

УДК 678.37.28.015

**МОДИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ  
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НИТЕЙ\***

**MODIFICATION OF SECONDARY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE  
BY ORGANOSILICON COMPOUNDS FOR THE PRODUCTION OF FILAMENTS**

*И.А. КИРШ, М.Г. БАЛЫХИН, Ю.В. БАБИН, О.А. БАННИКОВА, О.В. БЕЗНАЕВА, В.А. РОМАНОВА*  
*I.A. KIRSH, M.G. BALYKHIN, YU.V. BABIN, O.A. BANNIKOVA, O.V. BEZNAEVA, V.A. ROMANOVA*

(Московский государственный университет пищевых производств)  
(Moscow State University of Food Productions)  
E-mail: babin@mgupp.ru; mmb@mgupp.ru

*В статье приводятся результаты исследования влияния силанов и силоксанов на свойства полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с целью разработки технологии рециклинга, ПЭТФ с получением нитей. Модификация вторичного полиэтилентерефталата позволяет получать материалы с повышенными физико-механическими свойствами, что расширяет области применения полимера.*

*The article presents the results of the study of the influence of silanes and siloxanes on the properties of polyethylene terephthalate (PET) in order to develop a technology of recycling, PET to obtain filaments. Modification of secondary PET allows to obtain materials with improved physical and mechanical properties that expands the scope of the polymer.*

**Ключевые слова:** вторичный полиэтилентерефталат, химические модификаторы, физико-механические свойства.

**Keywords:** secondary polyethylene terephthalate, chemical modifiers, physical and mechanical properties.

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам рециклинга полимерных отходов, что позволяет осуществлять возврат ценного полимерного сырья в технологический цикл производства. Это дает возможность улучшить экологическую об-

становку за счет снижения нагрузки на окружающую среду. При повторной переработке отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) можно повысить его вязкость, которая от цикла к циклу переработки резко снижается. Снижение вязкости полимера связано с про-

\* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, уникальным идентификатором проекта является RFMEFI57418X0191.

текающими физико-химическими процессами деструкции материала [1], [2]. Деструкция полимеров обычно сопровождается уменьшением молекулярной массы и изменением реологических свойств, что и приводит к уменьшению деформационно-прочностных показателей полимерных материалов. В связи с этим в последнее время все большую актуальность приобретают исследования свойств вторичного полимерного сырья, модифицированного различными способами. Модификацию сырья можно проводить различными химическими агентами: восками, эластомерами, ангидридами и т.д. [1]. Кроме этого, одним из методов регулирования структуры и свойств полимеров является введение в них небольшого количества (обычно до 5 %) силоксановых добавок [3]. Так, например, введение 2 мас.% оксаметилциклотетрасилоксана в полиэтилен (ПЭ) приводит к значительному изменению свойств полимера, что отражается в повышении пластичности и деформируемости, полимер легче перерабатывается при температурах ниже температуры плавления. Аналогичные исследования были проведены и с использованием сверхмолекулярного ПЭ и других полимеров из класса полиолефинов. Было установлено, что введение силоксанов в полиолефины приводит к повышению физико-механических свойств, а также такие композиции отличаются повышенной стойкостью к атмосферному и тепловому старению [3], [4]. Это связано с тем, что образующиеся свободные радикалы в полимере при его деструкции могут присоединяться к группам силоксана до наступления реакции обрыва цепи [4]. Проведенный анализ литературных данных позволил установить, что модификаторы на основе силиконов могут проявлять активность по отношению к влаге, тем самым прекращать реакции гидролитической деструкции [4], [5], что особенно важно для гигроскопичного ПЭТФ. В результате можно упростить технологическую схему производства вторичного сырья на основе ПЭТФ, исключив стадии предварительной сушки и кристаллизации.

В качестве объектов исследования были выбраны измельченные отходы полиэтилентерефталата ТУ 6-05-1984–85. Получе-

ние образцов осуществляли на лабораторной экструзионной установке, но без включения виброприставки в следующих температурных режимах по зонам экструдера:  $T_1=220^\circ\text{C}$ ,  $T_2=245^\circ\text{C}$ ,  $T_3=260^\circ\text{C}$ ,  $T_4=265^\circ\text{C}$ . Отходы ПЭТФ перед загрузкой в экструдер не сушили.

В качестве модификаторов вторичного полиэтилентерефталата в работе использовали следующие добавки в жидком виде: этилсиликат (марка ЭТ-40), тетраэтоксисилан, полиметилсилоксан (марка ПМС-200), винил-2-метоксиэтоксисилан, октилтриэтоксисилан, винилтриметоксисилан.

Введение модификаторов во вторичный полиэтилентерефталат осуществляли в смесителе барабанного типа. Смешение компонентов составляло 3 минуты при температуре  $23\pm 2^\circ\text{C}$ . Полученные смеси поступали в экструдер.

Для исходных и модифицированных смесей вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТФ) были изучены физико-механические свойства: разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве по ГОСТ 14236–81 "Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение"; реологические свойства полимеров (Метод капиллярной вискозиметрии по ГОСТ 11645–86); температурные диапазоны переработки и деструкции, а также величина влагосодержания определены методом термогравиметрии.

Изучение биотоксичности проводили на водных вытяжках из исследуемых образцов с использованием инфузорий в качестве тест-объектов.

На первом этапе работы были изготовлены образцы из ВПЭТФ без предварительной стадии сушки перед загрузкой в экструдер: образцы вторичного ПЭТФ с содержанием 1, 3 и 5% следующих кремнийорганических модификаторов: этилсиликат (ЭТ-40), тетраэтоксисилан (ТЭОС) и полиметилсилоксан (ПМС-200).

На рис. 1...3 представлены кривые растяжения полученных композиций (рис. 1 – кривые растяжения ВПЭТФ, содержащего ЭТ-40; рис. 2 – содержащего ПМС-200; рис. 3 – содержащего ТЭОС).

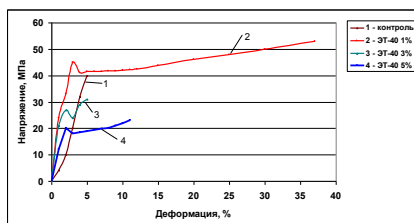


Рис. 1

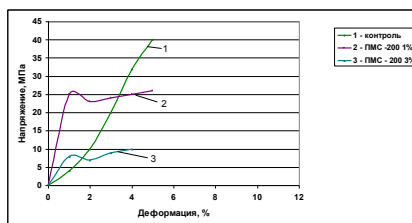


Рис. 2

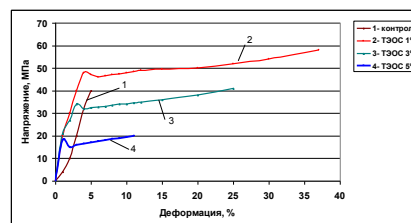


Рис. 3

Как следует из полученных результатов, наибольшими деформационно-прочностными показателями обладает композиция ПЭТФ с тетраэтоксисиланом в количестве 1%. Увеличение концентрации добавок в полимере приводит к ухудшению деформационно-прочностных показателей.

В связи с тем что наибольшие значения показателей физико-механических свойств наблюдались у композиции ВПЭТФ, модифицированной добавкой из класса силанов,

в работе были исследованы также и другие производные, а именно: винил-2-метоксиэтоксисилан, октилтриэтоксисилан, винилтриметоксисилан. Модификатор в ВПЭТФ вводили в количестве 1%.

В табл. 1 представлены значения разрушающего напряжения  $\sigma_p$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  полученных образцов вторичного ПЭТФ, модифицированного силанами.

Таблица 1

Модифицирующая добавка в ВПЭТФ	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
Тетраэтоксисилан	58±5	38±5
Винил-2-метоксиэтоксисилан	70±8	25±3
Винилтриметоксисилан	85±8	28±2
Октилтриэтоксисилан	78±6	22±4
Контроль (без добавки)	40±3	5±1

Из полученных результатов следует, что введение модификаторов на основе силанов в ВПЭТФ приводит к существенному увеличению разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве в 3...5 раз по сравнению с контрольным образцом. У композиции, содержащей тетраэтоксисилан, наблюдалось наибольшее значение относительного удлинения при разрыве, что является одним из важных показателей при использовании ВПЭТФ в упаковке.

При изучении реологических свойств композиций было установлено, что эффективная вязкость ВПЭТФ примерно в 1,5 раза меньше, чем у первичного ПЭТФ, а введение ТЭОС во ВПЭТФ приводит к увеличению данного показателя до уровня значений первичного полимера. Это может быть связано с тем, что ТЭОС способствует восстановлению ВПЭТФ. Выдвинутое предположение было доказано методом ДТА. Изучение температурных переходов методом ДТА ВПЭТФ, модифицированного ТЭОС, и контрольного образца показало, что пик плавления

модифицированного ВПЭТФ находится в области 255°C, тогда как у контрольного образца он смещен в область 238°C, что свидетельствует о протекании процессов деструкции вторичного полимера, переработанного без предварительной сушки.

Измерение влагосодержания композиций на основе ВПЭТФ с ТЭОС, полученных без предварительной сушки, показало отсутствие остаточной влажности в образце.

Изучение биотоксичности на инфузориях, проведенное на водных вытяжках из пленок с различным содержанием модифицированного ВПЭТФ в ПЭТФ, показало отсутствие токсического действия добавок, поэтому пленку с введением модифицированного ВПЭТФ в первичный полимер в количестве до 25% можно применять для упаковки пищевых продуктов.

Для сравнения на следующем этапе работы были проведены исследования влияния ТЭОС на физико-механические свойства полипропилена. На рис. 4 (зависимости разрушающего напряжения от количества

циклов переработки ПП: 0 – ПП без добавки; 1 – ПП с 1% ТЭОС; 2 – ПП с 2% ТЭОС) и рис. 5 (зависимости относительного удлинения при разрыве от количества

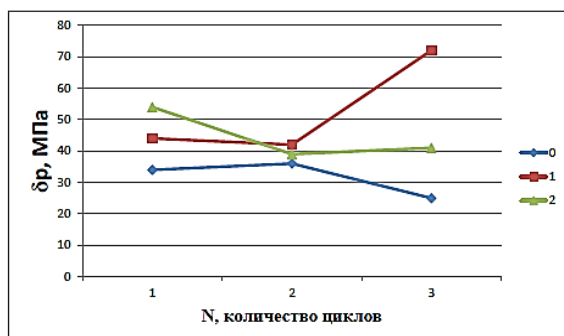


Рис. 4

Как видно из полученных данных, с увеличением кратности переработки у контрольных образцов наблюдается уменьшение разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве. При введении ТЭОС в количестве 1% наблюдается сохранение относительного удлинения при разрыве в течение 3 циклов переработки, при этом разрушающее напряжение увеличивается в 1,5 раза на 3-м цикле экструзии по сравнению с 1 и 2 циклами.

Следует отметить, что введение ТЭОС приводит к увеличению разрушающего напряжения примерно на 20...40% по сравнению с контрольными образцами уже после первого цикла переработки.

## ВЫВОДЫ

1. На основании проведенных исследований установлено, что введение тетраэтоксисилана во вторичный полиэтилентерефталат увеличивает деформационно-прочностные характеристики последнего. Определено, что добавка тетраэтоксисилана в количестве 0,5% позволяет осуществлять повторную переработку отходов полиэтилентерефталата без стадии предварительной сушки и кристаллизации.

2. В ходе исследований также было показано, что применение воздействия УЗ на расплавы вторичного полиэтилентерефталата, содержащего ТЭОС, приводит к увеличению в 6...10 раз относительного удли-

циклов переработки ПП) показаны зависимости разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве от количества циклов переработки ПП.

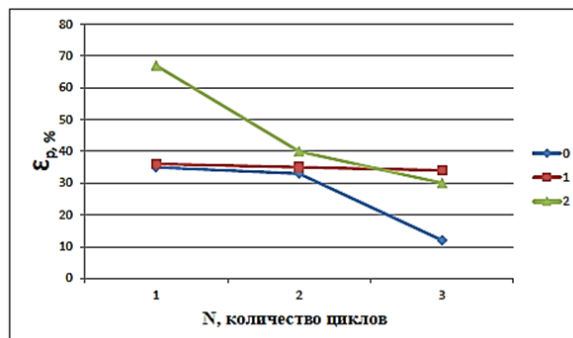


Рис. 5

нения при разрыве и разрушающего напряжения полимерной композиции.

3. На основании проведенных исследований были разработаны рекомендации по областям применения ВПЭТФ, модифицированного ТЭОС. Результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать композиции ВПЭТФ, полученные комплексной модификацией: с использованием химического модификатора ТЭОС и переработанных методом экструзии при воздействии УЗ, для использования в качестве сырья при производстве пленок с последующим формованием тары, в том числе глубокой вытяжки, для непродовольственных товаров. Этот способ модификации может быть использован в технологии производства многослойных "пищевых" пленок и термоформованной тары, в которых средний слой, содержащий ВПЭТФ, не контактирует с пищевыми продуктами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ананьев В.В., Губанова М.И., Кириш И.А., Семенов Г.В., Хмелевский Г.К. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов. – М.: МГУПБ, 2006.
2. Ананьев В.В., Кириш И.А., Аксенова Т.И., Трубина С.Г. К проблеме вторичной переработки полимерных материалов // Пластические массы. – 2003, №5. С.8...11.
3. Мешкова И.Н., Крашенинников В.Г., Оптов В.А., Гаврилов Ю.А. Регулирование свойств ПЭВП введением добавок различной химической природы // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2014. Т. 56, №5. С.536...541.

4. Беспалов Ю.А., Коноваленко Н.Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. – Л.: Химия, 1981.

5. Руководство по анализу кремнийорганических соединений / Под ред. Крешкова А.П. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1962.

6. Технический регламент Таможенного союза "О безопасности упаковки" // ТР ТС 005/2011.

#### REFERENCES

1. Anan'ev V.V., Gubanova M.I., Kirsh I.A., Semenov G.V., Hmelevskij G.K. Utilizacija i vtorichnaja pererabotka polimernyh materialov. – М.: MGUPB, 2006.

2. Anan'ev V.V., Kirsh I.A., Aksenova T.I., Trubina S.G. K probleme vtorichnoj pererabotki polimernyh materialov // Plasticheskie massy. – 2003, №5. S.8...11.

3. Meshkova I.N., Krashennikov V.G., Optov V.A., Gavrilov Ju.A. Regulirovanie svojstv PJeVP vvedeniem dobavok razlichnoj himicheskoj prirody // Vysokomolekuljarnye soedinenija. Serija A. – 2014. T. 56, №5. S.536...541.

4. Беспалов Ю.А., Коноваленко Н.Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. – Л.: Химия, 1981.

5. Руководство по анализу кремнийорганических соединений / Под ред. Крешкова А.П. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1962.

6. Технический регламент Таможенного союза "О безопасности упаковки" // ТР ТС 005/2011.

Рекомендована кафедрой автоматизированных систем управления биотехнологическими процессами. Поступила 07.06.18.