

В. А. Гринвальд¹, *магістр*,
e-mail: viktoriya_grinvald@mail.ru
Ю. Н. Пушкарёв¹, *к.т.н., доцент*,
e-mail: pushkarev_yura@i.ua
В. И. Унрод², *к.т.н., доцент*
e-mail: unrod@mail.ru

¹ Одесский национальный политехнический университет
просп. Шевченко, 1, г. Одесса, 65044, Украина

² Черкасский государственный технологический университет
б-р Шевченко, 460, г. Черкассы, 18006, Украина

СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ ИЗ КОМПОЗИЦИЙ, НАПОЛНЕННЫХ ПРОДУКТАМИ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЕМКОСТНОЙ ТАРЫ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Показана возможность использования порошкообразного продукта химической деструкции методом аммонолиза использованной емкостной тары из полиэтилентерефталата (ПЭТ-бутылок) в качестве наполнителя композиций для покрытий на основе олигобутадиенола. Изучены процессы структурирования наполненных композиций, физико-механические свойства и химическая стойкость вулканизатов. Определено, что вулканизаты, наполненные деструктивным ПЭТ, имеют более высокую твердость и прочность на разрыв в сравнении с теми, которые наполнены каолином. Следует отметить повышенную химическую стойкость изученных композитов при взаимодействии с разбавленными водными растворами неорганических кислот на примере 20% HCl и H₂SO₄.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, деструкция, наполнитель, композиция, эбонит, покрытия.

Введение. Прогресс в современном материаловедении обуславливает потребность в создании новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) с комплексом необходимых функциональных свойств. Традиционный путь создания ПКМ связан с введением в связующий полимер наполнителей, во многом определяющих их свойства. При введении наполнителей свойства полимерного материала определяется как структурными изменениями в полимерной матрице, так и видом наполнителя. В большинстве случаев введение доступных и дешевых наполнителей снижает стоимость ПКМ, повышая их экономическую эффективность. Особенно эффективно использование в качестве наполнителей побочных продуктов переработки различных видов сырья и вторичных ресурсов.

В настоящей работе рассмотрена возможность использования в качестве наполнителя эбонитовых композиций порошкообразных продуктов химической деструкции использованной емкостной тары из полиэтилентерефталата (ПЭТ-бутылок), что весьма актуально как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Объекты исследования. Эластомеры и вулканизаты на основе композиций с использованием в качестве наполнителя продуктов химической деструкции емкостной полимерной тары из полиэтилентерефталата.

Цель и задачи исследования. Определение возможности использования порошкообразных продуктов химической деструкции использованной емкостной тары (ПЭТ-бутылок) в качестве наполнителя эбонитовых композиций и покрытий на их основе.

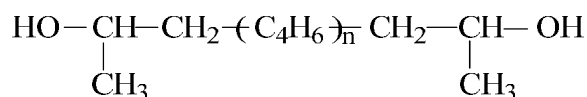
С этой целью изучали физико-механические свойства, параметры структурных сеток и химическую стойкость вулканизатов из композиций, наполненных продуктами химической деструкции использованной тары из ПЭТ.

Анализ литературных данных. Эбонитовые композиции на основе олигобутадиенов с различными наполнителями (технический углерод, каолин, тальк и др.) нашли практическое применение для получения антикоррозионных покрытий оборудования, эксплуатирующегося в высокоагрессивных химических средах [1]. Особенности формирования покрытий из жидких эбонитовых

композиций на основе олигобутадиендиолов методом двухступенчатой вулканизации и их свойства рассмотрены в работах [2, 3]. Возможность использования порошкообразного фторлона Ф-2М в качестве наполнителя эбонитовых композиций и покрытий на их основе показана в работах [4, 5]. В работе [6] приводятся данные о получении порошкообразных продуктов химической деструкцией использованной емкостной тары из полиэтилен-терефталата (ПЭТ-бутылок) методом аммонолиза, которые могут использоваться в качестве наполнителя в ПКМ на основе эпоксидных и полиэфирных смол.

Материалы и методы исследования. Твердые продукты деструкции, после отмывки их на фильтре от водорастворимых примесей и сушки, представляют собой порошкообразный материал молочно-белого цвета с размерами частиц 3–250 мкм и средней насыпной плотностью 368 кг/м³.

В качестве связующей основы композиций использовали олигобутадиендиол (ОБД) марки KRASOL-LBH-5000 с молекулярной массой 4638 г/моль, вязкостью по Брукфильду 26,9 Па·с при 25°C, содержанием гидроксильных групп 0,421 ммоль/г и гидроксильным числом 23,62 мг КОН/г олигомера, строение которого приведено ниже:



где $-(\text{C}_4\text{H}_6)_n-$ – молекулярная цепь олигобутадиена с преимущественным содержанием (> 60%) винильных (1, 2) звеньев [7].

Предварительную вулканизацию композиции при комнатной (20–25°C) температуре проводили полиизоцианатным отвердителем WANNATE PM-200 (смесь 4,4' – дифенилметандиизоцианата (МДИ) с изомерами и гомологами с содержанием NCO-групп 32%) [8] в количестве 20 масс. ч. на 100 масс. ч. ОБД. Для осуществления серной вулканиза-

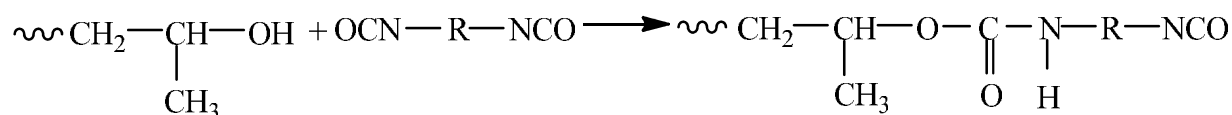
ции в композиции вводили серу с ускорителями дифинилгуанидином (ДФГ) и 2 – меркаптобензотиазолом (каптаксом) в количестве соответственно 50, 2,5 и 2,5 масс. ч. на 100 масс. ч. ОБД.

Приготовленные путем смешения ингредиентов композиции наносили на стеклянные фотопластинки размером 9×12 см слоем толщиной 2±0,2 мм и выдерживали в горизонтальном положении до достижения ими резиноподобного состояния. Полученные этим способом пленки отслаивали от стеклянных подложек и вырезали из них образцы для проведения дальнейшей серной вулканизации и проведения испытаний. Серную вулканизацию проводили в термощкафу горячим воздухом без давления при температуре 150°C. Предел прочности при разрыве (σ_r) и относительное удлинение (ϵ) вулканизатов определяли на разрывной машине РМИ-250 со скоростью деформации 50 мм/мин (ГОСТ 270-75). Плотность образцов (ρ) определяли по отношению их массы к объему. Твердость резиноподобных вулканизатов (σ_T) определяли с помощью угольчатого твердомера ТИР по ГОСТ 263-53.

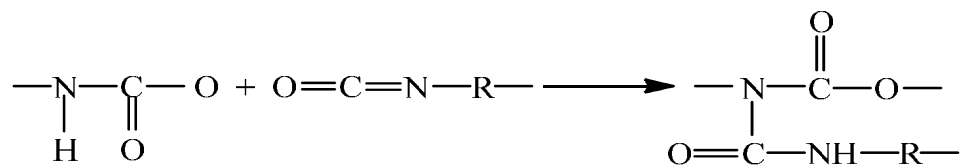
Количество связанной серы ($S_{св}$) в эбонитовых вулканизатах определяли по результатам экстракции порошков эбонитов, полученных обработкой ацетоном в аппарате Сохлеса в течение 24 часов по методике [9].

О химической стойкости вулканизатов судили по изменению массы образцов (Δm) при выдержке их в 20% растворах серной и соляной кислот (ГОСТ 9.030 – 74).

Результаты исследований. На первом этапе структурирование композиций при комнатной (20–25°C) температуре осуществляется в результате химического взаимодействия изоцианатных групп с гидроксильными группами ОБД с образованием уретанового эластомера [10]:



При избытке диизоцианата образуются поперечные связи аллофанатного типа:



Физико-механические свойства образцов, полученных при комнатной температуре из композиций ОБД, наполненных деструктурированным ПЭТ в сравнении с образцами, наполненными каолином приведены в табл. 1.

Образцы, наполненные деструктурированным ПЭТ характеризуются более низкой плотностью по сравнению с образцами, наполненными каолином, при близких показателях их объемного наполнения.

Твердость структурированных при 20-25°C образцов из композиций, наполненных деструктурированным ПЭТ и каолином, возрастает с продолжительностью отверждения и через 9-10 суток достигает стабильных значений, не изменяющихся в течение года. При

этом твердость образцов из композиций с деструктурированным ПЭТ (60-64 ед. ТИР) значительно выше твердости образцов, наполненных каолином (38-42 ед. ТИР).

Показатели прочности и относительного удлинения образцов, структурированных при 20-25°C, невелики, однако они вполне достаточны для обеспечения возможности нанесения последующих слоев покрытия с дальнейшей вулканизацией всего многослойного покрытия при 150°C серно – ускорительной системой, содержащейся в композиции.

Введенная в композицию сера с ускорителями активно вулканизует предварительно сшитый полиизоцианатом ОБД (рис. 1).

Таблица 1

Свойства образцов полученных при 20 – 25 °C из композиций, наполненных каолином и деструктантом ПЭТ

Наполнитель	Количество наполнителя на 100 г ОБД		Твердость, ед. ТИР	Плотность, кг/м ³	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
	г	см ³				
Каолин	20	7,8	38-42	1300	0,15	-
Деструктант ПЭТ	2,5	6,8	60-64	1030	0,23	76-100

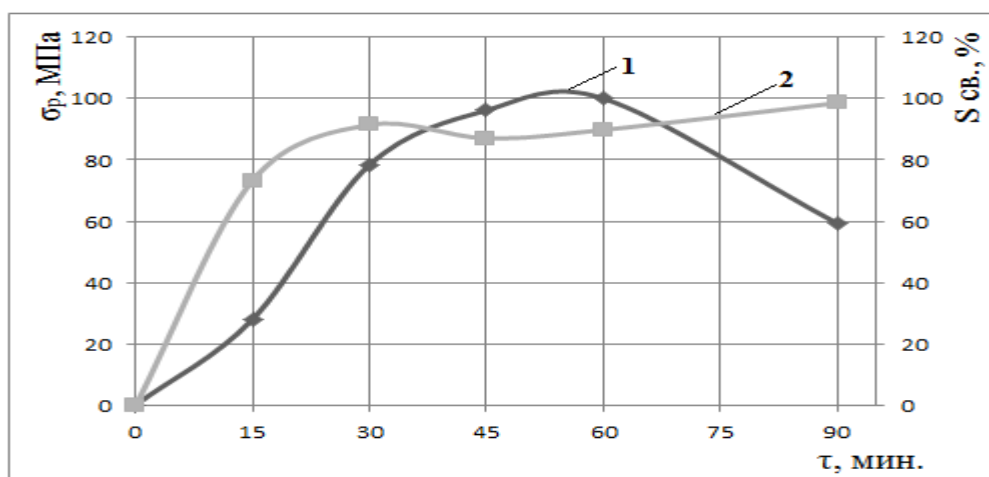


Рис. 1. Зависимости прочности (σ_p) (1) и содержания в них связанной серы ($S_{св}$) (2) от продолжительности вулканизации (τ) при 150°C

Показатели прочности и относительного удлинения образцов, структурированных при 20-25 °C, невелики, однако они вполне достаточны для обеспечения возможности нанесения последующих слоев покрытия с дальнейшей вулканизацией всего многослой-

ного покрытия при 150°C серноускорительной системой, содержащейся в композиции.

В начальный период вулканизации при 150°C в течение 15-30 минут количество связанной по отношению к введенной в композицию серы, возрастает с 73% до 91% (зави-

симость 2). Одновременно, в этот период вулканизации, возрастает прочность вулканизата (зависимость 1).

Затем, при 45 минутах вулканизации количество связанной серы в вулканизате несколько снижается, после чего вновь возрастает. Это явление вполне согласуется с существующими теоретическими представлениями [11, 12] о разрушении на определенном этапе образующихся в начальный период вулканизации термически нестойких полисульфидных связей и участии выделившейся серы в построении дополнительных ди- и моносulfидных связей в вулканизационной сетке.

Максимальные значения прочности достигаются в результате вулканизации в течение 60 минут при содержании связанной серы в вулканизате 89,78 %. Дальнейший прогрев при 150°C (более 60 минут) приводит к реверсии и снижению прочности вулканизата.

При оптимальной продолжительности вулканизации (60 минут при 150°C) образуются типичные эбонитовые вулканизаты, плотность которых (820-840 кг/м³) значительно ниже плотности эбонитов из композиции того же состава наполненных каолином (1170-1200 кг/м³).

Показатели прочности при разрыве, оптимально вулканизированного эбонита из композиции наполненной деструктурированным ПЭТ (100 МПа), близки к показателям прочности при разрыве эбонита, наполненного каолином (120 МПа) [3]. Показатели химической стойкости в 20% растворах серной и соляной кислот (рис. 2) выше стойкости эбонита, наполненного фторлоновым порошком Ф-2М, изменение массы которого в 20% H₂SO₄ составляет 0,263 – 0,683 %, а в 20% HCl – 1,36 – 1,68% [5].

Плотность эбонитовых вулканизатов из композиции, наполненной деструктурированным ПЭТ, значительно ниже (0,82 г/см³) плотности вулканизатов из композиции, наполненной каолином (1,17 г/см³).

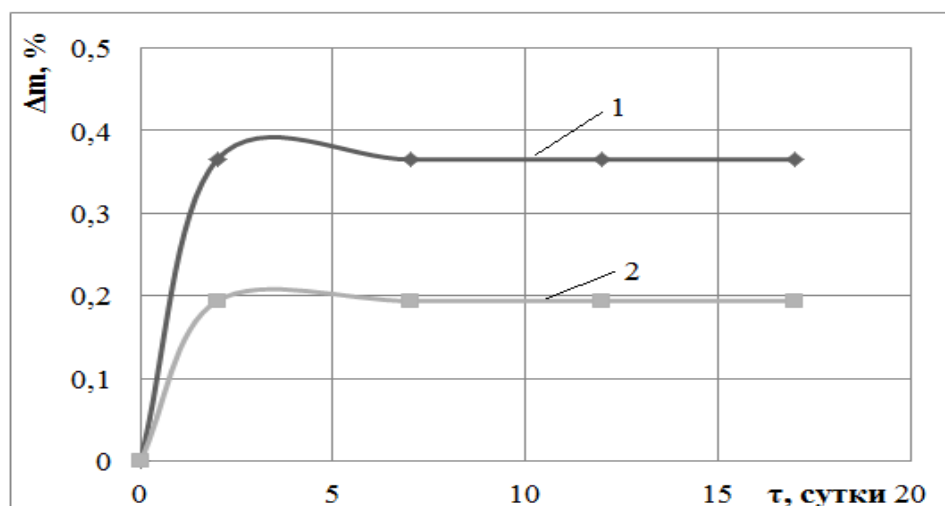


Рис. 2. Зависимость изменения массы (Δm) от времени выдержки (τ) : в 20% растворах соляной (1) и серной (2) кислот при 20° С

Выводы.

1. Порошкообразный продукт химической деструкции емкостной тары из ПЭТ может рассматриваться как эффективный наполнитель композиции для получения эбонитовых вулканизатов и покрытий.

2. Структурированные диизоцианатом ОБД и эбонитовые вулканизаты отличаются более низкой плотностью по сравнению с аналогичными материалами из композиций, наполненных каолином.

Эбониты из композиций, наполненных деструктурированным ПЭТ, характеризуются высокой прочностью и химической стойкостью.

4. Представляют научный и практический интерес дальнейшие исследования строения и структуры продуктов деструкции ПЭТ с целью научного обоснования и разработки новых ПКМ.

Список литературы

1. Пушкарёв Ю. Н. Эбонитовые композиции и покрытия на основе олигобутадиенов. Харьков: Бурун Книга, 2012. 172 с.
2. Асманская К. В., Сайтарлы С. В., Пушкарёв Ю. Н., Унрод В. И. Особенности формирования покрытий из жидких эбонитовых композиций. *Сучасні проблеми науки і технологій (MPST – I – 2015)*: тези доп. І наук.-практ. конф. Миргород, 2015. С. 189–192.
3. Сайтарлы С. В., Пушкарёв Ю. Н., Унрод В. И. Вулканизация и свойства эбонитовых композиций на основе олигобутадиендиолов. *Наука и образование: сб. трудов VII Междунар. науч. конф., (27.02–6.03.2015, Дубай, ОАЭ), 2015. С. 49–52.*
4. Сайтарлы С. В., Плаван В. П., Пушкарьов Ю. М. Вплив фторлонового наповнювача на властивості ебонітових композицій і хімічну стійкість покриттів. *Нові науковомісткі технології виробництва матеріалів, виробів широкого вжитку та спеціального призначення*: тези доп. XIV Всеукр. наук. конф. молодих вчених та студентів. Київ: КНУТД, 2015. С. 270.
5. Сайтарлы С. В., Бисяріна К. Г., Плаван В. П., Пушкарьов Ю. М. Вивчення ємнісно-омічних характеристик ебонітових покриттів з фторлоновим наповнювачем у розчинах кислот. *Львівські хімічні читання*: зб. наук. праць XV наук. конф. Львів, 2015. Т. 14. С. 341.
6. Дейнеко А. А., Пушкарёв Ю. Н., Савин С. Н., Попов А. Ю. Получение порошковых наполнителей путем химической переработки тары из полиэтилен-терефталата. *Физико-химия процессов переработки полимеров*: тез. докл. IV Всеросс. конф. Иваново, 2009. С. 162–163.
7. KRASOL/Liquid – polybutadiene. KAUCUK, a.s. Unipetrol Group. URL: www.krasol.com
8. WANNATE-PM-200. URL: <http://unichemtrade.com/catalog/WANNATE-PM-200>
9. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. С. 503–506.
10. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. Н. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970. 280 с.
11. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Ленинград: Химия, 1968. 464 с.
12. Догадкин Б. А. Химия эластомеров. Москва: Химия, 1972. 392 с.

References

1. Pushkarev, Yu. N. (2012) Ebonite compositions and coatings based on oligobutadien. Kharkov: Burun Kniga, 172 p. [in Russian].
2. Asmanskaya, K. V., Saitarly, S. V., Pushkarev, Yu. N., Unrod, V. I. (2015) Features of formation of coatings from liquid ebonite compositions. *Suchasni problemy nauky i tehnolohiy (MPST – I – 2015)*: thesis of reports of the I sci.-pract. conf. Mirgorod, pp. 189–192 [in Russian].
3. Saitarly, S. V., Pushkarev, Yu. N., Unrod, V. I. (2015) The vulcanization and properties of ebonite compositions based on oligobutadienediol. *Nauka i obrazovaniye*: proceedings of the VII Internat. sci. conf. (27.02 – 6.03). Dubai, UAE, pp. 49–52 [in Russian].
4. Saitarly, S. V., Plavan, V. P., Pushkarev, Yu. N. (2015) Influence of ftorlon filler on the properties of ebonite compositions and chemical resistance of coating. *Novi naukovomistki tehnolohiyi vyrobnytstva materialiv, vyrobiv shyrokokoho vzhytku ta specialnoho pryznachennya*: thesis of reports of the XIV All-Ukr. sci. conf. of young scientists and students. Kyiv: KNUTD, p. 270 [in Ukrainian].
5. Saitarly, S. V., Bysyarina, K. G., Plavan, V. P., Pushkarev, Yu. N. (2015) The study of capacitor-ohmic characteristics of ebonite coatings with ftorlon filler in acid solutions. *Lvivski himichni chytannya*: proceedings of the XV sci. conf. Lviv, vol. 14, p. 341 [in Ukrainian].
6. Deyneko, A. A., Pushkarev, Yu. N., Savin, S. N., Popov, A. Yu. (2009) Powder fillers received by chemical treatment of polyethylene-terephthalate. *Fiziko-himiya processov pererabotki polimerov*: thesis of reports of the IV All-Rus. conf. Ivanovo, pp. 162–163 [in Russian].
7. KRASOL/Liquid – polybutadiene. KAUCUK, a.s. Unipetrol Group. URL: www.krasol.com
8. WANNATE-PM-200. URL: <http://unichemtrade.com/catalog/WANNATE-PM-200>

9. Averko-Antonovich, I. Yu., Bikmullin, R. T. (2002) Methods of studying the structure and properties of polymers. Kazan: KGTU, 604 p. [in Russian].
10. Lipatov, Yu. S., Kerch, Yu. Yu., Sergeeva, L. N. (1970) The structure and properties of polyurethanes. Kiev: Naukova dumka, 280 p. [in Russian].
11. Gofman, V. (1968) Vulcanization and vulcanizing agents. Leningrad: Himiya, 464 p. [in Russian].
12. Dogadkin, B. A. (1972) Chemistry of elastomers. Moscow: Himiya, 392 p. [in Russian].

V. A. Hrinvald¹, *master of science*,

e-mail: viktoriya_grinvald@mail.ru

Yu. N. Pushkarev¹, *Ph.D., associate professor*,

e-mail: pushkarev_yura@i.ua

V. I. Unrod², *Ph.D., associate professor*

e-mail: unrod@mail.ru

¹ Odessa National Polytechnic University
Shevchenko ave., 1, Odessa, 65044, Ukraine

² Cherkassy State Technological University
Shevchenko blvd, 460, Cherkassy, 18006, Ukraine

VULCANIZATES' PROPERTIES OF THE COMPOSITIONS FILLED WITH CHEMICAL DESTRUCTION PRODUCTS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE PACKAGE

The possibility of using a powdered product of chemical destruction by the method of ammonolysis of the used capacitive container made of polyethylene terephthalate (PET bottles) as a filler of compositions for coatings based on oligobutadienediol is shown. The processes of structuring of filled compositions, physical and mechanical properties and chemical stability of vulcanizates have been studied. It is determined that vulcanizates filled with destructive PET have higher hardness and tensile strength in comparison with similar ones that are filled with kaolin. The increased chemical resistance of the studied composites when interacting with dilute aqueous solutions of inorganic acids by the example of 20% HCl and H₂SO₄ should be noted.

Keywords: polyethylene terephthalate, destruction, filler, composition, ebonite, coatings.

Рецензенти: Ерайзер Л. Н., д.х.н., професор,

Канашевич Г. В., д.т.н., професор