

Химический рециклинг полиэтилентерефталата как метод получения эффективных модификаторов полимерных материалов

Chemical recycling of polyethyleneterephthalate as a method for obtaining effective modifiers of polymer materials

Д.А. ПАНФИЛОВ

D.A. PANFILOV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

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

panfilov-da@yandex.ru

В статье приводится краткий обзор исследований, проводимых на кафедре химической технологии полимеров (бывшей химической технологии пластмасс) СПбГТИ (ТУ), в области химической деструкции бытовых отходов полиэтилентерефталата с 2008 года по настоящее время. Показано, что применение методов гликолиза и аминоллиза ПЭТ позволяет получать полезные продукты, которые могут быть использованы как в качестве самостоятельных связующих (ненасыщенные полиэфирные смолы), так и в качестве эффективных модификаторов, повышающих физико-механические и эксплуатационные свойства уже хорошо зарекомендовавших себя полимерных материалов. В некоторых случаях модификация композиций продуктами химического рециклинга ПЭТ приводит к росту характеристик полимерных материалов до 5 раз.

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, гликолиз ПЭТ, аминоллиз ПЭТ, рециклинг ПЭТ, пенопласты, конструкционные материалы, модификаторы полимеров, олигоэфиры

The article provides a brief overview of the research carried out at the Department of Chemical Technology of Polymers of SPSIT in the field of chemical destruction of household waste of polyethyleneterephthalate from 2008 to the present. It has been shown that the use of PET glycolysis and aminolysis methods makes it possible to obtain useful products that can be used both as independent binders (unsaturated polyester resins) and as effective modifiers that increase the physical, mechanical and operational properties of already well-proven polymer materials. In some cases, modification of the compositions with PET chemical recycling products leads to an increase in the characteristics of polymer materials by up to 5 times.

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

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-25-30

Ни для кого не секрет, что вторичная переработка отходов полимерных материалов является сверхактуальной задачей. Если раньше её решение было делом добровольным, то с началом 21-го века стали разрабатываться государственные программы по сокращению мусора и вовлечению использованных материалов обратно в производственный цикл. Так, в Евросоюзе стоит амбициозная задача к 2035 году довести переработку и вторичное использование материалов до 65%, а доля перерабатываемого пластика должна быть доведена до 50% уже к 2025 году [1]. Для Российской Федерации знаковым стал 2018 год, в котором произошло официальное закрепление статуса программы по снижению твердых выбросов производства в виде так называемой «Стратегии 2030». В документе описываются планы государства и промышленных предприятий по снижению доли захораниваемых отходов и увеличению степени их переработки. Так, например, предполагается, что вторичное использование пластмасс позволит сэкономить к 2025 году 262,5 тыс. тонн, а к 2030 году – 380,6 тыс. тонн нефти [2].

Среди всех видов базовых полимеров, используемых в быту, выделяется полиэтилентерефталат (ПЭТ). Материал обладает комплексом ценных свойств, поэтому получил широкое распространение: из него производят упаковку для продуктов питания, бутылки для напитков, непромокающие ткани, утеплители для одежды, наполнители постельных принадлежностей, ковры. Только в России производство первичного ПЭТ в 2019 году составило 570 тыс. тонн, а объём мировой торговли достиг показателя в 70 млн тонн [3]. Высокий уровень потребления приводит к большому количеству отходов, с которыми жизненно важно бороться.

Очевидно, что проблема не нова, и в настоящий момент в разных странах существует множество методов сбора и рециклинга ПЭТ, а также преодоления сопутствующих этому трудностей. Подробнее с вопросом можно ознакомиться, например, в трудах Франческо Ла Мантии [4]. На кафедре химической технологии полимеров Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) с 2008 года ведутся исследования по переработке вторичного полиэтилентерефталата методом химической деструкции в полезные продукты, которые могут использоваться в качестве модификаторов существующих полимерных материалов, применяемых в совершенно разных областях промышленности.

Пенополиуретаны на основе олигоэфирных продуктов деструкции вторичного ПЭТ

Первые идеи по использованию продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата в качестве компонентов полимерных систем были представлены в работах доцента кафедры Игоря Михайловича Дворко. В 2005–2010 годах в нашей стране стали активно продвигаться напыляемые пенополиуретаны (ППУ) в качестве теплоизоляционных материалов для утепления жилых и промышленных помещений, судов, техники. Однако всё поставляемое сырьё, компонент А – полиол и компонент Б – изоцианат, было импортным, и его стоимость, а, следовательно, и стоимость конечного продукта, сильно зависели от курса рубля. Производство изоцианата – трудоёмкий и опасный процесс, требующий технического сложного аппаратного оформления, а в отношении полиолов было принято решение попытаться синтезировать их на основе ПЭТ

и недорогих доступных спиртов и простых олигоэфиров. Таким образом, отвечая на вызов отечественной промышленности, были разработаны композиции для получения жёстких ППУ теплоизоляционного назначения на основе продуктов рециклинга ПЭТ.

Синтез олигоэфиров (ОЭФ) проводили путём нагревания двух вариантов смесей: 1) ПЭТ, глицерина и олигопропиленполиолов; 2) ПЭТ и олигопропиленполиолов. В качестве трехфункциональных гидроксилсодержащих олигопропиленполиолов использовали Лапрол 373 и Лапрол 503, а в качестве дифункционального – Лапрол 202. Для получения смеси олигоэфиров с минимально возможной технологической вязкостью при максимальном содержании ПЭТ предварительным экспериментом было определено содержание ПЭТ в смеси 33–50 мас.%. Важной особенностью синтезированных олигоэфиров является возможность разбавления их дополнительным количеством олигопропиленполиолов для регулирования динамической вязкости. Получение образцов жестких пенопластов проводили по стандартной методике [5] смешением компонентов при 20–22°C. В качестве компонента смеси использовали полиизоцианат марки Б, а в качестве катализатора – 2,4,6-трис-(диметиламинометил)-фенол (продукт УП-606/2). В качестве химического газообразователя использовали добавки воды. Содержание ПЭТ в полученных ППУ составляло до 20 мас.%.

Анализ результатов испытаний свойств пенопластов, содержащих олигоэфиры на основе продуктов деструкции ПЭТ, показал, что прочность при сжатии образцов начинает заметно возрастать при содержании остатков ПЭТ в пенополимере более 14 мас. %. Разрушающее напряжение при сжатии образцов с кажущейся плотностью 38–42 кг/м³ повышается с 0,22–0,24 до 0,40–0,42 МПа. Причем образцы ППУ, полученные из олигоэфиров на основе смесей глицерина, лапролов и ПЭТ, имеют несколько более высокую прочность, чем образцы, полученные с использованием смеси ПЭТ только с лапролами. Было установлено, что это связано с более высокой частотой и жесткостью полимерной сетки, образующейся при использовании олигоэфиров, полученных с применением смесей глицерина и лапролов.

Таким образом, на основе продуктов химической деструкции ПЭТ были получены теплоизоляционные ППУ с удовлетворительными свойствами [6].

Конструкционные пенофенопласты, модифицированные продуктами деструкции вторичного ПЭТ

Положительный практический результат по применению вторичного ПЭТ в ППУ дал стимул для развития исследований в области рециклинга полиэтилентерефталата.

Одним из основных научных направлений кафедры химической технологии пластмасс (такое название она носила до реструктуризации) является разработка конструкционных пеноматериалов. Среди них особое место занимает пенопласт марки Тилен-А, созданный при непосредственном участии Анатолия Федоровича Николаева. Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных олигомеров (НФФО) находят применение в качестве конструкционных материалов для композитов различного назначения и изделий топливной аппаратуры [7]. Такие материалы представляют собой газонаполненные, закрытоячеистые и мелкопористые пластмассы, которые получают вспениванием и отверждением тер-

мореактивных композиций при 100–190°C. Однако прочностные характеристики Тилен-А не способны в полной мере удовлетворять требованиям современной промышленности. Матрица пенопласта жёсткая, что является следствием малой длины межузлового фрагмента цепи. Ранее на кафедре уже проводились исследования по модификации Тиленов простыми и сложными олигоэфирами, давшие положительный результат [8, 9]. По совокупности данных было принято решение синтезировать олигоэфиры на основе вторичного ПЭТ, пригодные для регулирования свойств пенофенопластов.

С целью получения гидроксилсодержащих олигоэфиров из вторичного ПЭТ, пригодных для применения в качестве модификаторов новолачных феноло-формальдегидных олигомеров, использовали метод гликолиза. Некоторые рецептуры таких олигоэфиров представлены в таблице 1.

Было использовано три способа приготовления модификаторов.

В первом случае процесс получения олигоэфирных продуктов деструкции проводили путем перемешивания измельченного ПЭТ и других компонентов при 230–250°C в течение 1–4 ч. В качестве катализатора использовали ацетат цинка.

Модификаторы ПЛН-202 и ПЛН-503 получали в среде новолачного олигомера, содержание которого составляло 50% от общей массы остальных загружаемых компонентов [10].

Модификаторы с индексом Г получали в две стадии, первая из которых соответствует представленной ранее, а второй является стадия сплавления модифицирующего компонента гексаметоксиметилмеламина (ГМ-3) с синтезированным ранее олигоэфирным продуктом деструкции ПЭТ при температурах 170–180°C в течение 1–2 часов и избытком ГМ-3. Соотношение компонентов составляло 1:2.

При температурах более 180°C наиболее вероятна реакция переэтерификации полиэтилентерефталата глицерином. При удалении из зоны реакции более низкокипящего компонента – этиленгликоля – можно предположить, что в результате взаимодействия будут получаться олигоэфиры преимущественно следующего строения (рис. 1). В составе конечных продуктов синтеза могут присутствовать остатки низкомолекулярных компонентов, таких как этиленгликоль или глицерин. Такие продукты имеют температуры каплепадения по Убеллоде в пределах 48–64°C.

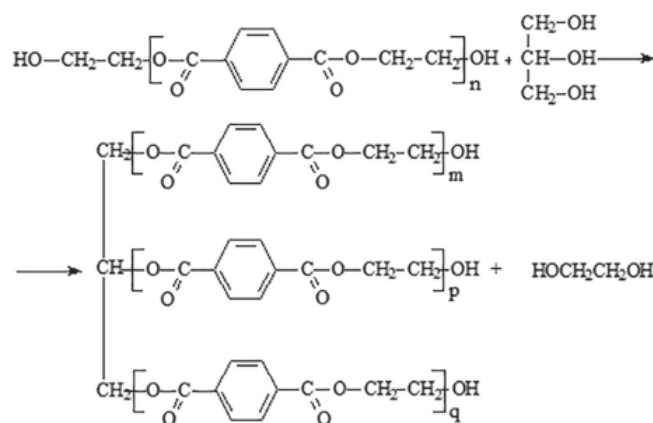


Рис. 1. Схема реакции взаимодействия ПЭТ и глицерина.

Таблица 1. Рецептуры получения олигоэфирных модификаторов (ОЭМ).

Модификатор	Содержание компонентов, мас. %.					
	ПЭТ	Глицерин	Лапрол-202	Лапрол-503	ГМ-3	НФФО
ПГ-30	70	30	–	–	–	–
ПГ-50	50	50	–	–	–	–
ПЛН-503	25	–	–	25	–	50
ПЛН-202	25	–	25	–	–	50
ПЛИ-40	60	–	40	–	–	–
ПЛИ-45	55	–	–	45	–	–
ПЛИ-50	50	–	50	–	–	–
ПГ-30Г	70	30	–	–	–	–
ПГ-50Г	50	50	–	–	3–10	–
ПЛИ-25Г	75	–	25	–	3–10	–
ПЛИ-30Г	70	–	30	–	3–10	–

Аналогичным представляется взаимодействие ПЭТ и Лапрол-202 (рис. 2).

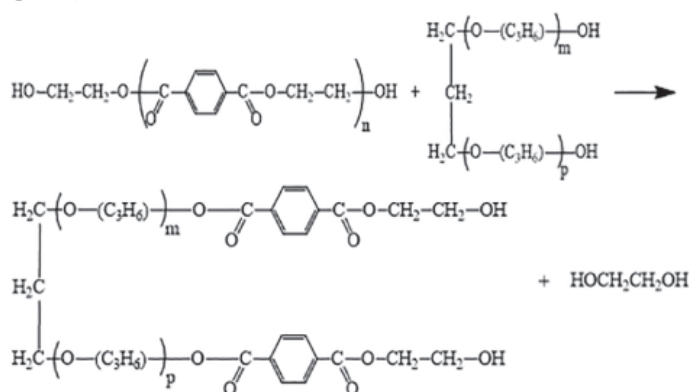


Рис. 2. Схема реакции взаимодействия ПЭТ и олигопропилендиола марки Лапрол-202.

При сплавлении олигоэфирного продукта деструкции ПЭТ с ГМ-3 в соотношении 1:2 при температуре 180°C получают вещества следующего строения (рис. 3). Реакция проходит с выделением метилового спирта. Такие модификаторы представляют собой твердые пластичные вещества с температурой плавления 122–145°C.

Прохождение реакций и строение образующихся модификаторов было подтверждено с помощью ДТА-анализа, ИК-Фурье спектроскопии и ^1H ЯМР-анализа [11].

Таким образом, были получены и исследованы гидроксилсодержащие олигоэфиры на основе продуктов химической деструкции вторичного полиэтилентерефталата и глицерина (ГЛН), олигопропилендиола марки Лапрол-202 (Л-202), олигопропилентриола Лапрол-503 (Л-503), олигопропиленполиолов Л-202 и Л-503 в

среде новолачного олигомера, а также олигопропиленполиолов и модифицирующего компонента гексаметоксиметилмеламин. Показано, что полученные олигоэфирные модификаторы (ОЭМ), в зависимости от составляющих их компонентов, представляют собой спектр продуктов от вязких жидкостей до твердых веществ с температурами плавления от 48°C до 172°C.

Для модификации новолачных олигомеров было использовано два метода. Первый осуществлялся путем сплавления СФ-0112 с продуктами термической деструкции вторичного полиэтилентерефталата при 150–160°C в течение 2 ч. Во втором методе операция сплавления была заменена на добавление СФ-0112 в реактор при синтезе модификаторов ПЛН-202 и ПЛН-503. Содержание модификаторов составляло 2–12 мас.ч.

Оценка влияния модификаторов на свойства НФФО проводилась по изменению температуры каплепадения ($T_{\text{кп}}$) и времени гелеобразования (ВГ) с гексаметилентетрамином (ГМТА). Введение ОЭМ в новолачный олигомер марки СФ-0112 приводит к снижению $T_{\text{кп}}$ со 120–125°C максимально до 84–86°C. В среднем, при введении до 12 мас.ч. модификатора, снижение достигает 20–25°C, что положительно сказалось на режимах производства и морфологической структуре получаемых из новолачных композиций материалов.

Введение всех типов модификаторов, за исключением основанных на олигопропилендиоле, приводит к снижению показателя времени гелеобразования со 120–132 с в среднем на 25–30 с, а добавление модификаторов, содержащих гексаметоксиметилмеламин, позволяет ускорить процесс сшивки в 3–4 раза, сокращая ВГ до 32–35 с. ДТА-исследование процесса взаимодействия НФФО с такими модификаторами показало, что в интервале 135–158°C между ними происходит реакция с экзопиком при 145°C. Данное обстоятельство подтверждает предположение, сделанное при решении

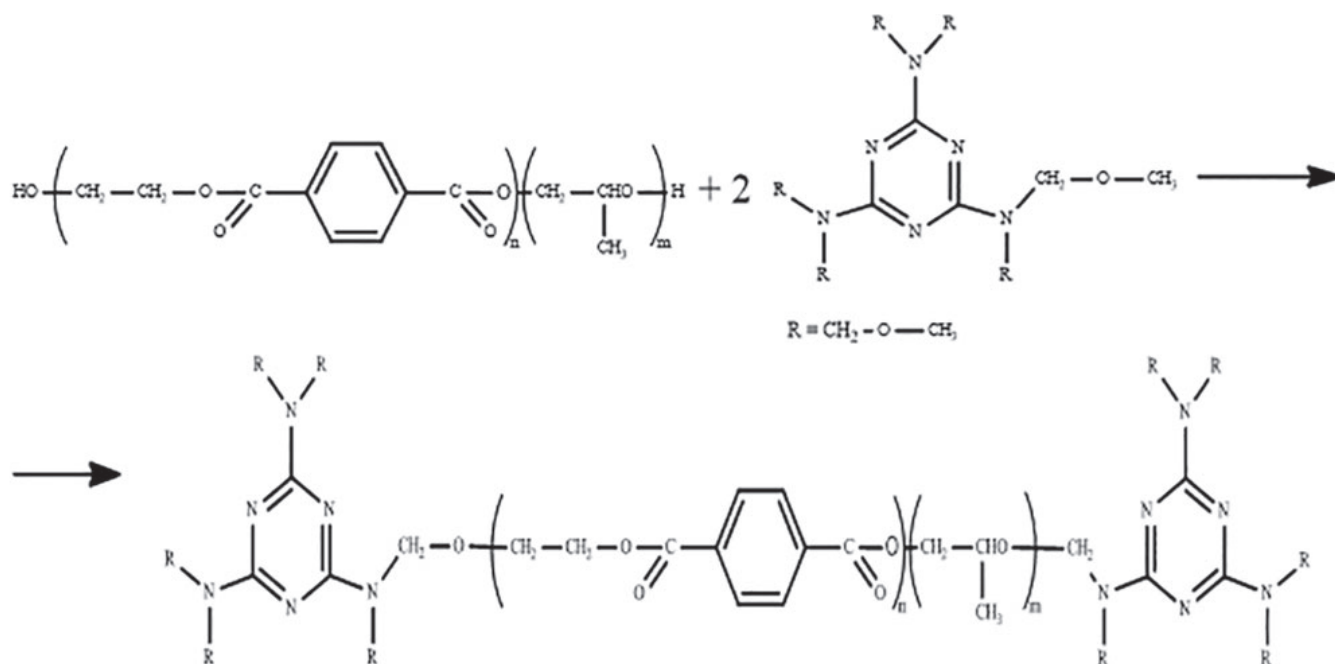


Рис. 3. Схема взаимодействия олигоэфирного модификатора и ГМ-3.

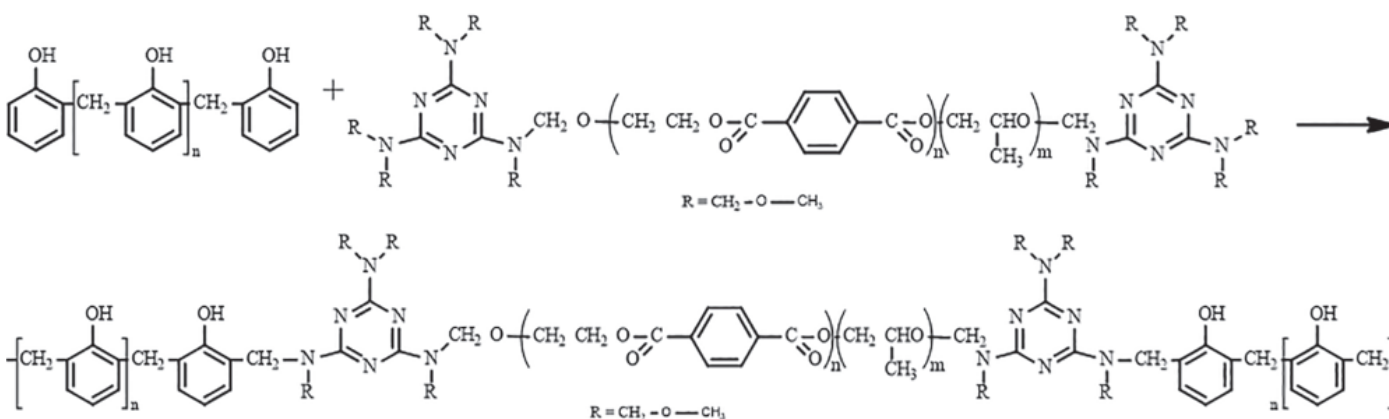


Рис. 4. Схема взаимодействия ОЭМ на основе ПЭТ и ГМ-3 с НФФО при отверждении.

Таблица 2. Свойства модифицированных пенопластов оптимального состава и промышленно выпускаемого пенопласта марки Тилен-А.

Пенопласт	Показатель						
	Разрушающее напряжение, МПа		Гель-фракция, %	Бензопоглощение, мас. %		Водопоглощение, мас. %	
	при сжатии	при изгибе		за 24 ч	за 30 суток	за 24 ч	за 30 суток
Тилен-А	1,2–1,4	0,8–1,0	98,5–99,5	9,7–15,8	16,8–18,8	2,4–3,2	24,0–26,0
ПГ-30	1,7–1,9	1,8–2,0	94,7–95,3	15,0–15,4	44,4–45,2	19,0–21,0	28,3–29,8
ПГ-50	1,4–1,6	1,6–1,8	92,3–93,4	18,5–19,2	50,1–50,6	74,2–74,7	88,2–89,1
ПЛН-202	2,8–3,0	2,6–2,8	95,5–96,0	3,7–4,1	4,3–5,0	2,5–2,8	5,5–7,2
ПЛН-503	1,8–2,0	1,8–2,0	91,7–92,0	37,0–39,0	94,0–98,0	12,0–14,0	64,0–67,0
ПЛ-25	2,2–2,4	2,2–2,4	95,2–96,0	9,8–10,0	52,3–54,1	6,4–7,0	15,8–16,2
ПЛ-30	3,2–3,4	3,2–3,4	–	5,2–6,0	9,8–11,0	5,0–5,5	10,2–11,0
ПЛ-40	3,6–3,8	5,0–5,2	95,5–96,4	3,6–4,3	9,3–10,0	3,1–4,0	9,5–10,1
ПЛ-45	3,2–3,4	4,1–4,3	–	2,5–3,1	4,3–5,0	2,9–3,1	4,3–4,6
ПЛ-50	2,8–3,0	2,6–2,8	96,9–98,0	1,7–1,9	3,7–3,9	2,3–2,5	3,5–3,7
ПГ-30Г	2,6–2,8	1,9–2,1	97,6–98,3	–	–	–	–
ПГ-50Г	2,4–2,6	1,6–1,8	96,2–97,1	60,0–62,0	168,2–169,8	37,0–40,0	148,0–160,5
ПЛ-25Г	3,1–3,3	3,5–3,7	98,7–99,5	30,5–32,1	130,1–133,0	25,7–26,5	84,1–85,9
ПЛ-50Г	2,6–2,8	2,6–2,8	98,0–99,0	7,2–7,7	42,1–43,8	5,7–6,8	34,4–36,1

Таблица 3. Свойства отвержденных эпоксидно-новолачно-полиэфирных блок-соолигомеров.

Содержание олигоэфира, мас. %	Разрушающее напряжение, МПа		Модуль упругости при изгибе, ГПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
	при сжатии	при изгибе			
0	164–172	126–148	3,8–4,1	11–14	174–178
2	165–173	130–152	3,9–4,2	12–15	172–176
3	167–173	138–158	4,0–4,2	13–16	168–172
4	168–174	165–186	4,3–4,5	14–18	164–169
5	168–176	148–171	4,1–4,3	15–16	160–165
8	166–178	136–162	3,9–4,1	14–16	156–159
10	164–178	128–156	3,8–3,9	12–15	152–157

вести в ОЭМ ГМ-3 – функциональные группы гексаметоксиметилмеламин позволял модификатору встраиваться в полимерную сетку при отверждении, что выражается в большем количестве взаимодействующих с НФФО групп в единицу времени, и, как следствие, приводит к ускорению процесса сшивки. Предложенная схема реакции отверждения представлена на рис. 4.

Для приготовления пенопластов за основу была принята композиция, содержащая 100 мас.ч. новолачной смолы, 9 мас.ч. отвердителя, 2,1 мас.ч. химического газообразователя, 1,5 мас.ч. пенорегулятора и от 2 до 12 мас.ч. олигоэфирных модификаторов на основе вторичного ПЭТ.

Сравнение свойств разработанных пенопластов оптимального состава с использованием рециклингового ПЭТ и промышленно выпускаемого пенопласта марки Тилен-А представлено в таблице 2.

В результате работы было установлено, что применение продуктов деструкции вторичного ПЭТ в составе пенопластов позволяет получить пеноматериалы конструкционного назначения и кажущейся плотностью 140–160 кг/м³ с показателями разрушающих напряжений, в 3–4 раза превышающими промышленно выпускаемый пенопласт марки Тилен-А и достигающими значений 3,6–3,8 МПа при сжатии, 5,0–5,2 МПа при изгибе, при введении модификатора в количестве 4–6 массовых частей. Использование в составе олигоэфирного модификатора, полученного деструкцией вторичного ПЭТ, глицерина, олигопропилендиола Лапрол-202, олигопропилендиола Лапрол-503 и гексаметоксиметилмеламин позволяет регулировать поглощающую способность пенопластов от 3–5 до 190% по бензопоглощению и от 3–5 до 140% по водопоглощению за 30 суток. Установлено, что применение модификаторов линейного строения с использованием олигопропилендиола Лапрол-202 позволяет увеличивать жизнеспособность порошковых композиций за счет снижения реакционной способности системы. Показано, что такие модификаторы дают возможность получать наиболее равномерную макроструктуру пеноматериалов, вследствие чего, по совокупности физико-механических и эксплуатационных характеристик, являются наиболее перспективными [12–16].

Олигоэфирные продукты химической деструкции ПЭТ в качестве модификаторов полимерных связующих

Описанные в предыдущем разделе олигоэфирные продукты деструкции вторичного ПЭТ в присутствии олигопропилендиола и

глицерина были успешно применены для модификации полимерных связующих для изготовления абразивных материалов и полимерно-битумных вяжущих, используемых при ремонте и строительстве дорог.

Разработанными олигомерными продуктами разложения вторичного ПЭТ была проведена модификация эпоксидно-новолачного блок-соолигомера (ЭНБС) с получением эпоксидно-новолачно-полиэфирных блок-соолигомеров (ЭНБПС).

Исследование свойств олигомерных композиций, отвержденных при 180°C в течение 6 ч, свидетельствует, что зависимость физико-механических характеристик от содержания олигоэфирной компоненты, как правило, носит экстремальный характер. Это наблюдается на примере зависимостей разрушающего напряжения при изгибе, модуля упругости при изгибе и ударной вязкости. При этом оптимальное содержание модифицирующего олигоэфира для получения максимальных показателей составляет 3–5 мас. %.

Свойства отвержденных образцов эпоксидно-новолачно-полиэфирных блок-соолигомеров на примере использования олигопропилендиола Л-503 представлены в таблице 3.

Показатели ЭНБПС по ряду характеристик существенно выше, чем показатели для ЭНБС. Особенно необходимо отметить повышение разрушающего напряжения при изгибе и модуля упругости при изгибе, которые составляют, соответственно, 165–186 МПа и 4,3–4,5 ГПа.

Повышение физико-механических характеристик отвержденных образцов на основе разработанных связующих обусловлено снижением внутренних напряжений в модифицированных полимерных сетках при оптимальном соотношении компонентов [17].

Практическое использование ОЭМ на основе продуктов деструкции вторичного ПЭТ может быть реализовано в приготовлении полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) для дорожного строительства. ПБВ применяется при строительстве, реконструкции, ремонте дорог, мостов и аэродромов. Его внедрение позволяет повысить деформационную устойчивость полимерасфальтобетона на всем диапазоне эксплуатационных температур, коррозионную стойкость покрытий, а также безопасность движения автомобилей.

Было изготовлено три варианта ПБВ с полимерными модификаторами на основе вторичного полиэтилентерефталата. Результаты исследования эксплуатационных характеристик полученных композиций представлены в таблице 4.

Таблица 4. Сравнительные характеристики битума нефтяного дорожного марки БНД 60/90, приготовленных с добавками.

Наименование показателя	Модификатор на основе вторичного ПЭТ			Норма по ГОСТ Р 52056-2003
	ПЛ-25 ($T_{пл} = 170-180^\circ\text{C}$)	ПЛ-30 ($T_{пл} = 110-120^\circ\text{C}$)	ПГ-40 ($T_{пл} = 55-65^\circ\text{C}$)	
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при 25°C	58	57	61	Не менее 60
Растяжимость, см, при 25°C	46,5	32	51,8	Не менее 25
Температура размягчения по кольцу и шару, $^\circ\text{C}$	52,9	52,8	64	Не ниже 54
Изменение температуры размягчения после прогрева	0,9	1,3	2,8	Не более 5

Полученные данные показывают, что олигоэфирные на основе вторичного ПЭТ могут использоваться в качестве модифицирующих добавок в полимерно-битумное вяжущее. Основные показатели ПБВ (пенетрация, температура размягчения, растяжимость) в пределах погрешности соответствуют нормам ГОСТ Р 52056-2003. В отличие от полимеров стирол-бутадиен-стирольной структуры, которые в настоящее время применяются в приготовлении вяжущих, используемые добавки значительно дешевле. Введение их в битумный композит не требует специальной адаптации оборудования, что, несомненно, делает связанные с ними разработки актуальными [18].

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

Успешные работы по созданию эффективных модификаторов на основе отходов ПЭТ привели к следующему шагу – разработке таких продуктов, которые сами могли бы выступать в роли полимерного связующего.

Гликолиз вторичного ПЭТ путем переэтерификации позволяет получать терефталевые олигомеры, которые, в свою очередь, могут реагировать с малеиновым ангидридом и другими двухосновными кислотами до образования ненасыщенных полиэфирных смол (НПС).

Для проведения реакции гликолиза к хлопьям вторичного ПЭТ 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, снабжённую перемешивающим устройством и обратным холодильником. В масляную баню погружали колбу и термпару, подсоединённую к датчику температуры. Процесс проводили при непрерывном перемешивании и продувке диоксидом углерода. Реакционную массу нагревали до $190-210^\circ\text{C}$, 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.

Таблица 5. Рецептуры исследуемых продуктов переэтерификации ПЭТ с ЭГ.

Название композиции	Состав композиции, мас.ч.			
	ПЭТ	ЭГ	МА	ФА
Н-ПЭГТ-0,1	100	10	25	25
Н-ПЭГТ-0,2	100	20	25	25
Н-ПЭГТ-0,3	100	30	25	25
Н-ПЭГТ-0,4	100	40	25	25
Н-ПЭГТ-0,5	100	50	25	25

Для получения ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) проводили реакцию переэтерификации продуктов гликолиза с малеиновым (МА) и фталевым ангидридом (ФА). В колбу загружали

Таблица 6. Физико-механические характеристики отвержденных композиций НПС.

Ускоритель, 0,5 мас.ч.	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Фактическая плотность образцов, кг/м ³	Содержание гель-фракции, %	Термостойкость, $^\circ\text{C}$
Гидроксид марганца	28,5	1090	84	220
Стеарат кобальта	27,0	1100	78	180
Ацетилацетон	11,4	1160	46	140

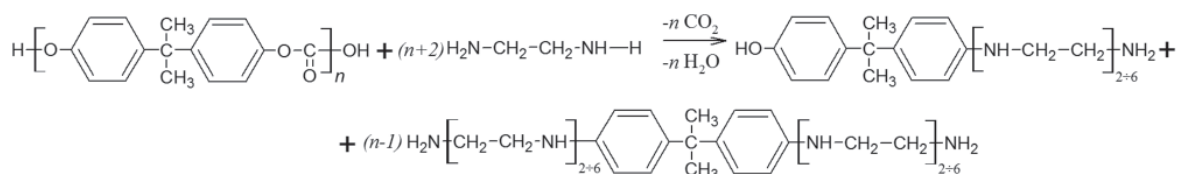


Рис. 5. Предполагаемая схема реакции взаимодействия ПЭТ и ПЭПА.

расчётное количество реагентов (таблица 5). Переэтерификацию проводили при температурах $190-210^\circ\text{C}$.

Для получения изделий в остывшую до комнатной температуры растворенную в мономере смолу вводили каталитическую систему Бутанокс М-50 в количестве 2,5 мас.ч. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение суток. Свойства полученных материалов на основе композиции Н-ПЭГТ-0,5 представлены в таблице 6.

Разработанные ненасыщенные полиэфирные смолы на основе гликолизированного продукта Н-ПЭГТ-0,5 отверждаются под действием известных промышленно выпускаемых каталитических систем. Анализ влияния различных ускорителей на физико-механические и эксплуатационные характеристики материалов позволил установить, что наилучшими ускорителями в данных системах являются стеарат кобальта и гидроксид марганца.

Термомеханические испытания образцов указывают на высокую термостойкость материалов, 10% деформация была достигнута при температурах $180-220^\circ\text{C}$. Полученные материалы обладают высоким содержанием гель-фракции (78–84%), являются жесткими и не дают усадки при отверждении [19].

Отвердители эпоксидных смол, модифицированные продуктами деструкции вторичного ПЭТ

Ранее было установлено, что модификация различных олигомерных связующих продуктами химического рециклинга ПЭТ приводит к повышению физико-механических и эксплуатационных свойств полимерных материалов. Было принято решение опробовать разработанные олигоэфирные продукты для регулирования свойств заливочных эпоксидных вспенивающихся композиций холодного отверждения. Однако в этом случае положительных результатов добиться не удалось: введение низковязких ОЭМ на основе ПЭТ приводило к нарушению макромолекулярной структуры получаемых пенопластов и низкой степени сшивки, а высоковязкие ОЭМ нарушали процесс образования пены. Как следствие, образцы имели пониженные прочностные характеристики, а кажущаяся плотность не поддавалась прогнозированию.

Было решено пойти по пути внедрения фрагментов ПЭТ непосредственно в сетку отверждающейся эпоксидной смолы. Исследования привели к развитию ещё одного направления работ кафедры: химическому рециклингу полиэтилентерефталата методом аминоллиза.

В качестве основы для синтеза отвердителя был выбран промышленный сшивающий агент ПЭПА, представляющий собой смесь линейных алифатических аминов. Получаемые продукты представляют собой вязкие жидкости светло-коричневого цвета [20].

При совмещении ПЭПА с ПЭТ протекает реакция аминоллиза, в результате которой, предположительно, происходит встраивание

фрагментов деструктированного полимера в цепи полиаминного отвердителя – ПА-Т. Содержание ПЭТ в синтезированном продукте составляет 25 мас.%. Структура полученных соединений устанавливалась методом ИК-спектроскопии и представлена на рис. 5.

В качестве эпоксидной смолы, на которой оценивалось влияние продуктов аминотермического отверждения ПЭТ, выступала эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20, ввиду ее доступности, хороших свойств и подходящей для заливочных компаундов вязкости.

Пенопласты получали путём смешения трёх компонентов: ЭД-20, вспенивателя и отвердителя ПА-Т.

Физико-механические испытания пеноматериалов показали перспективность использования разработанных отвердителей с применением продуктов аминотермического отверждения ПЭТ. Получаемые пеноэпоксиды отличаются повышенной пластичностью, в сравнении с немодифицированными материалами, и повышенными показателями прочности при сжатии и содержанием гель-фракции – 4,7 МПа и 91,9% соответственно [21].

Заключение

Работы, проводимые на кафедре химической технологии полимеров Санкт-Петербургского технологического института (технического университета) в области химического рециклинга полиэтилентерефталата, показывают перспективность и высокую практическую значимость выбранного направления исследований. С одной стороны, использование вторичного ПЭТ для модификации существующих полимерных материалов позволяет решать глобальную проблему переработки бытовых отходов, что ведет к снижению экологической нагрузки, экономии дорогостоящих сырьевых ресурсов. С другой стороны, позволяет получать новые продукты и материалы с целым комплексом полезных свойств и улучшенных физико-механических и эксплуатационных характеристик. По результатам исследований в области модификации полимеров продуктами химической деструкции ПЭТ было получено два патента РФ на изобретение [10, 18] и находится в рассмотрении одна заявка [20].

Литература

- European Union. Directive 2008/98/EC of the European parliament and of the council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Official Journal of the European Union. – 2008.
- Российская Федерация. Распоряжение Правительства РФ от 25.01.2018 N 84-р «Об утверждении Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года». – Москва, 2018. – 59 с.
- Волкова, А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров / А.В. Волкова. – Москва. Центр развития НИУ ВШЭ, 2020. – 74 с.
- Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
- Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
- Дворко, И.М. Пенополиуретаны на основе олигоэфирных продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата / И.М. Дворко, Д.А. Панфилов // Естественные и технические науки. – М.: Спутник+, 2014. – № 5 (73). – С. 179–183.
- Дворко, И.М. Свойства пенопластов Тилен-А и области их применения / И.М. Дворко, Л.В. Щемелева // В сб. Новые пластмассы и эластомеры: Мат-лы науч.-техн. семинара. – Санкт-Петербург: МЦЭНТ, 1996. – С. 14–16.
- Дворко, И.М. Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных композиций, модифицированных сложными олигоэфирами / И.М. Дворко, Л.В. Щемелева, М.В. Мохов // Пластические массы. – 2004. – №3. – С. 40–41.
- Дворко, И.М. Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных композиций, модифицированных простыми олигоэфирами / И.М. Дворко, Л.В. Щемелева, М.В. Мохов // Пластические массы. – 2011. – №9. – С. 33–35.
- Пат. 2496805 Российская Федерация, МПК С 08 J 11/04. Способ получения полимерных композиций с использованием стадии переработки отходов полиэтилентерефталата / Дворко И.М., Плаксин А.Л., Панфилов Д.А. и др.; заявитель и патентообладатель Дворко И.М., Плаксин А.Л., Панфилов Д.А. и др. – 2011143206/05; заявл. 25.10.11; опубл. 27.10.13.
- Панфилов Д.А. Композиции и пеноматериалы конструкционного назначения, модифицированные олигомерами на основе вторичного полиэтилентерефталата: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Д. А. Панфилов; СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2015. – 157 с.
- Панфилов, Д.А. Дифференциальный термический анализ порошковых композиций на основе новолачных фенолоформальдегидных олигомеров и продуктов деструкции полиэтилентерефталата / Д.А. Панфилов, В.К. Крыжановский, И.М. Дворко // Естественные и технические науки. – М.: Спутник+, 2013. – № 3(65). – С. 314–319.
- Панфилов, Д.А. Пеноматериалы конструкционного назначения на основе новолачных композиций, модифицированных олигоэфирами / Д.А. Панфилов, И.М. Дворко // Пластические массы. – 2014. – № 1–2. – С. 51–53.
- Панфилов, Д.А. Регулирование свойств терморезистивных пенопластов вторичным полиэтилентерефталатом / Д.А. Панфилов, Р.Я. Дебердеев, И.М. Дворко // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2014 – Т.17, №9 – С. 123–125.
- Панфилов, Д.А. Применение отходов полиэтилентерефталата для получения пенофенопластов конструкционного назначения / Д.А. Панфилов, И.М. Дворко, М.Б. Аликин, Г.Э. Литосов // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». – 2016. – №10. – С. 34–37.
- Panfilov, D.A. The Effect of Oligoethers Based on Secondary Polyethylene Terephthalate and Oligopropylene Diol on the Properties of Novolac Compounds / D.A. Panfilov, I.M. Dvorko // Polymer Science, Series D, 2018, Vol. 11, No. 2, pp. 169–173.
- Получение и исследование эпоксидно-новолачно-полиэфирных блок-сополимеров / В.В. Цой, И.М. Дворко, Д.А. Панфилов, Е.В. Москалев // Актуальные вопросы современной науки: Материалы международной научной конференции. – СПб.: Открытие, 2012. – С. 45–47.
- Пат. 2573012 Российская Федерация, МПК С 08 J 11/24, С 08 L 95/00. Полимерно-битумное вяжущее / Сыроежко А.М., Дворко И. М., Панфилов Д. А., и др.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО СПбГТИ(ТУ). – 2015101201/05; заявл. 19.01.15; опубл. 20.01.16. Бюл. № 2.
- Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата / Д.А. Панфилов, М.Б. Аликин, И.М. Дворко, Н.А. Лавров // Пластические массы. – 2019. – № 9–10. – С. 20.
- Заявка 2019129956 Российская Федерация, С 08 G 11/04. Способ получения продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата для конструкционных материалов / Д.А. Панфилов, М.Б. Аликин, И.М. Дворко, Г.Э. Литосов и др.; – 2019. заявл. 23.09.2019. 21.
- Влияние динамической вязкости эпоксидной композиции на свойства пеноматериалов, получаемых на ее основе / Д.А. Панфилов, М.Б. Аликин, И.М. Дворко, Н.А. Лавров, Г.Э. Литосов, Ю.В. Полякова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – №6. – С. 5–9.