

## Исследование процесса отверждения эпоксидных композиций аминными продуктами на основе бытовых отходов полиэтилентерефталата и поликарбоната

### Investigation of the curing process of epoxy compositions by developed amine products based on household waste polyethylene terephthalate and polycarbonate

*М.Б. АЛИКИН, К.Д. АЛЕКСЕЕВА, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ, И.М. ДВОРКО*

*M.B. ALIKIN, K.D. ALEKSEEVA, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV, I.M. DVORKO*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
idvorko@rambler.ru

Объектами исследований являются олигомеры-отвердители, полученные аминлизом вторичных бытовых отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и поликарбоната (ПК) алифатическим амином (ПЭПА).

В качестве связующего, отверждаемого полученными олигомерами, выбрана эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20 ввиду ее доступности, хороших свойств, приемлемой вязкости и возможности применения в различных областях техники. В работе проведено исследование некоторых параметров отверждения термореактивной смолы промышленным и синтезированными отвердителями.

Определены времена гелеобразования при повышенных температурах (в диапазоне от 50 до 100°C) и энергии активации эпоксикомпозиций, а также изучена конверсия эпоксидных групп в процессе отверждения при комнатной температуре. Анализ полученных данных показал, что структурные особенности макромолекул, вызванные введением фрагментов ПЭТ и ПК, оказывают незначительное влияние на энергию активации, сказываются лишь при отверждении в условиях комнатной температуры и увеличивают жизнеспособность композиций, в то время как время гелеобразования при повышенных температурах в случае всех изучаемых отвердителей практически одинаково.

*Ключевые слова:* полиэтилентерефталат, поликарбонат, эпоксидно-диановая смола, время гелеобразования, энергия активации, конверсия эпоксидных групп

The objects of research are oligomers-hardeners obtained by aminolysis of secondary polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) household waste with an aliphatic amine (PEP).

The epoxy-diane resin of the ED-20 brand was chosen as the binder cured by the obtained oligomers due to its availability, good properties, acceptable viscosity, and wide applicability. The study of some parameters of the curing of thermosetting resin by industrial and synthesized hardeners is carried out.

The gelation times at elevated temperatures (in the range from 50 to 100°C) and the activation energies of epoxy compositions were determined, and the conversion of epoxy groups during curing at room temperature was studied. The analysis of the obtained data showed that the structural features of macromolecules caused by the introduction of PET and PC fragments have a negligible effect on the activation energy and affect only when cured at room temperature and increase the viability of the compositions, while the gelation time at elevated temperatures in the case of all the studied hardeners is almost the same.

*Keywords:* polyethylene terephthalate, polycarbonate, epoxy-diane resin, gelation time, activation energy, conversion of epoxy groups

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-21-24

#### *Введение*

Эпоксидные смолы представляют собой многочисленный класс индивидуальных соединений (мономеров), олигомерных продуктов или линейных термопластичных полимеров, содержащих в молекуле не менее двух эпоксидных ( $\alpha$ -оксидных) или глицидиловых групп, посредством которых происходит формирование пространственно сшитого полимера [1]. Материалы на их основе отличаются комплексом хороших прочностных, теплофизических, диэлектрических, адгезионных и влагозащитных показателей, химической стойкостью, эластичностью при модификации, устойчивостью к вибрационным и небольшим ударным нагрузкам, малой усадкой при отверждении и высокой смачивающей способностью [2]. За счет этих выдающихся свойств эпоксидные смолы применяются в качестве заливочных и пропиточных компаундов, покрытий и клеев, связующего для изготовления стеклопластиков и пресс-материалов [3]. Потребителями эпоксидных смол являются радиоэлектроника и электротехника, судостроение, химическая и лакокрасочная промышленность, строительство [4].

Свойства полимерных материалов, получаемых на основе эпоксидных смол, зависят в малой степени от типа эпоксидной смолы, в преобладающей – от подбора отвердителя, соотношения «смола–отвердитель», режима отверждения и введения различного рода модифицирующих добавок (например, наполнителей) [1]. В данном случае рассматривается влияние применения разработанных отвердителей на основе вторичных бытовых отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и поликарбоната (ПК) на время жизни и скорость отверждения композиции на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20.

ПЭТ и ПК – достаточно распространенные на сегодняшний день полимеры, широко применяемые в самых разных областях. Из ПЭТ получают волокна (лавсан), из которых изготавливают морские канаты, рыболовные сети, клиновидные и ленточные ремни, пожарные шланги, бельевые мешки, спецодежду, трикотажные изделия, костюмные и декоративные ткани, фильтровальные и прокладочные ткани [5]. В России ПЭТ нашёл широкое применение в изготовлении бутылок и пластиковой тары. Кроме того, растет

интерес к использованию вторичного ПЭТ для производства ценных продуктов химического производства [6–10].

ПК, в данном случае – на основе бисфенола А, используют во многих областях, где необходимы такие качества, как высокая прозрачность, стойкость к нагрузкам и ударам, высокая стойкость к кислотам и щелочам, терлостойкость, температурная стабильность [2]. Биологическая инертность позволила использовать поликарбонат в медицине. Среди наиболее распространённых областей можно выделить электротехнику и электронику, строительство, автомобильную, фотографическую промышленность, изготовление трубопроводов, насосов, деталей бытовых приборов, медицинского оборудования и др.

Совокупность полезных свойств и широта применения ПЭТ и ПК влекут за собой постоянный рост объемов их производства. Непопулярность и слабый уровень развития переработки бытовых отходов в России приводит к тому, что большая часть вторичного ПЭТ и почти весь ПК направляются на свалки и захоронения, что несёт в себе огромное количество негативных моментов, главные из которых: потеря ПЭТ и ПК как ценного сырья, ухудшение экологической ситуации из-за длительной эмиссии продуктов деградации этих полимеров, длительное загрязнение земельных ресурсов и последующая порча потенциальных сельскохозяйственных территорий.

Применение вторичных ПЭТ и ПК в качестве модификаторов материалов на основе эпоксидной смолы может стать интересным направлением их переработки, позволяющим не только обратить внимание на утрату этих полезных ресурсов при их захоронении, но и улучшить физико-механические и технологические свойства получаемых конструкционных материалов.

Для отработки технологии получения материалов на основе эпоксидных олигомеров важным является изучение процесса отверждения. Поэтому в работе было проведено исследование кинетики структурирования модифицированных эпоксидных систем. Процесс отверждения исследован методом определения гелеобразования на нагревательной полимеризационной плитке, а конверсию эпоксидных групп оценивали методом ИК-Фурье спектроскопии.

#### Экспериментальная часть

##### Материалы и реактивы

В качестве основы композиций использовали эпоксидно-диановую смолу марки ЭД-20 (Chimex Ltd, Россия), представляющую собой жидкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана. В качестве промышленного отвердителя использовали ПЭПА (Chimex Ltd, Россия) – жидкость от светло-желтого до темно-бурого цвета без механических включений с молекулярной массой 230–250. Олигомер-отвердитель ПА-Т получен посредством реакции аминлиза ПЭТ с алифатическим амином в мольном соотношении 1:4, а ПА-ПК – аминлизом ПК в мольном соотношении 1:4,8. Представленные продукты представляют собой вязкие жидкости от темно-коричневого до темно-зеленого цвета с резким аминным запахом [11, 12].

##### Время гелеобразования

Важная характеристика эпоксидной смолы, зависящая от многих факторов, среди которых особое внимание уделяется содержанию отвердителя в композиции и температуре отверждения. Определение времени гелеобразования проводилось на нагревательной полимеризационной плитке при комнатной температуре и в температурном диапазоне 50–100°C с шагом в 10°C [13]. Полученные данные использовались для расчета энергии активации отверждения по формуле (1) ( $E_a$ , кДж/моль), а также по тангенсу угла наклона линеаризованных зависимостей  $\ln(\tau_{гел}) - f(1/T)$ . Для таких зависимостей можно представить функции вида  $y = kx + b$ , их описывающие, где  $k$  – угловой коэффициент прямой, численно равный тангенсу угла между осью абсцисс и этой прямой, являющийся в данном случае величиной  $E_a/R$

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (1)$$

где  $R = 8,314$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $\tau_1, \tau_2$  – экспериментальные значения времени гелеобразования, с;

$T_1, T_2$  – температуры, при которых определено время гелеобразования, К.

##### Конверсия эпоксидных групп.

Также изучалась методом ИК-Фурье спектроскопии посредством фиксации изменения интенсивности пика при 914 см<sup>-1</sup>, соответствующего эпоксидным группам [14, 15]. В качестве эталона использовалась интенсивность пика при 1608 см<sup>-1</sup>, характерного для бензольного кольца. Расчет степени превращения эпоксидных групп осуществлялся по формуле (2):

$$\alpha = 100 \cdot \left[ 1 - \frac{(A_{914}/A_{1608})_t}{(A_{914}/A_{1608})_{t_0}} \right], \quad (2)$$

где  $\alpha$  – степень превращения, %;  $A_{914}$  – площадь под пиком 914 см<sup>-1</sup>;  $A_{1608}$  – площадь под пиком 1608 см<sup>-1</sup>;  $t$  – время реакции, мин;  $t_0$  – начальный момент реакции, мин.

#### Результаты и обсуждение

Жизнеспособность характеризует время, в течение которого эпоксидная композиция с рассматриваемым отвердителем способна перерабатываться. Важно сказать, что на скорость отверждения композиции сильно влияет масса и толщина отверждаемого слоя, поскольку отверждение эпоксидной смолы – экзотермический процесс, и, если объём реакционной смеси большой, она будет разогревать сама себя, ускоряя процесс сшивания композиции.

Поэтому важно уточнить, что масса каждой из композиций в данном исследовании составляла около 1 г (для обеспечения равномерного нагрева на полимеризационной плитке).

Измерения проводились согласно методике [13], и для всех эпоксидных композиций проводились серии из пяти испытаний. Средние значения времени гелеобразования представлены графически на рис. 1.

Для определения энергии активации процесса отверждения исследуемых композиций построена линеаризованная зависимость и определен тангенс угла наклона прямых, представленных на рис. 2.

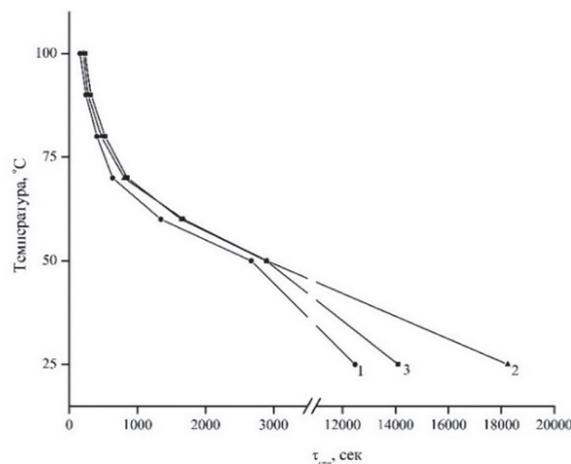


Рис. 1. Влияние температуры отверждения на время гелеобразования. 1 – ЭД-ПЭПА; 2 – ЭД-ПА-Т; 3 – ЭД-ПА-ПК.

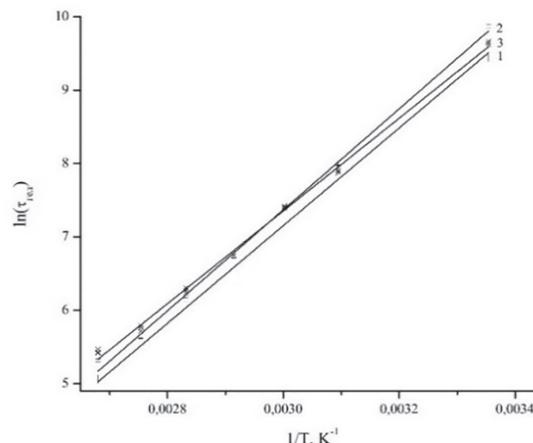


Рис. 2. Линеаризованные зависимости  $\ln(\tau_{гел}) - f(1/T)$  эпоксидных композиций. 1 – ЭД-ПЭПА; 2 – ЭД-ПА-Т; 3 – ЭД-ПА-ПК.

**Таблица 1.** Изменение площади под пиком эпоксидной группы и бензольного кольца в процессе отверждения ЭД-20 отвердителем ПА при соотношении 100 на 10 масс.ч.

Время реакции $t$ , мин	Площадь под пиком эпоксидной группы $A_{914}$ , см <sup>-1</sup>			Площадь под пиком бензольного кольца $A_{1608}$ , см <sup>-1</sup>		
	ПЭПА	ПА-Т	ПА-ПК	ПЭПА	ПА-Т	ПА-ПК
0	1,964	2,298	2,230	0,716	0,989	0,945
5	1,888	2,259	2,229	0,762	0,970	1,040
15	1,765	2,022	2,181	0,783	0,978	1,058
30	1,746	1,885	2,138	0,857	0,972	1,133
60	1,732	1,778	2,044	0,993	1,007	1,194
100	1,620	1,683	1,899	1,078	1,037	1,230

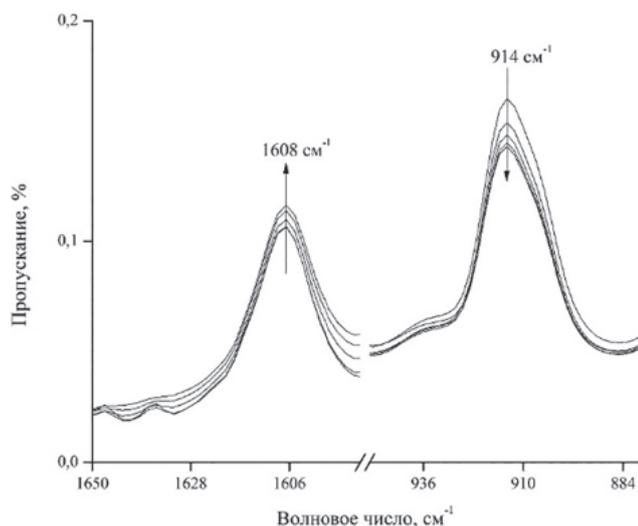
Для полученных зависимостей можно представить функции вида  $y = kx + b$ , их описывающие:

$$y_{\text{ПЭПА}} = 6846,6x - 13,415 \quad (3)$$

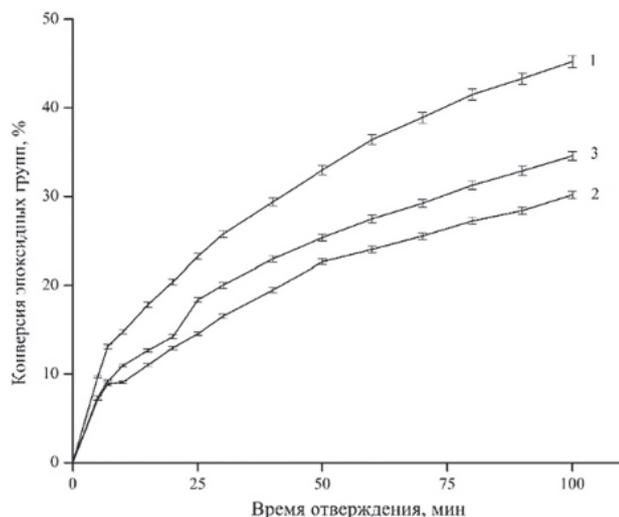
$$y_{\text{ПА-Т}} = 8242x - 17,397 \quad (4)$$

$$y_{\text{ПА-ПК}} = 6978,8x - 13,701 \quad (5)$$

Тогда при домножении коэффициента  $k$  на универсальную газовую постоянную в каждой из зависимостей можно закономерно получить энергии активации, которые будут иметь следующие значения: 51 кДж/моль для композиции с ПЭПА, 68 кДж/моль – для ПА-Т, 57 кДж/моль – для ПА-ПК, что соответствует данным, полученным по формуле (2).



**Рис. 3.** ИК-спектры композиции ЭД-ПЭПА в процессе отверждения, где 1608 см<sup>-1</sup> – пик бензольного кольца, 914 см<sup>-1</sup> – эпоксидный пик;  $\uparrow$  – стрелка указывает на направление изменения площади под пиком в процессе отверждения.



**Рис. 4.** Изменение степени превращения композиций в процессе отверждения: ПЭПА (1), ПА-Т (2) и ПА-ПК (3).

Конверсию эпоксидных групп исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии по изменению интенсивности пика при 914 см<sup>-1</sup>, характерного для эпоксидных групп. В качестве эталона использовали интегральную интенсивность пика при 1608 см<sup>-1</sup>, отнесенную к аналогичной величине пика ароматического кольца.

По полученным данным можно представить изменения площади под пиками, характерными для эпоксидной группы и бензольного фрагмента (таблица 1, рис. 3), а также зависимости степени превращения эпоксидных групп от длительности отверждения (рис. 4).

Полученные результаты свидетельствуют, что введение фрагментов ПЭТ и ПК в композицию существенно влияет на степень превращения эпоксидных групп, уменьшая ее на 10–15%. Уменьшение степени превращения может быть обусловлено достаточно объемными фрагментами ПЭТ и ПК, которые затрудняют взаимодействие аминогрупп с эпоксидными. Увеличение пространства между узлами макромолекул и объясняет увеличение длительности гелеобразования при использовании ПА-Т и ПА-ПК в качестве отверждающих агентов по сравнению с композициями, содержащими ПЭПА.

#### Заключение

Проведенные исследования показали, что введение в состав алифатических аминов фрагментов деструктурированных ПЭТ и ПК увеличивают продолжительность отверждения смолы при комнатной и фактически не влияет на нее при повышенных температурах.

Можно отметить, что время гелеобразования композиций с разными отвердителями при равных температурах в диапазоне от 50 до 100°C практически одинаково. Рассчитанные энергии активации в достаточной степени близки по значениям, в результате чего влияние различия наблюдается только при отверждении композиции без дополнительного нагрева. Это подтверждается данными, полученными посредством изучения конверсии эпоксидных групп в процессе отверждения методом ИК-спектроскопии – при комнатной температуре формирование трехмерной структуры промышленным отвердителем ПЭПА протекает быстрее (конверсия эпоксидных групп на 10–15% больше по сравнению с ПА-Т и ПА-ПК, которые практически не различаются между собой). Из этого следует, что композиции на основе полученных олигомеров-отвердителей отличаются большей жизнеспособностью при комнатной температуре по сравнению со смолой, отверждаемой промышленным аналогом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90147.

#### Литература

1. Мошинский, Л. Эпоксидные смолы и отвердители / Л. Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с.
2. Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов / Под общей редакцией Н.А. Лаврова – СПб.: Профессия, 2011. – 344 с.
3. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Шульгина Э.С., Лавров Н.А., Дворко И.М., Сивцов Е.В., Крыжановская Ю.В., Семенова А.Д. Технология полимерных материалов/ – СПб.: Профессия, 2011. – 544 с.
4. Воронков, А.Г. Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. – 92 с.
5. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
6. Панфилов Д.А., Дворко И.М., Аликин М.Б., Литосов Г.Э. Применение отходов полиэтилентерефталата для получения пенофенопластов конструкционного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». – 2016. – №10. – С. 34–37.
7. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пеноматериалы конструкционного назначения на основе новолачных композиций, модифицированных олигоэфирами // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 51–53.

8. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пенополиуретаны на основе олигоэфирных продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата // *Естественные и технические науки*. – М.: Спутник+. – 2014. – №5 (73). – С. 179–183.
9. Panfilov D.A., Dvorko I.M. The Effect of Oligoethers Based on Secondary Polyethylene Terephthalate and Oligopropylene Diol on the Properties of Novolac Compounds // *Polymer Science, Series D*. – 2018. – Vol. 11, №2. – P. 169–173.
10. 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 // *Пласт. массы*. – 2019. – №9–10. – С. 20–22.
11. Alekseeva K.D. Determination of the structure of the substance synthesized based on polycarbonate and aliphatic polyamine // *"Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019"*. – М.: INEOS RAS, 2019. – P. 269.
12. Аликин М.Б., Шаботина О.О., Панфилов Д.А. Перспективные способы использования вторичного полиэтилентерефталата в технологии конструкционных полимерных материалов // *Современные проблемы экологии: доклады XXII междунар. науч.-практич. конференции под общ. ред. В.М. Панарина*. – Тула: Инновационные технологии, 2019. – С. 16–19.
13. ГОСТ Р 57779-2017. Пластмассы. Смолы фенольные. Определение времени гелеобразования на полимеризационной плитке : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : введен впервые: дата введения 2018-06-01. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 4 с.
14. ГОСТ Р 57941-2017. Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ: национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : введен впервые : дата введения 2018-06- 01. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 24 с.
15. ГОСТ Р 57939-2017. Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Общие принципы : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : введен впервые : дата введения 2018-06-01. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 20 с.