ № 218).

Список литературы

1. Баскакова Т.И., Волкова Л.Е., Глазковский Ю.В. Аналитический контроль в производстве синтетических волокон: справочное пособие; под ред. А.С. Чеголи, Н.М. Кваша. – М.: Химия, 1982. – 254 с.
2. Беева Д.А., Бейдер Э.Я., Микитаев А.К., Беев А.А. Термопластичная композиция на основе полисульфона. – Пат. РФ № 2477735. Оpub. 20.03.2013.
3. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.

4. Керницкий В.И., Микитаев А.К. Краткие основы получения и переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 208 с.

5. Маруяма К., Маруо К., Канда Т., Масуда Ц. Сложнопольэфирная полимерная композиция, способ ее получения и формованное изделие. Пат. РФ № 2415164.-опуб. 20.04.2010 г.

6. Полоу Дж., Хергенрутер У., Грейвз Д. Композиции сложных полиэфигов, содержащие поглощающие кислород полидиены Пат. РФ № 2399637, опуб. 10.04.2009 г.

References

1. Baskakova T.I., Volkova L.E., Glazkovskij Ju.V. Analiticheskij kontrol' v proizvodstve sinteticheskikh volokon. Spravochnoe posobie. Pod red. A.S. Chegoli, N.M. Kvasha M.: Himija. 1982. 254 p.
2. Beeva D. A., Bejder Je. Ja., Mikitaev A. K., Beev A. A. Termoplastichnaja kompozicija na osnove polisul'fona. Pat. RF № 2477735. Opub. 20.03.2013.
3. Bjuller K.-U. Teplo- i termostojkie polimery. M.: Himija, 1984. 1056 p.
4. Kernickij V.I., Mikitaev A.K. Kratkie osnovy poluchenija i pererabotki polijetilentereftalata (PEt) M.; RHTU im. D.I. Mendeleeva. 2012. 208 p.
5. Marujama K., Maruo K., Kanda T., Masuda C. Slozhnopolijefirnaja polimernaja kompozicija, sposob ee poluchenija i formovannoe izdelie. Pat RF № 2415164. opub. 20.04.2010.
6. Polou Dzh., Hergenrouter U., Grejvz D. Kompozicii slozhnyh polijefirov, soderzhashhie pogloshhajushhie kislород polidieny Pat. RF № 2399637, opub. 10.04.2009.

Рецензенты:

Шаов А.Х., д.х.н., профессор кафедры экологии химического факультета Кабардино-Балкарского государственного университета, г. Нальчик;

Бажева Р.Ч., д.х.н., профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений химического факультета Кабардино-Балкарского государственного университета, г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 29.11.2013.