

## Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием продуктов сольволиза вторичного полиэтилентерефталата

### Obtaining unsaturated polyester resins using products of recycled polyethylene terephthalate solvolysis

Г.О. СТОРОЖЕК, М.Б. АЛИКИН, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ, И.М. ДВОРКО

G.O. STOROZHEK, M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV, I.M. DVORKO

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia  
saintreinhard@yandex.ru

Разработана методика получения ненасыщенной полиэфирной смолы на основе вторичного полиэтилентерефталата и изучен процесс её отверждения под действием стирола, перекисного соединения (Бутанокс 50М) и ускорителя (октоат кобальта). Изучены физико-механические свойства полимерных материалов на основе разработанной смолы, установлено, что их прочность зависит от массовой доли вторичного полиэтилентерефталата в олигоэфирполиоле, применявшемся при синтезе.

**Ключевые слова:** вторичный полиэтилентерефталат, продукт гликолиза, переэтерификация, ненасыщенная полиэфирная смола, олигоэфирполиол

A technique for obtaining an unsaturated polyester resin based on recycled polyethylene terephthalate has been developed. The process of curing an unsaturated polyester resin under the action of styrene, a peroxide compound (Butanox 50M) and an accelerator (cobalt orthoate) has been studied. The physical and mechanical properties of polymeric materials based on the developed resin have been studied, it was found that their strength depends on the mass fraction of recycled polyethylene terephthalate in the oligoether polyol used in the synthesis.

**Keywords:** recycled polyethylene terephthalate, product of glycolysis, transesterification, unsaturated polyester resin, oligoether polyol

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-39-41

#### Введение

Полиэфирные смолы имеют самые разнообразные свойства и невысокую стоимость, поэтому они находят широкое применение в строительстве, дизайне, машиностроении, электро- и радиотехнике, лакокрасочной промышленности и даже в искусстве, но больше всего – в производстве стеклопластиков.

Одним из основных преимуществ полиэфирных смол являются хорошие адгезионные свойства, однако их применяют не только как клеевой компонент, но и как связующее для автомобильных шпатлевок и наливных полов. Поэтому разработка новых полиэфирных смол с улучшенными свойствами является перспективной задачей.

Основные современные тенденции при производстве полимерных материалов – это использование возобновляемого сырья (рапсового, пальмового масел, производных сои) либо полимерных отходов [1–4]. Загрязнение природы биологически неразлагаемыми пластиками представляет большую проблему для охраны окружающей среды. В связи с этим разработка технологий о переработке полимерных отходов, объемы которых непрерывно растут, особенно актуальна.

Одним из распространенных полимерных материалов является полиэтилентерефталат (ПЭТ), который широко используется в производстве тары, волокон, пленок. Объем мирового рынка производства ПЭТ в 2022 году составил 24 миллиона тонн. Ожидается, что к 2029 году объем рынка ПЭТ достигнет 33 миллиона тонн, увеличившись в среднем на 4,2% в течение прогнозируемого периода с 2022 по 2029 год [1]. Переработка отходов ПЭТ в полиэфирные смолы и получение на их основе композиционных полимерных материалов позволит уменьшить количество отходов и создать новые доступные материалы на их основе. Проведенный анализ современных методов переработки ПЭТ свидетельствует о большом практическом и научном интересе к данной проблеме. В работах [5–7] изучены подходы, представляющие собой процесс переэтерификации измельченных отходов ПЭТ с многоатомными спиртами с получением терефталевых олигомеров, которые могут

быть совмещены с ангидридами и многоосновными кислотами, с целью получения непереломной полиэфирной смолы (НПС).

Существует много нерешенных проблем, связанных с получением и применением разрабатываемых терефталевых олигомеров. В связи с этим в представленной работе был исследован способ получения полиэфирных смол, определены оптимальные составы и параметры этапов синтеза. Установлена закономерность изменения физико-механических свойств от массовой доли разработанного олигоэфирполиола в полимерных материалах.

#### Объекты и методы исследования

Основой для получения олигоэфирполиола выступала флекс вторичного ПЭТ (температура плавления 260°C). В качестве гликоля использовался диэтиленгликоль (ДЭГ) – прозрачная вязкая жидкость без механических включений с молярной массой 106 кг/кмоль и температурой кипения 244°C (ООО ПКФ «Химавангард», ГОСТ 10136-77). Для получения ненасыщенного олигоэфира использовался малеиновый ангидрид – бесцветное или белое твердое вещество с температурой плавления 52,8°C и молярной массой 98,06 кг/кмоль (ПАО «СИБУР-холдинг» ТУ 20.14.33-022-81060768-2021). В качестве ускорителя отверждения использовали диметиланилин – маслянистая прозрачная жидкость от светло-желтого до желтого цвета с молярной массой 121 кг/кмоль и температурой кипения 194°C (ПО «Промет», ГОСТ 5855-78). Основной катализатор – 6% раствор стеарата кобальта в стироле, вязкая фиолетовая жидкость (ООО «С и С», ТУ 2494-003-539044859-02).

Измерение изменения динамической вязкости осуществлялось в соответствии с ISO 6721-10:2015 на реометре Anton Paar PHYSICA MCR 302 (Австрия) с измерительной ячейкой типа плоскость-плоскость, скорость вращения которой при исследованиях изменялась от 1 до 50 с<sup>-1</sup>. Образцы представляли собой вязкие жидкости и не проходили специальную обработку.

Методом основно-кислотного титрования были определены кислотное и гидроксильное числа олигоэфирполиолов в соответствии с ASTM D4662-20, а также кислотное число ненасыщенных полиэфирных смол в соответствии с ISO 2114:2000.

Определение прочности при изгибе образцов отвержденных полиэфирных смол проводили по ГОСТ 4648 «Пластмассы. Метод испытания на изгиб» 2014 (ISO 178:2010). Испытания проводили на разрывной машине Shimadzu AG-X Plus (Япония) при скорости нагружения 10 мм/мин, использовали не менее трех образцов в форме брусков размером: ширина  $12 \pm 0,2$  мм, толщина  $6 \pm 0,2$  мм, длина  $75 \pm 0,2$  мм, изготовленных методом заливки в подготовленные силиконовые формы с ровной поверхностью.

Определение твердости полимерного материала проводилось в соответствии с ГОСТ 4670–2015.

#### Результаты и обсуждение

Получение полиэфирных смол из измельченного вторичного ПЭТ проводили в соответствии с методом, представленным в статье [8].

Были проведены исследования среднечисловой молекулярной массы кубового остатка олигоэфирполиола с содержанием ПЭТ/ДЭГ 1:6 в зависимости от потери массы кубового остатка (рис. 1), и времени перегонки (рис. 2).

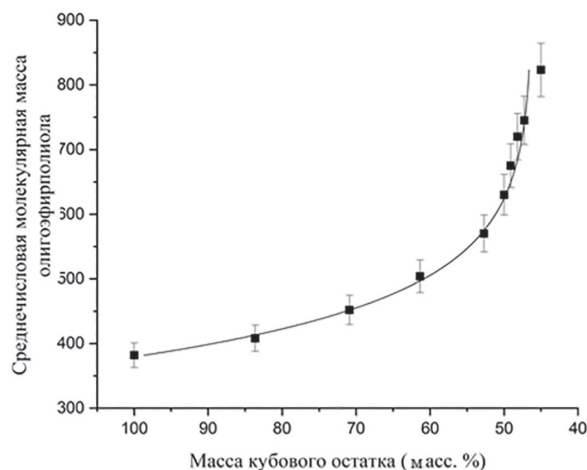


Рис. 1. Зависимость среднечисловой молекулярной массы олигоэфирполиола от потери массы кубового остатка

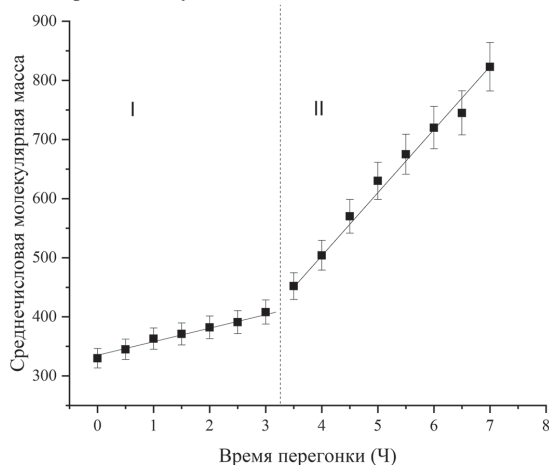


Рис. 2. Зависимость молекулярной массы олигоэфирполиола от времени перегонки.

Исходя из полученных графиков можно заметить, что при кубовом остатке менее 55% резко возрастает молекулярная масса, вследствие чего наблюдается сильное возрастание вязкости смолы.

Таблица 1. Физико-механические свойства отвержденных полиэфиров.

| Наименование показателя                    | НПС на основе олигоэфирполиола с содержанием ДЭГ на 1 моль ПЭТ, моль |                  |                  |                |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|----------------|
|                                            | 4                                                                    | 5                | 6                | 7              |
| Разрушающее напряжение при растяжении, МПа | $40,8 \pm 3,3$                                                       | $46,1 \pm 3,2$   | $62,3 \pm 2,4$   | $33,0 \pm 3,8$ |
| Относительное удлинение при разрыве, %     | $3,1 \pm 0,5$                                                        | $2,9 \pm 0,3$    | $6,6 \pm 0,9$    | $6,5 \pm 0,5$  |
| Разрушающее напряжение при изгибе, МПа     | $93,0 \pm 4,3$                                                       | $103,0 \pm 14,2$ | $112,5 \pm 13,7$ | $95,1 \pm 2,1$ |
| Относительное удлинение при изгибе, %      | $6,5 \pm 0,4$                                                        | $3,8 \pm 0,7$    | $4,3 \pm 0,5$    | $6,0 \pm 0,8$  |
| Разрушающее напряжение при сжатии, МПа     | $93,0 \pm 5,3$                                                       | $109,3 \pm 1,8$  | $104,0 \pm 2,9$  | $84,5 \pm 4,8$ |
| Относительная деформация при сжатии, %     | $10,7 \pm 1,5$                                                       | $9,1 \pm 1,6$    | $8,8 \pm 1,7$    | $9,1 \pm 1,5$  |
| Твердость по Бринеллю, МПа                 | $67 \pm 5$                                                           | $75 \pm 3$       | $65 \pm 8$       | $92 \pm 15$    |
| Упругость, %                               | $90 \pm 15$                                                          | $86 \pm 13$      | $67 \pm 5$       | $64 \pm 8$     |

На рисунке 2 наблюдается заметный перелом линии после трёх часов перегонки. Данный переход также сопровождается ростом температуры паров до  $190^\circ\text{C}$ , что является признаком начала отгонки фракции остаточного диэтиленгликоля.

На основе полученных данных было выбрано оптимальное время перегонки для полиолов, равное 5 ч. При таком времени было достигнуто незначительное остаточное содержание ДЭГ, оптимальная вязкость композиции при  $130^\circ\text{C}$ , равная  $14 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , для дальнейшей работы с олигоэфирполиолом, а его среднечисловая молекулярная масса находилась в пределах от 408 до 504 г/моль.

Как видно из представленных результатов (рис. 3), среднечисловая молекулярная масса олигоэфирполиола напрямую зависит от количества использованного диэтиленгликоля в процессе синтеза. Его увеличение ведёт к снижению среднечисловой молекулярной массы олигоэфирполиола. Данный факт объясняется, с одной стороны, увеличением доли остаточного гликоля, имеющего меньшую по сравнению с целевым продуктом молекулярную массу, а с другой – увеличением доли переработки ПЭТ в олигоэфирполиол, что, вероятно, приводит к более узкому молекулярно-массовому распределению целевого продукта.

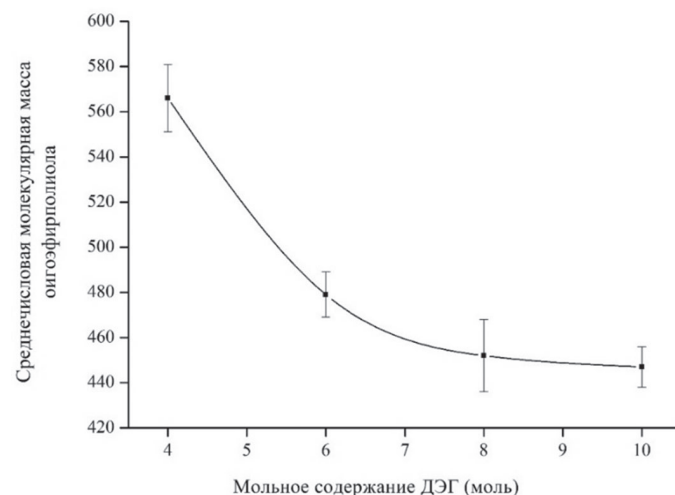


Рис. 3. Зависимость среднечисловой молекулярной массы олигоэфирполиола от мольного содержания ДЭГ.

Непредельный олигоэфир получали из кубового остатка олигоэфирполиола с рассчитанным количеством малеинового ангидрида и выбранным оптимальным временем отгонки остаточных продуктов синтеза. Смесь компонентов загружали в реактор, снабженный перемешивающим устройством и обратным холодильником, затем полученную смесь нагревали до  $130^\circ\text{C}$  и выдерживали до полного растворения ангидрида. Время полного растворения считалось временем начала реакции. Затем поднимали температуру до  $200^\circ\text{C}$  и проводили синтез до стабильных значений кислотного числа. Массовую долю малеинового ангидрида рассчитывали, исходя из методики, представленной в статье [8].

Для получения смолы, пригодной для отверждения, разработанный ненасыщенный олигоэфир смешивали с 40 масс.% стирола при  $60^\circ\text{C}$  при периодическом перемешивании в течение 2 ч.

Для получения изделий в остывшую до комнатной температуры смолу вводили каталитическую систему, состоящую из раствора изооктаната кобальта в стироле и Бутанокс М50. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение суток и последующим доотверждением при  $105^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

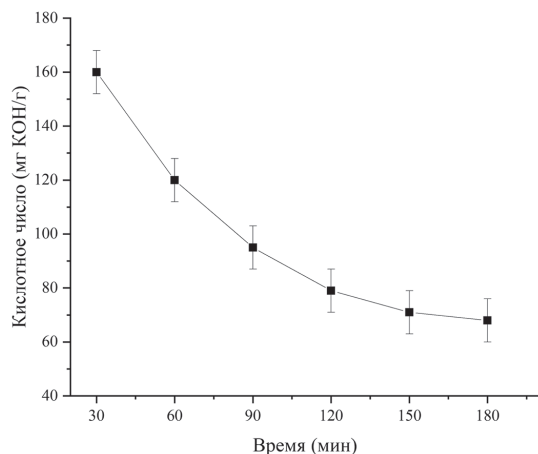


Рис. 4. Зависимость кислотного числа синтезируемых ненасыщенных полиэфиров от времени синтеза.

Анализ результатов физико-механических испытаний отверженных образцов НПЭС показал, что степень отгонки побочных продуктов значительно влияет на свойства полученных НПЭС (таблица 1).

Установлено, что увеличение молекулярной массы и уменьшение остаточных низкомолекулярных продуктов синтеза олигоэфирполиола существенно влияет на изменение механических характеристик отвержденных материалов: разрушающее напряжение при изгибе увеличилось от 93,0 до 112,5 МПа, при растяжении — от 33,0 до 62,3 МПа, при сжатии — от 84,5 до 109,3 МПа, твердость по Бринеллю — от 65 до 92 МПа, упругость — от 64 до 90%.

#### Вывод

Проведено системное исследование особенности процесса синтеза полиэфирных смол из продуктов гликолиза ПЭТ.

Изучены физико-химические свойства полученных олигоэфиров. Продукты гликолиза представляют собой жидкости со среднечисловой молекулярной массой 440–580 кг/кмоль и характеризуются кислотным числом от 2,9 до 3,7 мг КОН/г, гидроксильным числом от 210 до 280 мг КОН/г.

На основе разработанных продуктов гликолиза ПЭТ получены ненасыщенные полиэфирные смолы с кислотным числом от 68 до 100 мг КОН/г. Все синтезированные ненасыщенные олигоэфиры растворимы в стироле.

Подобраны и оптимизированы рецепты получения ненасыщенных полиэфирных композиций на основе разработанного олигоэфирполиола и 40 масс.% стирола, которые отверждаются под действием системы из 0,5% изоктаната кобальта и 2% перекиси этилметилкетона.

#### Литература

1. Plohl O. et al. Fragmentation of Disposed Plastic Waste Materials in Different Aquatic Environments // *Chemical Engineering Transactions*. 2022. V. 94. P. 1249–1254.
2. 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. – EDN NQHKKC.
3. Mahdi, F. Flexural, shear and bond strength of polymer concrete utilizing recycled resin obtained from post-consumer PET bottles / F. Mahdi // *Construction and Building Materials*. 2013. N44. P. 798–811.
4. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия // пер. с англ. под. ред. Г.Е. Заикова СПб.: Профессия. 2006. 400 с.
5. Al-Sabagh, A.M., Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate / A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, G. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2016. N25(1). P. 53–64.
6. Chaudhary, S. Microwave assisted glycolysis of poly(ethylene terephthalate) for preparation of polyester polyols / S. Chaudhary, P. Surekha // *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. N129(5). P. 2779–2788.
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.
8. Сторожек Г.О., Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием вторичного полиэтилентерефталата // *Пластические массы*. 2023. №5–6. С. 41–43.