

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 олигобутадиендиола. 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, покрытие.

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.

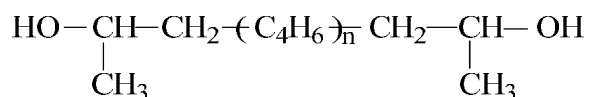
Анализ литературных данных. Эбонитовые композиции на основе олигобутадиенов с различными наполнителями (технический углерод, каолин, тальк и др.) нашли практическое применение для получения антикоррозионных покрытий оборудования, эксплуатирующегося в высокоагрессивных химических средах [1]. Особенности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

композицій на основі олигобутадиендіолов методом двохступенчатої вулканізації і їх властивості розглянуті в роботах [2, 3]. Можливість використання порошкообразного фторлона Ф-2М в якості наповнювача ебонитових композицій і покриттів на їх основі показана в роботах [4, 5]. В роботі [6] приводяться дані про отримання порошкообразних продуктів хімічної деструкції використаної ємкостної тари з поліетилен-терефталата (ПЕТ-бутылок) методом амонілізу, які можуть використовуватися в якості наповнювача в ПКМ на основі епоксидних і поліэфірних смол.

Матеріали і методи дослідження.

Тверді продукти деструкції, після отримання їх на фільтрі від водорозчинних домішок і сушки, представляють собою порошкообразний матеріал молочно-білого кольору з розмірами частинок 3–250 мкм і середньої насипної щільністю 368 кг/м³.

В якості зв'язуючої основи композицій використовували олигобутадиендіол (ОБД) марки KRASOL-LBH-5000 з молекулярною масою 4638 г/моль, в'язкістю за Брукфілду 26,9 Па·с при 25°C, вмістом гідроксильних груп 0,421 ммоль/г і гідроксильним числом 23,62 мг КОН/г олигомера, будова якого наведено нижче:



де $-(\text{C}_4\text{H}_6)_n-$ – молекулярна ланка олигобутадиєна з переважним вмістом (> 60%) винильних (1, 2) ланок [7].

Предварительну вулканізацію композицій при кімнатній (20–25°C) температурі проводили поліізоціанатним отвердителем WANNATE PM-200 (смісь 4,4' – дифенілметандіізоціаната (МДІ) з ізомерами і гомологами з вмістом NCO-груп 32%) [8] в кількості 20 мас. ч. на 100 мас. ч. ОБД. Для здійснення серної вулканіза-

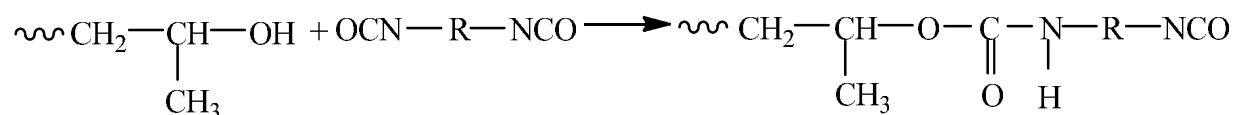
ції в композиції вводили серу з прискорювачами дифінілгуанідин (ДФГ) і 2 – меркаптобензотіазолом (каптаксом) в кількості відповідно 50, 2,5 і 2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. ОБД.

Приготовлені шляхом змішування інгредієнтів композиції наносили на скляні фотопластинки розміром 9×12 см шаром товщиною 2±0,2 мм і висушували в горизонтальному положенні до досягнення ними резиноподібного стану. Отримані цим способом плівки відшаровували від скляних підложок і вирізували з них зразки для проведення подальшої серної вулканізації і проведення випробувань. Серну вулканізацію проводили в термокамері гарячим повітрям без тиску при температурі 150°C. Межу міцності при розриві (σ_r) і відносне подовження (ϵ) вулканізаторів визначали на розривній машині РМІ-250 зі швидкістю деформації 50 мм/хв (ГОСТ 270-75). Щільність зразків (ρ) визначали за відношенням їх маси до об'єму. Твердість резиноподібних вулканізаторів (σ_T) визначали за допомогою угольчатої твердомери ТІР за ГОСТ 263-53.

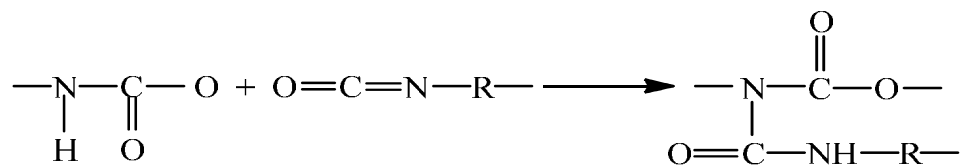
Кількість зв'язаної сери (S_{CB}) в ебонитових вулканізатах визначали за результатами екстракції порошків ебонітів, отриманих обробкою ацетоном в апараті Сохслета впродовж 24 годин за методикою [9].

Про хімічну стійкість вулканізаторів судили за зміною маси зразків (Δm) при висушці їх в 20% розчинах серної і соляної кислот (ГОСТ 9.030 – 74).

Результати досліджень. На першому етапі будували композиції при кімнатній (20–25°C) температурі здійснюється в результаті хімічного взаємодія ізоціанатних груп з гідроксильними групами ОБД з утворенням уретанового еластомера [10]:



При надлишку діізоціаната утворюються поперечні зв'язки аллофанатного типу:



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 вулканизирует предварительно сшитый полиизоцианатом ОБД (рис. 1).

Таблица 1

Свойства образцов полученных при 20 – 25 °С 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

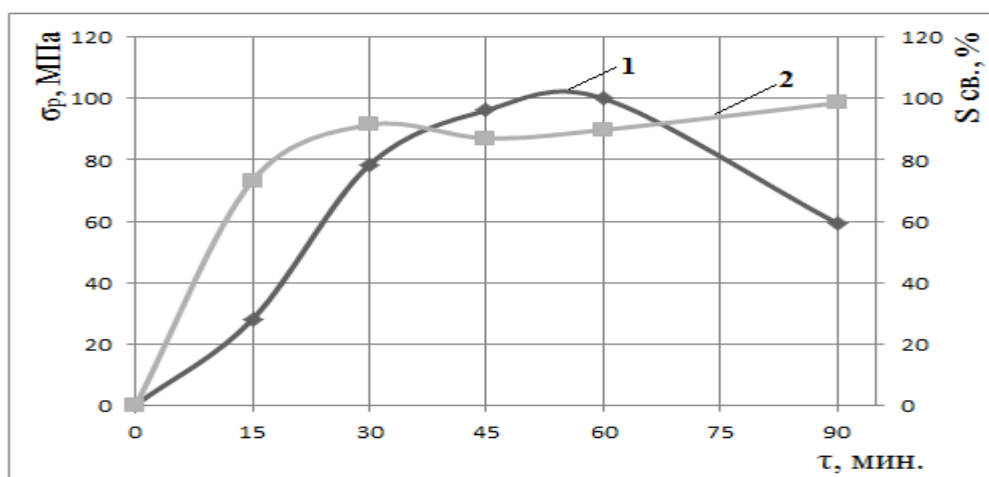


Рис. 1. Зависимости прочности (σ_p) (1) и содержания в них связанной серы ($S_{св.}$) (2) от продолжительности вулканизации (τ) при 150°C

Показатели прочности и относительного удлинения образцов, структурированных при 20-25 °С, 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 моносульфидных 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).

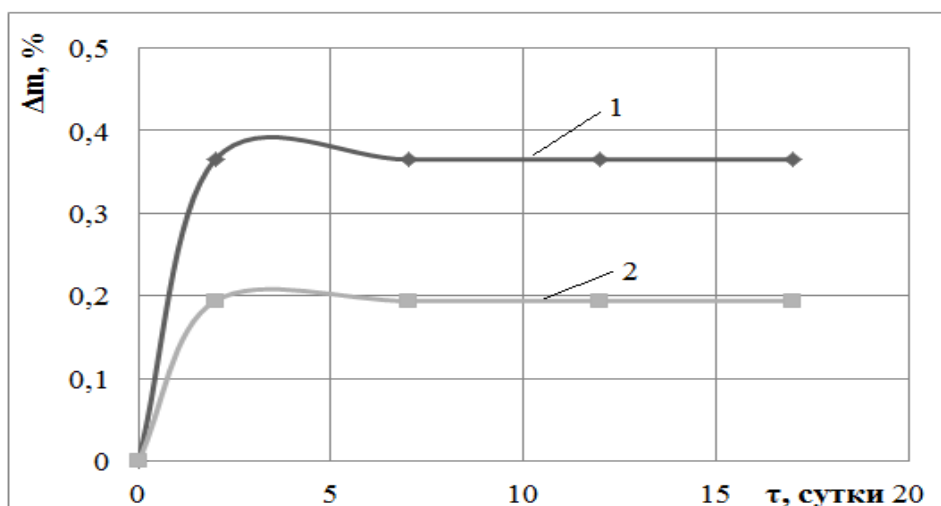


Рис. 2. Зависимость изменения массы (Δm) от времени выдержки (τ) : в 20% растворах соляной (1) и серной (2) кислот при 20° С

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. Пушкарев Ю. Н. Эбонитовые композиции и покрытия на основе олигобутадиенов. Харьков: Бурун Книга, 2012. 172 с.
2. Асманская К. В., Сайтарлы С. В., Пушкарев 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., Пушкарев 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., Бисярина 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., Пушкарев 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 shyrokooho vzhytku ta specialnoho pryznachennya*: thesis of reports of the XIV All-Ukr. sci. conf. of young scientists and students. Kyiv: KNUITD, 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

²Cherkassy 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*