

Разработка модифицирующих добавок для эпоксидных олигомеров на основе бытовых отходов полиэтилентерефталата

Development of modifying additives for epoxy oligomers based on household waste polyethylene terephthalate

А.Д. КУЛЕШОВА, М.Б. АЛИКИН, Д.А. ПАНФИЛОВ, И.М. ДВОРКО

A.D. KULESHOVA, M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, I.M. DVORKO

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Россия

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Russia

arinakuleshova@gmail.com

Представлена методика синтеза олигоэфирполиолов (ОЭП) и модифицированных смол, изучено влияние содержания ОЭП на динамическую вязкость, реакционную способность смол, физико-химические и механические свойства конструкционных материалов. Получены материалы на основе эпоксидно-диановой смолы, модифицированной гликолизованными продуктами. Установлено, что использование разработанных олигомеров с оптимальным содержанием в композиции в качестве модификаторов эпоксидно-диановой смолы приводит к увеличению некоторых характеристик получаемых материалов: эластичности, предела прочности и модуля упругости при статическом изгибе, жизнеспособности композиции. Использование продуктов гликолиза целесообразно, поскольку является перспективным способом переработки бытовых отходов полиэтилентерефталата, характеризующимся простотой синтеза, а также дешевизной и доступностью исходных компонентов, позволяющим повысить физико-механические свойства конструкционных материалов на основе эпоксидных смол, а также поспособствовать решению экологических проблем.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, гликолиз, эпоксидная смола, олигоэфирполиол, пеноэпоксиды

A method for synthesis of oligoester polyols (OEP) and modified resins is presented, the effect of the OEP content on the dynamic viscosity, reactivity of resins, physicochemical and mechanical properties of structural materials is studied. Materials based on epoxy-diane resin modified with glycolized products were obtained. It was found that the use of the developed oligomers with optimal content of epoxy-diane resin as modifier leads to an increase in some characteristics of the resulting materials: elasticity, tensile strength and elastic modulus at static bending, viability of the composition. The use of glycolysis products is advisable because it is a promising method for recycling of household waste polyethylene terephthalate. It is characterized by ease of synthesis, as well as low cost and availability of initial components, and makes it possible to increase the physical and mechanical properties of structural materials based on epoxy resins, as well as contribute to solving environmental problems.

Keywords: polyethylene terephthalate, glycolysis, epoxy resin, oligoesterpolyols, epoxy foam

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-42-44

Отходы полиэтилентерефталата (ПЭТ) создают значительные экологические проблемы во всем мире, количество образующихся из-за длительного разложения пластика отходов с каждым годом только увеличивается. ПЭТ широко используется в производстве изделий бытового потребления: пластиковых бутылок, упаковки, текстиля. В связи с этим в России ежегодно генерируется порядка 800 тысяч тонн отходов [1]. В 2018 году был утвержден паспорт национального проекта «Экология», что позволило активно исследовать и разрабатывать новые технологии переработки полимерных отходов [2]. Простая технология переработки ПЭТ является существенным его преимуществом по сравнению с другими видами полимерной упаковки. Она может быть осуществлена термическим, механическим и химическим методами.

Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных смол широко применяются в качестве конструкционных материалов, герметизирующих составов, заливочных композиций. Основное их преимущество заключается в сочетании свойств: высокая адгезия, незначительная усадка, низкая тепло- и электропроводность, коррозионная и химическая стойкость, высокие физико-механические характеристики. К главным минусам относятся относительно высокая стоимость эпоксидной смолы и ее вязкость, которая обуславливает сложность работы с ней.

Для решения проблемы высокой вязкости эпоксидной смолы применяют специальные разбавители. В настоящее время на российском рынке представлены активные разбавители марок ЭФГ, УП-624, модифицированные смолы марок КДА, К-153А. Дина-

мическая вязкость этих смол в 4,5–5 раз ниже, чем у эпоксидной смолы ЭД-20. Низковязкие смолы применяются для изготовления покрытий, стеклопластиковых и углепластиковых изделий, в качестве заливочных композиций для герметизации и изоляции в электротехнике.

Использование отходов вторичного ПЭТ для получения различных олигоэфирполиолов, которые далее можно совмещать с реакционноспособными полимерами для создания новых композиционных материалов, позволит в значительной мере как уменьшить количество отходов ПЭТ, так и создать новые дешёвые конкурентоспособные материалы.

Процесс получения гидроксилсодержащих продуктов деструкции проводили в реакторе с мешалкой объёмом 1 л. Температурный режим выбирали, исходя из температуры кипения многоатомного спирта, при этом температура синтеза не превышала 250°C. Процесс проходил при непрерывном перемешивании в инертной среде в течение 4 ч после растворения ПЭТ. В качестве гидроксилсодержащих органических соединений были выбраны диэтиленгликоль (ДЭГ, ГОСТ 10136–2019, Россия), триэтиленгликоль (ТЭГ, ТУ 2422-075-05766801-2006, Россия). Мольное соотношение ПЭТ к гликолю составило 1:6. В качестве катализатора использовали ацетат цинка (ГОСТ 5823–78, Россия) в количестве 0,5% от суммарной массы загружаемых компонентов.

Были получены олигоэфирполиолы на основе диэтиленгликоля, триэтиленгликоля. В основном это жидкие продукты темно-коричневого цвета. После синтеза продукты фильтровали от

нерастворившегося ПЭТ и остаточного катализатора. Непрореагировавшую часть гликоля удаляли путем вакуумной перегонки.

Процесс модификации эпоксидной смолы ЭД-20 продуктами гликолиза вторичной переработки ПЭТ проводили в круглодонной колбе объемом 0,25 л, снабженной мешалкой, с непрерывным смешением компонентов в течение 1 часа при температуре 60–80°C. Разработанные модификаторы добавляли в количестве от 2 до 12 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы.

При определении динамической вязкости приготовленных композиций было установлено ее снижение при увеличении содержания разработанных олигоэфирполиолов (рис. 1). Малые дозировки позволяют уменьшать вязкость системы, не ухудшая при этом механических свойств материалов. Отсюда следует, что разработанный модификатор можно использовать в качестве разбавителя для эпоксидной смолы.

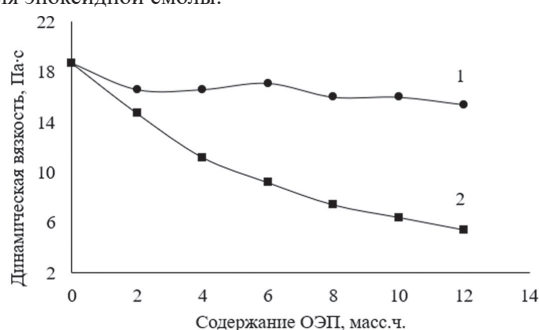


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости эпоксидной смолы от содержания ОЭП. 1 – на основе вторичного ПЭТ и диэтиленгликоля (ПД), 2 – на основе вторичного ПЭТ и триэтиленгликоля (ПТ).

Дополнительно были приготовлены композиции, составы которых указаны в таблице 1, и определены значения их динамической вязкости. Измерение динамической вязкости осуществляли не менее трех раз с каждой пробой в соответствии с ISO 6721–10:2015 на реометре Anton Paar PHYSICA MCR 302 с измерительной ячейкой типа плоскость–плоскость, скорость вращения которой при исследованиях изменялась от 1 до 50 с⁻¹. Образцы представляли собой вязкие жидкости и не проходили специальную обработку.

Таблица 1. Динамическая вязкость композиций.

Состав композиций, масс.ч.		Динамическая вязкость, Па·с
ЭД-20	Добавка	
100	0	18,7
	2,0 ТЭГ без нагрева	12,9
	2,0 ТЭГ с нагревом	11,7
	2,0 ОЭП без нагрева	15,1
	2,0 ОЭП с нагревом	14,7

Таким образом было определено, что именно звено триэтиленгликоля снижает динамическую вязкость всей композиции. Составы, приготовленные с использованием диэтиленгликоля, не показали значительного уменьшения вязкости системы, поэтому дальнейшие характеристики отвержденных и вспененных материалов в основном определяли на материалах, полученных на основе вторичного ПЭТ и триэтиленгликоля.

На основе композиций ЭД-20, модифицированных ОЭП с использованием триэтиленгликоля, получены и исследованы образцы пеноматериалов.

Микрофотографии поверхностей изготовленных пеноматериалов на основе модифицированных смол были сделаны с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Поры, в основном закрытые, имеют форму, близкую к сферической. Анализ микрофотографий показал, что с увеличением содержания ОЭП в композиции увеличивается средний диаметр ячейки. Это можно объяснить явлением коалесценции, которая в первую очередь зависит от вязкости среды. Была определена зависимость динамической вязкости системы от содержания ОЭП.

Так как динамическая вязкость системы понижается при увеличении содержания ОЭП, происходит закономерное снижение плотности пеноматериалов. При добавлении свыше 8 масс.ч. ОЭП наблюдается повышение температуры, выделяемой в процессе реакции отверждения, что приводит к сокращению времени подъема пены, а кажущаяся плотность образцов увеличивается (рис. 3).

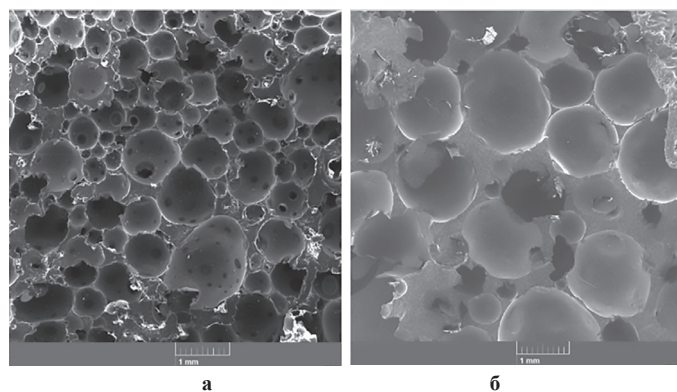


Рис. 2. Микрофотографии срезов образцов пеноматериала на основе смол с количеством модифицирующего ОЭП, масс.ч: а – 2; б – 8.

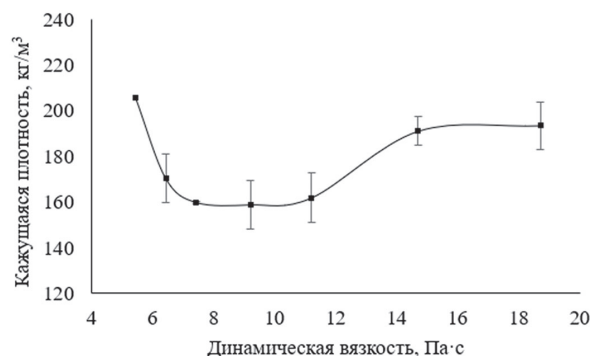


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности пенопласта от динамической вязкости композиции.

Встраивание в структуру смолы звеньев олигоэфирполиола приводит к увеличению межзвенового пространства, что сказывается на поведении пенопласта при сжатии, материал не разрушается во время испытаний при достижении 10%-ной деформации. На зависимости напряжение–деформация при сжатии у модифицированных образцов проявляется плато, характерное для эластичных материалов [3] (рис. 4).

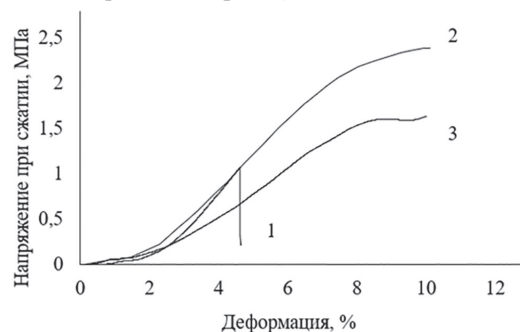


Рис. 4. Зависимость напряжение – деформация при сжатии пеноматериала на основе композиций ЭД-20: 1 – без модификатора; 2 – с 2 масс. ч. ПТ; 3 – с 8 масс. ч. ПТ.

При введении в эпоксидную смолу двух массовых частей ОЭП наблюдается рост прочности на сжатие, последующее его уменьшение связано с увеличением эластичности. На участке, соответствующем введению 8–12 масс.ч. модификатора, увеличение кажущейся плотности приводит к повышению устойчивости материала при сжатии (рис. 5). Для испытаний использовали не менее пяти образцов кубической формы с длиной ребра 30±0,3 мм. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X Plus при скорости нагружения 10 мм/мин.

На рис. 6 видно увеличение изгибающего напряжения при максимальной нагрузке, это может быть обусловлено образованием минимального количества микродефектов в макроструктуре пеноматериалов, что привело к снижению внутренних напряжений в материалах и обеспечило повышение их прочности в процессе вспенивания и формирования модифицированных образцов. При добавлении свыше 10 масс.ч. модификатора происходит увеличение плотности, что непосредственно влияет на поведение материала при нагружении, он становится более жестким, и изгибающее напряжение при максимальной нагрузке

уменьшается. Что согласуется с выводами, сделанными ранее при рассмотрении характеристик процесса сжатия.

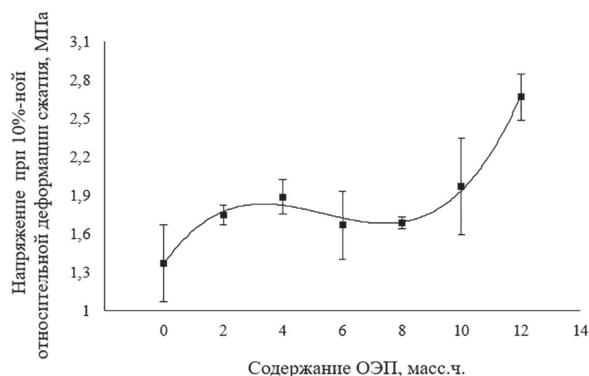


Рис. 5. Зависимость напряжения при 10%-ной относительной деформации сжатия от содержания модифицирующего ОЭП на основе ТЭГ.

Для испытания использовали не менее пяти образцов в форме параллелепипеда шириной $25 \pm 0,25$ мм, толщиной $20 \pm 0,20$ мм, длиной $120 \pm 1,2$ мм. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X Plus при скорости нагружения 10 мм/мин.

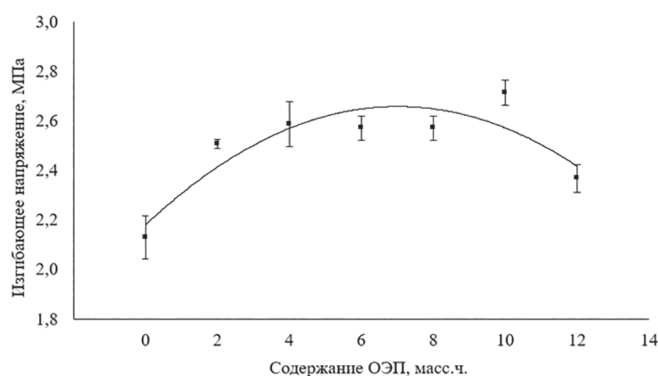


Рис. 6. Зависимость изгибающего напряжения при максимальной нагрузке от содержания ОЭП на основе ТЭГ в композиции.

Выводы

1. Методом сольволиза синтезированы и исследованы новые олигоэфирполиолы, полученные на основе взаимодействия вторичного полиэтилентерефталата и многоатомных спиртов. Полученные олигоэфирполиолы представляют собой жидкие продукты.
2. Разработанные олигоэфирполиолы использованы в качестве модификаторов эпоксидной смолы ЭД-20. Введение олигоэфирполиола на основе ПЭТ и ТЭГ в состав композиции в количестве 8 масс.ч. позволяет понизить динамическую вязкость системы с 18,7 до 7,4 Па·с.
3. Показана возможность использования разработанных модифицированных смол для получения эпоксидных пенопластов холодного отверждения. Такие пеноматериалы характеризуются кажущейся плотностью от 160 до 250 кг/м³, разрушающими напряжениями при сжатии от 1,4 до 2,7 МПа, при изгибе – от 2,0 до 2,7 МПа.

Литература

1. Потребление вторичного полиэтилентерефталата в России выросло на 7%. URL: https://plastinfo.ru/information/news/49456_05.05.2022/ (дата обращения 31.09.2023).
2. Паспорт национального проекта «Экология». URL: https://www.mnr.gov.ru/upload/medialibrary/0bd/NP_EkologiyaPasport.pdf (дата обращения 31.09.2023).
3. Чухланов, В.Ю. Газонаполненные пластмассы: Учебное пособие / В.Ю. Чухланов, Ю.Т. Панов, А.В. Синявин, Е.В. Ермолаева. – Владимир: ВлГУ. 2008. 152 с.