

Условия отверждения ненасыщенных полиэфиров из продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата Hardening condition of unsaturated polyether from alcoholysis products of secondary polyethylene terephthalate

А.Б. ЖУРАЕВ, Ф.А. МАГРУПОВ, М.Г. АЛИМУХАМЕДОВ

A.B. JURAEV, F.A. MAGRUPOV, M.G. ALIMUKHAMEDOV

Ташкентский химико-технологический институт

Tashkent chemical-technological institute

asror_tcti@mail.ru

Изучены технологические свойства отверждения синтезированных на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата ненасыщенных полиэфиров, используемых в производстве стеклопластиковых труб. Показано, что синтезированные на основе продуктов алкоголиза ненасыщенные полиэферы полностью могут заменить импортируемые смолы марок 196 и 196А в производстве стеклопластиковых труб.

Ключевые слова: продукт алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата, ненасыщенные полиэферы марок ПН-МА-03, ПН-МА-03А, 196 и 196А, технологические и физико-механические свойства

The technological parameters of the curing of unsaturated polyesters synthesized on the basis of alcoholysis products of secondary polyethylene terephthalate and used in the production of fiberglass pipes have been studied. It is shown that unsaturated polyesters synthesized on the basis of alcoholysis products can completely substitute imported resins of 196 and 196A grades in the production of fiberglass pipes.

Keywords: alcoholysis product of secondary polyethylene terephthalate, unsaturated polyethers grades PN-MA-03, PN-MA-03A, 196 and 196A, technological and physical-mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-47-49

Накопление полимерных отходов – одна из самых актуальных проблем охраны окружающей среды. Их нельзя сжигать, нельзя закапывать, потому что продукты горения полимерных отходов еще больше загрязняют атмосферу, выделяя в нее большое количество сажи и высокотоксичных продуктов горения, а из-за высокой устойчивости к воздействию грибков, воды и различных сред они долго хранятся, не разлагаясь.

С другой стороны, полимерные отходы являются одним из доступных и дешевых сырьевых ресурсов для производства полимерно-композиционных материалов.

Одним из крупнотоннажных видов отходов являются отходы, содержащие полиэтилентерефталат.

За последнее десятилетие производство полиэтилентерефталата (ПЭТ) в мире возросло с 37,5 млн тонн до 70,0 млн тонн. Из них 21,5 млн тонн используется в производстве полимерной тары – бутылок. В Республику Узбекистан ежегодно завозятся сотни тысяч тонн различных полимеров, в частности, 40–45 тыс. тонн ПЭТ. Из них около 90% перерабатывается на ПЭТ-формы, из которых в дальнейшем формируются бутылки. После использования в качестве упаковки бутылки становятся бытовыми полимерными отходами. На сегодня очень актуальным является вопрос утилизации подобных отходов.

В Узбекистане за последние годы организован ряд предприятий по производству стеклопластиков, сантехнических изделий, труб на основе ненасыщенных полиэфиров (НПЭФ). Это привело к появлению спроса на этот тип полимерных материалов.

Многочисленные исследования показали возможность получения из продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТ) ненасыщенных полиэфиров [1–3].

Нами в работе [4] на основе продуктов алкоголиза получены НПЭФ, пригодные для получения стеклопластиковых труб.

Данная статья посвящена синтезу и исследованию технологических параметров отверждения новых марок НПЭФ, пригодных для производства стеклопластиковых труб.

В качестве основного спиртового компонента использовали продукты алкоголиза ВПЭТ, полученного при соотношении ВПЭТ:

диэтиленгликоль (ДЭГ) = 1:2 моль эл.звена/моль в течение шести часов по методике [5], а сам НПЭФ синтезировали по методике, приведенной в работе [4].

Пригодность НПЭФ к переработке оценивали по следующим технологическим параметрам, принятым в производстве труб: внешний вид – визуально, условную вязкость – на приборе Брукфильда при 23°C, время желатинизации – по ГОСТ 22181-91, максимальную температуру экзотермии при отверждении и продолжительность саморазогрева определяли по ГОСТ 21970-70. Массовую долю нелетучих веществ – по ГОСТ 17537-72. В качестве сравнительного аналога были выбраны полиэфирные смолы марок 196 и 196А (производство КНР).

Ненасыщенные полиэферы марок 196 и 196А по НТД должны соответствовать физико-химическим и технологическим показателям, приведенным в таблице 1.

Таблица 1. Технологические свойства НПЭФ марок 196 и 196А.

№	Наименование показателей	Марка 196	Марка 196А
1	Плотность, кг/м ³	1145	1120
2	Вязкость (по Брукфильду, 23°C), МПа·с	500–1000	250–500
3	Кислотное число, мгКОН/г	17–25	17–23
4	Содержание сухого остатка, %	68–75	63–68
5	Время желатинизации, мин	6–18	9–18
6	Максимальная температура разогрева, °С	≥ 120	≥ 130
7	Продолжительность саморазогрева, мин	15–25	20–30
8	Прочность при изгибе, МПа	≥ 100	≥ 100

На предприятиях Узбекистана, в частности СП ООО «MEGA МЕВИКО», смола марки 196А используется для защитного слоя, а смола марки 196 – для внутреннего слоя трубы.

Первоначально с целью определения структуры ненасыщенных полиэфиров марок 196 и 196А исследовали их ИК-спектры. Для этого полиэферы отмывали от стирола и следов мономеров, а затем снимали их ИК-спектры (рис. 1а и 1б).

Таблица 2. Сравнительная таблица физико-химических и механических характеристик синтезированных НПЭФ и НПЭФ марок 196 и 196А.

№	Показатели	НПЭФ марки 196, Liner	НПЭФ марки ПН-МА-03А	НПЭФ марки 196А, Body	НПЭФ марки ПН-МА-03
1	Плотность, кг/м ³	1114	1122	1100	1118
2	Вязкость (по Брукфильду, 23°С), МПа·с	898	850	420	448
3	Время желатинизации, мин	13	13,5	14	13
4	Максимальная температура разогрева, °С	128	121	136	138
5	Продолжительность саморазогрева, мин	22	24,5	23,5	26,5
6	Содержание сухого остатка, %	70,2	71,5	66,0	67,0
7	Ударная вязкость, кДж/м ²	4,95	5,02	4,5	4,5
8	Прочность при статическом изгибе, МПа	99,5	103,2	98,0	102

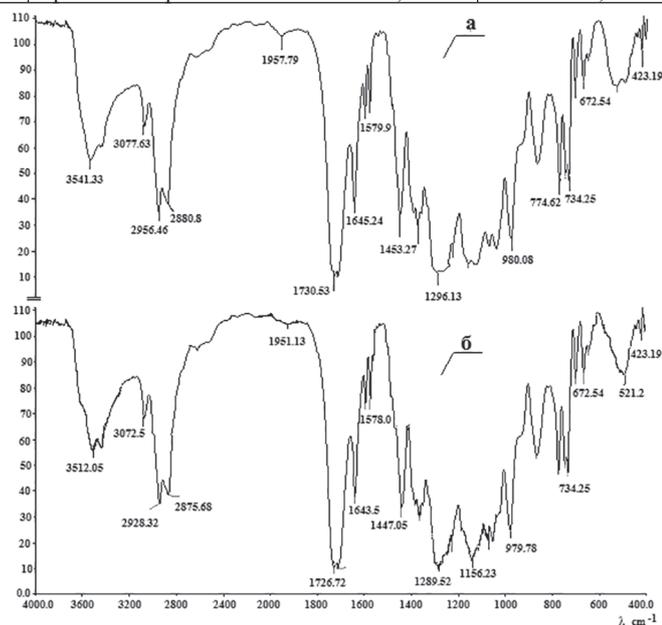


Рис. 1. ИК-спектры ненасыщенных полиэфирных смол марок 196А (а) и 196 (б).

На ИК-спектрах НПЭФ марок 196А (а) и 196 (б) имеются похожие полосы пропускания ароматического кольца при 3077, 1600, 1580 см⁻¹, причем полоса пропускания при 1074 см⁻¹ указывает на тип замещения 1,4 в ароматическом кольце. Это означает, что в составе НПЭФ имеются остатки фталевого ангидрида. Кроме этого, на спектрах имеются полосы пропускания при 1730, 1726, 1156 см⁻¹, характерные для сложноэфирных групп –СО–О–, и при 1645, 1643 см⁻¹ – для –С=C– связей. При этом НПЭФ содержат смесь цис- и транс- С=C связей. Полосы пропускания при 2956, 2928, 1453, 1447 см⁻¹ указывают на наличие в составе НПЭФ метиловых групп; полоса пропускания при 2880, 2875 см⁻¹ свидетельствует о наличии в составе НПЭФ метиленовых групп.

Полосы пропускания при 1453, 746 см⁻¹ характерны для метиленовых групп, причем число метиленовых групп в алифатической цепочке меньше четырех [6, 7].

Наличие всех перечисленных полос пропускания в ИК-спектрах обеих марок НПЭФ (незначительные отличия только в интенсивностях некоторых полос пропускания) свидетельствует об идентичности структуры обеих марок НПЭФ. По всей вероятности, обе марки (196 и 196А) отличаются только содержанием активного растворителя стирола (соответственно, сухим остатком).

Следовательно, можно предположить, что используемые ненасыщенные полиэфирные смолы 196 и 196А производства КНР имеют одинаковую структуру и синтезированы из малеинового и фталевого ангидридов, этилен- и пропиленгликолей.

После многочисленных исследований нами подобрана следующая рецептура синтеза (в молях) НПЭФ. Продукт алкоголиза ВПЭТ (ВПЭТ:ДЭГ = 1:2) – 1,0; ДЭГ – 2,5; пропиленгликоль (ПГ) – 3,0; фталевый ангидрид – 1,7; малеиновый ангидрид – 4,5.

После окончания синтеза НПЭФ по вышеприведенной рецептуре по методике работы [4] реакционную массу охлаждали до 90–80°С, с добавлением 30% стирола получали аналог смолы марки 196, 34% стирола – аналог смолы 196А. Аналог смолы марки 196 (Liner) обозначали как марку ПН-МА-03А, а аналог марки 196А (Body) как марку ПН-МА-03. Сравнение физико-химических свойств и механических характеристик синтезированных НПЭФ и

их аналогов, определенных в лабораторных условиях, приведено в таблице 2. При этом в качестве отвердителей использовали систему перекиси метилэтилкетона (ПМЭК):нафтената кобальта (НК) в соотношении 1:0,5 мас.ч. от массы НПЭФ.

Из данных таблицы 2 видно, что синтезированные нами НПЭФ по таким показателям как продолжительность саморазогрева, максимальная температура экзотермии, ударная вязкость и прочность при изгибе соответствуют и отвечают нормам для смол марок 196 и 196А. Это дало нам возможность на установке СП АО «UZKABEL» получить опытные партии НПЭФ, которые в дальнейшем и явились объектами исследований. Некоторые свойства полученных опытных партий НПЭФ приведены в таблице 3.

Известно, что процесс отверждения ненасыщенных полиэфиров сопровождается интенсивным тепловыделением, скорость и время которого определяют условия переработки этих олигомеров.

На скорость и время отверждения большое влияние оказывает концентрация ускорителя. Поэтому в исследованиях количество ускорителя варьировали от 0,3 до 0,5 мас.ч.

Таблица 3. Физико-химические свойства опытных партий НПЭФ.

Показатели	ПН-МА-03А	ПН-МА-03
Плотность, кг/м ³	1126	1120
Вязкость (по Брукфильду, 23°С), МПа·с	920	465
Содержание сухого остатка, %	69,5	65,5

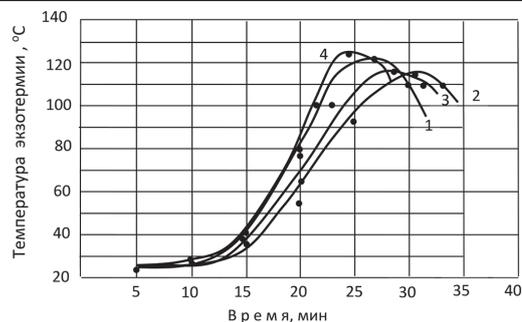


Рис. 2. Экзотермические кривые отверждения полиэфиров с содержанием ускорителя нафтената кобальта – 0,3 масс.ч. 1 – ПН-МА-03; 2 – ПН-МА-03А; 3 – 196А; 4 – 196.

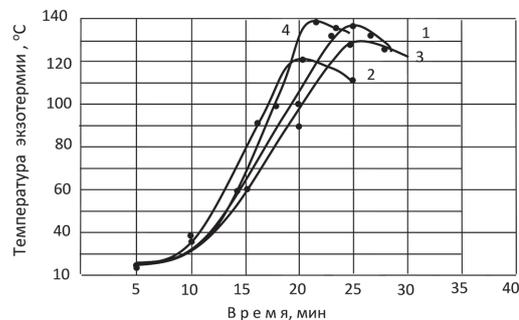


Рис. 3. Экзотермические кривые отверждения полиэфиров с содержанием ускорителя нафтената кобальта – 0,5 масс.ч. 1 – ПН-МА-03; 2 – ПН-МА-03А; 3 – 196А; 4 – 196.

Из данных рис. 2 и 3 видно, что с повышением количества ускорителя от 0,3 до 0,5 мас.ч у НПЭФ марки ПН-МА-03 (кр. 1) наблюдаются: уменьшение времени гелеобразования от 13,5 до 12 мин и продолжительности саморазогрева от 27,5 до 25 мин, а также повышение температуры экзотермии от 121 до 135°С. В случае НПЭФ марки ПН-МА-03А также наблюдаются уменьшение времени гелеобразования от 16 до 14,5 мин и продолжительности саморазогрева

Таблица 4. Физико-механические свойства отвержденных НПЭФ смол.

№	Наименование показателей	Ненасыщенный полиэфир							
		ПН-МА-03		Смола 196А		ПН-МА-03А		Смола 196	
		Концентрация ускорителя, масс.ч.							
		0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5
1	Ударная вязкость, кДж/см ²	4,3	5,0	4,0	4,6	4,2	4,7	4,3	5,1
2	Прочность при статическом изгибе, МПа	95,2	106,6	94,2	100,5	97,2	104,5	97,9	101,5
3	Теплостойкость по Вика, °С	172	178	161	165	168	170	150	153
4	Выход гель-фракции, %	93,5	94,5	92,5	93,2	94	94,8	89,5	92,2

от 29 до 23 мин, повышение температуры экзотермии от 117 до 121°С (кр. 2). Сопоставление вышеприведенных данных показывает, что повышение количества нафтената кобальта, хотя и приводит в обеих марках анализируемых НПЭФ к повышению скоростей их отверждения, это влияние разное. Анализ показывает, что повышение количества ускорителя в большей степени ускоряет процесс отверждения НПЭФ марки ПН-МА-03А, чем НПЭФ марки ПН-МА-03.

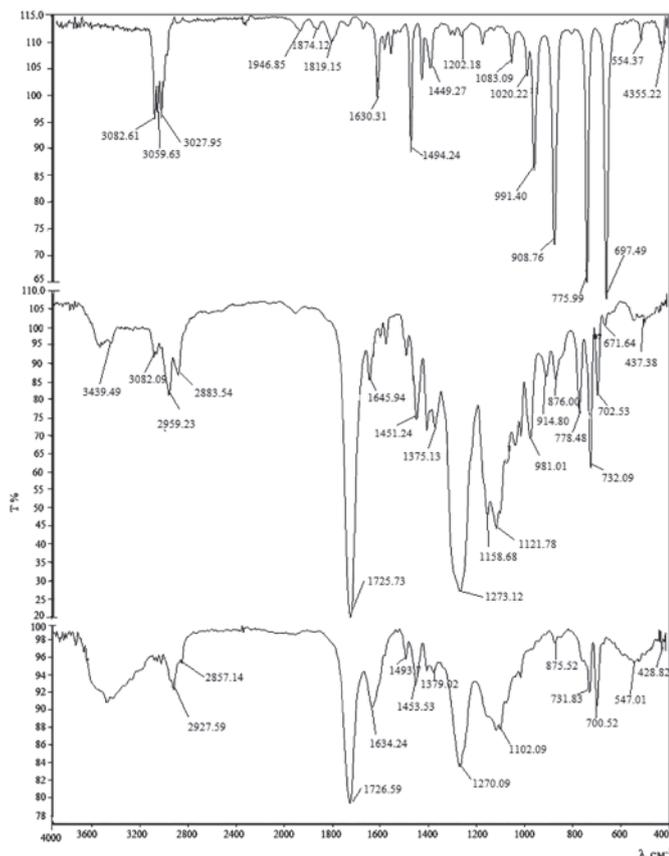


Рис. 4. ИК-спектры стирола (1), 65,5%-ного раствора НПЭФ марки ПН-МА-03 в стироле (2) и отвержденного НПЭФ марки ПН-МА-03 (3).

Необходимо отметить, что аналогичная зависимость скоростей отверждения в зависимости от количества нафтената кобальта наблюдается и в промышленно используемых НПЭФ марок 196А и 196 (рис. 2, 3 кр. 3, 4). Это вполне закономерно, так как НПЭФ марок ПН-МА-03 и 196А содержат в своем составе больше активного растворителя – стирола, в результате сополимеризации которого с ненасыщенными полиэфирами и происходит ускорение процессов их отверждения.

ИК-спектроскопические исследования структуры и процесса отверждения НПЭФ марки ПН-МА-03 показали, что НПЭФ, полученные из продуктов алкоголиза ВПЭТФ, также подчиняются общим закономерностям процессов отверждения НПЭФ.

На ИК-спектрах стирола (рис. 4, кр. 1) имеются полосы пропускания ароматического кольца при 3059, 1600, 1575, 908, 775, 697 см⁻¹, винильных групп при 3027, 1819, 1630, 1413 см⁻¹. Монозамещенное ароматическое кольцо дает пики пропускания при 775, 697 см⁻¹ [6, 7].

НПЭФ марки ПН-МА-03 проявляет полосы пропускания (рис. 4, кр. 2) при 3082, 1600, 1578, 914, 876 см⁻¹ (1,4-замещенное ароматическое кольцо), 1725, 1158, 1121 см⁻¹ (сложноэфирная группа), 1645, 980, 732 см⁻¹ (цис-, транс- аллильные группы), 2959, 2883, 1451, 778 см⁻¹ (метиленовые группы), стирола при 3082, 1494,

671 см⁻¹ (ароматическое кольцо), 1940 см⁻¹ (обертон). Полосы пропускания винильной группы при 3027, 1630, 991 см⁻¹ перекрываются полосами пропускания ароматического кольца и проявляются при 1645, 919 см⁻¹.

После отверждения на ИК-спектрах сшитого полимера (рис. 4, спектр 3) исчезают полосы пропускания винильных групп (обертон –СН=СН₂) при 1819, 1663 см⁻¹, транс-аллильных групп при 1645, 980 см⁻¹, происходит резкое снижение полос пропускания при 732–731 см⁻¹, относящиеся к цис-аллильным связям.

Наблюдаемый эффект свидетельствует о том, что отверждение ненасыщенного полиэфира сначала протекает за счет полимеризации винильных (у стирола) и транс-аллильных групп (у НПЭФ), а затем, после израсходования транс-аллильных групп, за счет полимеризации цис-аллильных групп [8, 9].

При этом также происходит и гомополимеризация стирола с образованием олигомеров, которые участвуют в сшивке НПЭФ [9, 10].

Таким образом, проведены сравнительные исследования условий отверждения синтезированных ненасыщенных полиэфирных смол марок ПН-МА-03, ПН-МА-03А с промышленными аналогами марок 196 и 196А. Показано влияние количества ускорителя на технологические параметры отверждения этих смол. При этом изучены физико-механические свойства синтезированных полиээфиров марок ПН-МА-03 и ПН-МА-03А и выявлено, что синтезированные полиэфиры вполне отвечают требованиям, предъявляемым к смолам, используемым в производстве стеклопластиковых труб.

Литература

1. Sunain Katoch. Kinetics study of Unsaturated Polyester synthesized from waste PET // Asian Journal of advanced basis sciences. 2013. №1. – Р. 87–92.
2. Жураев А.Б., Низамов Т.А., Адилев Р.И., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А. Изучение технологических параметров отверждения ненасыщенных полиээфиров на основе вторичного полиэтилентерефталата // Труды Международной конференции по химической технологии ХТ1-07, посвященной 100-летию со дня рождения акад. Н.М. Жаворонкова Москва, 2007, том 5, – С. 161–164.
3. Жураев А.Б., Адилев Р.И., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А. Влияние условий получения продуктов алкоголиза ПЭТФ на структурирование НПЭФ на их основе // Тр. межд. научно-методической конференции «Совершенствование взаимосвязи образования и науки в XXI веке и актуальные проблемы повышения качества подготовки высококвалифицированных специалистов». Шымкент, 2006, – С. 115–117.
4. Жураев А.Б. Синтез ненасыщенных полиээфиров, предназначенных для стеклопластиковых труб // Композиционные материалы, 2016, – №4. – С. 28–32.
5. A.B. Juraev, R.I. Adilov, T.A. Nizomov, M.G. Alimuxamedov, F.A. Magrupov, Synthesis and Research of unsaturated Polyethers on the Basis of Secondary Polyethylene Terephthalate // Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2014, – №4. – Р. 41–44.
6. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Перевод с английского. Под. ред. А.А. Мальцева, М.: – МИР. 1965. – 210 с.
8. Ульрих Пот. Полиэфиры и алкидные смолы / Перевод с немецкого. – М.: Пейнт-медиа, 2009. – 232 с.
9. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфиры. – М.: Химия, 1977. – 232 с..
10. Лебедев И.К., Наумец В.Н. Коррозионно-стойкие трубы и емкости из стеклопластиков: материалы, свойства, технологии. – М.: Энас, 2015. – 448 с.