

УДК: 678.073: 678.05

## ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ДИСПЕРСНОМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ И КОМПОЗИЦИЯХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Е. В. ИНОЗЕМЦЕВА<sup>†</sup>, В. А. ПАШИНСКАЯ, О. Р. ЮРКЕВИЧ

ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь.

*Выполнено экспериментальное исследование тепловых процессов, протекающих в дисперсном полиэтилентерефталате и композициях на его основе при нагреве. Показано, что при создании композиционных материалов и покрытий из смесей полимеров возможно взаимодействие компонентов, приводящее к существенному изменению свойств исходных составляющих. О характере протекающих процессов и их интенсивности можно судить по температурным эффектам на термограммах образцов. Степень взаимодействия компонентов друг с другом и окружающей средой можно регулировать подбором модифицирующих добавок.*

### Введение

В процессе производства полиэтилентерефталата (ПЭТФ) образуется некондиционный полимер (ПЭТФ-нкд), отличающийся от марочного ассортимента ПЭТФ промежуточным значением молекулярной массы и различным содержанием отбеливающих добавок. В настоящее время полимер идет на вторичную переработку путем термического разложения до исходных продуктов синтеза, что связано с большими энергозатратами. Одним из направлений эффективного использования ПЭТФ-нкд являются различного типа покрытия и изделия, получаемые методами порошковой технологии. Высокая химическая устойчивость и теплостойкость полимера позволяет использовать его, прежде всего, в качестве защиты от коррозии изделий и оборудования химических производств и основы для получения триботехнических материалов и покрытий [1, 2].

ПЭТФ в порошкообразном виде, как правило, получают механическим измельчением гранул, охлажденных ниже температуры хрупкости полимера. При этом в полимере происходят механохимические процессы, приводящие к изменению молекулярной и надмолекулярной структур [3]. Так в работе [4] показано, что механическое дробление гранул ПЭТФ марки F, охлажденных жидким азотом, приводит к образованию в объеме порошка низкомолекулярных веществ – продуктов механодеструкции полимера. Аналогичный результат представлен в работе [5] на основании

исследования порошков, полученных на дезинтеграторе из гранул ПЭТФ марки А, охлажденных жидким азотом. В частности, показано влияние низкомолекулярных фрагментов, образующихся при криогенном измельчении ПЭТФ, на процессы плавления, кристаллизации и термоокисления полимера, и делается вывод о невозможности получения качественных покрытий из такого материала.

Причинами ограниченного применения ПЭТФ в технологии покрытий являются: во-первых, отсутствие его промышленного производства в порошкообразном виде; во-вторых, полимер характеризуется чрезвычайно узким диапазоном температурно-временных режимов переработки без значительных термоокислительных превращений. Кроме того, в отсутствие ориентационной вытяжки, формируемые из порошков пленки и покрытия обладают повышенной жесткостью и хрупкостью. Существенно улучшить свойства ПЭТФ удается путем его модифицирования другими полимерами и функциональными добавками, то есть путем создания композиционных материалов [6].

Композиционные материалы на основе дисперсных полимеров, как правило, получают сухим смешением компонентов до получения гомогенного состава. В процессах формирования изделий и покрытий они нагреваются до температур, превышающих температуру плавления высокоплавкого полимерного компонента – ПЭТФ. На свойства материала изделий существенное влияние

<sup>†</sup> Автор, с которым следует вести переписку.

оказывают процессы, протекающие между компонентами смеси при нагревании, характер которых остается во многом невыясненным.

**Цель работы** – изучить термические эффекты, возникающие при нагревании дисперсного ПЭТФ и композиционных составов на их основе, и оценить степень их влияния на свойства формируемых материалов.

### Материалы и методики исследования

Исследования проводили на некондиционном ПЭТФ (партия № 73), имеющим характеристики: температура плавления – 260 °С, вязкость характеристическая – 0,651 дл/г. В качестве компонентов композиционных составов использовали: полиамид – 6 (ПА-6) марки 210/310 (ТУ 6-05-988–78), полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 20906 (ГОСТ 16338–85), низкоплавкий термопластичный полиэфир (со-ПЭТ), коллоидно-графитовый препарат С-1 (ОСТ 6-08-931–75), фосфогипс марки А (ТУ 113-08-06-02–85), технический углерод (сажа) марки ДГ-100 (ГОСТ 7885), пигмент голубой фталоцианиновый (ПГФ) (ГОСТ 6220), стабилизатор неозон А (ТУ 6-14-202–74) и др.

ПЭТФ, ПА-6 и со-ПЭТ в исходном состоянии представляют собой продукты в виде гранул. Порошки получали механическим измельчением охлажденных в жидком азоте гранул на мельнице молотковой типа ММ-8. Для анализа и приготовления композиционных составов использовали полидисперсные порошки, просеянные через сито 0315, то есть максимальный размер частиц был менее 315 мкм. Смешение дозированных по массе порошковых компонентов проводили в шаровой мельнице типа МЛ-1м.

Термический анализ материалов выполняли методами ДТА и ТГ на дериватографе OD-102 (фирма MOM, Венгрия) и методом ДСК на приборе Diamond DSC (компания PerkinElmer, США). Термограммы получали при скорости нагрева образцов (масса навески 600 мг) 2,5 град/мин. Анализ методом ДСК проводили со скоростью нагрева – 4 град/мин, масса навески составляла 4–5 мг.

Образцы для оценки свойств композиционных материалов представляли собой пленки толщиной от 0,3 до 0,5 мм, полученные термообработкой контролируемого трафаретом слоя порошка на поверхности фольги алюминиевой при  $T = 280$  °С в течение 10 мин. Определяли прочность пленок при растяжении –  $\sigma_p$  и относительное удлинение при разрыве –  $\varepsilon_p$  по ГОСТ 11262 на образцах в виде лопаток (2×16 мм), вырубленных из сформированных пленок после отслаивания фольгового субстрата.

### Результаты и их обсуждение

Термограммы порошков ПЭТФ-нкд представлены на рис. 1. В первом случае (1) порошок получен измельчением гранул в состоянии по-

ставки, во втором (2) – гранулы предварительно термообработывали при  $T = 150$  °С в течение 30 мин. Как было показано ранее [7], такая обработка позволяет существенно увеличить эффективность процесса измельчения за счет дополнительной кристаллизации ПЭТФ. Полученные зависимости заметно отличаются друг от друга. Так на кривых ДТА порошка, полученного из исходных гранул, наблюдаются два незначительных эндотермических эффекта в области температур до 100 °С, связанных с испарением влаги и плавлением низкомолекулярных включений, и экзотермический эффект в диапазоне температур 100–150 °С, вызванный процессом холодной кристаллизации [8]. Эти эффекты отсутствуют при нагреве порошков, полученных из термообработанных гранул. Термограммы обоих порошков при нагреве выше 150 °С, практически, совпадают: наблюдаются два экзотермических эффекта в области температур 160–240 °С и 250–260 °С и эндотермический эффект плавления полимера, максимум которого смещен в зону высоких температур. На кривых ТГ результат термообработки выражен существенно меньшей потерей массы таким порошком. При нагреве выше 150 °С наблюдается стабилизация массы образца, которая быстро падает в узком температурном интервале от 250 до 270 °С. Дальнейшая потеря массы в области более высоких температур связана с термоокислением полимера, в процессе которого преобладает деструкция.

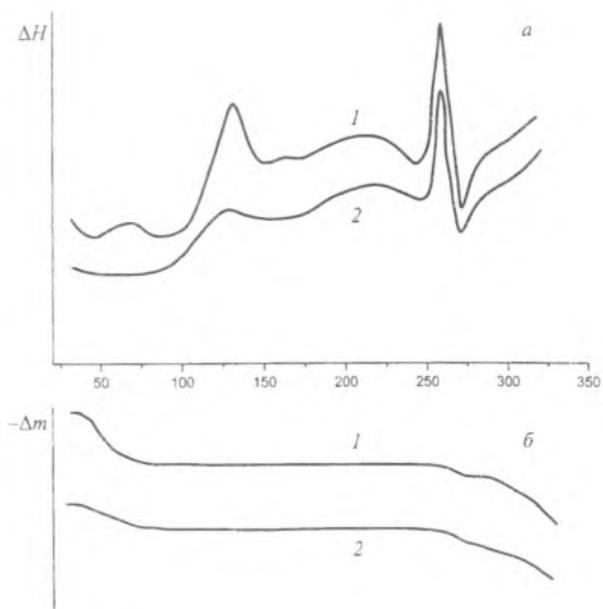


Рис. 1. Термограммы (а – ДТА, б – ТГ) порошков ПЭТФ, полученных из исходных (1) и термообработанных (2) гранул

Характер полученных термограмм позволяет предположить протекание в области температур выше 150 °С химических превращений: окисления ПЭТФ, по аналогии с полиамидами [9], и твердофазной поликонденсации (перезетирификации)

[10], которые сопровождаются выделением тепла. В частности, при получении ПЭТФ для увеличения его молекулярной массы гранулят термообработывают при температурах выше 200 °С, в результате чего происходит дополнительная поликонденсация в твердом состоянии, сопровождаемая потерей массы полимером. В пользу протекания процессов поликонденсации свидетельствует дополнительный эксперимент, связанный с удалением из полимера веществ, способных вступать в реакцию переэтерификации. На термограммах ПЭТФ, отмытого в циклогексаноне от низкомолекулярных продуктов, отсутствует экзотермический эффект перед плавлением полимера и не происходит ступенчатое падение массы.

Традиционными компонентами композиционных материалов на основе ПЭТФ являются полиэтилен и полиамид, позволяющие существенно улучшить триботехнические свойства полимера. Термограммы порошков ПЭТФ, содержащих по 10 мас.% ПЭНД (кривые 1) и ПА-6 (кривые 2), представлены на рис. 2.

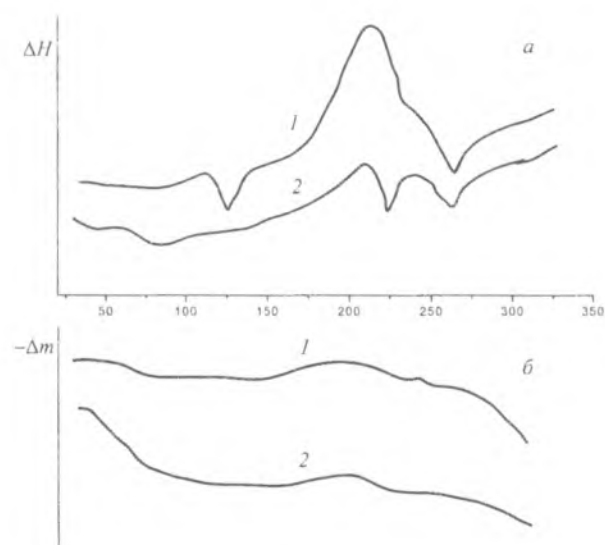


Рис. 2. Термограммы (а – ДТА; б – ТГ) порошков ПЭТФ с добавками (10 мас.%): 1 – ПЭНД и 2 – ПА-6

Нагрев смеси порошков ПЭТФ и ПЭНД приводит последовательно: к плавлению полиэтилена, окислению компонентов, поликонденсации ПЭТФ и его плавлению. На зависимости ТГ наблюдается увеличение массы исследуемого образца в процессе окисления, переходящее в ступенчатое уменьшение, характерное для поликонденсации.

Термограммы смеси порошков ПЭТФ и ПА-6 имеют несколько иной характер. Так, в зоне низких температур (< 100 °С) появляются эффекты поглощения тепла, связанные с плавлением и испарением мономера полиамида – капролактама, содержание которого по данным ТГ достигало 3 мас. %. С ростом температуры выше 150 °С наблюдаются экзотермические процессы окисления, предшествующие плавлению полиамида, приво-

дящие к увеличению массы исследуемой пробы. Далее следуют эндотермические пики плавления ПА-6 и ПЭТФ. Характерной особенностью пика плавления ПЭТФ является его раздвоение [11], позволяющее предположить протекание в зоне температур 230–250 °С процессов кристаллизации, инициируемой в данном случае присутствием полиамида. Признаков процесса поликонденсации ПЭТФ в исследуемой смеси не обнаружено.

Низкоплавкий полиэфир со-ПЭТ является аналогом (по химическому строению основных звеньев макромолекул) высокоплавких ПЭТФ, но характеризуется разветвленной структурой, что придает ему ряд специфических свойств. Будучи аморфным материалом со-ПЭТ размягчается (плавится) при низких температурах, что делает его перспективным в качестве модификатора ПЭТФ для получения материалов антифрикционного назначения с эффектом самосмазывания [12]. Термограммы смеси порошков ПЭТФ (90 мас.%) – со-ПЭТ (10 мас.%) (кривые 1) и порошка со-ПЭТ (кривые 2) представлены на рис. 3.

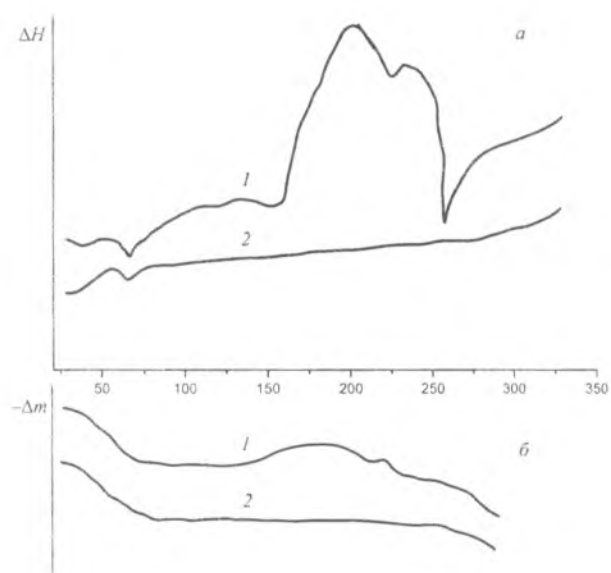


Рис. 3. Термограммы (а – ДТА; б – ТГ) порошков ПЭТФ (1) с добавкой со-ПЭТ (10 мас. %) и со-ПЭТ (2)

Анализ полученных термограмм показывает специфику взаимодействия ПЭТФ с низкоплавким аналогом. Так, в порошке со-ПЭТ при нагревании наблюдается только небольшой эндотермический пик при температуре около 65 °С, что объясняется наличием в объеме полимера низкомолекулярных веществ, и нет других тепловых эффектов вплоть до температуры 280 °С. В порошке ПЭТФ (рис. 1, кривые 2) при нагревании в широком диапазоне температур проходят монотонные процессы, приводящие к выделению тепла в результате реакций окисления и поликонденсации, и острый экзотермический пик в узком диапазоне температур (250–260 °С), который связывают с кристаллизацией полимера перед плавлением [13]. В смеси порошков ПЭТФ и со-ПЭТ при нагревании происходит

значительное выделение тепла в диапазоне температур от 150 °С до плавления, при этом экзотермический эффект разделен на две зоны с максимумами при температурах 210 и 230 °С. Первый максимум вызван интенсивно протекающими процессами термического окисления, что проявляется в значительном увеличении массы анализируемой пробы. Второй максимум, вероятно, связан с поликонденсацией ПЭТФ за счет низкомолекулярных веществ, приносимых со-ПЭТ, что на зависимости ТГ отражается четким ступенчатым характером падения массы образца.

В композиционных материалах на основе ПЭТФ, кроме полимерных модификаторов, используют различные добавки в дисперсном виде. Характер термических эффектов при нагреве порошка ПЭТФ с добавками дисперсных веществ изменяется по-разному (рис. 4).

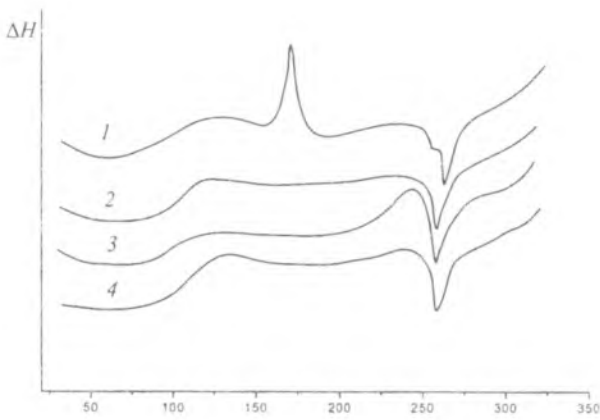


Рис. 4. Термограммы ДТА порошков ПЭТФ с добавками: 1 – сажи (1 мас. %); 2 – ПГФ (0,3 мас. %); 3 – коллоидного графита (3 мас. %); 4 – фосфогипса (20 мас. %)

Эффективным модификатором структуры и свойств ПЭТФ является технический углерод (рис. 4, кривая 1), добавки которого подавляют физико-химические превращения в полимере перед плавлением (потери массы отсутствуют), а на зависимости ДТА регистрируется экзотермический эффект с максимумом при 170 °С. Форма пика и отсутствие на зависимости ТГ увеличения массы образца в этой зоне позволяют говорить о протекании в полимере кристаллизационных про-

цессов, аналогичных процессу холодной кристаллизации. О возникновении в полимере новой структуры свидетельствует так же раздвоение пика плавления.

Следует отметить, что о причине возникновения этого эффекта в ПЭТФ и характере его структурных превращений в этой температурной области сведений в литературе не обнаружено.

Модифицирующее действие в процессе нагрева порошка ПЭТФ оказывают и другие, использованные в экспериментах дисперсные добавки. Наибольшую эффективность проявляет ПГФ (рис. 4, кривая 2), небольшое количество которого гасит все экзотермические эффекты вплоть до температуры плавления ПЭТФ. Введение в ПЭТФ коллоидного графита (рис. 4, кривая 3) и фосфогипса (рис. 4, кривая 4) так же приводит к существенному уменьшению тепловыделения в образцах при нагреве в широком диапазоне температур. Наблюдаемое при этом увеличение выделения тепла в зонах, предшествующих плавлению ПЭТФ, вероятно связано с процессами кристаллизации.

Из исследованных порошков ПЭТФ и композиционных смесей на их основе были получены образцы в виде пленок. Результаты оценок прочностных свойств материала пленок представлены в таблице.

Анализ приведенных данных позволяет отметить следующее:

- пленки, полученные из порошка ПЭТФ, характеризуются низкими значениями прочности и деформационной способности;
- добавки к дисперсному ПЭТФ полимерных модификаторов в порошкообразном виде приводят к уменьшению прочности формируемых пленок;
- модифицирование порошка ПЭТФ тонкодисперсными твердыми добавками позволяет увеличить на 20–60% прочность и на 35–65% деформационную способность пленок;
- рациональное сочетание добавок различной природы позволяет получать из композиционных составов на основе дисперсного ПЭТФ прочные пленки с максимальным уровнем деформационной способности.

Физико-механические свойства пленок, полученных из порошков различного состава

Состав пленки (Порошок ПЭТФ + модифицирующие добавки)	Прочность и деформация при растяжении	
	$\sigma_b$ , МПа	$\epsilon_b$ , %
ПЭТФ	10,4	6,3
ПЭТФ + 10 мас.% ПЭНД	8,2	5,6
ПЭТФ + 10 мас.% ПА-6	9,6	7,8
ПЭТФ + 10 мас.% со-ПЭТ	8,7	9,4
ПЭТФ + 1,0 мас.% сажи	12,4	10,5
ПЭТФ + 0,3 мас.% ПГФ	16,5	10,2
ПЭТФ + (10 мас.% ПЭНД + 0,8 мас.% неозона А)	15,6	9,8
ПЭТФ + 10 мас.% ПЭНД + 10 мас.% ПА-6	9,4	8,0
ПЭТФ + 10 мас.% со-ПЭТ + 20 мас.% фосфогипса	12,6	8,6
ПЭТФ + (ПЭНД, ПА-6, со-ПЭТ, неозон А, графит С-1, фосфогипс)	37,8	11,8

Наиболее общей закономерностью наблюдаемых эффектов является отрицательное действие термоокислительных процессов при нагреве и сплавлении порошковых материалов. Так, добавки к порошку ПЭТФ других более низкоплавких полимерных порошков приводят к интенсификации термоокисления матричного материала при формировании композита, что отражается на его физико-механических свойствах. Наглядным примером этому является поведение смеси ПЭТФ с ПЭНД, нагрев которой сопровождается большим выделением тепла в результате реакций окисления, приводящих к связыванию макромолекулами полимеров кислорода из окружающего пространства. Модифицирование порошка ПЭНД антиоксидантом, в частности неозоном А, как описано в работе [14], блокирует окисление полиэтилена и его смеси с ПЭТФ, что отражается на зависимостях ДТА и ТГ, на которых не фиксируются экзотермические эффекты в зоне температур 150–250 °С и нет прибавки массы исследуемых образцов. Результатом такого модифицирования является существенное (на 50–55%) увеличение прочности и деформационной способности формируемых пленок.

Нагрев смесей порошка ПЭТФ с тонкодисперсными твердыми добавками характеризуется существенным уменьшением экзотермических эффектов, вызванных окислением и поликонденсацией полимера. Вероятным механизмом такого модифицирующего действия является связывание (адсорбция) дисперсными добавками низкомолекулярных веществ, присутствующих в полимере и являющихся инициаторами термоокислительных процессов. Аналогом этому является очистка (отмывка) ПЭТФ от таких включений, что, как отмечалось, приводит к подавлению реакций термического окисления и поликонденсации.

Параллельно проводимый анализ термических эффектов в смесевых составах на основе порошков ПЭТФ методом ДСК оказался менее информативным. Так, на полученных термограммах четко фиксируются эндотермические пики плавления полимерных компонентов, но нет эффектов, связанных с окислением и поликонденсацией. Причиной этому является специфика анализируемых образцов: минимальная масса исследуемой навески, ограниченное количество кислорода и блокирование его поступления в процессе нагрева.

## Заключение

Таким образом, экспериментальное исследование тепловых процессов, протекающих в порошках ПЭТФ и композициях на его основе при нагреве, показало, что при создании композиционных материалов и покрытий из смесей полимеров и дисперсных модификаторов возможно

взаимодействие компонентов, приводящее к существенному изменению свойств исходных составляющих и свойств формируемых композитов. О характере протекающих процессов и их интенсивности удобно судить по температурным эффектам на термограммах образцов. Степень взаимодействия компонентов друг с другом и окружающей средой можно регулировать подбором модифицирующих добавок. Рациональное сочетание компонентов различной природы позволяет получать на основе ПЭТФ материалы и покрытия с высоким уровнем свойств.

## Литература

1. Юркевич, О.Р. Композиционные материалы на основе некондиционного полиэтилентерефталата / О.Р. Юркевич, Е.В. Иноземцева // Тезисы докладов 8-й МНТК «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии», г. Гродно, 29–30 октября 2009 г. – Гродно, 2009. – С. 122.
2. Юркевич, О.Р. Оценка возможности использования некондиционного полиэтилентерефталата в узлах трения / О.Р. Юркевич, Н.В. Грудина, Е.В. Иноземцева // Трение и износ. – 2009. – Т. 30, № 6. – С. 594–600.
3. Барамбойм, Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н.К. Барамбойм. – М.: Химия, 1971. – 210 с.
4. Скороход, А.З. Влияние предварительной механической обработки в процессе получения порошка полиэтилентерефталата на структурные и механические свойства формируемых из него покрытий / А.З. Скороход, И.С. Свиридова, В.Н. Коржик // Механика композитных материалов. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 455–463.
5. Миронович, Л.Л. Технологическая наследственность криогенно измельченного полиэтилентерефталата / Л.Л. Миронович, Е.В. Гартман, Д.Г. Лин // Материалы, технологии, инструменты. – 2001. – Т. 6, № 2. – С. 47–50.
6. Евстатиев, М.Г. Полиэтилентерефталат с улучшенными механическими свойствами / М.Г. Евстатиев, С.Х. Факиров // ВМС. – Сер. А. – 1990. – Т. 32, № 8. – С. 1697–1703.
7. Способ получения порошка полиэтилентерефталата / Миронович Л.Л., Пашинская В.А., Юркевич О.Р. [и др.]. Авторское свидетельство СССР № 1675110, МПК В 29 В 17/02, 07.09.91 г.
8. Хувинк, Р. Химия и технология полимеров. Основы химии и физики полимеров / Р. Хувинк, А. Ставерман. – М.-Л.: Химия, 1965. – Т. 1. – 675 с.
9. Лин, Д.Г. О природе экзотермических пиков при 425–475 К на термограммах поликапроамаид / Д.Г. Лин, Н.И. Тишков, Н.И. Егоренков // Известия АН БССР. – Сер. физ.-техн. наук, 1974, № 4. – С. 108–110.
10. Коршак, В.В. Равновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. – М.: Химия, 1968. – 416 с.
11. Medellin-Rodriguez, F.J. The Triple Melting Behavior of Poly (ethylene terephthalate): Molecular Weight Effects / F.J. Medellin-Rodriguez, P.J. Phillips, J.S. Lin, R. Campos // J. Polym. Sci. B. – 1997. – Vol. 35, № 11. – P. 1757–1774.
12. Белый, В.А. Трение и износ материалов на основе полимеров / В.А. Белый, А.И. Свириденко, М.И. Петроковец, В.Г. Савкин. – Минск: Наука и техника, 1976. – 432 с.
13. Миронович, Л.Л. Термогравиметрия и ИК-спектроскопия криогенно измельченного полиэтилентерефталата / Л.Л. Миронович, Е.В. Гартман // Материалы, технологии, инструменты. – 2007. – Т. 12, № 1. – С. 69–72.
14. Миронович, Л.Л. О некоторых температурных эффектах в смесях полиамид – полиэтилен / Л.Л. Миронович, О.Р. Юркевич // Весті АН БССР. – Сер. фіз.-техн. навук. – 1984. – № 3. – С. 37–40.

Inozemtseva E. V., Pashinskaya V. A., and Yurkevich O. R.

**Thermal effects in dispersed polyethylene terephthalate and its compositions.**

Thermal processes taking place in dispersed polyethylene terephthalate (PETP) and compositions on its base during heating / are studied in this work. It is shown that the ingredients of composite materials and coatings based on polymer mixtures may bring about considerable changes in properties of the original components during their interaction. It is convenient to judge about the character of the running processes and their intensity by the temperature effects on thermograms of the samples. The interaction degree between the components and with the environment can be regulated by the choice of modifying additives.

*Поступила в редакцию 08.06.2010.*

© Е. В. Иноземцева, В. А. Пашинская, О. Р. Юркевич, 2010.