

УДК 678.74/677.14/677.862.2

## Утилизация отходов волокнистых и пленочных материалов из полиэтилена и полипропилена методом поверхностного окисления

Е. И. КУЛИШ, М. В. БАЗУНОВА, С. В. КОЛЕСОВ, А. Н. ЖУКОВА

*Башкирский государственный университет,  
ул. Заки Валиди, 32, Уфа 450076 (Россия)**E-mail: mbazunova@mail.ru*

(Поступила 14.05.14; после доработки 27.07.14)

### Аннотация

Изучены физико-химические закономерности поверхностного окисления материалов из полипропилена, полиэтилена и их отходов как метода создания вторичных полимерных материалов. Исследованы свойства полученных образцов. Сравнительный анализ результатов модификации отходов волокнистых и пленочных материалов из полиолефинов различными способами (окисление кислородом воздуха в водной среде, в газовой фазе, озонирование) показывает, что наиболее простой и эффективный способ – неиницированное твердофазное термическое окисление кислородом воздуха.

**Ключевые слова:** отходы изделий из полиолефинов, гидропероксидные группы, модификация

### ВВЕДЕНИЕ

В процессе получения, переработки, хранения и эксплуатации полимеры контактируют с кислородом воздуха и подвергаются химическим превращениям, что приводит к изменению их физико-механических, оптических и электрофизических свойств. По этой причине исследования по окислению полимеров, как правило, направлены на подавление процессов окислительной деструкции при переработке полимеров и их эксплуатации. В то же время окисление все шире используется в качестве метода модифицирования полимеров [2, 3].

Известно, что появление в ходе окисления гидропероксидных (ГП) (рис. 1) и других полярных групп (гидроксильных, кетогрупп, альдегидных, карбоксильных, сложноэфирных и др.) в макромолекулах полиолефинов (ПО) способствует увеличению их гидрофильности,

что открывает возможность модификации их свойств в самых различных аспектах [3].

Иногда путем окислительного модифицирования необходимо улучшить лишь характеристики полимерной поверхности, сохранив неизменными свойства материалов в объеме и форму полимерного материала (волокно, пленка, объемное изделие). Например, это требуется при изменении в заданном направлении сорбционных, адгезионных и электрических характеристик материалов. Известно, что при температурах ниже 90 °С реакция окисления полимеров проходит в основном на поверхности материала и не сопровождается термоокислительной деструкцией полимера в объеме [4].

В литературе описано окисление полипропиленового (ПП) волокна в среде толуола кислородом воздуха при температуре 70–120 °С в присутствии радикальных инициаторов [3]. Техническая реализация этих процессов сопровождается загрязнением окружающей сре-

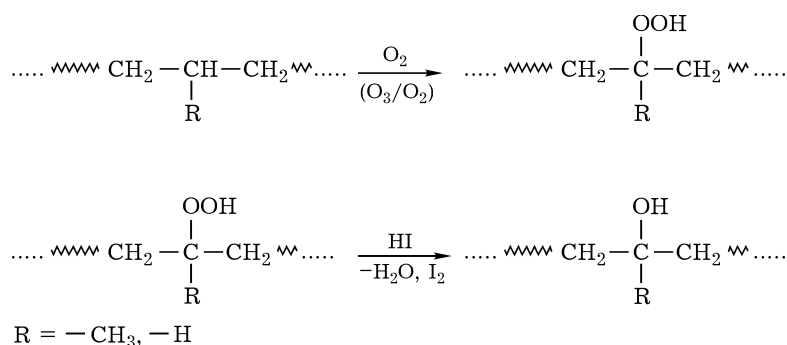


Рис. 1. Схемы образования ГП-групп при окислении карбоцепных полимеров и последующего восстановления ГП-групп до гидроксильных (R = CH<sub>3</sub>, H).

ды парами органических растворителей и требует включения в технологическую схему производства стадии регенерации растворителя. В этой связи целесообразно изучить закономерности экологичных и доступных методов поверхностного окисления материалов из ПП, полиэтилена (ПЭ) и их отходов, а также свойства полученных образцов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований выбраны предварительно очищенные бытовые отходы ПП-волокна (исходное ПП-волокно, ГОСТ 26574-85), ПЭ-пленки (исходная ПЭ-пленка, ГОСТ 17811-78).

Концентрация ГП-групп на поверхности окисленных образцов ПО определена модифицированным йодометрическим методом [1].

Краевой угол смачивания определен по стандартной методике, описанной в работе [5].

Адсорбционная емкость  $A$  образцов в статических условиях по сконденсированным парам воды определена методом полного насыщения образцов ПО-материалов парами воды в стандартных условиях при 20 °С и рассчитана по формуле

$$A = m/(Md)$$

где  $m$  – масса поглощенных паров воды, г;  $M$  – масса навески осушенного образца ПО-материала, г;  $d$  – плотность паров воды, г/см<sup>3</sup>.

Во всех весовых методах при достоверной вероятности 0.95 и количестве опытов  $n = 3$  погрешность эксперимента не превышает 5 %.

#### Окисление ПП-волокна, ПЭ-пленки и их отходов в водной среде

Навеску (1.5 г) измельченного полимерного материала загружали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и барботером для подачи воздуха. Добавляли 120 мл раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и необходимое количество FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, нагревали при перемешивании до 70–90 °С и подавали воздух с помощью компрессора в течение 3–20 ч. По окончании процесса раствор пероксида водорода слили, образец тщательно промыли сначала водопроводной, затем дистиллированной водой, высушили на воздухе при комнатной температуре и провели анализ на содержание ГП-групп.

#### Твердофазное окисление ПП-волокна, ПЭ-пленки и их отходов

Навеску (1.5 г) измельченного полимерного материала поместили в термостатируемый реактор, представляющий собой стеклянную трубку диаметром 15 мм и длиной 150 мм. В реактор с помощью компрессора подавали подогретый воздух с расходом 7.2 л/ч. Окисление проводили при температуре 85 °С в течение 4–10 ч.

#### Озонирование ПП-волокна, ПЭ-пленки и их отходов

**Вариант А.** Навеску (1.5 г) измельченного полимерного материала загрузили в термостатируемый реактор, представляющий со-

бой стеклянную трубку диаметром 15 мм и длиной 150 мм. Через образец при комнатной температуре в течение 60 мин пропускали озонкислородную смесь (расход 30 л/ч), полученную с помощью озонатора, конструкция которого описана в [6]. Производительность озонатора по озону равна 12.5 ммоль/ч. По окончании озонирования образец продували инертным газом для удаления остатков озона и анализировали на содержание ГП-групп.

**Вариант Б.** Навеску (1.5 г) измельченного полимерного материала загрузили в круглодонную колбу, снабженную термометром, механической мешалкой и барботером для подачи воздуха. Добавили 120 мл перегнанного  $\text{CCl}_4$ . Через реакционную смесь в течение 60 мин пропускали озонкислородную смесь с расходом 30 л/ч при комнатной температуре. По окончании озонирования реакционную смесь продули инертным газом для удаления остатков озона, растворитель слили. Образец полимерного материала промыли хлороформом, дистиллированной водой, высушили на воздухе при комнатной температуре и проанализировали на содержание ГП-групп.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве одного из экологически безопасных и доступных методов поверхностного окисления ПО-материалов и их отходов предложен метод поверхностного окисления отходов ПП-волокна и ПЭ-пленки кислородом воздуха в водной среде при температуре 70–90 °С в присутствии иницирующей системы  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ .

В ИК-спектрах полученных образцов окисленных отходов ПО-материалов присутствуют полосы поглощения 1160  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания связи С–О) и 3300–3500  $\text{cm}^{-1}$  (О–Н). Таким образом, данные ИК-спектров и йодометрического анализа подтверждают наличие ГП-групп в макромолекулах материалов.

Процесс окисления при 80–85 °С в течение 13 ч в присутствии 2.7 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  обеспечивает максимальное содержание ГП-групп на поверхности окисленного материала:  $3.24 \cdot 10^{-5}$  и  $0.38 \cdot 10^{-5}$  моль/ $\text{cm}^2$  для ПП-волокна и ПЭ-пленки соответственно (табл. 1). Увеличение продолжительности процесса не приводит к росту количества ГП-групп.

ТАБЛИЦА 1

Условия окисления и свойства материалов на основе ПО и их отходов

Объекты	Условия окисления					Концентрация ГП-групп в материале, $10^{-5}$ моль/ $\text{cm}^2$	Краевой угол смачивания, град	A, $\text{cm}^3/\text{г}$
	Среда	Окислитель	Инициатор	Время, ч	T, °С			
ПП-волокно (ГОСТ 26574–85)						0.45	84	1.10
Отходы ПП-волокна						1.51	81	1.30
То же		Воздух		4	85	3.42	69	1.38
«	$\text{H}_2\text{O}$	Воздух	2.7 М $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.37 мг/мл $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	13	85	3.24	71	1.39
Отходы ПП-волокна		$\text{O}_3/\text{O}_2$		1	20	3.33	71	1.39
ПЭ-пленка (ГОСТ 17811–78)						0.31	87	1.08
Отходы ПЭ-пленки	$\text{H}_2\text{O}$	Воздух	2.7 М $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.37 мг/мл $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4	85	0.38	69	1.37
То же		Воздух		4	85	1.86	72	1.49
«		$\text{O}_3/\text{O}_2$		1	20	2.81	72	1.49

ТАБЛИЦА 2

Влияние степени старения на концентрацию ГП-групп на поверхности окисленных образцов ПО и их отходов

Объекты	Срок эксплуатации в естественных условиях, лет	Концентрация ГП-групп в материале, $10^{-5}$ моль/см <sup>2</sup>	
		Исходная	После окисления кислородом воздуха ( $T = 85$ °С, $t = 6$ ч)
ПП-волокно (ГОСТ 26574–85)		0.45	5.42
Отходы ПП-волокна	1	1.51	5.74
ПЭ-пленка (ГОСТ 17811–78)		0.31	2.72
Отходы ПЭ-пленки	1	0.38	2.83

Ранее [7, 8] было изучено неиницированное твердофазное поверхностное окисление ПП-волокна и ПЭ-пленки (материалов без срока эксплуатации и отходов) кислородом воздуха при температуре 85 °С. Содержание ГП-групп на поверхности окисленных образцов, достигнутое при проведении процесса в течение 4 ч, составляет  $3.42 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>2</sup> для отходов ПП-волокна и  $1.86 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>2</sup> для отходов ПЭ-пленки (см. табл. 1).

Наиболее эффективным методом окисления оказалось озонирование: уже при комнатной температуре в течение 1 ч на поверхности исследованных образцов накапливается то же число ГП-групп, что и в предыдущих опытах.

Как следует из данных табл. 1, материалы, подвергнутые окислительному модифицированию (старению или окислению кислородом воздуха в водной среде), обладают большей сорбционной способностью по парам воды, нежели немодифицированные. По-видимому, это связано с усилением гидрофильных свойств поверхности образцов. На увеличение гидрофильности поверхности указывает также тот факт, что краевой угол смачивания водой поверхности модифицированных образцов уменьшился на 10–12°.

Установлено, что ГП-группы в окисленных образцах ПО-материалов достаточно устойчивы. Так, при комнатной температуре их концентрация за 7 сут уменьшается на 30 %, а при хранении на холоде – на 10 %.

Как следует из данных табл. 2, концентрация ГП-групп на поверхности окисленных образцов исходных ПП-волокна и ПЭ-пленки, не имеющих срока эксплуатации и, соответственно, срока старения в естественных условиях, и окисленных отходов ПП-воло-

кна и ПЭ-пленки, предварительно состаренных в естественных условиях в течение одного года, практически одинаковая. Следовательно, предложенные способы окислительного модифицирования могут быть использованы для создания вторичных полимерных материалов на основе отходов полиолефинов с различной предысторией.

Окисление – эффективный метод предварительной активации полимерной поверхности, способствующий возникновению активных центров для дальнейшего химического модифицирования. Так, в результате термического разложения ГП-групп на поверхности образуются свободные радикалы, которые, например, могут инициировать рост привитых цепей. В связи с этим изучена кинетика термораспада ГП-групп на поверхности окисленных отходов ПП-волокна при температуре 80 °С и определен период полураспада, составляющий  $\tau_{1/2} = 102$  мин (рис. 2). В соответствии с литературными данными при этой температуре период полураспада ГП-групп в окисленном ПП соизмерим с периодом полу-

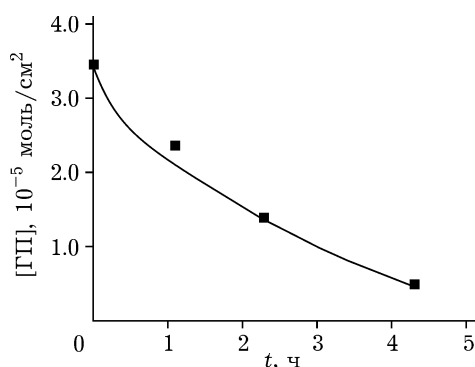


Рис. 2. Зависимость концентрации ГП-групп на поверхности окисленных отходов ПП-волокна от времени при температуре 80 °С.

распада широко применяемых радикальных инициаторов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из сопоставления результатов поверхностной окислительной модификации отходов волокнистых и пленочных материалов из ПП и ПЭ такими способами, как окисление кислородом воздуха в водной среде и в газовой фазе, озонирование, следует, что наиболее простой и эффективный метод – неиницированное твердофазное термическое окисление кислородом воздуха. Полученные модифицированные образцы обладают улучшенными адгезионными и сорбционными свойствами по сравнению с немодифицированными материалами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по теме “Разработка физико-химических основ создания новых полимерных материалов биомедицинского назначения с контро-

лируемыми сорбционными, реологическими и структурно-физическими характеристиками на основе природных и синтетических полимеров” (задание № 2014/7).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Антоновский В. Л. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. 308 с.
- 2 Бабунова М. В., Колесов С. В., Корсаков А. В. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, вып. 5. С. 865–867.
- 3 Новоселова Л. Ю., Бордунов В. В. // Пласт. массы. 2002. № 8. С. 6–8.
- 4 Повстугар В. И., Кондолопов В. И., Михайлова С. С. Структура и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 190 с.
- 5 Путилова И. Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1981. 292 с.
- 6 Вендилло В. Г., Емельянов Ю. М., Филлипов Ю. В. // Завод. лаб. 1950. Т. 5, № 11. С. 1401.
- 7 Бабаев М. С., Хакимова Э. У. // Материалы 3-й Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием. 28–30 апреля 2010 г., Бийск, 2010. С. 141–145.
- 8 Бабунова М. В., Хакимянов Р. И., Бабаев М. С., Колесов С. В. // Вестн. Башкир. ун-та. 2008. Т. 13, № 3. С. 501–503.