

Получение полиэфирамидов на основе вторичного ПЭТ и низкомолекулярного амина

Production of polyesteramides based on recycled PET and low molecular weight amine

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

YU.V. POLYAKOVA, M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, I.M. DVORKO, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

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

panfilov-da@yandex.ru

Представлен способ получения полиэфирамидов на основе вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ), исследован процесс аминолитического расщепления методом ИК-Фурье спектроскопии. Показано влияние увеличения продолжительности процесса аминолитического расщепления и количества ПЭТ на комплекс технологических свойств полиэфирамидов. По результатам испытаний установлено, что разработанные полиэфирамиды могут применяться в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров.

Ключевые слова: полиэфирамид, вторичный ПЭТ, переработка, аминолитическое расщепление, ИК-Фурье спектроскопия, свойства материалов

A method for the obtaining of polyesteramides based on recycled polyethylene terephthalate (PET) is presented. The process of aminolysis is studied by FTIR spectroscopy. The effect of increasing the duration of the aminolysis process and the amount of PET on the complex of technological properties of polyesteramides is shown. According to the test results, the developed polyesteramides can be used as hardeners for epoxy oligomers.

Keywords: polyethyramide, secondary PET, recycling, aminolysis, IR-Fourier spectroscopy, properties of materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-31-33

Введение

Полиэтилентерефталат широко используется в производстве текстильных материалов и пластиковой тары для хранения пищевой и непищевой продукции благодаря комплексу свойств материала [1]. Однако после использования пластиковая тара продолжает существовать в виде долгоживущих отходов, так как процессы деструкции в естественных условиях протекают достаточно медленно. Согласно данным [2], в России образуется от 3,5 млн до 8,5 млн тонн полимерных отходов в год. При этом перерабатывается только от 5 до 12%, а общие мощности по вторичной переработке составляют не более 1 млн тонн в год.

Способами переработки бытовых отходов являются сжигание, химическая и механическая переработка. В отличие от последней, химический способ не имеет ряда ограничений по исходному сырью, а также позволяет восстановить больше содержимого отходов. К методам химической переработки вторичного ПЭТ относятся гидролиз, алкоголиз, гликолиз, аммонолиз и аминолитическое расщепление [3–6].

По сравнению с реакциями гликолиза, гидролиза или алкоголиза, реакция аминолитического расщепления цепей ПЭТ происходит в результате нуклеофильной атаки преимущественно первичных аминогрупп на сложноэфирную связь, что приводит к образованию олигомеров и низкомолекулярных соединений. Продукты аминолитического расщепления могут в дальнейшем подвергаться химическим реакциям или модификации для получения таких материалов, как отвердители для эпоксидных смол [7, 8, 9], защитные покрытия [10], пластификаторы для поливинилхлорида [11, 12], полиуретаны [13], мембраны для разделения газов [14], термопластичные клеи [15].

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения полиэфирамидов на основе вторичного полиэтилентерефталата, изучение их свойств и процесса аминолитического расщепления. Применение вторичного ПЭТ для получения полиэфирамидов является довольно интересным методом его переработки, поскольку это позволит не только снизить долю отходов, подлежащих захоронению, но и повысить физико-механические и технологические свойства конструктивных материалов на основе эпоксидно-диановых смол.

Экспериментальная часть

Полиэфирамиды были получены реакцией аминолитического расщепления ПЭТ в присутствии промышленного отвердителя эпоксидно-

диановых смол триэтилентетрамина (ТЭТА) или полиоксипропилентриамин Jeffamine T-403, или олигоаминоамида Л-20, поставленных компанией Chimex Ltd (Россия).

Исследование полноты протекания реакции аминолитического расщепления проводилось при соотношении ПЭТ/ТЭТА 16,7/83,3 масс.%, реакцию проводили в течение 7 ч после полного расплавления и растворения хлопьев ПЭТ, пробы олигомера отбирались через 0, 1, 3 и 7 ч.

Структура продуктов синтеза устанавливалась с использованием ИК-Фурье спектрометра IRTaser-100 фирмы Shimadzu. Снятие производилось путем регистрации 64 спектров с разрешением 4 см^{-1} в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ с использованием приставки НПВО фирмы Spescas. Все операции над спектрами выполнялись с помощью программного обеспечения LabSolutions IR.

Вязкость полиэфирамидов определялась по ГОСТ 57950-2017 с помощью реометра Anton Paar Physica MCR 302 с измерительной ячейкой типа плоскость–конус. Измерения проводились при постоянной скорости сдвига $0,5 \text{ сек}^{-1}$ при комнатной температуре.

Аминное число устанавливалось по ГОСТ 34277-2017 согласно приложению Б. Метод основан на титровании спиртового раствора отвердителя водным раствором соляной кислоты. Аминное число (мг КОН/г) рассчитывалось по формуле (1):

$$AЧ = \frac{V \cdot K \cdot 28,05}{m}, \quad (1)$$

где V – объем соляной кислоты концентрации $0,5 \text{ моль/дм}^3$, израсходованной на титрование; $28,05$ – количество КОН, соответствующее 1 см^3 соляной кислоты концентрации точно $0,5 \text{ моль/дм}^3$;

K – поправочный коэффициент к раствору соляной кислоты концентрации $0,5 \text{ моль/дм}^3$; m – масса навески отвердителя, г.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился по ГОСТ 29127-91 (ISO 7111-87). Для проведения анализа был использован дериватограф DTG-60 фирмы Shimadzu. Образец массой 5 мг нагревался от 30 до 600°C со скоростью нагрева 10°C/мин . ТГА проводился в атмосфере воздуха при скорости подачи 50 мл/мин . Эталонным являлся порошкообразный оксид алюминия Al_2O_3 .

Результаты и обсуждение

С помощью метода ИК-Фурье спектроскопии можно оценить глубину амидирования на поверхности пленок ПЭТ, модифицированных аминами [6, 16]. Интенсивность пиков на ИК-спектре поглощения линейно пропорциональна концентрации каждого

компонента в однородной смеси или растворе, следовательно, можно рассчитать конверсию аминогрупп [17, 18].

Структуру полученных соединений устанавливали методом ИК-спектроскопии (рис. 1). Из полученных спектров видно, что олигомеры содержат амидную группу (частота 1649 см^{-1} соответствует полосе Амид I, которая обусловлена валентными колебаниями C=O и деформационными колебаниями C–N), причем интенсивность пропускания полосы увеличивается при повышении количества вводимого ПЭТ.

Вторичные ациклические амиды дают полосу Амид II в области $1570\text{--}1515\text{ см}^{-1}$. В разбавленных растворах полоса наблюдается при более низкой частоте в области $1550\text{--}1510\text{ см}^{-1}$. Данная полоса обусловлена взаимодействием между деформационными колебаниями N–H и валентными колебаниями C–N в структурном фрагменте C–N–H. Вторая, более слабая полоса около 1250 см^{-1} также возникает в результате взаимодействия между деформационными колебаниями N–H и валентными колебаниями C–N.

Связь C–C в бензольном кольце проявляется на 1496 см^{-1} , ее интенсивность также увеличивается при повышении содержания ПЭТ. О снижении содержания первичных аминов можно судить по полосе 3360 см^{-1} , которая четко отслеживается при содержании ПЭТ 4,5%, а при содержании 42,9% ПЭТ полностью сглаживается.

Для исследования влияния продолжительности синтеза на процесс аминолитиза проведен количественный ИК-Фурье спектротметрический анализ. Изучение площадей под пиками (таблица 1) характеристических полос ТЭТА (вторичная аминогруппа (3360 см^{-1})) и ПЭТ (пара-дизамещенное бензольное кольцо (729 см^{-1})) позволило построить калибровочную кривую для расчета конверсии аминогрупп.

Таблица 1. Площадь под пиками, необходимыми для построения калибровочной кривой.

Содержание ПЭТ, масс. %	Площадь под пиком, у. е.	
	729 см^{-1}	3360 см^{-1}
9,1	$0,037\pm 0,006$	$0,206\pm 0,031$
16,7	$0,054\pm 0,009$	$0,185\pm 0,032$
23,1	$0,124\pm 0,008$	$0,114\pm 0,023$
28,6	$1,260\pm 0,016$	$0,042\pm 0,019$
33,3	$1,963\pm 0,019$	$0,009\pm 0,001$
37,5	$2,412\pm 0,180$	$0,004\pm 0,001$
42,9	$3,341\pm 0,124$	$0,001\pm 0,0005$

Построение калибровочной кривой (рис. 2) производилось по данным, полученным для олигомеров с содержанием ПЭТ от 9,1 до 42,9%. Отношение площади характеристической полосы ТЭТА ($A_{(3360\text{ см}^{-1})}$) и полосы ПЭТ ($A_{(729\text{ см}^{-1})}$) было описано как Q_1 :

$$Q_1 = \frac{A_{(3360\text{ см}^{-1})}}{A_{(729\text{ см}^{-1})}} \quad (2)$$

Таким образом было получено эмпирическое уравнение:

$$Q = -3,904\ln(Q_1) + 13,902, \quad (3)$$

где Q_1 – конверсия аминогрупп, %.

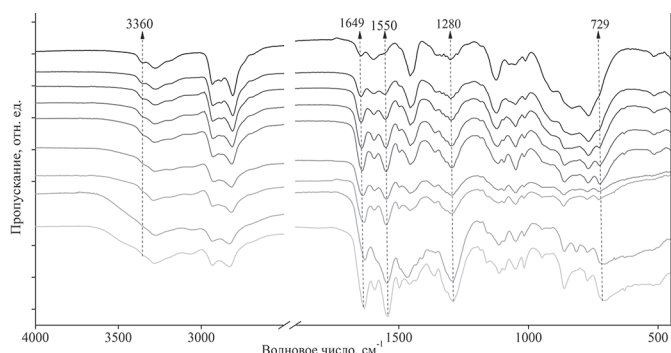


Рис. 1. ИК-Фурье спектры полученных олигомеров на основе ТЭТА с содержанием ПЭТ: 1 – 4,5%; 2 – 9,1%; 3 – 16,7%; 4 – 23,1%; 5 – 28,6%; 6 – 33,3%; 7 – 37,5%; 8 – 42,9%; 9 – 50%.

С помощью метода ИК-спектроскопии были охарактеризованы образцы, полученные при разной продолжительности синтеза (рис. 3). Расчет конверсии аминогрупп производился путем опре-

деления параметра Q_1 , затем полученное значение было подставлено в уравнение калибровочной кривой (3).

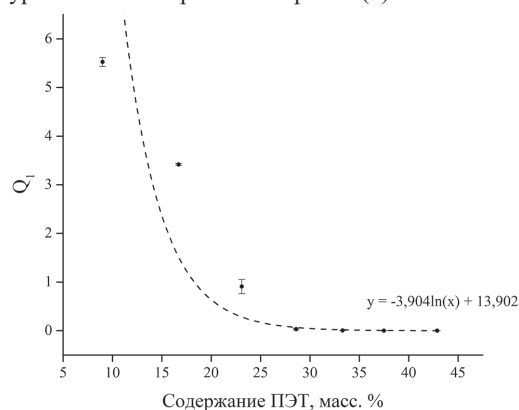


Рис. 2. Калибровочная кривая.

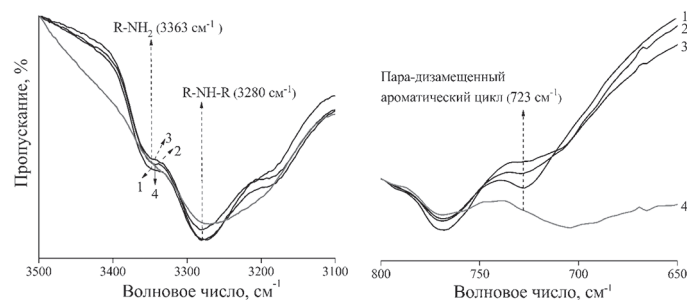


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров полученного олигомера на основе ТЭТА с разной продолжительностью: 1 – 30 мин; 2 – 120 мин; 3 – 240 мин; 4 – 420 мин от начала синтеза.

С целью изучения влияния продолжительности синтеза на процесс аминолитиза, получены зависимости конверсии аминогрупп, изменения динамической вязкости и аминного числа у олигомеров на основе ТЭТА с содержанием 16,7 масс.% ПЭТ (рис. 4).

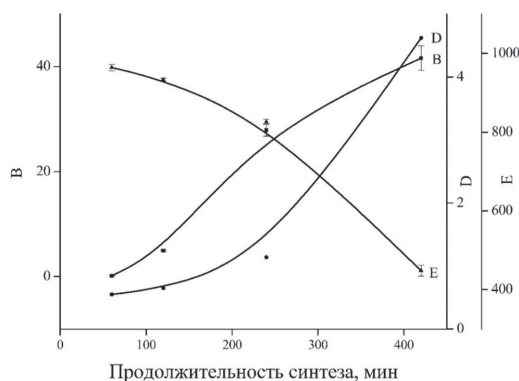


Рис. 4. Зависимость конверсии аминогрупп (В), изменения динамической вязкости (D), аминного числа (Е) от продолжительности синтеза.

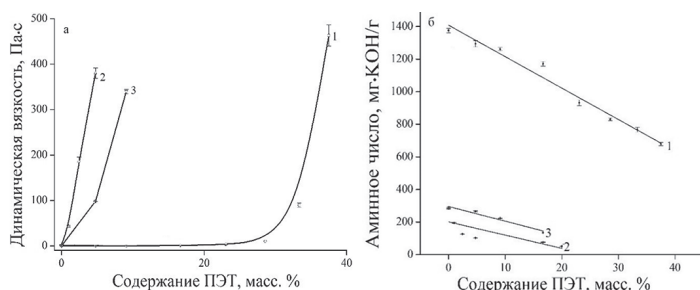


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости (а) и аминного числа (б) полиэфирамов от содержания ПЭТ. Использованный низкомолекулярный амин: 1 – ТЭТА; 2 – Л-20; 3 – Т-403.

Значения динамической вязкости и аминного числа полученных полиэфирамов представлены на рис. 5. Как видно из представленного графика, увеличение доли ПЭТ по отношению к низкомолекулярным аминам ведёт к постепенному нарастанию динамической вязкости, что объясняется увеличением молекулярной массы продуктов, а также увеличением межмолекулярного взаимодействия. Вследствие протекания процесса перестерификации

происходит также снижение количества аминных групп, что приводит к снижению аминного числа.

Максимальное количество ПЭТ, вводимое в систему в ходе исследований, составило 50 масс.% для продуктов с ТЭТА. Увеличение массового содержания ПЭТ в олигоамидах приводит к увеличению вязкости продуктов, что является ограничивающим фактором, обуславливающим оптимальное соотношение исходных компонентов для работы с ними. Поэтому олигомеры с динамической вязкостью выше 100 Па·с в дальнейшем рассматриваться не будут из-за высокого значения параметра, делающего их непригодными для работы при комнатной температуре.

Для изучения термостабильности разработанных олигоамидов был проведен термогравиметрический анализ в широком интервале температур (рис. 6).

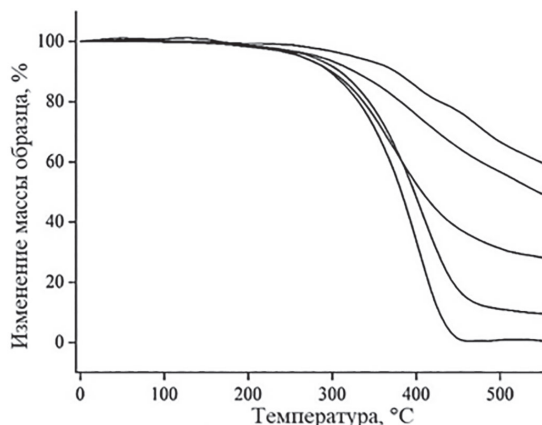


Рис. 6. Кривые термогравиметрического анализа продуктов на основе ТЭТА с содержанием ПЭТ, масс. %: 1 – отсутствует; 2 – 4,5%; 3 – 16,7%; 4 – 28,6%; 5 – 33,3%.

По результатам термогравиметрического анализа можно сделать вывод о том, что в условиях хранения и последующего отверждения полиэфирамиды не подвергаются заметной деструкции и, тем более, не испаряются, что обеспечивает сохранение стехиометрического соотношения компонентов. Кроме того, в отличие от низкомолекулярных жидких аминов, разработанные отвердители стойки к карбонизации, что проявляется в отсутствии продуктов карбонизации (белого или желтого налета) в местах длительного контакта с воздухом.

Заключение

Описан способ получения полиэфирамидов на основе триэтилентетрамина, модифицированного продуктами деструкции бытовых отходов вторичного полиэтилентерфталата. Исследование влияния продолжительности синтеза на степень конверсии аминогрупп производилось с применением метода ИК-Фурье спектроскопии. Также проведено исследование влияния количества вводимого ПЭТ и продолжительности синтеза на аминное число и динамическую вязкость полиэфирамидов. Термогравиметрический анализ показал, что продукты аминлиза не подвергаются заметной деструкции в условиях хранения и последующего отверждения, имеют стойкость к карбонизации. На основе приведенных данных можно сделать вывод о том, что разработанные полиэфирамиды могут применяться в качестве альтернативных отвердителей эпоксидных смол.

Литература

- Беданоква, А.Ю. Полиэтилентерфталат: Новые направления рециклинга / А.Ю. Беданоква, Б.З. Бештоев, М.А. Микитаев. – М.: Химия, 2009. – 16 с.
- Мордюшенко, О. Ограничиваясь полимерами: Производство ПЭТ-изделий переводят на вторсырье / О. Мордюшенко // Коммерсантъ. – 2021. – №13 – С. 9. URL: <https://www.kommersant.ru/doc/4654328> (дата обращения: 13.12.2021).

- Shojaei, B., Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability / B. Shojaei, M. Abtahi, M. Najafi // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2020. – V. 31. – P. 2912–2938.
- Chemical recycling of polyesters / M. Dębowski, A. Iuliano, A. Plichta [и др.] // *Polimery*. – 2019. – V. 64. – No.11–12. – P. 764–776.
- Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред.); пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова — Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 400 стр.
- Surface morphology and amide concentration depth profile of aminolyzed poly(ethylene terephthalate) films / M. Avadanei, M. Drobota, I. Stoica [и др.] // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2010. – V. 48. – I. 23. – P. 5456–5467.
- Synthesis and characterization of isophorondiamine-based oligoamides: catalytic effect of amides during the curing of epoxy resins / L. Kárpáti, Á. Ganyecz, T. Nagy [и др.] // *Polymer Bulletin*. – 2020. – V. 77. – P. 4655–4678.
- Alikin M.B., Alekseeva K.D., Panfilov D.A., Dvorko I.M., Lavrov N.A. Properties of epoxy compositions cured by aminolytic splitting products of a secondary polyethylene terephthalate and polycarbonate // *Mechanics of Composite Materials*. – 2022. – Vol. 58, No.5. – P. 697–704.
- Пат. 2019129956А Российская Федерация, МПК С 08 J 11/04, С 08 J 11/28. Способ получения продуктов деструкции вторичного полиэтилентерфталата для конструкционных материалов / Дворко И.М., Плксин А.Л., Панфилов Д.А., Литосов Г.Э., Аликин М.Б.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное предприятие «Ленпенопласт» – N 2019129956/05; заявл. 23.09.2019; опубл. 23.03.2021, Бюл. N 9.
- More, A.P., Polyesteramide resin from PET waste and fatty amide / A.P. More, R.A. Kute, S.T. Mhaske // *Pigment & Resin Technology*. – 2014. – V. 43. – I. 5. – P. 285–292.
- A novel route of synthesis, characterization of terephthalic dihydrazide from polyethylene terephthalate waste and its application in PVC compounding as plasticizer / R.K. Soni, K. Dutt, A. Jain [и др.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – V. 113. – P. 1090–1096.
- Chemical conversion of PET waste using ethanolamine to bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA) through aminolysis and a novel plasticizer for PVC / A.P. More, R.A. Kute, S.T. Mhaske // *Iranian Polymer Journal*. – 2014. – V. 23. – P. 59–67.
- Attempts to Upcycle PET Wastes into Bio-based Long-lasting Insulating Materials / M. Duldner, E. Bartha, S. Capitanu [и др.] // *Revista de Chimie*. – 2019. – V. 70. – I. 7. – P. 2301–2307.
- Патент № 2468854 Российская Федерация, МПК B01D 53/22, 71/56, 71/60, 71/64, 71/68, 71/70, 71/54, 71/52, 69/08 (2006.01). Мембраны для разделения газов : №2009128248/05 : заявл. 27.01.2011; опубл. : 10.12.2012 / Зайлер М., Бернхард Ш., Шнайдер Р. [и др.]. – 21 с.
- Патент № 2182158 Российская Федерация, МПК C08G 69/44, 18,60. Устойчивый к гидролизу алифатический полиэфирамид : № 2009128248/05 : заявл. 27.03.2000; опубл. : 10.05.2002 / Хомяков К., Улубай Х., Вильдинг Э. – 8 с.
- Avadanei, M. Variable-angle ATR-FTIR studies of depth distribution of amidation in surface modified poly(ethylene terephthalate) // *Proc. SPIE 8001, International Conference on Applications of Optics and Photonics, 80012T (26 July 2011)*. – URL: <https://doi.org/10.1117/12.894395>.
- Dutta, A. Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy / A. Dutta // *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization In Micro and Nano Technologies* / Editor(s): S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra. Elsevier, 2017. – P. 73–93.
- Investigation of conventional analytical methods for determining conversion of polyethylene terephthalate waste degradation via aminolysis process / S. Ghorbantabar, M. Ghiass, N. Yaghobi [и др.] // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. – 2021. – V. 23. – P. 526–536.