

Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием вторичного полиэтилентерефталата

Obtaining unsaturated polyester resins using recycled polyethylene terephthalate

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

G.O. STOROZHEK, M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV, I.M. DVORKO

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia
storozheker@gmail.com

Разработана методика получения ненасыщенной полиэфирной смолы на основе вторичного полиэтилентерефталата и изучен процесс её отверждения под действием стирола, перекисного соединения (Бутанокс 50М) и ускорителя (стеарат кобальта и диметиланилин). Изучены физико-механические свойства полимерных материалов на основе разработанной смолы, установлено, что их прочность зависит от массовой доли вторичного полиэтилентерефталата в олигоэфирполиоле, применявшемся при синтезе.

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, продукт гликолиза, переэтерификация, ненасыщенная полиэфирная смола, олигоэфирполиол

A method for obtaining an unsaturated polyester resin based on recycled polyethylene terephthalate has been developed. The process of curing an unsaturated polyester resin under the action of styrene, a peroxide compound (Butanox 50M) and an accelerator (cobalt stearate and dimethylaniline) has been studied. The physical and mechanical properties of polymeric materials based on the developed resin have been studied. It has been established that their strength depends on the mass fraction of recycled polyethylene terephthalate in the oligoether polyol used in the synthesis.

Keywords: recycled polyethylene terephthalate, product of glycolysis, transesterification, unsaturated polyester resin, oligoether polyol

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-41-43

Введение

Полиэфирные смолы обладают разнообразными свойствами и имеют невысокую стоимость, поэтому они находят широкое применение в строительстве, дизайне, машиностроении, электро- и радиотехнике, лакокрасочной промышленности, и даже в искусстве, но большую часть полиэфирных смол применяют для производства стеклопластиков.

Одним из основных преимуществ полиэфирных смол являются хорошие адгезионные свойства, поэтому их применяют не только как клеевой компонент, но и связующее для автомобильных шпатлевок, как связующий компонент для наливных полов и стеклопластиков. Поэтому разработка новых полиэфирных смол с улучшенными свойствами является перспективной задачей.

Основные современные тенденции при производстве полимерных материалов – это использование возобновляемого сырья (рапсового и пальмового масел, производных сои), либо вторичных полимерных отходов [1–4]. Загрязнение биологически неразлагаемым пластиком в природе представляет большую проблему для охраны окружающей среды. В связи с этим разработка технологий по переработке полимерных отходов, объемы которых непрерывно растут, особенно актуальна.

Одним из наиболее распространенных полимерных материалов является полиэтилентерефталат (ПЭТ), который широко используется в производстве тары, волокон, пленок. Объем мирового рынка ПЭТ в 2022 году составил 24 миллиона тонн. Ожидается, что к 2029 году объем рынка ПЭТ достигнет 33 миллиона тонн, увеличиваясь в среднем в течение прогнозируемого периода с 2022 по 2029 гг. на 4,2% в год [1]. Переработка ПЭТ в полиэфирные смолы и получение из них композиционных полимерных материалов позволит уменьшить количество отходов и создать новые доступные материалы на их основе. Проведенный анализ современных методов переработки ПЭТ свидетельствует о большом практическом и научном интересе к данной проблеме. В работах [5–7] изучены подходы, представляющие собой процесс

переэтерификации измельченных отходов ПЭТ с многоатомными спиртами с получением терефталевых олигомеров, которые могут быть совмещены с ангидридами и многоосновными кислотами, с целью получения непереломной полиэфирной смолы (НПС).

Существует много нерешенных проблем, связанных с получением и применением разрабатываемых олигомеров. В связи с этим в представленной работе был исследован способ получения полиэфирных смол, определены оптимальные составы и параметры этапов синтеза. Установлена закономерность изменения физико-механических свойств в зависимости от массовой доли ПЭТ в полимерных материалах.

Объекты и методы исследования

Основой для получения олигоэфирполиола выступала флекса вторичного ПЭТ (температура плавления 260°C). В качестве гликоля использовали диэтиленгликоль (ДЭГ), поставленный компанией АО «ЛенРеактив» (Россия) – прозрачная вязкая жидкость без механических включений с молярной массой 106 кг/кмоль и температурой кипения 244°C. Для получения ненасыщенного олигоэфира использовали малеиновый ангидрид – бесцветное или белое твердое вещество с температурой плавления 52,8°C и молярной массой 98,06 кг/кмоль, поставщик АО «ЛенРеактив» (Россия). В качестве ускорителя отверждения использовали диметиланилин (маслянистая прозрачная жидкость от светло-желтого до желтого цвета с молярной массой 121 кг/кмоль и температурой кипения 194°C, поставщик ООО «Витареактив»). Основной катализатор – 6% раствор стеарата кобальта в стироле (вязкая фиолетовая жидкость).

Идентификация профилей полос функциональных групп продуктов синтеза устанавливалась с использованием ИК-Фурье спектрометра IRTracer-100 фирмы Shimadzu. Снятие производилось путем регистрации 32 спектров с разрешением 4 см⁻¹ в области 4000–400 см⁻¹ с использованием приставки НПВО фирмы Spex. Все операции над спектрами выполнялись с помощью программного обеспечения LabSolutions IR.

Методом основно-кислотного титрования были определены кислотное и гидроксильное числа олигоэфирполиолов в соответствии с ASTM D4662-20, а также кислотное число ненасыщенных полиэфирных смол в соответствии с ISO 2114:2000.

Испытания прочности при изгибе проводилось по ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) «Пластмассы. Метод испытания на изгиб». Для испытания использовали не менее трех образцов в форме брусков с ровной поверхностью. Испытания проводились на машине Shimadzu AG-X Plus при скорости нагружения 10 мм/мин.

Испытания на твердость и пластичность полимерного материала проводились в соответствии с ГОСТ 9012-86.

Результаты и обсуждения

Получение полиэфирных смол из измельченного вторичного ПЭТ проводили в 4 этапа: получение из ПЭТ флексы олигоэфирполиола, отгонка побочных продуктов гликолиза, получение ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС), смешение НПС со стиролом.

Синтез олигоэфирполиола проводили при непрерывном перемешивании и продувке диоксидом углерода. В качестве катализатора был выбран ацетат цинка $Zn(Ac)_2$ в количестве 0,5 масс.% [2]. Смесь компонентов загружали в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную перемешивающим устройством и обратным холодильником. Общая масса загрузки оставалась неизменной и составляла 600 г. Колбу погружали в масляную баню с термопарой, подсоединенной к датчику температуры. Температурный режим выбирали, исходя из температуры кипения используемого спирта, в среднем он был на 5 градусов ниже. При этом температура синтеза не превышала 250°C, чтобы предотвратить термодеструкцию вторичного ПЭТ. Мольное соотношение ДЭГ варьировали в пределах от 4 до 10 моль на 1 моль ПЭТ.

Для отгонки продуктов перестерификации использовали вакуум-перегонку. Температурный режим выбирали, исходя из температуры кипения предполагаемых побочных продуктов и непрореагировавшего спирта. Процесс проходит при 200–250°C на масляной бане, температура паров первой капли составляла 130°C, последней – 190°C. Дистиллят был проанализирован методом ИК-Фурье спектроскопии, установлено, что основными веществами в получаемом дистилляте являются этиленгликоль и многоатомный спирт, используемый в гликолизе, что видно по ИК-спектру, представленному на рис. 1. Масса отгоняемого дистиллята составляет до 50 масс.% от изначально загруженной смеси.

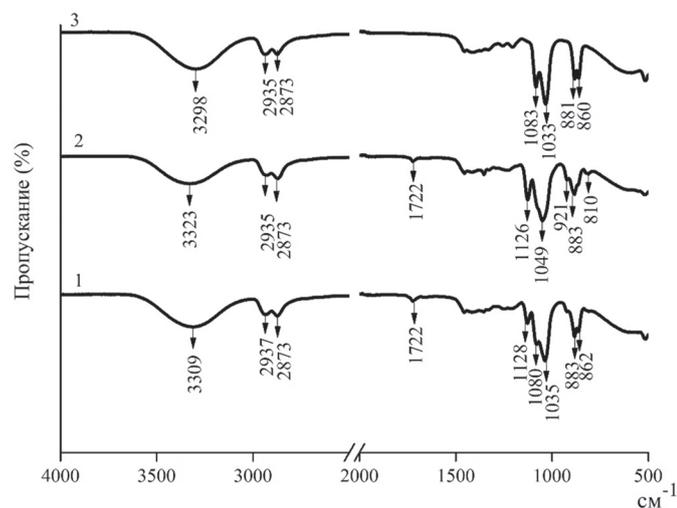


Рис. 1. ИК-Фурье спектры дистиллята продуктов гликолиза ПЭТ. 1 – дистиллят, 2 – диэтиленгликоль, 3 – этиленгликоль.

Пики 1722 и 1126 cm^{-1} , характерные для диэтиленгликоля, и два дуплета при 860–881 и 1033–1083 cm^{-1} , характерные для этиленгликоля, наблюдаются в изменённом виде в дистилляте, указывая на то, что это смесь непрореагировавшего ДЭГ и этиленгликоля – продукта перестерификации ПЭТ.

Непредельный олигоэфир получали из кубового остатка, смешанного с рассчитанным количеством малеинового ангидрида. Смесь компонентов загружали в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную перемешивающим устройством и обратным холодильником, затем полученную смесь нагревали до 130°C и выдер-

живали до полного растворения ангидрида. Время полного растворения считалось временем начала реакции. Затем поднимали температуру до 200°C и проводили синтез в течение 4 ч. Массовую долю малеинового ангидрида рассчитывали, исходя из отношения среднечисловой молекулярной массы олигоэфирполиола и малеинового ангидрида, в мольном соотношении 1:1. Среднечисловую молекулярную массу олигоэфирполиола вычисляли на основании полученных данных гидроксильных и кислотных чисел по формуле 1:

$$M_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{HV + AV}, \quad (1)$$

где M_n – среднечисловая молекулярная масса; HV – гидроксильное число олигоэфирполиола, мг-КОН/г; AV – кислотное число олигоэфирполиола, мг-КОН/г.

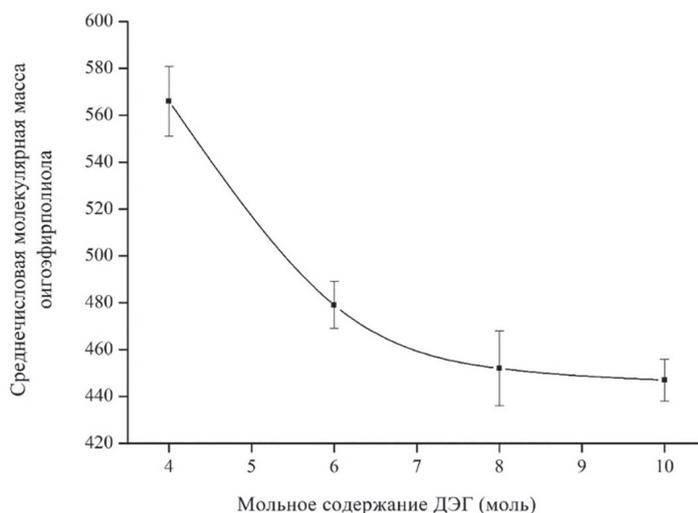


Рис. 2. Зависимость среднечисловой молекулярной массы от мольного содержания ДЭГ в олигоэфирполиоле.

Для получения смолы, пригодной для отверждения, разработанный ненасыщенный олигоэфир смешивали со стиролом при 60°C при периодическом перемешивании в течение 2 ч. Количество стирола варьировалось от 30 до 50 масс.%.

Для получения изделий в остывшую до комнатной температуры смолу вводили каталитическую систему. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение суток с последующим доотверждением при 105°C в течение 2 ч. Композиция для получения шитых материалов состояла из раствора стеарата кобальта, диметиланилина и Бутанокс М50.

Анализ результатов физико-механических испытаний отвержденных образцов НПС показал, что повышение пластичности в отвержденных образцах с увеличением содержания многоатомного спирта в олигоэфирполиоле существенно влияет на снижение прочности при изгибе (рис. 3).

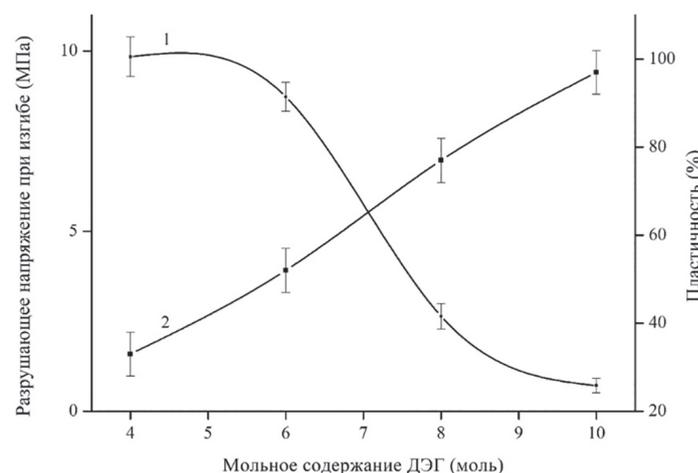


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе (1) и пластичности (2) образцов отвержденной смолы от мольного содержания ДЭГ в олигоэфирполиоле.

Вывод

Проведено системное исследование особенности протекания процесса сольволиза ПЭТ с ДЭГ и физико-химических свойств полученных олигомерных продуктов. Полученные продукты представляют собой жидкости со среднечисловой молекулярной массой 440–580 и характеризуются кислотным числом от 2,9 до 3,7 мг-КОН/г и гидроксильным числом от 210 до 280 мг-КОН/г, результаты исследования демонстрируют увеличение степени деполимеризации вторичного ПЭТ с повышением доли ДЭГ.

Подобраны соотношения вторичного ПЭТ и ДЭГ, продукт гликолиза которых удовлетворяет условиям получения ненасыщенных полиэфирных смол, которые отверждаются под действием стеарата кобальта, диметиланилина и перекиси этилметилкетона.

Увеличение молекулярной массы до 440–580 у олигоэфирполиола существенно влияет на изменение механических характеристик отвержденных материалов. Так, разрушающее напряжение при изгибе изменилось 0,7 до 9,8 МПа, пластичность – от 97% до 33%.

Литература

1. Plohl O. et al. Fragmentation of Disposed Plastic Waste Materials in Different Aquatic Environments // *Chemical Engineering Transactions*. – 2022. – Т. 94. – Р. 1249–1254.
2. Аликин М.Б., Муравский А.А., Панфилов Д.А., Дворко И.М., Лавров Н.А. Получение олигоэфирполиолов из вторичного полиэтилентерефталата // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2022. – №6. – С. 32–38. – DOI 10.31044/1994-6260-2022-0-6-32-38. – EDN NQHNKC.
3. Mahdi, F. Flexural, shear and bond strength of polymer concrete utilizing recycled resin obtained from post-consumer PET bottles / F. Mahdi // *Construction and Building Materials*. – 2013. – 44. – P. 798–811.
4. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия // пер. с англ. под. ред. Г.Е. Заикова – СПб.: Профессия. – 2006. – 400 с.
5. Al-Sabagh, A.M., Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate / A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, G. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2016. – 25(1). – P. 53–64.
6. Chaudhary, S. Microwave assisted glycolysis of poly(ethylene terephthalate) for preparation of polyester polyols / S. Chaudhary, P. Surekha // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – 129(5). – P. 2779–2788.
7. 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.