

**Получение материалов для аддитивного производства
на основе модифицированных олигомерных продуктов гликолиза
вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем**

**Obtaining materials for additive manufacturing based on modified oligomeric
products of glycolysis of recycled polyethylene terephthalate with diethylene glycol**

А.А. МУРАВСКИЙ, С.А. ИВАНОВСКИЙ, И.М. ДВОРКО, Н.А. ЛАВРОВ

A.A. MURAVSKY, S.A. IVANOVSKY, I.M. DVORKO, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

a.muravskij@mail.ru

Разработана технология получения фотополимеризующейся композиции на основе модифицированных продуктов гликолиза вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем. Проанализировано влияние диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3), используемого в качестве активного мономера-разбавителя, на физико-механические характеристики готовых изделий.

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, продукт гликолиза, переэтерификация, ненасыщенная полиэфирная смола, фотоотверждение, трёхмерная печать, аддитивные технологии

A technology has been developed for producing a photopolymerizing composition based on modified glycolysis products of recycled polyethylene terephthalate with diethylene glycol. The effect of dimethacrylic ether of triethylene glycol (TGM-3), used as an active diluent monomer, on the physical and mechanical characteristics of finished products is analyzed.

Keywords: secondary polyethylene terephthalate, glycolysis product, transesterification, unsaturated polyester resin, photocuring, three-dimensional printing, additive technologies

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-36-38

Введение

За последние 70 лет было произведено более восьми миллиардов тонн пластика по всему миру, из которых только 11% переработано. Каждый год производство полимерных отходов возрастает. В 2021 году во всем мире было произведено 390,7 миллионов тонн полимеров, что на 8% больше, чем в предыдущем году. Полиэтилентерефталат (ПЭТ) составляет 8% от этого общего объема [1]. ПЭТ – это популярный полимер, который используется для производства различных упаковок пищевых продуктов, текстиля, медицинских приборов и электротехники. Одним из его основных применений являются одноразовые емкости для воды, различных напитков, технических жидкостей, которые каждый день производятся и используются в огромных объемах по всему миру. Именно поэтому вопросы, связанные с повторным использованием ПЭТ-пластика становятся все более актуальными. На данный момент большая часть ПЭТ-отходов перерабатывается механически, хотя химическая переработка, при должном к ней внимании, может оказаться более перспективной [2, 3].

Одним из методов химической переработки ПЭТ является гликолиз. Этот процесс включает молекулярную деструкцию ПЭТ с помощью спиртов. В результате реакции образуются олигоэфирполиолы, которые могут быть использованы для создания разнообразных композиционных материалов и связующих, включая ненасыщенные полиэфирные.

Использование ПЭТ-отходов положительно скажется на окружающей среде. Получаемые из продуктов гликолиза ПЭТ ненасыщенные полиэфирные могут применяться во многих областях жизни, в том числе для трехмерной печати. 3D-печать – это технология производства полимерных изделий настоящего и будущего, уже сейчас во многих странах 3D-принтеры и аддитивные технологии стали повседневностью и неотъемлемой частью процесса проектирования и изготовления изделий [4]. В России также наблюдается большой интерес к аддитивным технологиям.

Таким образом, использование ПЭТ отходов для производства материалов для 3D-печати может быть эффективным способом утилизации и снижения негативного влияния на окружающую среду. Это также открывает новые возможности для создания инновационных и экологически устойчивых изделий в различных отраслях промышленности.

Экспериментальная часть

Для проведения реакции гликолиза к хлопьям вторичного ПЭТ, полученным механическим измельчением бутылок из бытовых отходов, добавляли диэтиленгликоль (ДЭГ). Мольное соотношение ПЭТ к ДЭГ составляло 1:6 (за молярную массу полиэтилентерефталата принималась масса одного элементарного повторяющегося звена). Смесь загружали в трёхгорлую круглодонную колбу объемом 1 литр, снабженную перемешивающим устройством и обратным холодильником. В масляную баню погружали колбу и ртутный термометр, по которому определяли температуру бани. Во время процесса температура составляла 210–230°C.

Процесс гликолиза осуществляли в течение четырех часов после полного растворения в ДЭГ хлопьев вторичного ПЭТ в присутствии ацетата цинка, который брали в количестве 0,5% от общей массы [5, 6]. После завершения гликолиза проводилась фильтрация для удаления из полученной смеси остатков катализатора и твердых загрязнений ПЭТ хлопьев.

Для удаления остатков низкомолекулярных полиолов, в данном случае диэтиленгликоля и этиленгликоля, проводили вакуум-перегонку с использованием водоструйного насоса. Температурный режим выбирали, исходя из температуры кипения предполагаемых побочных продуктов и непрореагировавшего спирта. Процесс проходил при температуре 230–250°C на масляной бане. Масса отгоняемого дистиллята составляет 55–60 масс.% от массы изначально загруженной смеси.

Важнейшими характеристиками продукта на данном этапе являются его гидроксильное и кислотное числа, которые определялись по ГОСТ 25261–82 и ГОСТ 25210–82 соответственно.

Для получения олигоэфира, содержащего в цепи ненасыщенные связи, проводили реакцию переэтерификации продуктов гликолиза с малеиновым ангидридом (МА). Количество МА рассчитывали, исходя из гидроксильного числа полиола, таким образом, чтобы на одну молекулу МА приходилась одна гидроксильная группа. Гидроксильное число полученного полиола после перегонки составляло $141,2 \pm 12,7$ мг КОН/г, кислотное число – $5,7 \pm 2,1$ мг КОН/г.

Полученную смесь постепенно нагревали до 60°C при постоянном перемешивании. После полного растворения МА, что считали за начало реакции, температуру поднимали до 120°C . Синтез продолжался до тех пор, пока полное кислотное число олигоэфира не выйдет на плато [7]. Для этого в ходе синтеза каждые 30 мин. отбирались пробы массой по $1,5 \pm 0,1$ г. Исследование проводилось в соответствии с ГОСТ 22304-2015. Полученные данные представлены на рис. 1.

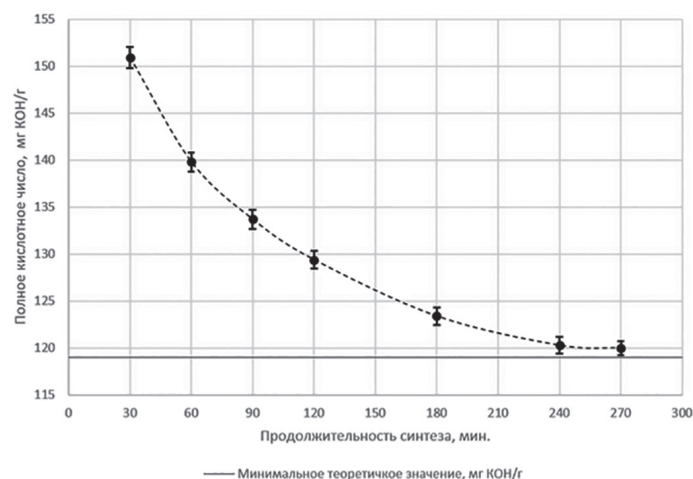


Рис. 1. Зависимость кислотного числа от продолжительности синтеза.

Как видно из рис. 1, за 4 часа синтеза удаётся достичь конверсии в $98,9 \pm 0,6\%$. Увеличение времени приводит лишь к незначительному увеличению этого параметра и приближает экспериментальное полное кислотное число к минимальному теоретическому, равному в данном случае $119,0$ мг КОН/г, рассчитанному исходя из гидроксильного и кислотного числа полиола и его мольного соотношения с малеиновым ангидридом.

Помимо основного олигомера, в фотополимеризующейся композиции необходим фотоинициатор и мономер-разбавитель [8]. В качестве фотоинициатора был выбран дифенил (2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид в количестве 2 масс.%, так как его диапазон поглощения УФ-излучения подходил под имеющийся принтер, работающий на длине волны 405 нм. В качестве активного мономера-разбавителя использовали ТГМ-3, который вводили в соотношении от 1:1 до 1:2 по массе с шагом 0,25.

Для печати использовался фотополимерный принтер Elegoo Mars 2 PRO. Основные характеристики принтера соответствовали рекомендованным для стандартных смол общего назначения. Количество слоев основания – 6, время отверждения обычных слоев и слоев основания – 2,5 с и 25 с соответственно.

После печати каждый образец промывался в изопропиловом спирте в течение 30 мин в специализированной промывочной машине (Anycubic Wash&Cure 2.0) для удаления неотвержденных остатков фотополимеризующейся композиции. Затем промывочный модуль заменялся на модуль доотверждения, и образцы находились под воздействием УФ-излучения с длиной волны 395 и 405 нм в течение 15 мин при постоянном вращении.

Таким образом были напечатаны образцы для определения твердости по ГОСТ 4670-2015 «Пластмассы. Определение твердости. Метод вдавливания шарика» в форме диска диаметром 20 мм и толщиной 5 мм, разрушающего напряжения при сжатии по ГОСТ 4651-2014 в форме прямого цилиндра диаметром 10 мм и высотой 10 мм, а также изгибающего напряжения при разрушении по ГОСТ 4648-2014 в форме параллелепипеда длиной 80 мм, шириной 10 мм, толщиной 4 мм. Скорость испытаний при сжатии и изгибе составляла 10 мм/мин. Расстояние между опорами при статическом изгибе составляло 60 мм. Полученные данные представлены на рис. 2–4.

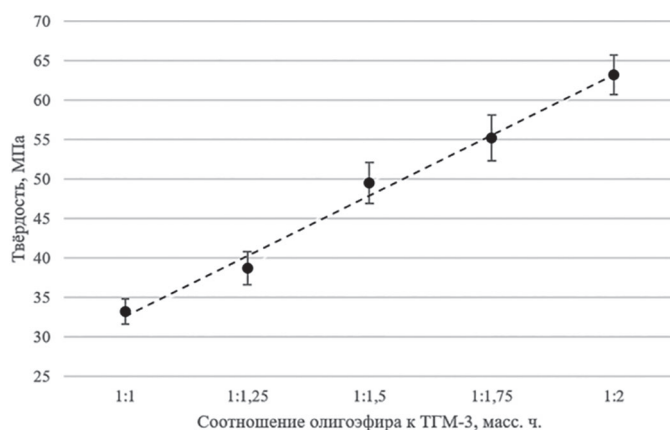


Рис. 2. Зависимость твердости напечатанных образцов от соотношения компонентов.

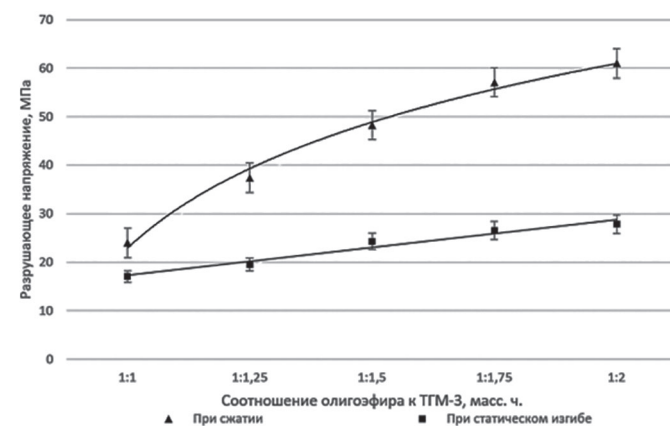


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения напечатанных образцов от соотношения компонентов.

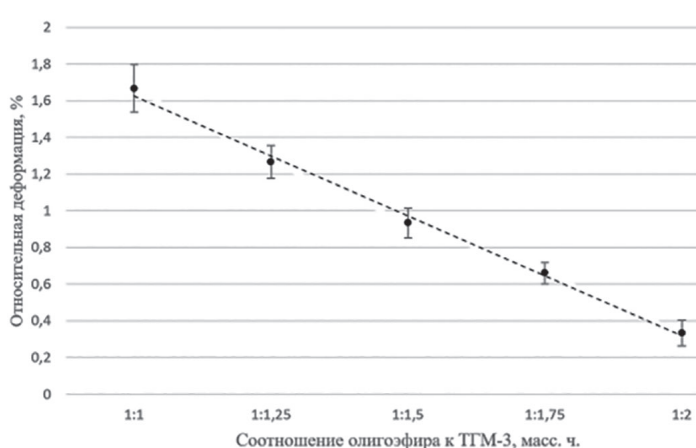


Рис. 4. Зависимость относительной деформации изгиба при разрушении от соотношения компонентов.

Как видно из представленных данных, увеличение доли олигоэфира, полученного путём модификации продуктов гликолиза вторичного полиэтилентерфталата, приводит к увеличению эластичности образцов, но вместе с тем к снижению их прочностных характеристик. Следует отметить, что образцы с соотношением полиэфир:ТГМ-3 от 1:1,25 до 1:1,75 масс.ч. демонстрируют удовлетворительные физико-механические характеристики и могут быть применены, например, в области быстрого прототипирования.

Как было отмечено выше, в процессе гликолиза остается большое количество низкомолекулярных полиолов (до 60%), которые требуют удаления из реакционной смеси. Однако они являются ценными веществами, которые можно и нужно использовать. Была проведена ИК-Фурье спектроскопия для определения основных компонентов дистиллята. Полученный спектр был сопоставлен со спектрами этиленгликоля и диэтиленгликоля. Результаты представлены на рис. 5.

Диэтиленгликоль имеет в своём спектре пики при 1722 и 1126 см^{-1} , этиленгликоль – дуплеты (860 ; 881) см^{-1} и (1033 ; 1083) см^{-1} .

Как легко заметить, в продукте присутствуют как одни, так и другие пики. Из спектра можно сделать вывод, что дистиллят является смесью этиленгликоля и диэтиленгликоля. Значит, он может быть использован для гликолиза. Следует заметить, что введение дистиллята в изначальный гликолиз в малых объёмах не решит проблему с необходимостью его переработки ввиду большого мольного избытка диэтиленгликоля. Введение в больших объёмах приведёт к значительному ухудшению свойств получаемых олигоэфирполиолов. Поэтому было принято решение использовать его в синтезе, менее требовательном к чистоте исходных продуктов.

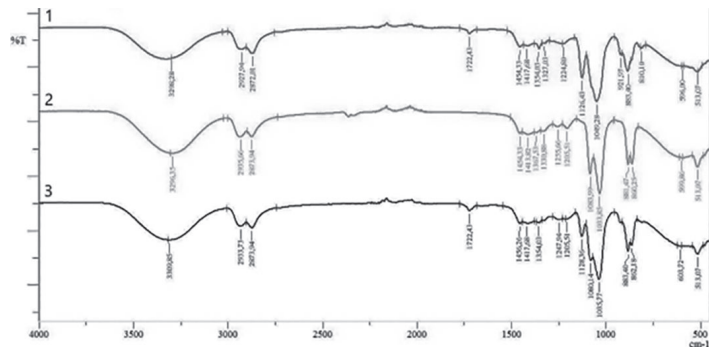


Рис. 5. ИК-Фурье спектрограмма продукта вакуумной отгонки гликолиза ПЭТ (3) в сравнении с диэтиленгликолем (1) и этиленгликолем (2).

Полученный дистиллят смешивали с ПЭТ в массовом соотношении от 1:2 до 1:8 (ПЭТ взят в избытке). К данной смеси в качестве катализатора добавлялся ацетат цинка в количестве 0,5 масс.%. Синтез проводили в трёхгорлой колбе объёмом 1 литр на протяжении 6–8 часов до полного растворения ПЭТ при температуре 250–260°C.

Полученные продукты переходят в твёрдое состояние при охлаждении. Предполагается что данный материал может быть использован в качестве филамента, имеющего сравнительно низкую температуру плавления, при трёхмерной печати методом FDM (послойное наплавление) для быстрого прототипирования. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Shimadzu DSC-60 Plus в атмосфере аргона в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012 были установлены температуры плавления синтезируемых продуктов. Каждый образец нагревался до 300°C, после чего остывал до 30°C и повторно нагревался до 300°C. Скорость повышения температуры в обоих случаях составляла 10 град/мин. Результаты повторного исследования отбирались для дальнейших анализов. Полученная зависимость температуры плавления от соотношения компонентов представлена на рис. 6.

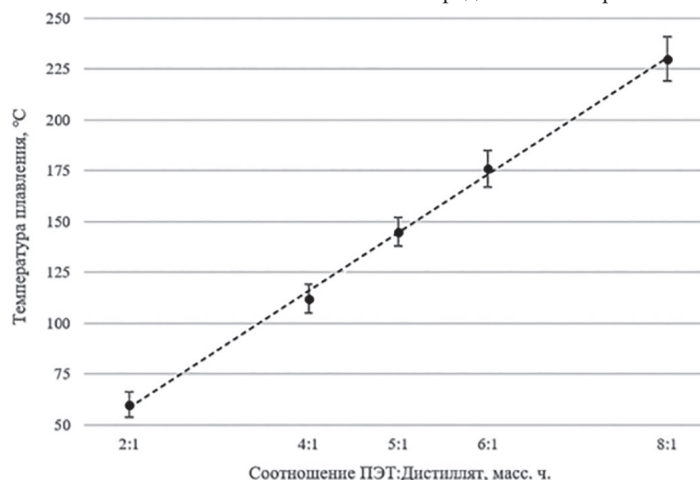


Рис. 6. Зависимость температуры плавления от соотношения ПЭТ и дистиллята (продукт вакуумной отгонки при гликолизе ПЭТ).

Как видно из рисунка 6, зависимость близка к линейной и изменяется в широких пределах (от 58 до 227°C). Это даёт возможность получать продукт с необходимым значением температуры плавления.

Разрушающее напряжение при сжатии в зависимости от состава варьируется от 3,6 до 9 МПа, изгибающее напряжение при раз-

рушении — от 2,7 до 4,5 МПа. Прочность увеличивается при увеличении доли ПЭТ.

Данные физико-механические характеристики позволяют использовать синтезированные материалы для быстрого прототипирования.

Заключение

Результаты исследования демонстрируют принципиальную возможность создания фотополимеризующейся композиции для трёхмерной печати методом LCD на основе продуктов гликолиза полиэтилентерефталата диэтиленгликолем, модифицированных малеиновым ангидридом. При использовании ТГМ-3 в качестве активного мономера-разбавителя, а дифенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфиноксид в качестве фотоинициатора удалось получить фотоотверждаемую систему, которая показывает удовлетворительные физико-механические характеристики и может быть использована, например, для быстрого прототипирования.

В дальнейшем для улучшения свойств получаемых продуктов необходимо более основательно подойти к выбору активного мономера-разбавителя и попробовать заменить модифицирующий агент (малеиновый ангидрид) на более реакционноспособный, например, содержащий (мет)акриловую группу.

Использование дистиллята полиола, полученного на первом этапе синтеза, в качестве основного компонента для гликолиза ПЭТ позволяет не только снизить затраты на производственный процесс за счёт отсутствия необходимости в утилизации побочных продуктов, но и создать новый материал, который из-за своей экономической доступности и возможности выбора в широком интервале температуры переработки сможет найти потребителя.

Благодарность

Данное исследование выполнено в рамках договора N 18917ГУ/2023 с федеральным государственным бюджетным учреждением «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям).

Литература

1. Jia Z., Gao L., Qin L., Yin J. Chemical Recycling of PET to value added products// RSC Sustainability. 2023. N1. P. 2135–2147. DOI 10.1039/D3SU00311F.
2. Адырхаева Э.А. Российский рынок пластиковых отходов. [Электронный ресурс] // Международное научно-практическое периодическое сетевое издание «Форум молодых ученых». 2019. №2 (30). С. 62–68. URL: <https://sciup.org/140276374> (дата обращения 10.11.2023).
3. Данюшина Г.А., Стрельников В.В., Шишка Н.В. Способ химической переработки полиэтилентерефталата //Инженерный вестник Дона. 2017. Т. 45, №2 (45). С. 164.
4. Чабаненко А.В., Казадио Д.Ф. Цифровизация и индустрия 4.0 в рамках развития аддитивного производства // В сборнике: Волновая электроника и инфокоммуникационные системы. Материалы XXV Международной научной конференции. Санкт-Петербург, 2022. С. 205–208.
5. V. Shukla, M. Bajpai, D.K. Singh, M. Singh, R. Shukla. Review of basic chemistry of UV-curing technology// Pigment & Resin Technology. 2004. №33. P. 272–279. DOI 10.1108/03699420410560461.
6. Аликин М.Б., Муравский А.А., Панфилов Д.А. Дворко И.М., Лавров Н.А. Получение олигоэфирполиолов из вторичного полиэтилентерефталата // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. №6. С. 32–38. DOI 10.31044/1994-6260-2022-0-6-32-38.
7. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата // Пластические массы. 2019. №9–10. С. 20–22. DOI 10.35164/0554-2901-2019-9-10-20-22.
8. Муравский А.А., Нефедова Ю.Б., Дворко И.М., Панфилов Д.А., Лавров Н.А. Материалы, применяемые в фотополимеризующихся композициях для трёхмерной печати. Их особенности и механизмы взаимодействия // Пластические массы. 2023. №5–6. С. 17–21. DOI 10.35164/0554-2901-2023-5-6-17-21.