

Получение ненасыщенных полиэфирных смол на основе отходов, образующихся при аддитивном производстве изделий из полиэтилентерефталат-гликоля

Obtaining of unsaturated polyester resins based on waste generated during the additive production of polyethylene terephthalate glycol products

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

G.O. STOROZHEK, M.B. ALIKIN, D.I. SON, 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
saintreinhard@yandex.ru

Разработана методика получения ненасыщенной полиэфирной смолы на основе вторичного ПЭТГ-пластика, образующегося в процессе 3D-печати. Изучен процесс её отверждения с использованием стирила, перекиси метилэтилкетона (Бутанокс 50М) и ускорителя (октоат кобальта). Установлено, что физико-механические свойства полученного материала (разрушающее напряжение при изгибе до 143 МПа, твердость по Бринеллю 65–92 МПа) соответствуют параметрам промышленных ненасыщенных полиэфирных смол. Результаты демонстрируют возможность создания значимых для промышленности материалов на основе отходов 3D-печати.

Ключевые слова: ПЭТГ-пластик, 3D-печать, сольволиз, ненасыщенная полиэфирная смола, олигоэфирполиол, переработка полимерных отходов

A method for obtaining unsaturated polyester resin based on recycled PETG plastic from 3D printing has been developed. The process of its curing using styrene, methyl ethyl ketone peroxide (Butanox 50M), and an accelerator (cobalt octoate) has been studied. It has been established that the physical and mechanical properties of the obtained material (breaking stress in bending up to 143 MPa, Brinell hardness of 65–92 MPa) correspond to the parameters of industrial unsaturated polyester resins. The results demonstrate the possibility of creating materials of industrial significance based on 3D printing waste.

Keywords: PETG plastic, 3D printing, solvolysis, unsaturated polyester resin, oligoether polyol, polymer waste recycling

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-49-51

Введение

Полиэфирные смолы – класс реакционноспособных олигомеров, синтезируемых ступенчатой поликонденсацией дикарбоновых кислот и диолов, способных в процессе переработки превращаться в неплавкие и нерастворимые полимеры (отверждаться) либо формировать линейные полимерные структуры [8]. Благодаря сочетанию низкой стоимости, высокой химической стойкости и адгезионных свойств, они нашли широкое применение в качестве связующих при производстве композитов, клеевых систем, лакокрасочных покрытий и строительных материалов. Однако современные экологические требования и необходимость устойчивого развития стимулируют пересмотр подходов к синтезу этих материалов с акцентом на использование возобновляемого сырья и вторичных полимеров [1–4].

В последние годы наблюдается стремительный рост аддитивного производства, что стимулирует спрос на специализированные филаменты, включая получаемые из полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТ-Г). Этот материал, сочетающий ударную вязкость, прозрачность и низкую усадку, стал одним из лидеров в технологии послойного наплавления (FDM). Однако массовое внедрение 3D-печати сопровождается накоплением отходов: поддержки, бракованные модели и остатки филамента. В процессе переработки часть исходного материала превращается в неиспользуемые отходы, что может приводить к экологическим и экономическим издержкам.

Попытки механической переработки ПЭТ-Г сталкиваются с фундаментальными ограничениями. Во-первых, наличие модифицирующих добавок (антиоксидантов, пигментов, смазок) осложняет процесс. Например, антиоксиданты типа трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфат (торговое название IRGANOX-168, BASF, Германия) и пентаэритрит тетраакс[β-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат] (торговое название IRGANOX-1010), предотвращающие термоокислительную деструкцию при печати, расходуются, а продукты их превращений могут катализировать побочные реакции при повторной переработке [7–8]. Во-вторых, пигменты

(например, диоксид титана) и смазки (стеарат кальция) изменяют реологию расплава, повышая риск засора сопел экструдеров. В-третьих, разнородность отходов (смесь ПЭТ-Г разных производителей) делает невозможным стандартизацию свойств вторичного сырья из филамента.

Альтернативой выступает химическая переработка, в частности, гликолиз, в ходе которого ПЭТ-Г превращается в олигоэфирполиолы. Эти соединения служат основой для синтеза ненасыщенных полиэфирных смол (НПС), востребованных в качестве связующих при производстве стеклопластиков, шпатлевок и наливных полов. Такой подход решает две задачи:

- устраняет проблему совместимости добавок, так как гликолиз разрушает макромолекулы ПЭТ-Г до олигомеров;
- расширяет сферу применения отходов, переводя их из категории «непригодных для FDM» в «сырье для производства композитных материалов».

Цель данной работы – разработка технологии получения НПС из продуктов гликолиза отходов ПЭТ-Г-пластика, образующихся при 3D-печати, и исследование влияния состава олигоэфирполиолов на физико-механические свойства материалов.

Объекты и методы исследования

Основой для получения олигоэфирполиола выступили отходы ПЭТ-Г-пластика, образующиеся при 3D-печати (бракованные модели, поддержки, остатки филамента), с температурой плавления 180°C (филамент ПЭТ-Г, марка НИТ). В качестве агента сольволиза использовали диэтиленгликоль (ДЭГ) – прозрачная вязкая жидкость без механических включений (молярная масса 106 кг/кмоль, температура кипения 244°C, ООО ПКФ «Химвангард», ГОСТ 10136–77).

Модификацию олигоэфирполиола проводили малеиновым ангидридом – белый порошок (температура плавления 52,8°C, молярная масса 98,06 кг/кмоль, ПАО «Сибур-холдинг», ТУ 20.14.33-022-81060768–2021).

В качестве инициатора отверждения ненасыщенных полиэфирных смол использовали пероксид этилметилкетона (Бутанокс 50М)

– жидкое органическое соединение (ООО «С и С», ТУ 2494-003-539044859-02). Пероксид этилметилкетона применяли в количестве 2% от массы смолы.

В качестве катализатора использовали 6% раствор изоктоната кобальта в стироле – вязкая фиолетовая жидкость (ООО «С и С», ТУ 2494-003-539044859-02).

Смола ПН-1, использованная для сравнительного анализа: желтая вязкая жидкость (АО «ЭлектрозолиТ» ГОСТ 27952-88). При получении образцов для отверждения использовали те же компоненты, что и для отверждения НПС на основе отходов ПЭТ-Г и ПЭТ.

Методы анализа

Кислотное число олигоэфирполиолов определяли титрованием по ГОСТ 22304–2015 (ISO 2114:2000), гидроксильное число – ацелированием с последующим титрованием по ГОСТ 25261–82.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе Shimadzu DSC-60 Plus (Япония) со скоростью нагрева 20 К/мин в потоке азота. Были использованы данные первого нагрева образцов, охлаждение образцов проводили в инертной атмосфере. Образцы массой 5–10 мг помещали в алюминиевые тигли, температурный диапазон сканирования составил от 20°C до 150°C.

ИК-спектры получали методом ИК-Фурье спектроскопии с использованием спектрофотометра Shimadzu IRTracer-100 (Shimadzu Corporation, Япония) с приставкой для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) производства компании SpecAc (Великобритания). Образцы полученных олигоэфирполиолов и ненасыщенной полиэфирной смолы готовили методом тонких пленок. Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Изгибающее напряжение при разрушении отвержденных образцов оценивали по ГОСТ 4648–2014 (ISO 178:2010) методом А на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X Plus (Япония). Скорость деформации составляла 1%/мин (что соответствует 2,56 мм/мин при толщине образца 6 мм). Образцы (бруски 12×6×80 мм) изготавливали методом заливки в открытые силиконовые формы с последующей вакуумной дегазацией для удаления воздушных пузырей. За результат испытания принимали среднее значение показателя для пяти образцов с расчетом стандартного отклонения в соответствии с требованиями ГОСТ.

Прочность при разрыве отвержденных образцов оценивали по ГОСТ 11262–2017 (ISO 527-1:2012). Образцы (тип 1 ВА), полученные заливкой в силиконовые формы с последующей вакуумной дегазацией, испытывали на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X Plus со скоростью нагружения 10 мм/мин. За результат испытания принимали среднее значение показателя для пяти образцов с расчетом стандартного отклонения в соответствии с требованиями ГОСТ 11262–2017.

Твердость полимерных материалов определяли по ГОСТ 4670–2015 (ISO 2039-1:2001) методом вдавливания шарика (твердость по Бринеллю) на приборе КМ-02 (Венгрия) с диаметром индентора 5 мм. Образцы толщиной 12 мм готовили методом заливки в силиконовые формы с последующей термической обработкой при 105°C (2 ч). На каждом образце проводили пять испытаний в различных местах, за результат испытания принимали среднее значение твердости с расчетом стандартного отклонения.

Результаты и их обсуждение

Измельченные отходы ПЭТ-Г и диэтиленгликоль при мольном соотношении 1:6 загружали в лабораторный реактор с мешалкой, снабженный обратным холодильником, термометром и газоотводной трубкой. В систему подавали азот для создания инертной атмосферы. Добавляли катализатор (ацетат цинка в количестве от 0,1% до 0,5% от массы ПЭТ). Смесь нагревали до 180–220°C с постоянным перемешиванием при 200–300 об/мин. Процесс проводили в течение 3–5 часов до полного растворения полимера.

По завершении гликолиза реакционную массу охлаждали до 100–120°C и подвергали горячему фильтрованию через бумажный фильтр (зеленая лента, размер пор 3–5 мкм) для удаления механических примесей и нерастворимых остатков. Затем проводили вакуумную отгонку избыточного диэтиленгликоля и низкомолекулярных продуктов (температура от 165°C до 200°C, давле-

ние 150 мм рт.ст.). Степень отгонки контролировали по изменению массы реакционной смеси, остаточное содержание ДЭГ не превышало 2 масс.%.

Полученный олигоэфирполиол характеризовали по гидроксильному числу, составившему от 210 до 280 мг КОН/г, и среднечисловой молекулярной массе – 400–600 кг/кмоль [5]. Далее очищенный олигоэфирполиол и малеиновый ангидрид в эквивалентном соотношении 1:1 (по гидроксильным группам) загружали в реактор, снабженный мешалкой, термометром, обратным холодильником и системой подачи инертного газа. Нагрев осуществлялся до 130°C до полного растворения ангидрида, после чего температуру повышали до 200°C [6].

Процесс синтеза НПС контролировали по изменению кислотного числа (ГОСТ 22304–2015), которое снижали до значений от 68 до 100 мг КОН/г. По достижении заданных параметров реакционную массу охлаждали до 60°C и растворяли в стироле (40% масс.).

Для получения отверждаемой композиции в смолу вводили 0,5 масс.% раствора октоата кобальта (катализатор) и 1 масс.% пероксида метилэтилкетона (Бутанокс 50М, инициатор).

Отверждение проводили при комнатной температуре в течение 24 ч с последующей термической обработкой при 105°C (2 ч).

ИК-спектроскопия

Методом ИК-Фурье спектроскопии проведена идентификация функциональных групп продуктов гликолиза отходов ПЭТ-Г (рис. 1). В спектре ненасыщенного полиэфирного олигомера наблюдаются характерные полосы поглощения, представленные в табл. 1.

Таблица 1. Характеристические полосы ИК-Фурье спектра поглощения ненасыщенного полиэфирного олигомера.

Волновое число, см ⁻¹	Характер колебаний	Интерпретация
3421	Валентные колебания О–Н	Наличие остаточных гидроксильных групп (–ОН) в олигоэфирполиоле
1721	Валентные колебания С=О	Наличие сложноэфирных (–COO–) и карбоксильных групп (–COOH)
1645	Валентные колебания С=C	Наличие ненасыщенных связей в структуре смолы.
1247–1097	Валентные колебания С–О	Наличие сложноэфирных групп
731	Деформационные колебания С–Н в 1,4-дизамещенных ароматических кольцах	Наличие терефталевых фрагментов

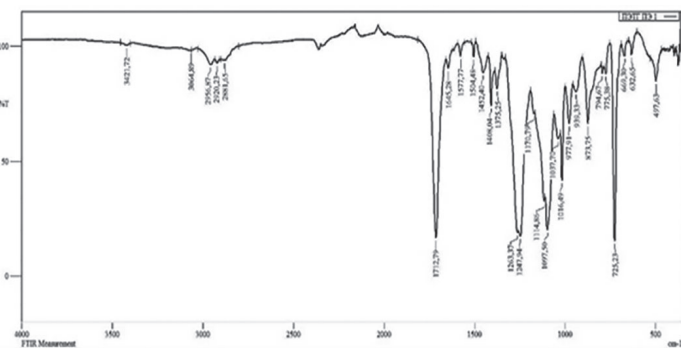


Рис. 1. ИК-Фурье спектр ненасыщенного полиэфирного олигомера на основе продуктов гликолиза ПЭТ-Г.

Таким образом, ИК-спектр подтверждает образование при гликолизе ПЭТ-Г ненасыщенной полиэфирной смолы с гидроксильными, карбоксильными, сложноэфирными и ароматическими группами.

Анализ термограмм (рис. 2) показал, что температура стеклования НПС на основе ПЭТ-Г ниже почти на 30°C, чем у аналогичной смолы из отходов ПЭТ. Это обусловлено особенностями исходного сырья: в структуре ПЭТ-Г присутствует гликоль-модификатор (циклогександиметанол).

Результаты физико-механических испытаний отвержденных образцов представлены в табл. 2. При сравнении НПС на основе ПЭТ-Г с результатами для смолы на основе ПЭТ установлено, что

напряжение при разрыве составило $32,4 \pm 0,9$ МПа, что ниже значений для НПС на основе ПЭТ – $48,2 \pm 14,5$ МПа. Однако относительное удлинение при разрыве для смол на основе ПЭТ-Г составило $5,2 \pm 0,3\%$, что ниже значений для НПС на основе ПЭТ $6,8 \pm 0,6\%$. Это обусловлено наличием в структуре ПЭТ-Г гликоль-модификатора (циклогександиметанола), фрагменты молекул которого остаются в структуре смолы, что и повышает жесткость полимерной сетки, снижая деформируемость при растяжении.

Таблица 2. Физико-механические свойства НПС на основе ПЭТ-Г и НПС близкой химической структуры.

Показатель	Значения показателей для образцов НПС на основе		
	ПЭТ-Г	ПЭТ [1]	ПН-1
Прочность при разрыве, МПа	$32,4 \pm 0,9$	$48,2 \pm 14,5$	$51,5 \pm 12,2$
Относительное удлинение при разрыве, %	$5,2 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,6$	$5,3 \pm 0,4$
Изгибающее напряжение при разрушении, МПа	$142,6 \pm 7,2$	$102,8 \pm 9,8$	$83,3 \pm 7,4$
Твердость по Бринеллю, МПа	79 ± 14	63 ± 18	83 ± 8

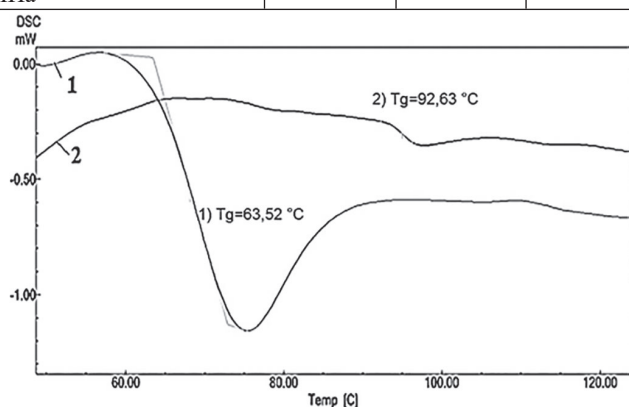


Рис. 2. ДСК-термограммы НПС на основе ПЭТ-Г (1) и НПС на основе ПЭТ (2).

Выводы

Разработана технология синтеза ненасыщенных полиэфирных смол из отходов ПЭТ-Г методом гликолиза с последующей конденсацией с малеиновым ангидридом. Методом ИК-спектроскопии проведена идентификация продуктов, определено наличие целевых функциональных групп в разработанной НПС.

ДСК-анализ выявил снижение температуры стеклования почти на 30°C по сравнению с аналогичным продуктом на основе отходов ПЭТ, что обусловлено введением гибких фрагментов в структуру полимерной цепи и приводит к увеличению сегментальной подвижности макромолекул.

Полученные смолы характеризуются высоким показателем изгибающего напряжения при разрушении (до $142,6$ МПа), что делает их перспективными для применения в качестве связующих для композитных материалов, а совокупность результатов подчёркивает экологическую и экономическую целесообразность переработки ПЭТ-Г-отходов в функциональные полимерные материалы.

Литература

1. Plohl O. et al. Fragmentation of disposed plastic waste materials in different aquatic environments // *Chemical Engineering Transactions*. 2022. Т. 94. С. 1249–1254. DOI:10.3303/CET2294208.
2. Аликин М.Б., Муравский Д.А., Панфилов А.А., Дворко И.М., Лавров Н.А. Получение олигоэфирполиолов из вторичного полиэтилентерефталата. // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2022. N 6. С. 32–38. DOI 10.31044/1994-6260-2022-0-6-32-38.
3. Mahdi F. Flexural, shear and bond strength of polymer concrete utilizing recycled resin obtained from post-consumer PET bottles // *Construction and Building Materials*. 2013. Т. 44. Р. 798–811. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.081.
4. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс / пер. с англ. под. ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия. 2006. 400 с. ISBN 5 93913 116 6.
5. 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.
6. 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.
7. Khan R., Perez B. A., Toraman H. E. Comparative analysis of additive decomposition using one-dimensional and two-dimensional gas chromatography: Part I-Irganox 1010, Irganox 1076, and BHT // *Journal of Chromatography A*. 2024. Т. 1732. Р. 465–467. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.07.017.
8. Yang D. et al. The behavior of antioxidant Irganox 1010 during the thermal degradation of a plastic bonded explosive // *Polymer Degradation and Stability*. 2022. Т. 200. Р. 109–112. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109928.
9. Полиэфирные смолы. *Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. Н.С. Зефирова. М.: Большая российская энциклопедия. 1995. Т. 4. С. 92. ISBN 5-82270-092-4.*