

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Алакаева З.Т.¹, Микитаев М.А.¹, Хупова М.М.¹, Козуб В.В.¹, Цуров А.Х.¹,
Хаширова С.Ю.¹, Борукаев Т.А.¹

¹ФБГОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова», Нальчик, Россия (360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173), e-mail: bsk@kbsu.ru

Получен стабилизированный в процессе двухстадийного синтеза полиэтилентерефталат. В качестве стабилизирующей системы использована комбинация стабилизаторов: Ирганокс-1010; Иргафос-168 и гипофосфит кальция, которые действуют по различным механизмам. Использование данной системы стабилизаторов позволяет получить полиэтилентерефталат, характеризующийся высокими значениями молекулярно-массовых показателей. Определены оптимальные условия синтеза полиэтилентерефталата. Изучены основные физико-химические и реологические свойства полученного полиэтилентерефталата. Обнаружено, что полученный полиэтилентерефталат обладает повышенным комплексом физико-механических и эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, синтез, модификация, свойства.

RECEIVING THE STABILIZED POLYETHYLENETEREPTHALATE AND RESEARCH OF ITS PROPERTIES

Alakayeva Z.T.¹, Mikitayev M.A.¹, Hupova M.M.¹, Kozub V.V.¹, Tsurov A.H.¹,
Hashirova S.Y.¹, Borukayev T.A.¹

¹FBGOU VPO "Kabardino-Balkarian state university of name H.M. Berbekova", Nalchik, Russia (360004, Nalchik, Chernyshevskogo St., 173), e-mail: bsk@kbsu.ru

It is received stabilizorovanny in the course of two-phasic synthesis of polyethyleneterephthalate. As stabilizing system the combination of stabilizers is used: Irganoks-1010; Irgafos-168 and calcium hypophosphite who act on various mechanisms. Use of this system of stabilizers allows to receive the polyethyleneterephthalate, being characterized high values molecular-mass characteristics. Optimum conditions of synthesis of polyethyleneterephthalate are defined. The main physical and chemical and rheological properties, the received polyethyleneterephthalate are studied. It is revealed that the received polyethyleneterephthalate possesses the raised complex of physicochemical and operational characteristics.

Keywords: polyethyleneterephthalate, synthesis, modification, properties.

Введение

Мировое производство пластмасс возрастает на 5-6% ежегодно и, по прогнозам, к 2015 г. достигнет 250 млн тонн [2]. При этом наиболее быстро развивающимся сегодня является рынок полиэтилентерефталата (ПЭТ). За последние 15 лет в мире число производителей ПЭТ увеличилось вдвое. С начала 1990-х годов двадцатого века по настоящее время наблюдается интенсивное развитие мирового производства ПЭТ. С 1990 по 1995 г. темпы мирового спроса на ПЭТ в среднем составляли 15% в год, а с 1995 по 2000 г. рост в среднем составлял уже 20% ежегодно [2]. Последние несколько лет рост мирового рынка ПЭТ составляет в среднем 10% в год.

Материалы из ПЭТ были разработаны в начале 1940-х годов [6] и с тех пор показали универсальность их применения в легкой, пищевой промышленности, в станко- и приборостроении, в машиностроении [1; 3-5], в медицине и фармацевтике и т.д.

Полиэтилентерефталат прекрасно подходит для изготовления различных пленок, упаковок и емкостей. Высокие потребительские свойства тары, изготовленные из ПЭТ, обеспечили этому материалу стремительный рост в производстве упаковки для напитков и пищевых продуктов (пиво, воды, соки, пищевое масло, майонез, соусы, мед, шоколадные конфеты, кофе).

В начале 70-х годов в компании «DuPont» на свет появилась первая ПЭТ-бутылка, которая смогла составить конкуренцию таким традиционным видам сырья для упаковки, как стекло и картон.

Расширение использования ПЭТ-тары как ориентированной на инновации и обращенной в будущее продукции идет нога в ногу с разработкой и внедрением в производство оборудования для изготовления пластиковых бутылок и разлива в них.

Одно из основных преимуществ ПЭТ-тары – это та простота, с которой производитель напитков может смонтировать линию по изготовлению ПЭТ-тары прямо на своем предприятии, а такой путь существенно удешевляет тару и, соответственно, весьма привлекателен для производителей пива и напитков. Поскольку ПЭТ-бутылки очень легки и не бьются, им не требуются ящики. Их вполне достаточно упаковать в полиэтиленовую пленку с картонным поддоном или даже без него. Этот фактор ведет к дальнейшей экономии на упаковочных материалах, очистке тары (ящиков), транспортировке и т.д. И сегодня объемы производства ПЭТ-бутылок постоянно увеличиваются. В настоящей работе представлены методы синтеза, а также результаты исследований свойств полученных нами ПЭТ.

Синтез полиэтилентерефталата

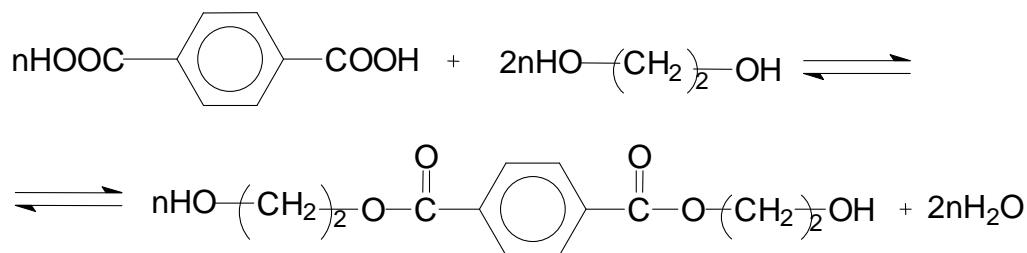
Полиэтилентерефталат – линейный термопластичный полиэфир, который имеет широкое коммерческое применение в виде синтетического волокна, а также в виде пленок и изделий, изготавливаемых экструзией и литьем под давлением.

Синтез ПЭТ проводили в лабораторном реакторе в расплаве в присутствии катализатора реакции и 3-компонентной стабилизирующей системы. ПЭТ получали в две стадии: первая - переэтерификация; вторая - поликонденсация.

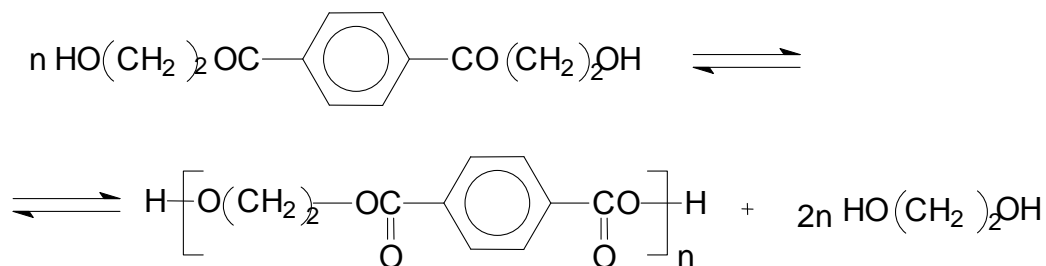
Реакцию переэтерификации диметилтерефталата с этиленгликолем осуществляли при 140-220 °С в токе инертного газа, процесс сопровождался выделением метанола. Поликонденсацию осуществляли при 220-280 °С и остаточном давлении ниже 1 мм рт. ст., процесс сопровождался выделением избытка этиленгликоля.

Схемы реакций можно представить следующим образом.

1. Переэтерификация диметилтерефталата с этиленгликолем:



2. Поликонденсация бис (β-гидроксиэтил) – терефталата



С целью получения полимеров, обладающих высокими физико-механическими и физико-химическими характеристиками, в настоящей работе синтез осуществляли в присутствии стабилизирующих добавок: Ирганокс-1010, Иргарфос-168 и гипофосфит кальция - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$.

В значительной степени высокие механические свойства достигаются регулярностью строения полимерной цепи, что повышает способность к кристаллизации. Наличие ароматических колец в цепи макромолекул ПЭТ позволяет придать жесткость скелету и повышает температуры стеклования и плавления. По химической стойкости ПЭТ близок к полиамиду, и он проявляет очень хорошие барьерные свойства. ПЭТ относится к аморфно-кристаллическим полимерам, причем степень кристалличности определяется термической предысторией материала. Волокна и тонкие пленки из ПЭТ изготавливают экструзией с охлаждением при комнатной температуре.

Методика синтеза полиэтилентерефталата.

В лабораторный реактор из нержавеющей стали емкостью 0,5 л, снабженный механической рамной мешалкой, загрузочным люком, обогреваемым отводом для отгона низкомолекулярных продуктов реакции и донным клапаном, предварительно прогретый до $150\text{ }^\circ\text{C}$, загружают 200 г диметилтерефталата, 0,2 г термостабилизатора Ирганокс-1010, 180 г (2,5 моль) этиленгликоля и 0,15 г тетрабутоксититана в качестве катализатора.

Реакцию переэтерификации проводили при постепенном подъеме температуры реактора до $220\text{ }^\circ\text{C}$. При этом о завершении первой стадии процесса судили по исчезновению выделения метанола.

На второй стадии вносят в реактор 0,8 г Иргафоса-168, 0,1 г гипофосфита кальция ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$), затем реактор вакуумируют до остаточного давления менее 1 мм рт. ст. и постепенно поднимают температуру реактора до 280 °С. В этих условиях осуществляли реакцию поликонденсации в течение ~ 3 часов.

О завершении реакции судили по прекращению выделения избыточного этиленгликоля. После завершения реакции поликонденсации реактор заполняют инертным сухим газом (гелием) и выдавливают расплав полимера в приемную металлическую емкость, в которую предварительно налита горячая вода. Выход полимера составлял $\approx 70\%$.

Свойства полученного ПЭТ

В таблице 1 приведены результаты физико-химических исследований полиэтилентерефталата, полученного в присутствии стабилизирующей системы.

Таблица 1 - Результаты физико-химических исследований ПЭТ

Свойство	Единица измерения	Значение
Плотность	кг/м ³	1360-1400
Разрушающее напряжение при: растяжении	МПа	50-70
изгибе		
сжатии		
Модуль упругости	ГПа	2,5-3,0
Относительное удлинение при разрыве	%	20
Ударная вязкость	кДж/м ²	30
Твердость по Бринеллю	МПа	100-120
Водопоглощение за 24 часа	%	0,3
Температура плавления	°С	255-265
Температура размягчения	°С	245-248
Температура стеклования	°С	70-80
Морозостойкость	°С	-50
Теплостойкость по Мартенсу	°С	135-145
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁶	Гц	3,1
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶	Гц	(2-8)×10 ⁽⁻³⁾
Электрическая прочность	МВ/м	140-180

Следует отметить, что полученный ПЭТ обладает высокими значениями физико-химических свойств и по своим характеристикам не уступает промышленному полимеру. Вдобавок к этому преимущество синтезированного полимера – наличие в материале системы стабилизаторов. Это обстоятельство позволит перерабатывать полимер без дополнительной

стабилизации в процессе кампаудирования. В отличие от полученного полимера, промышленный ПЭТ в процессе его переработки требует стабилизации, т.к. он достаточно чувствителен к температуре, особенно в присутствии влаги.

Важно отметить, что для определенных целей достаточно часто используют сополимеры на основе ПЭТ. С этой целью используют не только этиленгликоль, но и другие алифатические диолы, а также различные ароматические дикарбоновые кислоты или их производные. Такой подход позволяет получить сополимеры, которые обладают улучшенными или специальными свойствами. В свою очередь дает возможность расширить области применения ПЭТ. В частности, в таких приложениях, как бутылки для газированных напитков, используются смеси ПЭТ с полиэтиленафталатом (ПЭН). ПЭН более дорогой материал, но он медленнее кристаллизуется и имеет менее выраженные эффекты старения, что очень важно для изготовления емкостей. В этом плане нами ведутся работы по получению сополимеров на основе ПЭТ, обладающих специальными свойствами, которые позволят применить их достаточно широко в пищевой промышленности.

Список литературы

1. Аид А.И.А., Беданокон А.Ю., Леднев О.Б. Малый полимерный конгресс. - М., 2005. - С. 57.
2. Джайлз Д., Брукс Д., Сабсай О.Ю. Производство упаковки из ПЭТ. - М. : Профессия, 2006. - 368 с.
3. Стрельцов Е. // Полимеры-деньги. - 2003. - № 1.
4. Чубыкин А. // Флексо Плюс. - 2004. - № 5.
5. Mikitaev A.K., Bedanokov A.Y., Lednev O.B., Mikitaev M.A. // Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. Nova Science Publishers. – New York, 2006.
6. Whinfield J.R. // Nature. - 1946. - 150. - P. 930.

Рецензенты:

Кушхов Хасби Билялович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик.

Шаов Абубекир Хасанович, доктор химических наук, профессор кафедры химической экологии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик.

