

*Borisov Valery Anatolievich,
Mikitaev Abdulakh Kasbulatovich,
Beeva Djulietta Anatolievna,
Beev Aues Akhmedovich,
Ligidov Mukhamed Huseinovich
Kabardino-Balkarian State University, Russia
E-mail: d.beeva@mail.ru*

Solid-state polycondensation of pet

Abstract: Provides a method of recycling industrial waste polyethylene terephthalate (PET) using solid phase polycondensation. Recycling of waste PET results in the secondary polymer with an increase of USD 5,000–10,000 molecular weight and improved thermal characteristics. Studied the effect of solid-state polycondensation on the phase state of the polymer. It is shown increasing the degree of crystallinity of secondary polyethylene terephthalate after the solid phase polycondensation. Researched the optimal conditions for the re-synthesis by solid-state polycondensation.

Keywords: polyethylene terephthalate (PET), resynthesis, solid-state polycondensation, heat resistance, crystallinity.

*Борисов Валерий Анатольевич,
Микитаев Абдулах асбулатович,
Беева Джульетта Анатольевна,
Беев Ауес Ахмедович,
Лигидов Мухамед Хусейнович
Кабардино-Балкарский государственный университет, Россия
E-mail: d.beeva@mail.ru*

Твердофазная поликонденсация полиэтилентерефталата

Аннотация: Предлагается способ утилизации отходов промышленного полиэтилентерефталата (ПЭТ) методом твердофазной поликонденсации. Рециклинг отработанного полиэтилентерефталата приводит к получению вторичного полимера с повышенной на 5000–10000 у. е. молекулярной массой и улучшенными термическими характеристиками. Исследовано влияние твердофазной поликонденсации на фазовое состояние полимера. Показано повышение степени кристалличности вторичного полиэтилентерефталата после проведения твердофазной поликонденсации. Исследованы оптимальные условия проведения ресинтеза путем твердофазной поликонденсации.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, ресинтез, твердофазная поликонденсация, термостойкость, кристалличность

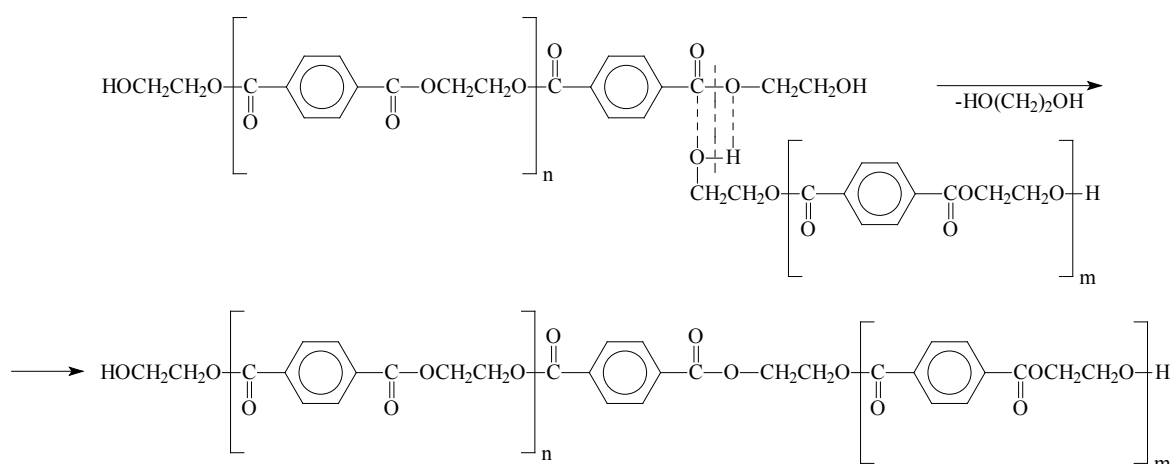
Утилизация полимерных отходов, в частности полиэтилентерефталата — это актуальная эколого-экономическая и социальная задача. Сообщается, что за 2013 год в мире выпущено бутылок из полиэтилентерефталата около 500 млрд.шт., что создает проблемы загрязненности среды обитания [1]. В последние годы наблюдается формирование рынка вторичного полиэтиленте-

рефталата. В России он пока только зарождается, но мировой опыт показывает, что этот рынок перспективен. Вторичный полиэтилентерефталат находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Однако переработанный ПЭТ по качеству значительно уступает первичному.

Используя известный метод синтеза — твердофазную поликонденсацию можно значительно улучшить свойства вторичного полиэтилентерефталата, повысив его молекулярную массу.

Анализ разработанных технологий химического рециклинга ПЭТ позволяет говорить о том, что далеко не все из них применимы к отходам пищевой тары. Многие из них позволяют перерабатывать только незагрязнённые технологические отходы, оставляя незатронутой утилизацию пищевой тары. Наиболее полно эта проблема может быть решена посредством переработки отходов ПЭТ в клеи, адгезивы или плёнообразователи для лакокрасочных материалов. Поэтому разработка подобной методики рециклинга ПЭТ нам представляется достаточно актуальной и перспективной [1–3].

С целью получения высокомолекулярного продукта на основе вторичного ПЭТ с улучшенными физико-химическими, диэлектрическими свойствами, гидролитической стойкостью и незначительным содержанием концевых карбоксильных групп, синтезы осуществляли способом твердофазной поликонденсации (ТФПК) [4].



При поликонденсации олигомеров и полимеров в твердой фазе, как и при других способах проведения процесса поликонденсации, глубина процесса определяет повышение молекулярной

Обычно при поликонденсации олигомеров процесс протекает в две стадии. В начале поликонденсации в расплаве или растворе получают сравнительно низкомолекулярные соединения — олигомеры (преполимеры, форполимеры). Дальнейшую их поликонденсацию проводят уже в самой твердой фазе. Таким образом, поликонденсация в этом случае протекает при температуре выше температуры плавления мономера, но ниже температуры плавления полимера [5, 6].

В нашем случае суть метода заключается в том, что предварительно высушенный вторичный ПЭТ подвергается термической обработке в атмосфере инертного газа или вакууме, что приводит к увеличению степени поликонденсации полимера за счет взаимодействия функциональных концевых групп макромолекул. При этом имеет место увеличение молекулярной массы полимера, улучшение физико-химических и диэлектрических свойств, гидролитической стойкости и снижение содержания карбоксильных групп. Рост молекулярной массы протекает за счет:

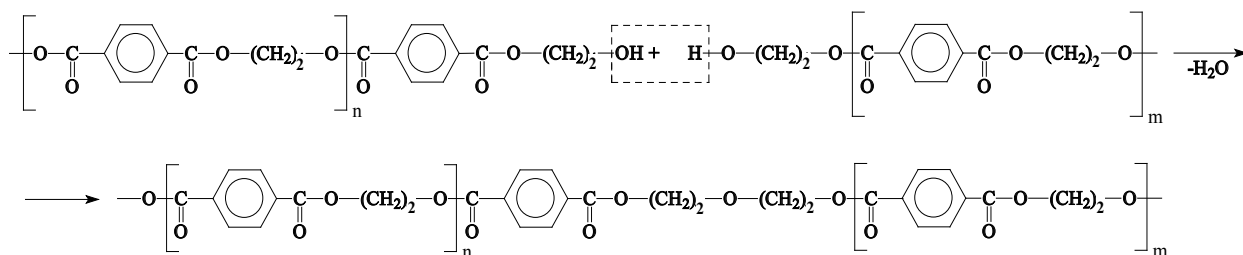
— взаимодействия карбоксильной и гидроксильной групп двух макромолекул с образованием сложноэфирной связи и выделением этиленгликоля.

— взаимодействия гидроксильных групп макромолекул с образованием простой эфирной связи и выделением воды.

массы полимера. В свою очередь, глубина процесса поликонденсации зависит от ряда факторов. Основную роль играет температура твердофазной поликонденсации. Было установлено,

что реакция протекает в узком интервале — ниже температур плавления мономеров не более чем

на 15–30 °С, а при более низких температурах не идет совсем [7, 8].



В результате проведенных исследований выявлено, что оптимальными условиями для твердофазной поликонденсации образцов отработанного ПЭТ являются температура 230 °С и продолжительность реакции 8 ч.

Показано, что вязкость вторичного ПЭТ при твердофазной поликонденсации увеличивается в 1,2–1,5 по сравнению со значением вязкости исходных образцов ПЭТ до ТФПК (табл. 1).

Таблица 1. – Основные параметры реакций и некоторые свойства ресинтезированных полиэфиров

№ п/п	Образцы полиэтилен-терефталата ПЭТ	Вид вторичного ПЭТ	[η], дл/г до ТФПК	Условия ТФПК		[η], дл/г после ТФПК
				T, °	τ, час	
1	ПЭТ-1 («В-ПЛАСТ»)	Гранулят	0,63	220	8	0,80
				230	8	0,85
2	ПЭТ-2 («АкваЭко-Ресурс»)	Хлопья	0,48	220	8	0,76
				230	8	0,80
3	ПЭТ-3 («ПЭТ – технология»)	Хлопья	0,55	220	8	0,80
				230	8	0,83
4	ПЭТ-4 («Гелиос-Байкал»)	Гранулят	0,61	220	8	0,82
				230	8	0,84

Видно, что с увеличением времени проведения твердофазной поликонденсации до 8 ч, при температурах 220–230 °С вязкость увеличивается, а далее начинает снижаться. При температуре 230 °С достигаются более высокие значения вязкости. Отсюда следует, что оптимальными условиями для твердофазной поликонденсации являются время 8 ч и температура 230 °С.

С помощью уравнения Марка-Хаувинка-Куна, выражающего зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы, рассчитаны молекулярные массы полиэтилентерефталатов: $[\eta] = KMa$. Значения констант K и a для пары полимер – растворитель (полиэтилентерефталат – фенол) при температуре 50 оС составляют:

$$K = 5.52 \cdot 10^{-4}; a = 0.71, \text{ поэтому}$$

$$[\eta] = 5.52 \cdot 10^{-4} M^{0.71}, \text{ откуда } \lg M = (\lg [\eta] - \lg 5.52 + 4) / 0.71.$$

Рассчитанные значения молекулярных масс полиэтилентерефталатов находятся в интервале значений (11.9–15.6)10³ у. е. для вторичного ПЭТ до ТФПК и (19.8–21.0)10³ у. е. – после ТФПК. В результате ресинтеза полиэтилентерефталата молекулярная масса увеличивается в среднем на 5000–10000 у. е., что должно приводить к улучшению физико-механических свойств.

Для исследования фазового состава образцов вторичного полиэтилентерефталата проведены рентгеноструктурные исследования (табл. 2). Видно, что доля кристаллической фазы полимеров увеличивается в результате твердофазной поликонденсации. Рост кристалличности полимера до 41 % можно объяснить упорядочением укладки макромолекул за счет роста цепи и понижения концентрации концевых групп при действии повышенной температуры [9].

Таблица 2. – Фазовый состав вторичных полиэтилентерефталатов

№	Происхождение вторичного ПЭТ	Условия ТФПК		Содержание фазы, %	
		T, °	τ , ч	Кристаллическая	Аморфная
1	Промышленный образец («В-ПЛАСТ»)	220	8	38	63
		230	8	41	59
2	Промышленный образец («АкваЭко-Ресурс»)	220	8	36	64
		230	8	39	71
3	Промышленный образец («ПЭТ-технология»)	220	8	34	66
		230	8	34	66
4	Промышленный образец («Гелиос-Байкал»)	220	8	37	64
		230	8	41	59

Так как одним из самых востребованных свойств полимеров является термостойкость, было проведено исследование вторичных полиэтилентерефталатов термогравиметрическим методом.

Для решения прикладных задач в технологии важно знать, что происходит с полимером (или композицией на его основе) при повышенных температурах в процессе синтеза, пе-

реработки и эксплуатации. В связи с этим проводилась оценка термостойкости вторичных полиэтилентерефталатов термогравиметрическим методом на воздухе и в аргоне. Твердофазная поликонденсация приводит к снижению доли деструктивных процессов при термической обработке за счет увеличения молекулярной массы и снижения количества функциональных групп.

Таблица 3. – Термостойкость полиэтилентерефталата

	До твердофазной поликонденсации				После твердофазной поликонденсации, 230 °С, 12 ч			
	ПЭТ-1	ПЭТ-2	ПЭТ-3	ПЭТ-4	ПЭТ-1	ПЭТ-2	ПЭТ-3	ПЭТ-4
Температура 5% потери массы образца, °С	323	315	318	329	375	365	370	373
Температура 10% потери массы образца, °С	335	325	329	330	395	375	390	383

Как следует из результатов термогравиметрического анализа (табл. 3) термическая стойкость вторичного полиэтилентерефталата после твердофазной поликонденсации более высокая, чем исходного образца вторичного ПЭТ.

Таким образом, твердофазная поликонденсация различных видов отходов промышленного полиэтилентерефталата приводит к получению

вторичного полимера с повышенной молекулярной массой и термостойкостью и является перспективным способом утилизации отработанного полимера. Получаемый высокомолекулярный вторичный продукт может быть использован для получения различных конструкционных изделий технического назначения.

Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения Договор ООО «Таннета» с Минобрнауки России от 12 февраля 2013 г. № 02.G25.31.0008 (Постановление Правительства РФ № 218).

Список литературы:

1. Керницкий В. И., Жир Н. А. Переработка отходов полиэтилентерефталата. // Полимерные Материалы. – 2014. – № 8. – С. 11–21.
2. Борисов В. А. Некоторые направления рециклинга вторичного полиэтилентерефталата. / Дисс. К. т. н. – г. Нальчик. – 2013 г. – 132 с.

3. Аид А. И. А., Беданокое А. Ю., Леднев О. Б., Способы рециклинга полиэтилентерефталата // Малый полимерный конгресс. Москва. 2005, С. 57.
4. Беева Д. А., Борисов В. А., Барокова Е. Б., Микитаев А. К., Беев А. А., Якокутова А. А. Полимерный композит на основе полиэтилентерефталата. // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10 – (часть 13) – С. 2878–2881.
5. Афанасьев А. В. и др. Получение твердых гидроксилсодержащих полиэфиров из отходов лавсана для порошковых полиуретановых композиций. // Химия и технол. пр ва, перераб. И применения ПУ и сырье для них: Тезисы докл. сес. конф., Суздаль, 17 21 окт., 1988. Суздаль, 1988, – С. 133.
6. Торопцева А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. М.: Химия.– 1996.– С. 183.
7. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. Изд–во «Химия».– 1979.– С. 215.
8. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения.–М.: «Высшая школа», 1992.–512 с.
9. Волохина А. В., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И. Реакции поликонденсации в твердой фазе. 3. Поликонденсация п-аминоалкилфенилалканкарбоновых кислот в твердой фазе. // ВМС. –1960.– т. 2, № 1, С. 92–97.