

Влияние молекулярной массы олигомерных продуктов гликолиза вторичного полиэтилентерефталата на свойства конструкционных смол для стереолитографии

The effect of the molecular weight of oligomeric products of glycolysis of recycled polyethylene terephthalate on the properties of structural resins for stereolithography

Л.Д. БОЛОТОВА, А.А. МУРАВСКИЙ, М.Б. АЛИКИН, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ

L.D. BOLOTOVA, A.A. MURAVSKY, M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia
bolotova.lyubov1@yandex.ru

Разработана методика получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата с различным содержанием остаточных низкомолекулярных реакционных продуктов и изучены их основные характеристики. Проанализировано влияние степени отгонки побочных продуктов и содержания активного мономера-разбавителя в фотополимеризующихся композициях на свойства получаемых конструкционных материалов.

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, олигомерный продукт, олигоэфирполиол, ненасыщенная полиэфирная смола, полиэфир

A technique for the production of unsaturated polyester resins based on recycled polyethylene terephthalate with a different content of residual low molecular weight reaction products has been developed and their main characteristics have been studied. The influence of the degree of by-products flashing off and the content of the active monomer-diluent in photopolymerizing compositions on the properties of the resulting structural materials is analyzed.

Keywords: secondary polyethylene terephthalate, oligomeric product, oligoesterpolyol, unsaturated polyester resin, polyester

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-49-51

Введение

Среди широкого спектра полимеров, применяемых в различных сферах человеческой деятельности, одним из наиболее востребованных материалов является полиэтилентерефталат (ПЭТ). Объем мирового рынка ПЭТ в 2024 году составил 30 миллионов тонн. Ожидается, что в течение прогнозируемого периода до 2035 года данный показатель будет расти со среднегодовым темпом 3,81% [1]. ПЭТ используется в пищевой, фармацевтической и текстильной промышленности. Высокий уровень потребления данного материала приводит к большому количеству отходов, с которыми необходимо бороться. ПЭТ не подвергается биологическому разложению, что делает традиционные методы утилизации неэффективными и потенциально опасными для окружающей среды. В связи с этим особое внимание уделяется разработке и применению механических и химических методов его переработки.

В последнее время наибольшее развитие получил химический рециклинг ПЭТ, в частности, гликолиз, который представляет собой химическую реакцию взаимодействия ПЭТ с соединениями, имеющими в своей структуре две и более гидроксильные группы [2].

В зависимости от условий проведения процесса и степени отгонки низкомолекулярных веществ могут быть получены продукты с различной среднечисловой молекулярной массой, что может значительно влиять на свойства получаемых материалов.

Синтезированные олигомерные продукты являются основой для получения конструкционных полиэфирных смол, которые могут использоваться для создания изделий технологией стереолитографии [3].

Однако в настоящее время остаётся множество нерешённых вопросов, касающихся получения ненасыщенных полиэфиров из вторичного ПЭТ и изучения влияния их молекулярной массы на свойства материалов. В связи с этим исследования в данных направлениях становятся всё более актуальными.

Материалы и методы исследования

Исходным материалом для получения олигоэфирполиолов являлась флекса вторичного ПЭТ с размером хлопьев от 5 до 10 мм. В качестве многоатомного спирта в процессе гликолиза использо-

вался диэтиленгликоль (ДЭГ марка Б, техн., ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия, ГОСТ 10136–77) – прозрачная вязкая жидкость с молекулярной массой 106 кг/кмоль и температурой кипения 244°C. Для модификации олигоэфирполиолов применялся малеиновый ангидрид (МА техн., ООО «ЗапСибНефтехим», Россия, ГОСТ 11153–75) – белое твёрдое вещество с резким запахом, молекулярная масса – 98 кг/кмоль. Активным растворителем ненасыщенных полиэфиров являлся диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3 техн., АО «Химколор», Россия, ТУ 2257-004-43007840–2006) – прозрачная жидкость от белого до желтого цвета с молекулярной массой 286 кг/кмоль. В качестве фотoinициатора использовался дифенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфиноксид (Китай) – твердое вещество желтого цвета с молекулярной массой 348 кг/кмоль.

Определение гидроксильного числа олигоэфирполиолов и кислотного числа ненасыщенных полиэфиров проводили методом титрования по ГОСТ 25261–82 и ГОСТ 22304–2015 соответственно.

Измерение динамической вязкости фотополимеризующихся композиций (ФПК) осуществляли в соответствии с ISO 6721–10:2015 на реометре Anton Paar PHYSICA MCR 302 (Австрия) с измерительной системой типа «плоскость–плоскость», скорость вращения которой при исследованиях изменялась от 1 до 100 с⁻¹.

Определение прочности при сжатии образцов отвержденных полиэфирных смол проводили по ГОСТ 4651–2014 (ISO 604:2002). Для испытания использовали не менее трех образцов цилиндрической формы размером: высота 10,1±0,2 мм, диаметр 9,8±0,2 мм. Испытания проводили на разрывной машине Shimadzu AG-X Plus (Япония) при скорости нагружения 10 мм/мин.

Содержание гель-фракции определяли методом экстракции образцов в кипящем ацетоне в аппарате Сокслета по методике, представленной в [4].

Экспериментальная часть

Процесс получения олигомерных продуктов с различной среднечисловой молекулярной массой осуществляли в два этапа: получение из измельченного вторичного ПЭТ олигоэфирполиола и отгонка побочных продуктов гликолиза.

Синтез олигоэфирполиола проводили путём гликолиза ПЭТ с ДЭГ в мольном соотношении 1:6 по методике, представленной в работе [3]. За молекулярную массу ПЭТ принимали массу, равную массе одного составного звена. Данное соотношение исходных компонентов является оптимальным для проведения процесса, поскольку увеличение количества ДЭГ в реакционной смеси приводит к увеличению времени, необходимого для отгонки низкомолекулярных продуктов, тогда как снижение его содержания сопровождается уменьшением скорости протекания реакции гликолиза [5]. В качестве катализатора применяли ацетат цинка в количестве 0,5 масс.%. Синтез проводили при температуре $220 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 4 часов после полного растворения флексы ПЭТ. Температурный режим был выбран, исходя из температуры кипения многоатомного спирта.

По окончании синтеза проводили очистку гликолизованных продуктов от остатков катализатора и твердых загрязнений путем фильтрования при атмосферном давлении. Поскольку полученные продукты обладали высокой вязкостью, для ускорения фильтрации процесс проводили при температуре $140 \pm 10^\circ\text{C}$.

Олигоэфирполиолы с различной молекулярной массой были получены в результате разной степени отгонки дистиллята. Для образца 1 очистку от многоатомных спиртов методом вакуумной перегонки не проводили. Для образцов 2 и 3 масса отгоняемого дистиллята составила 45% и 65% от массы изначально загруженной смеси соответственно. Процесс проводили при температуре $240 \pm 10^\circ\text{C}$ на масляной бане. Температурный режим вакуум-перегонки выбирали, исходя из температуры кипения предполагаемых побочных веществ (этиленгликоля) и непрореагировавшего спирта [6].

Контроль процесса получения олигомерных продуктов с различной молекулярной массой осуществляли по гидроксильному числу данных соединений. Значения гидроксильных чисел образцов 1, 2 и 3 составили $546,4 \pm 9,8$, $285,6 \pm 10,2$ и $132,1 \pm 12,7$ мг КОН/г соответственно.

Синтезированные олигоэфирполиолы являются бифункциональными соединениями, следовательно, их гидроксильное число обратно пропорционально среднечисловой молекулярной массе, которая рассчитывается по формуле:

$$M_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{HV}, \quad (1)$$

где M_n – среднечисловая молекулярная масса; HV – гидроксильное число олигоэфирполиола, мг КОН/г.

Исходя из данных, представленных выше, можно сделать вывод, что наибольшую среднечисловую молекулярную массу имеет образец 3.

На основе полученных олигомерных продуктов были синтезированы ненасыщенные полиэфирсы, полученные путем модификации олигоэфирполиолов малеиновым ангидридом (МА) по методике, представленной в работе [3].

Для определения кинетики реакции каждые 30 минут отбирали пробы массой $1,5 \pm 0,1$ г для определения кислотного числа методом кислотно-основного титрования. В процессе синтеза полиэфиров протекает реакция присоединения МА к полиолу, что приводит к снижению данного показателя. Процесс осуществляли до достижения стабильных значений полного кислотного числа [7]. Кроме того, исходя из гидроксильного числа полиола и его мольного соотношения с МА, было рассчитано минимальное теоретическое значение этого параметра. На основе полученных данных были построены зависимости, представленные на рис. 1, и рассчитана степень завершенности, которую удается достичь в реакциях за 3,5 часа.

Таблица 1. Степень завершенности реакций получения и минимальное теоретическое значение полного кислотного числа ненасыщенных полиэфиров.

Показатель	Реакция получения		
	Полиэфир 1	Полиэфир 2	Полиэфир 3
Минимальное теоретическое кислотное число, мг КОН/г	279,4	190,3	102,3
Конверсия, %	98,2	95,8	94,5

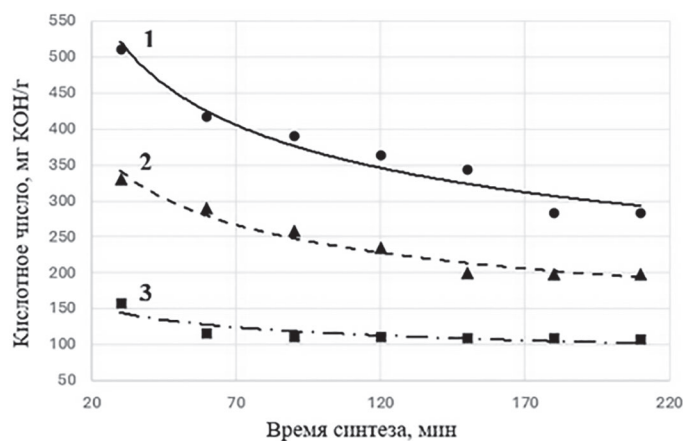


Рис. 1. Зависимость кислотного числа ненасыщенных полиэфиров от продолжительности синтеза: 1 – полиэфир 1; 2 – полиэфир 2; 3 – полиэфир 3.

Степени конверсии реакций получения и минимальное теоретическое значение полного кислотного числа ненасыщенных полиэфиров с различной среднечисловой молекулярной массой представлены в таблице 1.

На основе синтезированных полиэфиров были получены фотополимеризующиеся композиции (ФПК), в состав которых также вошли активный мономер-разбавитель и фотоинициатор [8].

Необходимое количество диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3) определяли в ходе исследования его влияния на динамическую вязкость полученных ФПК. Для этого отбирались пробы смолы и варьировалось процентное содержание ТГМ-3 с шагом 10%. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость динамической вязкости полученных ФПК от содержания ТГМ-3.

Содержание ТГМ-3, %	Динамическая вязкость, Па·с		
	ФПК-1	ФПК-2	ФПК-3
0	12,40	9,70	286,60
10	2,90	4,82	43,40
20	0,70	1,97	13,89
30	0,44	0,86	4,40
40	0,13	0,21	1,17
50	0,04	0,15	0,39
60	0,03	0,05	0,13
70	0,02	0,03	0,07

Анализ данных, представленных в таблице 2, позволяет сделать вывод о том, что наибольшей вязкостью обладает ФПК-3. Это связано с тем, что данная смола была получена на основе олигоэфирполиола с высокой среднечисловой молекулярной массой. Наименьшей вязкостью обладает ФПК-2, так как данный полиэфир имеет оптимальное соотношение молекулярной массы и количества карбоксильных групп.

Поскольку ТГМ-3 обладает высокой термодинамической совместимостью с полученными полиэфирными смолами, увеличение его содержания приводит к снижению динамической вязкости полиэфиров.

Оптимальное значение динамической вязкости смолы для трехмерной печати на LCD-принтере составляет 0,3–0,6 Па·с. В связи с этим в композициях на основе полиэфира-1 количество ТГМ-3 варьировалось от 30% до 50%, в композициях на основе полиэфира-2 – от 35% до 45%, а в композициях на основе полиэфира-3 – от 45% до 60%.

Затем в полученные растворы добавляли фотоинициатор в количестве 2 масс.%, и композицию тщательно перемешивали в течение 20 минут. ФПК помещали в 3D-принтер (Elegoo Mars 5 ULTRA, Elegoo, Китай), где происходила послойная печать посредством полимеризации по свободно-радикальному механизму под действием ультрафиолетового излучения. После печати каждый образец промывали в изопропиловом спирте в течение 10 минут в специализированной машине (Anycubic Wash&Cure 2.0, Anycubic,

Китай), в дальнейшем проводили доотверждение полученных изделий под воздействием УФ-излучения в течение 15 минут при постоянном вращении.

Для исследования физико-механических характеристик полученных образцов были проведены испытания на сжатие. За значения прочности при сжатии принималось максимальное напряжение при деформации 20%. Оценка степени сшивки ФПК проводили по содержанию гель-фракции. Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3. Прочность при сжатии и содержание гель-фракции в образцах ФПК в зависимости от количества ТГМ-3.

Композиция	Содержание ТГМ-3, масс. %	Прочность при сжатии, МПа	Содержание гель-фракции, %
ФПК 1	30	5,2±0,4	37,3±0,1
	40	8,1±0,6	42,0±0,3
	45	10,4±0,4	45,3±0,2
	50	16,3±1,2	50,9±0,3
ФПК 2	35	5,8±0,1	40,5±0,2
	36	3,7±0,1	41,2±0,5
	39	9,7±0,1	44,4±0,5
	45	12,2±0,1	49,8±0,1
ФПК 3	45	18,7±0,1	51,5±0,2
	50	21,7±0,1	56,1±0,1
	55	24,3±0,2	60,5±0,1
	60	37,2±0,1	65,1±0,1

На основании полученных данных можно сделать вывод, что на физико-механические характеристики отвержденных образцов существенное влияние оказывает количество остаточных низкомолекулярных веществ и продуктов их реакции с МА, содержащиеся в ФПК. Уменьшение содержания таких соединений в полученных композициях приводит к росту среднечисловой молекулярной массы ФПК, что способствует улучшению прочностных характеристик изделий.

Установлено, что физико-механические свойства конструкционных материалов зависят также от содержания в ФПК активного мономера-разбавителя. Увеличение его количества способствует более качественной трехмерной сшивке олигомерных молекул, в результате чего полученный полиэфир имеет меньшую длину межузлового отрезка цепи, что приводит к увеличению прочности при сжатии отвержденных образцов.

Заключение

Проведено исследование особенностей получения ненасыщенных полиэфирных смол с различным содержанием остаточных низкомолекулярных реакционных продуктов, регулируемым степенью отгонки дистиллята в процессе вакуум-перегонки.

Установлена закономерность изменения прочности при сжатии конструкционных материалов на основе полученных ФПК в зависимости от содержания остаточных низкомолекулярных реакционных соединений и ТГМ-3. Уменьшение содержания остаточных

побочных веществ и продуктов их реакции с МА приводит к улучшению прочностных характеристик отвержденных образцов. Увеличение количества мономера-разбавителя способствует повышению плотности сшивки олигомерных молекул, что также приводит к повышению прочностных свойств изделий.

Наибольшей прочностью при сжатии обладают материалы, полученные из композиций на основе ФПК-3 с содержанием ТГМ-3 60%, обладающие также и наиболее высокой степенью сшивки (65%). Последующее увеличение содержания ТГМ-3 в ФПК ограничено оптимальными значениями динамической вязкости композиций для трехмерной печати.

Литература

1. Polyethylene Terephthalate Market Size, Share and Forecast 2035. URL: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/polyethylene-terephthalate-market-2958> (дата обращения 07.06.2025).
2. Киршанов К.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. Исследование способов получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата // Пластические массы. 2022. №3–4. С. 46–49. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-46-49.
3. Муравский А.А., Ивановский С.А., Дворко И.М., Лавров Н.А. Получение материалов для аддитивного производства на основе модифицированных олигомерных продуктов гликолиза вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем // Пластические массы. 2024. №3. С. 36–38. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-36-38.
4. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Дворко И.М. Химия олигомеров и полимеров. Химические превращения полиэфиров: учебное пособие. Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химической технологии полимеров. СПб.: Издательство СПбГТИ (ТУ). 2024. 55 с. СПбГТИ. Электронная библиотека. URL: <https://technolog.bibliotech.ru> (дата обращения: 16.04.2025).
5. Alikin M.B., Muravskii A.A., Panfilov D.A., Dvorko I.M., Lavrov N.A. Obtaining Oligoether Polyols from Secondary Polyethylene Terephthalate // Polymer Science, Series D. 2023. Т. 16, №1. С. 178–183. DOI: 10.1134/s1995421223010021.
6. 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. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-41-43.
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.