

# Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата

## Obtaining unsaturated polyester resins and materials based on them using recycled polyethylene terephthalate

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

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  
alikinmix@gmail.com

Разработана методика получения ненасыщенной полиэфирной смолы путем переэтерификации продукта гликолиза вторичного полиэтилентерефталата с применением малеинового и фталевого ангидридов. Изучен процесс отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы под действием олигоэфиракрилата (ТГМ-3), перекисного соединения (пероксид метилэтилкетона) и ускорителя (гидроксид марганца двухвалентный, ацетилацетон, стеарат кобальта). Изучены физико-механические характеристики полимерных материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы, анализ которых указывает на высокую термическую стабильность.

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

A technique has been developed for producing an unsaturated polyester resin by transesterifying the product of glycolysis of secondary polyethylene terephthalate using maleic and phthalic anhydride. The curing process was studied, it was found that the unsaturated polyester resin was cured by the action of oligoether acrylate (TGM-3), peroxide compound (methyl ethyl ketone peroxide) and accelerator (manganese hydroxide divalent, acetylacetone, cobalt stearate). The physic-mechanical characteristics of polymeric materials based on unsaturated polyester resin, the analysis of which indicates a high thermal stability, have been studied.

**Keywords:** secondary polyethylene terephthalate, glycolysis product, transesterification, unsaturated polyester resin, hardening, ethylene glycol

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-20-22

### Введение

Проблема использования технологических отходов производства и вторичной переработки полимеров возникла давно [1]. В технологических регламентах получения изделий из полимерных материалов, как правило, присутствует раздел о возможности использования возвратных отходов. Но в настоящее время эта проблема приобрела еще большую актуальность в связи с ростом количества полимерных бытовых отходов, упаковки, бутылей и др. На кафедре химической технологии пластмасс СПбГТИ(ТУ) на протяжении многих лет проводятся исследования в данном направлении. В частности, они были направлены на вторичную переработку полипропилена, поливинилхлорида, полиэтилена и полиэтилентерефталата (ПЭТ) [2–9].

Растет интерес к использованию вторичного ПЭТ для производства ценных продуктов, таких как насыщенные и ненасыщенные полиэфирные смолы [10]. В данной статье приведены результаты исследований по получению ненасыщенных полиэфирных смол (НПС).

Переработкой отходов ПЭТ в НПС продолжительное время занимаются во всем мире. Разработанная технология представляет собой многоступенчатый процесс, на первом этапе которого происходит гликолиз измельченных отходов ПЭТ в различных спиртах, на втором этапе гликолизированные продукты вторичного ПЭТ подвергают поликонденсации с ненасыщенной многоосновной кислотой или ее ангидридом, образуя полиэфиры [11].

Гликолиз вторичного ПЭТ путем переэтерификации позволяет получать терефталевые олигомеры, которые, в свою очередь, могут реагировать с малеиновым ангидридом и другими двухосновными кислотами до образования НПС [11]. Терефталевая кислота – дорогостоящий продукт, к тому же её использование для получения НПС – энергозатратный процесс ( $T_{пл} = 300^\circ\text{C}$ ). Использование

же вторичного ПЭТ является недорогим и эффективным способом включения фрагментов терефталевой кислоты в основу полиэфирной смолы с целью придания повышенных эксплуатационных характеристик.

### Экспериментальная часть

Для проведения реакции гликолиза к хлопьям вторичного ПЭТ, полученным механическим измельчением бутылок из бытовых отходов, добавляли этиленгликоль (ЭГ). Массовое соотношение ПЭТ к ЭГ составляло 1:0,1; 1:0,2; 1:0,3; 1:0,4; 1:0,5. Смесь загружали в трёхгорлую круглодонную колбу, снабженную перемешивающим устройством и обратным холодильником. В масляную баню погружали колбу и термopару, подсоединенную к датчику температуры. Процесс проводили при непрерывном перемешивании и продувке диоксидом углерода [8, 9]. Реакционную массу нагревали до 190–210°C, в пределах точки кипения ЭГ (198°C). Процесс гликолиза осуществляли в течение 1 часа после полного расплавления хлопьев вторичного ПЭТ, в присутствии 0,5 мас.ч. ацетата цинка.

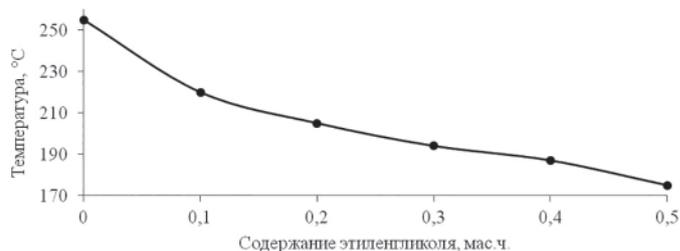


Рис. 1. Температура жидкости продуктов при различном содержании этиленгликоля.

Температуру жидкости продуктов определяли методом ДСК. Из рисунка 1 видно, что с увеличением содержания ЭГ в олигомере температура жидкости снижается с 255°C до 175°C.

Для получения ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) проводили реакцию переэтерификации продуктов гликолиза с малеиновым и фталевым ангидридом. В колбу загружали расчётное количество реагентов (таблица 1). Переэтерификацию проводили при температурах 190–210°C. Когда температура бани достигала 100°C, начинали подачу углекислого газа. Скорость подачи газа регулировали зажимом так, чтобы через промежуточную склянку Дрекслея проходило 2–3 пузырька в секунду. Процесс заканчивали, когда кислотное число достигало значения 30–40.

Для отверждения смолы использовали мономер олигоэфиракрилат (ТГМ-3), который вводили в количестве 35–50 мас. %, пероксид метилэтилкетона в количестве 2 мас.% и ускоритель (гидроксид марганца двухвалентный, ацетилацетон, стеарат кобальта) в количестве 0,5 мас.% [12].

После охлаждения смолы до 90–100°C в реакционную колбу загружали 70% от рассчитанного для отверждения количества мономера и перемешивали до полного растворения полиэфира в мономере. Данные о растворимости исследуемых продуктов приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Рецепт и данные о растворимости исследуемых продуктов переэтерификации.**

Название композиции	Состав композиции, мас.ч.				Растворимость в мономере ТГМ-3
	ПЭТ	ЭГ	МА	ФА	
Н-ПЭГТ-0,1	100	10	25	25	нерастворим
Н-ПЭГТ-0,2	100	20	25	25	нерастворим
Н-ПЭГТ-0,3	100	30	25	25	нерастворим
Н-ПЭГТ-0,4	100	40	25	25	частично растворим
Н-ПЭГТ-0,5	100	50	25	25	растворим

Для получения изделий в остывшую до комнатной температуры растворенную в мономере смолу вводили каталитическую систему. Состав композиций для получения шитых материалов приведен в таблице 2. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение суток.

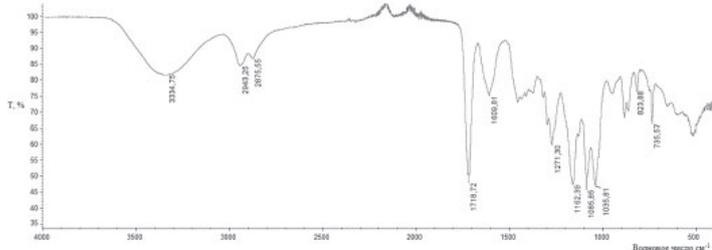
**Таблица 2. Состав композиций для получения шитых материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы.**

Номер композиции	Смола, 100 мас.ч.	Катализатор, 2,5 мас.ч.	Ускоритель, 0,5 мас.ч.
1	Н-ПЭГТ-0,5	Бутанокс М-50	Гидроксид марганца
2			Стеарата кобальта
3			Ацетилацетон

### Результаты и обсуждение

НПС Н-ПЭГТ-0,5, в состав которой входил продукт гликолиза с наименьшей температурой текучести, полностью растворима в мономере ТГМ-3, а композиции на ее основе отверждаются под действием подобранного катализатора и ускорителей. В связи с этим оптимальной композицией для дальнейшего анализа была выбрана Н-ПЭГТ-0,5.

С использованием метода Фурье ИК-спектрии провели идентификацию функциональных групп (рисунок 2).

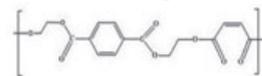


**Рис. 2. ИК-Фурье спектр продукта переэтерификации композиции Н-ПЭГТ-0,5.**

Анализ полос испускания при 3334, 2943, 2875, 1718, 1271, 725 см<sup>-1</sup> показал, что они соответствуют группам ОН, С–Н, С=О, СООН, отмечен характерный пик паразамещенного ароматического кольца. Высокая интенсивность и растяжение полос С–О на участке 1000–1300 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о наличии большого количества сложноэфирных групп, что подтверждает протекание реакции переэтерификации. Характеристические пики в области

1609 см<sup>-1</sup> и 823 см<sup>-1</sup> указывают на наличие двойной связи между атомами углерода.

В результате полученных в ходе исследований данных, а также сведений из литературных источников, можно предположить, что структура составного звена разработанной НПС имеет вид, представленный на рисунке 3.



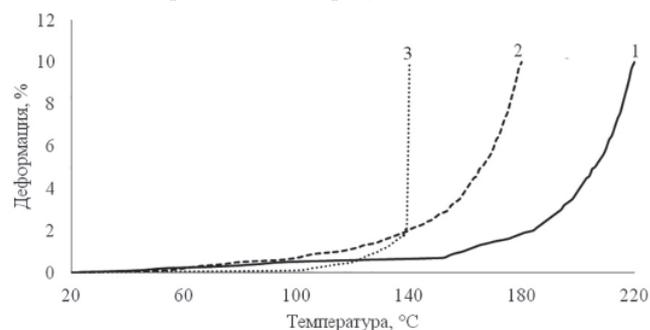
**Рис. 3. Предполагаемая структура полученной ненасыщенной полиэфирной смолы.**

Золь-гель анализ отвержденных НПС проводили экстракцией ацетоном при 56°C в течение 8 ч, в аппарате Сокслета. После экстракции ацетоном образцы высушивали не менее 24 ч, доводя массу образцов до постоянного значения. Также были определены плотности, значения разрушающего напряжения при сжатии и проведён термомеханический анализ композиций 1–3. Результаты исследований приведены в таблице 3.

**Таблица 3. Физико-механические характеристики отвержденных композиций.**

Номер композиции	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Фактическая плотность образцов, кг/м <sup>3</sup>	Содержание гель-фракции, %	Термостойкость, °С
1	28,5	1090	84	220
2	27,0	1100	78	180
3	11,4	1160	46	140

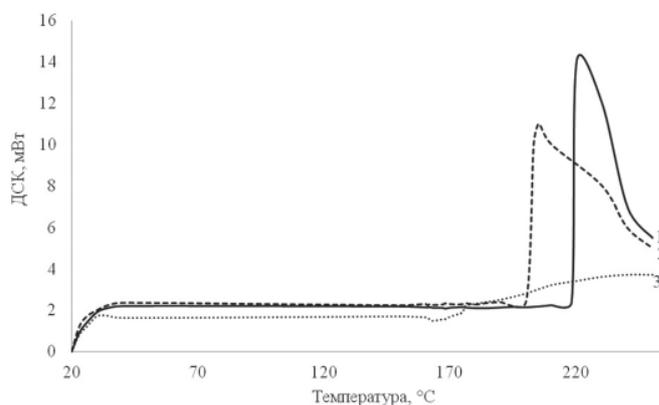
Сравнение термомеханических характеристик отвержденных композиций 1–3 представлено на рисунке 4.



**Рис. 4. Термомеханические кривые образцов на основе смолы Н-ПЭГТ-0,5. Отверждение материалов проведено в присутствии ускорителей: 1 – гидроксида марганца; 2 – стеарата кобальта; 3 – ацетилацетона.**

У материалов на основе композиции 1 и 2 10%-ная деформация при нагрузке в 10 Н была достигнута при 180–220°C.

Материалы, отвержденные в присутствии ускорителя ацетилацетона, обладают наименьшей термостойкостью, что напрямую связано с низким показателем гель-фракции образцов. Результаты ДСК образцов (рисунок 5) подтверждают данные термомеханического анализа, проведенного под нагрузкой. Композиции 1 и 2 обладают высокой термической стабильностью.



**Рис. 5. Кривые ДСК отвержденных ненасыщенных полиэфирных смол. Отверждение материалов проведено в присутствии ускорителей: 1 – гидроксида марганца; 2 – стеарата кобальта; 3 – ацетилацетона.**

Можно предположить, что при отверждении образцов материалов образуются фрагменты полимерной сетки, представленные на рисунке 6.

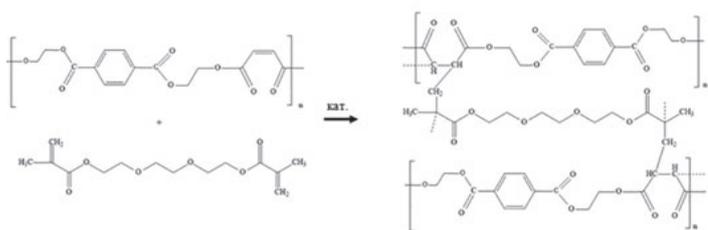


Рис. 6. Предполагаемые фрагменты полимерной сетки, образующейся при отверждении смолы Н-ПЭГТ-0,5 мономером ТГМ-3 в присутствии каталитической системы.

Образование приведенного фрагмента наиболее вероятно в результате реакции полимеризации под действием каталитических систем. Полученные материалы после сшивки являются жесткими. Отверждение проходит без значительных усадок.

#### Заключение

Подобраны соотношения вторичного ПЭТ и ЭГ, продукт гликолиза которых удовлетворяет условиям получения ненасыщенных полиэфирных смол. Результаты исследования демонстрируют увеличение степени деполимеризации вторичного ПЭТ с повышением доли этиленгликоля. Таким образом, в ходе работы лучшим по совокупности свойств гликолизированным продуктом оказался состав композиции Н-ПЭГТ-0,5 с массовым соотношением (ПЭТ:ЭГ) 1:0,5.

Разработанные ненасыщенные полиэфирные смолы на основе гликолизированного продукта Н-ПЭГТ-0,5 отверждаются под действием мономера олигоэфиракрилата (ТГМ-3), перекисного соединения (пероксид метилэтилкетона) и различных ускорителей. Анализ влияния ускорителей на физико-механические и эксплуатационные характеристики материалов позволил установить, что наилучшими в данных системах являются стеарат кобальта и гидроксид марганца.

Термомеханические испытания образцов указывают на высокую термостойкость материалов, 10%-ная деформация была достигнута при температурах 180–220°C. Полученные материалы обладают высоким содержанием гель-фракции (78–84%), являются жесткими и не дают усадки при отверждении.

#### Литература

1. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Шульгина Э.С., Лавров Н.А., Дворко И.М., Сивцов Е.В., Крыжановская Ю.В., Семенова А.Д. Технология полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2011. – 544 с.
2. Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. Теоретические основы и практическая реализация исследований по стабилизации поливинилхлорида и его переработке методом каландрования // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – № 29 (55). – С. 41–48.

3. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С. Использование технологических отходов в производстве изделий из линейного полиэтилена низкой плотности методом ротационного формования // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 56–59.
4. Панфилов Д.А., Дворко И.М., Аликин М.Б., Литосов Г.Э. Применение отходов полиэтилентерефталата для получения пенофенопластов конструкционного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». – 2016. – № 10. – С. 34–37.
5. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пеноматериалы конструкционного назначения на основе новолачных композиций, модифицированных олигоэфиром // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 51–53.
6. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пенополиуретаны на основе олигоэфирных продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата // Естественные и технические науки. – М.: Изд-во «Спутник+». – 2014. – № 5 (73). – С. 179–183.
7. Panfilov D.A., Dvorko I. M. The Effect of Oligoethers Based on Secondary Polyethylene Terephthalate and Oligopropylene Diol on the Properties of Novolac Compounds // Polymer Science, Series D. – 2018. – Vol. 11, № 2. – P. 169–173.
8. Аликин М.Б., Литосов Г.Э., Панфилов Д.А., Дворко И.М. Применение отходов полиэтилентерефталата для получения конструкционных пенопластов // Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы». Сб. материалов. - М.: ООО «Буки Веди». – 2017. – С. 675–677.
9. Аликин М.Б., Литосов Г.Э. Использование вторичного полиэтилентерефталата в технологии конструкционных материалов // Инновационные материалы и технологии в дизайне. Тезисы докладов IV Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых. – СПб.: СПбКиТ, 2018. – С. 10–11.
10. Ла Мантя Ф. Вторичная переработка пластмасс – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
11. Zahedi A. R. Unsaturated polyester resin via chemical recycling of off-grade poly(ethylene terephthalate) – Polym Int. – 2009. – P. 1084–1091.
12. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. проф. А.Ф. Николаева. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.