

Исследование способов получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата

Study of methods for obtaining unsaturated polyester resins based on recycled polyethylene terephthalate

К.А. КИРШАНОВ, Р.В. ТОМС, А.Ю. ГЕРВАЛЬД

K.A. KIRSHANOV, R.V. TOMS, A.YU. GERVALD

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

kirill_kirshanov@mail.ru

В работе получены ненасыщенные полиэфирные смолы на основе продуктов химического рециклинга вторичного полиэтилентерефталата различными агентами. Изучены основные характеристики полученных ненасыщенных полиэфирных смол. В сравнении с другими показаны преимущества процесса, основанного на одновременном гликолизе и межцепном обмене полиэтилентерефталата и олигоэтилентерефталата с гидроксильными концевыми группами, а именно: возможность получения полиэфирных смол с высокой молекулярной массой (M_w) 3100 г/моль и меньшее влияние побочных реакций и реакций деструкции.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, ПЭТ, ПЭТФ, химический рециклинг, гликолиз, сложные олигоэфиры, ненасыщенные полиэфирные смолы

In this work, methods for obtaining unsaturated polyester resins based on the products of chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate with various agents are compared. A process based on simultaneous glycolysis and interchain exchange of polyethylene terephthalate and oligoethylene phthalate with hydroxyl end groups has been proposed. The advantages of this process are shown, including rapid obtaining polyester resins of high molecular weight and the lesser influence of side reactions and degradation reactions. The unsaturated resin with a weight average molecular weight of 3100 g/mol was obtained.

Keywords: polyethylene terephthalate, PET, chemical recycling, glycolysis, oligoesters, unsaturated polyester resins

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-46-49

Введение

Утилизация отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) представляет собой актуальную задачу современной науки и промышленности [1, 2]. При этом одновременно происходит активное развитие и дальнейший рост мощностей производства полиэфиров. Так, в стратегии развития химического комплекса России до 2030 года среди продуктовых направлений промышленности первым приоритетом обозначены, в том числе, полиэтилентерефталат, волокна на его основе и терефталевая кислота [4].

В настоящее время основным способом рециклинга ПЭТ является дробление с последующим гранулированием. Этот способ имеет ряд недостатков [5]. Он приводит к снижению значимых характеристик ПЭТ в каждом цикле переработки, чувствителен к влажности, зачастую требует раздельного сбора отходов разных цветов. Этим недостатком лишен химический рециклинг полиэтилентерефталата [5–7]. Наиболее исследованы гидролиз и алкоголиз (метанолиз), которые позволяют получить терефталевую кислоту (ТФК) и диметилтерефталат (ДМТФ), соответственно. В меньшей степени актуальны для ПЭТ ацидолиз и эфирилиз [6, 7]. В последнее время можно наблюдать наиболее активное развитие именно гликолиза ПЭТ [1].

Гликолиз представляет собой химическую реакцию взаимодействия ПЭТ с соединениями, которые имеют в своей структуре две и более гидроксильные группы. В качестве таких соединений, так называемых агентов гликолиза, используют этиленгликоль (ЭГ) [1, 2, 5–7], диэтиленгликоль (ДЭГ), редко другие гликоли [5–7], а также продукт гликолиза ПЭТ этиленгликолем – бис(2-гидроксиэтил терефталат) (БГЭТ) [2, 3, 8], олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами – как олигоэтилентерефталаты (ОЭТ) [2, 3], так и другие сложные олигоэфиры [9, 10].

Основной целью химического рециклинга вторичного ПЭТ является получение мономеров и различных сополиэфиров. В свою очередь, из мономеров можно получить ПЭТ, по свойствам ана-

логичный первичному. Такой полимер может быть использован в тех же областях, что и первичный – в изделиях пищевого и медицинского назначения [11–13]. Из сополиэфиров на основе ПЭТ чаще всего получают аморфные материалы для волокон, в которые включены звенья 1,4-циклогенсандиметанола [14], изофтала-та [15], фурандикарбоновой кислоты [16], 1,3-пропандиола [17] и 2-метил-1,3-пропандиола [18], изосорбида [19], фталата [20, 21].

Кроме ПЭТ и волокон на его основе, в стратегии развития химического комплекса упомянуты и промышленные лакокрасочные материалы. Такие материалы производят, в том числе, на основе ненасыщенных полиэфирных смол (НПС). При этом одним из основных мономеров для их синтеза является малеиновый ангидрид (МА), который также обозначен в стратегии продуктовым направлением первого приоритета. Другими часто используемыми мономерами являются фталевый ангидрид (ФА) или фталевая кислота, малеиновая или фумаровая кислоты, ЭГ, ДЭГ, 1,2-пропиленгликоль. Актуальным направлением исследования является получение ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного ПЭТ. Для получения таких НПС используют выделенный и очищенный продукт гликолиза ПЭТ этиленгликолем [22] или пропиленгликолем [23], гликолизат без разделения [24], ортофталевую смолу на основе вторичного ПЭТ [25].

Можно выделить различные подходы к получению ненасыщенных полиэфирных смол из продуктов химического рециклинга ПЭТ. Первый состоит в гидролизе или алкоголизе ПЭТ до ТФК или ДМТФ [5–7] и последующем синтезе НПС с добавлением остальных мономеров (рис. 1, а). Другим способом является синтез смолы на основе продукта гликолиза ПЭТ низкомолекулярным гликолем [1, 2, 5–7, 22–24], обычно этиленгликолем [22, 24] (рис. 1, б). Оба способа предполагают снижение молекулярной массы ПЭТ преимущественно до низкомолекулярных веществ – ТФК, ДМТФ, БГЭТ – и последующую поликонденсацию до более высоких молекулярных масс, соответствующих олигоэфирам.

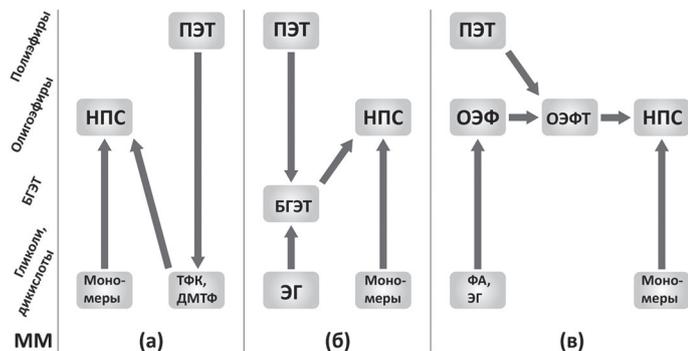


Рис. 1. Основные подходы к получению полиэфирных смол на основе продуктов химического рециклинга вторичного полиэтилентерефталата.

Перспективным может быть получение НПС на основе продуктов химического рециклинга вторичного ПЭТ, полученных под действием на ПЭТ олигоэфиров с концевыми гидроксильными группами [2, 3, 9, 10]. Такой способ (рис. 1в) включает протекание не только гликолиза, но и межцепного обмена, при этом обе реакции протекают одновременно. В качестве агентов гликолиза в таких реакциях целесообразно использовать олигоэфиры на основе других мономеров, используемых для синтеза ненасыщенных полиэфирных смол. Например, хорошо известен способ синтеза олигоэтиленфталатов (ОЭФ) из фталевого ангидрида и этиленгликоля. Подобный процесс будет представлять собой ступенчатое снижение молекулярной массы: от ПЭТ до олиго(этилен фталат-со-терефталатов) под действием олигоэтиленфталатов, от олиго(этилен фталат-со-терефталатов) до НПС под действием других мономеров: диэтиленгликоля, малеинового ангидрида.

Таким образом, целью работы является сравнение способов получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата при использовании диметилтерефталата как продукта метанолиза ПЭТ, продуктов гликолиза этиленгликолем или олигоэтиленфталатами.

Материалы и методы

ПЭТ использован в виде вторичного прозрачного ПЭТ-флекса с долей основной фракции не менее 95%, размером хлопьев от 5 до 10 мм. Среднечисловая молекулярная масса вторичного ПЭТ составляет 26000 г/моль [8].

В качестве мономеров использованы фталевый ангидрид (ч.д.а.), очищенные перегонкой этиленгликоль (ч.д.а.) и диэтиленгликоль (ч.д.а.), которые также выступили агентами гликолиза. Реагенты предоставлены компанией ОАО «Жилевский завод пластмасс». Также использован диметилтерефталат (х.ч., Sigma Aldrich). В качестве катализатора проводимых процессов использовали двухводный ацетат цинка (х.ч., Sigma Aldrich).

Гликолизат ВНЕТ-1 получали гликолизом вторичного ПЭТ. Для этого к 100 г вторичного ПЭТ добавляли раствор 2,28 г двухводного ацетата цинка в 250 г этиленгликоля при 190°C, после чего систему перемешивали при 250 об/мин до полного исчезновения фазы ПЭТ. Затем реакционную смесь переносили в 1 л воды и охлаждали в течение 2 часов. Отфильтрованный осадок сушили до достижения постоянной массы.

Олигоэтилентерефталат (ОЭФ) ОЕР-1 получали поликонденсацией этиленгликоля и фталевого ангидрида. В расплав ангидрида при температуре 140°C вводили этиленгликоль в мольном соотношении ангидрида к гликолю 1:1,25. Затем систему выдерживали при постоянной температуре в течение 1,5 часов, после чего температуру увеличивали до 190°C и вели реакцию под вакуумом 40 мбар до окончания выделения низкомолекулярных соединений.

Для получения олиго(этилен фталат-со-терефталата) (ОЭФТ) ОЕРТ-1 проводили одновременный гликолиз и межцепной обмен РЕТ-1 и ОЕР-1. Образцы были совместно расплавлены при температуре 275°C в атмосфере инертного газа (азот), после чего температуру понижали до 250°C и вели реакцию в течение 1,5 часов при перемешивании 50 об/мин.

Синтез ненасыщенных полиэфирных смол вели при температуре 150°C под вакуумом 40 мбар до окончания выделения низкомолекулярных соединений. Мольные соотношения мономеров и звеньев олигомерных агентов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов ненасыщенных полиэфирных смол USP-1, USP-2 и USP-3.

Реагент	Соотношение количества вещества реагентов (звеньев реагентов)		
	в UPR-1	в UPR-2	в UPR-3
МА	1	1	1
ДЭГ	1	1	1
ФА	1	1	0
ЭГ	2	0	0
ДМТФ	1	0	0
ВНЕТ-1	0	1	0
ОЕРТ-1	0	0	2

Состав исходного сырья подтверждали методом ИК-НПВО-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра Spectrum Two FT-IR Spectrometer фирмы PerkinElmer в области 4000–400 см⁻¹. Для этого определяли коэффициент корреляции спектров ПЭТ-флекса РЕТ-1 и чистого ПЭТ.

Термическое поведение ПЭТ и полупродуктов ВНЕТ-1, ОЕР-1 и ОЕРТ-1 исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH Geratebau GmbH) в атмосфере инертного газа (аргон) со скоростью потока 100 мл/мин в интервале температур от 0 до 300°C. Измерения проводили при скорости нагревания 10 град/мин.

Молекулярно-массовые характеристики исследовали методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе Gilson. Анализ проводили при температуре 25°C в тетрагидрофуране (ТГФ) со скоростью потока 1,0 мл/мин. Для разделения использовали колонку PLgel 3 µm MIXED E. Для анализа готовили раствор полимера в элюенте с концентрацией полимера, не превышающей 1 мг/мл и не менее 0,7 мг/мл. ММ рассчитывали по стандартам полистирола (ПС) фирмы Agilent.

Полимеризация кратных связей является одной из основных побочных реакций при синтезе ненасыщенных полиэфирных смол. В исследованиях все смолы получали без использования ингибиторов радикальной полимеризации. Для определения влияния этого процесса при разных способах получения смол определили массовую долю растворимой в стироле фракции ω_s. К образцу ненасыщенной полиэфирной смолы массой m₁ при температуре 25°C добавляли равную массу стирола, после чего систему оставляли на 12 часов. Затем раствор смолы в стироле декантировали, остаточную шитую фракцию высушивали до достижения постоянной массы m₂. Долю растворимой в стироле фракции рассчитывали по формуле (1):

$$\omega_s = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

Цветность образцов определяли по шкале Гарднера в соответствии с ASTM D1544.

Результаты и обсуждение

На ИК-Фурье спектре образца ПЭТ-флекса РЕТ-1 (рис. 2) присутствуют полосы поглощения 2957, 2921, 2851, 1715, 1608, 1580, 1504, 1472, 1451, 1409, 1387, 1369, 1339, 1243, 1176, 1116, 1096, 1042, 970, 897, 873, 844, 723 см⁻¹. Эти полосы соответствуют частично кристаллическому ПЭТ [26]. Коэффициент корреляции спектров образца РЕТ-1 и чистого ПЭТ составил 99,7%.

На кривой ДСК образца РЕТ-1 (рис. 3) площадь пика плавления (250°C) значительно превосходит площадь пика кристаллизации (125°C), что подтверждает частично кристаллический характер образца РЕТ-1. Температура плавления также соответствует температуре плавления ПЭТ, приведенной в литературе [1, 8].

На кривой ДСК образца ВНЕТ-1 (рис. 3) присутствует пик 110°C, который соответствует плавлению бис(2-гидроксиэтил)терефталата [1]. Кроме того, на кривой заметны менее интенсивные пики 130 и 210°C, которые могут соответствовать плавлению растворов олигомеров с разной степенью поликонденсации друг в друге [2], а также кипению этиленгликоля.

Молекулярно-массовое распределение образца ВНЕТ-1 подтверждает выводы, сделанные на основании результатов ДСК (рис. 3). На кривой ГПХ присутствуют четко выраженные пики 258, 499 и 756 г/моль, которые соответствуют БГЭТ, димеру и тримеру, соответственно. Также присутствует слабый пик (159 г/моль), который

соответствует продукту побочных процессов гидролиза – терефталевой кислоте.

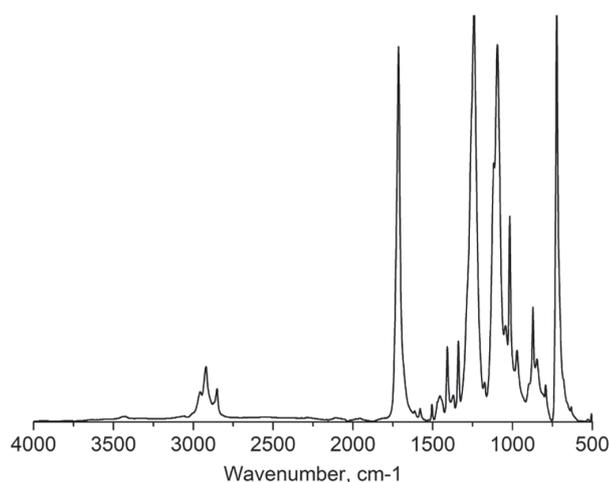


Рис. 2. ИК-Фурье спектр образца РЕТ-1.

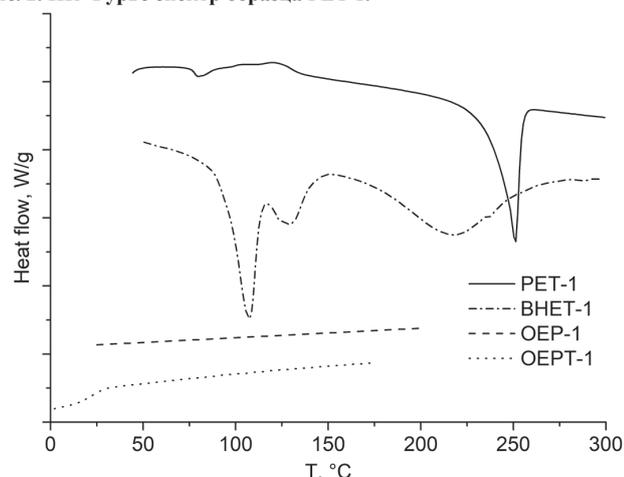


Рис. 3. Кривые ДСК образцов РЕТ-1, ВНЕТ-1, ОЕР-1 и ОЕРТ-1, инертная среда – аргон, скорость сканирования – 10 град/мин.

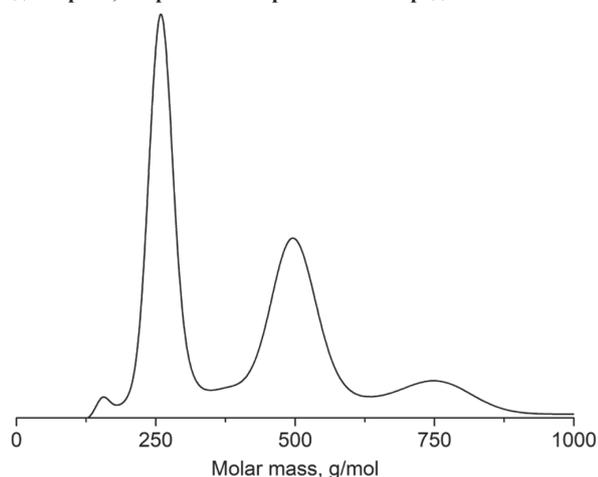


Рис. 4. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ образца ВНЕТ-1.

Кривые ДСК образцов ОЕР-1 и ОЕРТ-1 представляют собой прямые линии без пиков, что свидетельствует об аморфности образцов. Это соответствует известным литературным данным [20, 21].

Кривые ГПХ образцов ОЕР-1 и ОЕРТ-1 приведены на рис. 5. Синтезированный олигоэтиленфталат обладает среднечисловой (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярными массами 759 и 1335 г/моль соответственно, коэффициент полидисперсности (PDI) составляет 1,76. Рассчитанная конверсия для ОЕР-1 составляет 99,13%. Условная расчетная конверсия для олиго(этилен фталат-со-терефталата) ОЕРТ-1 составляет 99,68% при среднечисловой молекулярной массе 1502 г/моль, средневесовой 3124 г/моль и коэффициенте полидисперсности 2,08.

Далее проводили синтез ненасыщенных полиэфирных смол. Время синтеза до окончания выделения низкомолекулярных сое-

динений составило 4,5 часа при синтезе смолы UPR-1, 4 часа в случае UPR-2 и 2 часа – для UPR-3. Такая разница по времени реакции связана с различной природой процессов. Полиэфирные ненасыщенные смолы UPR-1 и UPR-2 синтезированы с преимущественным протеканием поликонденсации более низкомолекулярных (UPR-1) или менее низкомолекулярных (UPR-2) мономеров. При получении смолы UPR-3 основной вклад вносили реакции гликолиза олиго(этилен фталат-со-терефталата) диэтиленгликолем и различными олигоэфирными с концевыми гидроксильными группами, которые не приводят к образованию низкомолекулярных соединений. Кривые ГПХ ненасыщенных полиэфирных смол приведены на рис. 6.

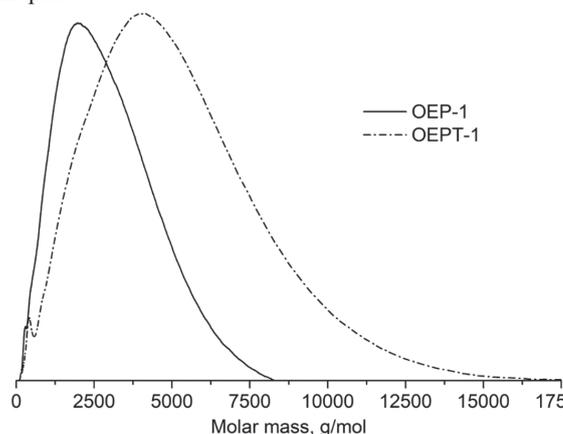


Рис. 5. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ образцов ОЕР-1 и ОЕРТ-1.

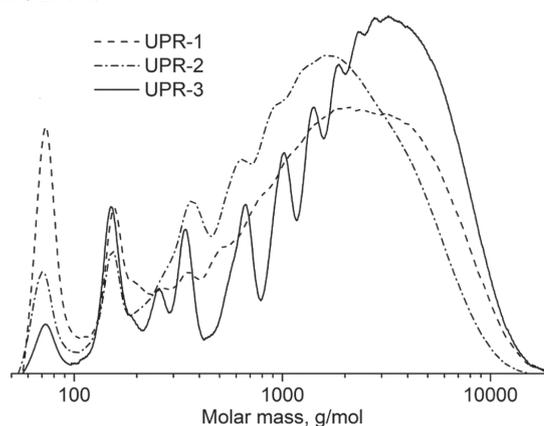


Рис. 6. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ образцов USP-1, USP-2 и USP-3.

Первые два пика соответствуют низкомолекулярным соединениям – этиленгликолю (69 г/моль) и фталевой и терефталевой кислоте (153 г/моль), образование которой происходит при гидролизе фталевого ангидрида, БГЭТ, олигоэфиров. Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы, определенные по кривым ГПХ смол, а также индекс полидисперсности и другие характеристики приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики образцов ненасыщенных полиэфирных смол USP-1, USP-2 и USP-3.

Образец	M_n , г/моль	M_w , г/моль	PDI	ω_s , %	Цветность (по Гарднеру)
UPR-1	428	2392	5,58		5
UPR-2	557	1942	3,49		4
UPR-3	945	3101	3,28	100	2

Молекулярно-массовые характеристики ненасыщенных смол UPR-1 и UPR-2 сопоставимы, однако смола на основе диметилтерефталата обладает более низкой среднечисловой молекулярной массой и большим коэффициентом полидисперсности, чем НПС на основе гликолизата, за счет высокого содержания низкомолекулярных соединений. Полученная гликолизом ненасыщенная полиэфирная смола UPR-3 обладает наибольшей среднечисловой и средневесовой молекулярной массой при наименьшем коэффициенте полидисперсности, несмотря на ярко выраженные пики этиленгликолевого и диэтиленгликолевого диэфиров терефталевой

кислоты. Цветность образца зависит в первую очередь от побочных реакций образования альдегидов [27]. В ряду образцов UPR-1, UPR-2, UPR-3 происходит уменьшение значения цветности по Гарднеру и увеличение доли растворимой фракции. Оба этих факта могут быть объяснены накоплением эффектов побочных реакций при более длительном протекании процесса.

Выводы

Сопоставлены три подхода к получению ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного ПЭТ: на основе диметилтерефталата, бис(2-гидроксиэтил)терефталата и его олигомеров, олиго(этилен фталат-со-терефталатов). Смесь БГЭТ и олигоэтилентерефталатов получена гликолизом ПЭТ под действием этиленгликоля, ОЭФТ получены гликолизом и межцепным обменом ПЭТ и олигоэтиленфталата. Показано, что способ получения НПС, основанный на гликолизе ПЭТ олигоэфирными с концевыми гидроксильными группами, позволяет получить смолу с наибольшими молекулярными массами ($M_n = 945$ г/моль, $M_w = 3101$ г/моль), наименьшей полидисперсностью (3,28). Также способ позволил максимально избежать протекания побочных и деструктивных реакций и получить полностью растворимую НПС.

При получении полиэфирных смол на основе ПЭТ под действием олигоэфиров отсутствует необходимость в температурах более 250°C, все этапы могут быть осуществлены последовательно в одном емкостном реакторе периодическим способом, в рецептуре используют широкодоступное сырье. В связи с этим актуальны дальнейшие исследования процессов химического рециклинга ПЭТ под действием олигоэфиров с целью определения возможности их масштабирования до промышленных объемов.

Литература

1. Киршанов К.А., Гервальд А.Ю., Томс Р.В. Получение сложных олигоэфиров направленной гликолитической деструкцией отходов полиэтилентерефталата. Пластические массы, 2020, №11–12, с. 51–53. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-51-53>.
2. Киршанов К.А., Томс Р.В. Исследование гликолиза полиэтилентерефталата смесью бис(2-гидроксиэтил)терефталата и его олигомеров. Пластические массы, 2021, №3–4, с. 50–52. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-50-52>.
3. Kirshanov, K., Toms, R., Melnikov, P., Gervald, A. Investigation of Polyester Tire Cord Glycolysis Accompanied by Rubber Crumb Devulcanization. *Polymers* 2022, 14, 684. <https://doi.org/10.3390/polym14040684>
4. Приказ Министерства промышленности и торговли РФ, Министерства энергетики РФ от 8 апреля 2014 года N 651/172 «Об утверждении Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года» (с изменениями на 14 января 2016 года) [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru>. Дата обращения: 15.01.2022.
5. Damayanti, Wu, H.-S. Strategic Possibility Routes of Recycled PET. *Polymers* 2021, 13, 1475. <https://doi.org/10.3390/polym13091475>.
6. Shojaei, B., Abtahi, M., Najafi, M. Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability. *Polym. Adv. Technol.* 2020, 31, 2912–2938. <https://doi.org/10.1002/pat.50232912>.
7. Barnard, E.; Jonathan, J.; Arias, R.; Thielemans W. Chemolytic depolymerisation of PET: a review. *Green Chem.* 2021, 23, 3765–3789. <https://doi.org/10.1039/d1gc00887k>.
8. El Mejjati A., Harit T., Riahi A., Khiari R., Bouabdallah I., Malek F. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). Application to the synthesis of multiblock copolyesters. *EXPRESS Polym. Lett.* 2014, 8(8), 544553. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.58>
9. Colomines, G.; Robin, J.-J.; Tersac, G. Study of the glycolysis of PET by oligoesters. *Polymer* 2005, 46(10), 3230–3247. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.047>.
10. Colomines, G.; Rivas, F.; Lacoste, M.-L.; Robin, J.-J. Study of Polyurethane Formulations Containing Diols Obtained via Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Oligoesters Diols through a Reactive Extrusion Process. *Macromol. Mater. Eng.* 2005, 290(7), 710–720. <https://doi.org/10.1002/mame.200400391>.
11. Корольчук А.А., Жаворонок Е.С., Легонькова О.А., Кедик С.А. Влияние смесей полиэтиленгликолей в качестве мазевой основы на физико-химические свойства лавсановых аграмматических раневых повязок. Тонкие химические технологии, 2019, 14(5), с. 71–78. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-71-78>.
12. Киршанов К.А., Гервальд А.Ю., Томс Р.В. Вопросы депротенизации натурального латекса. *Каучук и Резина* 2020, 79(6), с. 310–316. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2020-79-6-310-316>.
13. Киршанов К.А., Гервальд А.Ю. Эластомерные композиции в составе раневых повязок. *Каучук и Резина*, 2021, 80(3), 150–154. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2021-80-3-150-154>.
14. Turner S.R. Development of amorphous copolyesters based on 1,4-cyclohexanedimethanol. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 2004, 42, 5847–5852. <https://doi.org/10.1002/pola.20460>.
15. Nagahata R., Sugiyama J., Velmathi S., Nakao Y., Goto M., Takeuchi K. Synthesis of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) by copolymerization of ethylene isophthalate cyclic dimer and bis(2-hydroxyethyl) terephthalate. *Polym. J.* 2004, 36(6), 483–488. <https://doi.org/10.1295/polymj.36.483>.
16. Terzopoulou Z., Papadopoulou L., Zamboulis A., Papageorgiou D.G., Papageorgiou, G.Z.; Bikiaris, D.N. Tuning the properties of furandicarboxylic acid-based polyesters with copolymerization: a review. *Polymers* 2020, 12(6), 1209. <https://doi.org/10.3390/polym-12061209>.
17. Joon H.K., Sang Y.L., Jun H.P., Won S.L.Y., Seok K.N. Kinetics of polycondensation and copolycondensation of bis(3-hydroxypropyl terephthalate) and bis(2-hydroxyethyl terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77(3), 693–698. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000718\)77:3:3.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000718)77:3:3.CO;2-Q).
18. Lewis C.L., Spruiell J.E. Crystallization of 2-methyl-1,3-propanediol substituted poly(ethylene terephthalate). I. Thermal behavior and isothermal crystallization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100(4), 2592–2603. <https://doi.org/10.1002/app.22786>.
19. Descamps N., Fernandez F., Heijboer P., Saint-Loup R., Jacquel N. Isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate) copolymerized with various amounts of isosorbide. *Appl. Sci.* 2020, 10(3), 1046. <https://doi.org/10.3390/app10031046>.
20. Lee B., Lee J.W., Lee S.W., Yoon J., Ree M. Synthesis and non-isothermal crystallization behavior of poly(ethylene phthalate-co-terephthalate)s. *Polym. Eng. Sci.* 2004, 44(9), 1682–1691. <https://doi.org/10.1002/pen.20168>.
21. Connor D.M., Allen S.D., Collard D.M., Liotta C.L., Schiraldi D.A. Effect of comonomers on the rate of crystallization of pet: u-turn comonomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81(7), 1675–1682. <https://doi.org/10.1002/app.1599>.
22. Chaeichian S., Pourmahdian S., Afshar Taromi F. Synthesis of unsaturated polyester resins from PET wastes: effect of a novel co-catalytic system on glycolysis and polyesterification reactions. *Des. Monomers Polym.* 2008, 11(2), 187–199. <https://doi.org/10.1163/15685508X298080>.
23. Duque-Ingunza I., López-Fonseca R., de Rivas, B., Gutiérrez-Ortiz J.I. Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes. *J. Mater. Cycles Waste* 2013, 15(3), 256–263. <https://doi.org/10.1007/s10163-013-0117-x>.
24. 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. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-9-10-20-22>.
25. Pączkowski P., Puszka A., Gawdzik B. Green Composites Based on Unsaturated Polyester Resin from Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with Wood Flour as Filler—Synthesis, Characterization and Aging Effect. *Polymers* 2020, 12, 2966. <https://doi.org/10.3390/polym12122966>.
26. Ziyu, C.; Hay, J.N.; Jenkins, M.J. FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization. *Eur. Polym. J.* 2012, 48, 1586–1610. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.06.006>.
27. Scheirs J., Long T.E. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. London: John Wiley & Sons, Ltd; 2003. 750 p. <https://doi.org/10.1002/0470090685>.