

МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 678.6.541.066

Усманов Икромжон Тожибаевич

Получение и исследование продуктов глубокого алкоголиза вторичного
полиэтилентерефталата

5А320405 – Органическая химия по отраслям

(Химическая технология высокомолекулярных соединений)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель,
д.х.н., проф. Алимухамедов М.

Ташкент-2015

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

Факультет – Ёқилғи ва органик бирикмалар кимёвий технологияси Кафедра – Юқори молекулали бирикмалар ва пластмассалар технологияси Ўқув йили – 2014-2015	Магистратура талабаси – Усманов И.Т. Илмий раҳбар – проф. Алимухамедов М.Г. Мутахассислиги – 5А320405 – Органик моддалар кимёвий технологияси (Юқори молекулали бирикмалар ва пластмассалар технологияси)
---	---

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГЛУБОКОГО
АЛКОГОЛИЗА ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
МАГИСТРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АННОТАЦИЯСИ

Мавзунинг долзарблиги. Ҳозирги кунда дунёдаги барча мамлакатлар хусусан Ўзбекистон олдида турган долзарб муаммолардан бири атроф муҳитни полимер чиқиндилари билан ифлосланишини камайтиришдир. Саноатнинг турли тармоқларида хусусан, қурилиш, мебельсозлик, хар-хил декоратив буюмлар олиш ва қишлоқ-хўжалиги тармоқларида ишлатиладиган турли деталлар тўйинмаган полиэфирлар асосидадир. Шуларни инобатга олган ҳолда, юртимизда полимер чиқиндиларини қайта ишлаш ва улар асосида янги полимер турларини яратиш, атроф муҳитнинг ифлосланишини камайишига олиб келади.

Ишнинг мақсади ва вазифалари. Тадқиқотлар иккиламчи полиэтилентерефталатнинг алкоголиз маҳсулоти асосида комплекс техник хоссалар мажмуига эга тўйинмаган полиэфирларни олишга қаратилган. Бунинг учун дунёда бу соҳада қилинаётган ишлар билан танишиш, солиштириш, оптималлаштириш, олинган тўйинмаган полиэфирларни чокловчи мономерларга таъсири, физик-механик хоссаларини аниқлаш, саноатда мавжуд тўйинмаган полиэфир хоссалари билан таққослаш каби вазифалар белгиланган.

Тадқиқот объекти ва предмети – иккиламчи полиэтилентерефтлат, тўйинмаган полиэфир, стирол, эрувчанлик, жараён давомийлиги, кислота сони ва физик-механик хоссалари.

Тадқиқот услубияти ва услублари. Иккиламчи полиэтилентерефтлат алкоғолиз маҳсулоти, алкоғолиз маҳсулоти чиқиш унуми, мономердаги эриш қобилияти, жараён давомийлиги, физик-кимёвий таҳлили, олинган композициянинг физик-механик хоссалари тадқиқ қилинди

Тадқиқот натижаларининг илмий жиҳатдан янгилик даражаси. Мазкур магистрлик диссертациясида дунёда олиб борилаётган илмий изланишларни таҳлил қилган ҳолда, иккиламчи ПЭТФ алкоғолиз маҳсулоти асосида тўйинмаган полиэфир синтез қилиш шароитини аниқлаш.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ва татбиқи. Олинган иккиламчи ПЭТФ асосидаги тўйинмаган полиэфирлар, саноатда турли деталлар ва буюмлар олишда қўлланилинади.

Ишни тузилиши ва таркиби. Магистрлик диссертация иши титул варағи, ўзбек ва рус тилларидаги магистрлик диссертация ишининг қисқача аннотацияси, кириш, адабиётлар шарҳи, тадқиқот усуллари баёни, тадқиқот натижалари ва уларнинг таҳлили, хулосалар, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми титул варағи, мундарижа, адабиётлар рўйхати ва иловалардан ташқари – 77 бет.

Бажарилган ишнинг асосий натижалари. Тадқиқот натижалари 2014 йили Германиянинг “Kautschuk Gummi Kunststoffe” журналида чоп этилган. “Умидли Кимёгарлар – 2014” Ёш олимлар, магистрантлар ва бакалаврият талабаларини XXIII – Илмий – техникавий анжуманида иштирок этилган ва илмий ишлар тўпламида мақола чоп этилган.

Хулоса ва таклифларнинг қисқача умумлаштирилган ифодаси. Олиб борилган изланишлар натижасида иккиламчи ПЭТФ алкоғолиз маҳсулоти асосида тўйинмаган полиэфир олишнинг оптимал шароити

ўрганилди. Олинган маҳсулотни мономерларда эрувчанлиги текширилди ва тадқиқот натижасида полиэфирни мономердаги эрувчанлиги, полиэфирни молекуляр массасига боғлиқлиги аниқланди. Солиштириш синов натижалари шуни кўрсатдики, синтез қилинган тўйинмаган полиэфир саноатда қўлланиладиган тўйинмаган полиэфирдан физик-кимёвий хоссалари қолишмаслигини намоён қилди.

Илмий раҳбар – проф. Алимухамедов М.Г. _____

Магистратура талабаси – Усманов И.Т. _____

MINISTRY OF THE HIGHER AND SECONDARY VOCATIONAL
EDUCATION OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

Faculty – Chemical technology of fuel and organic substances
Chair – Technology of high-molecular substances and plastic
Academic year – 2014-2015

The student of a magistracy – Usmanov I.T.
The research supervisor – associate professor. Alimuxamedov M.G.
Specialty – 5A320405 – Chemical technology of organic substances (Technology of high-molecular substances and plastic)

ANNOTATION OF THE MASTER THESIS

on a theme: “Extraction and research of a product on the basis of deep alcoholysis of secondary polyethylene terephthalate”

Relevance of a subject. Today, one of the vital issues all countries are facing in the world, and particularly in Uzbekistan, is the reduction of the damaging impact of polymer waste on our environment. The components of products used in various spheres of industries, especially, in construction, furniture, manufacturing of various decorative products and in agriculture, are based on unsaturated polyester. Therefore, recycling polymer waste in our country and extraction of new polymer compositions based on recycling, will be beneficial to diminish its negative environmental impact.

Purpose and issues of work. The study is aimed at obtaining unsaturated polyester, which has high technological values, on the basis of alcoholysis of secondary polyethylene terephthalate. Therefore, main issues of this research include examining, comparison and optimization of worldwide practices in this sphere, studying the impact of unsaturated polyester on bonded monomer, identifying its physical and mechanical attributes, and finally, contrasting these attributes against those of other existing unsaturated polyesters in the industry.

Research subject – secondary PET, unsaturated polyester, styrene, dissolving capacity, process longevity, acidity, and physical and mechanical properties.

Research methodology. The product of secondary PET alcoholysis, efficiency of alcoholysis in product extraction, solubility of monomers, process longevity, its physical and chemical analysis, and finally, physical and mechanical attributes of the extracted composition were examined.

Level of scientific novelty of research results. In this master thesis, it identifies the conditions of the synthesis of unsaturated polyester based on the product of secondary PET alcoholysis, by examining existing worldwide scientific research.

Practical importance and application of research results. The practical importance and application of the research is underlined by the utilization of parts and materials extracted from unsaturated polyester, which are essential in the industry, on the basis of secondary PET alcoholysis.

Structure and content of work. This master's dissertation thesis consists of the title page, the short summary of the master thesis in Uzbek and English languages, introduction, the review of literatures, the description of experimental methods, the description of results of experiment and their analysis, conclusions, the list of the used literature and the appendix. Thesis volume without the title page, a table of contents, the list of literatures and the appendix – 77 pages.

The main results of the performed work. The research results were published at “Kautschuk Gummi Kunststoffe” journal in 2014, in Germany. Furthermore, the research results were presented and published in Proceedings of “Umidli Kimyogarlari – 2014” XXIII – Scientific and technological conference of young scientists, magistrate and bachelor students in 2014, in Uzbekistan.

Short summary of conclusions and suggestions. First, as the result of the current research, the optimal conditions were examined for extraction of unsaturated polyester on the basis of the product of secondary PET alcoholysis. Second, the extracted materials were tested for solubility in monomers and as a result, it was found that the solubility of polyester in monomers is correlated to the molecular weight of the polyester. Finally, the comparison studies showed that the physic-chemical attributes of synthesized unsaturated polyester are not inferior to those of the existing polyesters in the industry.

Research supervisor

associate professor. Alimuxamedov M.G.

The student of a magistracy Usmanov I.T.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Вторичный полиэтилентерефталата как сырья для получения полимеров и композиционных материалов на их основе.....	11
1.2 Получение и применение полимерных композиций на основе ненасыщенных полиэфиров.....	25
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	39
2.1. Характеристика материалов.....	39
2.2. Изучение процесса алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем.....	41
2.3. Получение ненасыщенного полиэфира на основе продукта алкоголиза и малеинового ангидрида (1 стадийный метод).....	42
2.4. Получение ненасыщенного полиэфира на основе продукта алкоголиза и малеинового ангидрида (2 стадийный метод).....	43
2.5 Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей.....	43
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА	50
3.1 Влияние молекулярной массы продуктов алкоголиза на свойства ненасыщенного полиэфира.....	50
3.2 Изучение условий синтеза ненасыщенного полиэфира в две стадии и исследования их отверждения.....	59
ВЫВОДЫ	67
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	68
ПРИЛОЖЕНИЯ	77

ВВЕДЕНИЕ

В докладе Президента Республики Узбекистан И.А. Каримова на заседании Кабинета Министров посвященном, основным итогам 2014 года и приоритетам социально-экономического развития на 2015 год. Указано, что валовой внутренний продукт (ВВП) страны возрос на 8,1%, объем производства промышленной продукции увеличился на 10 %, сельскохозяйственной на 6.9 %. А инфляция составила меньше чем предыдущие годы [1].

На сегодняшний день в каждой развитой стране основное внимание уделяется освоению новой техники и технологий. Поэтому вопросу президент И. А. Каримов отметил: Чтобы достичь этого, в первую очередь необходимо проконтролировать экономику, изменить составные части, углубить диверсификацию. Обеспечить развитие производственных предприятий, обоснованной на высоких технологиях. Обеспечить модернизацию технологии, а также ускорит этот процесс.

На сегодняшний день в развитии экономики нашей страны химической промышленность и отводится особое место. Это предусматривает использование на максимальном уровне достижения химии в отраслях промышленности с целью и в быту, выпуска новых не дорогих и качественных товаров народного потребления.

Мировое производство и потребление полимеров, полимерных материалов и резин возрастают с каждым годом, находя новые сферы применения и вытесняя традиционные материалы. Такая потребность этим материалом объясняется их легкостью, экономичностью и набором ценных свойств.

В настоящее время ежегодно в Узбекистан завозится порядка 40000 тонн полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Он в основном используется для производства тары для прохладительных напитков, масел и других жидких продуктов.

Использование вторичного ПЭТФ (ВПЭТФ) позволяет существенно решить проблему очистки окружающей среды от полимерных отходов и рациональное использование вторичного сырья.

Актуальность темы. За последнее 10-летие общее производство полиэтилентерефталатной тары возросло с 500 тыс. тонн в год до 2,5 млн. тонн. Из них 2,045 тыс. тонн используется для производства емкостей (баклажек) предназначенных для упаковки прохладительных напитков. В Республику ежегодно ввозится порядка 30-40 тыс. тонн полиэтилентерефталата, который перерабатывается в упаковочные тары (баклажки). Следовательно, ежегодно накапливается столько же вторичного полиэтилентерефталата. Это в свою очередь приводит к загрязнению окружающей среды.

В этой связи получение ненасыщенных полиэфиров на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата является очень актуальной.

Цель работы: Глубокое исследование процесса алкоголиза ПЭТФ и синтез ненасыщенного полиэфира на основе вторичного полиэтилентерефталата. Для достижения этой цели решение осуществлены следующие задачи:

1. Изучение условий алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем. Очисткой от непрореагировавших диолов, получить ароматические гидроксилсодержащие полиэфирполиолы;
2. Синтез ненасыщенных олигоэфиров с заданными свойствами и исследованы свойства новых видов ненасыщенных полиэфиров;
3. Изучены физико-механические свойства полученных ненасыщенных полиэфиров;

Научная новизна работы. Изучено влияние молекулярной массы продуктов алкоголиза на растворимость ненасыщенных полиэфиров в активном мономере стироле. Разработан новый метод синтеза

ненасыщенного полиэфира. Изучены физико-механические свойства полученных композиций.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований разработан новый метод синтеза ненасыщенного полиэфира на основе вторичного полиэтилентерефталата. Полученный ненасыщенный полиэфир не уступает по своим свойствам, используемым в промышленности полиэфирам.

Апробация работы. Основные результаты исследований опубликована на международном техническом журнале «Kautschuk Gummi Kunststoffe» Германия март 2014, и доложены на XXIII- Научно – технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата Ташкентского Химико Технологического Института «Умидли кимёгарлар - 2014»

Публикация. По материалам диссертации опубликовано 1 научная статья и один тезис.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, списка использованной литературы, приложения и составляет 77 страниц машинописного текста, включая 6 рисунка, 5 таблиц, список использованной литературы содержит 91 наименований.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Вторичный полиэтилентерефталата (ПЭТФ) как сырья для получения полимер и полимер композиционных материалов

Одним из наиболее распространенных материалов, используемых в качестве упаковки пищевых продуктов и напитков, является полиэтилентерефталат (ПЭТ), что объясняется уникальным комплексом его свойства: по химической стойкости, инертности и барьерным свойствам в сочетании с хорошей перерабатываемостью он практически вне конкуренции по сравнению с другими крупнотоннажными полимерными материалами того же назначения. Важной особенностью полиэтилентерефталата (ПЭТ) является относительно легкая переработка его отходов. Высокая технологичность отходов ПЭТ и широкие возможности их использования сделали их самыми перерабатываемыми в мире. В 2013г. выпуск первичного ПЭТ бутылочного назначения превысил 20 млн т. По оценке экспертов, общее количество произведенных из них единиц, главным образом в форме бутылок, превосходит 500 млрд. шт. Вместе с тем известно, что повторное использование 1 т ПЭТ экономит до 5м^3 объема полигона для захоронения отходов. В 2013 г. в мире было собрано более 9 млн. т. ПЭТ – отходов (рис-1).

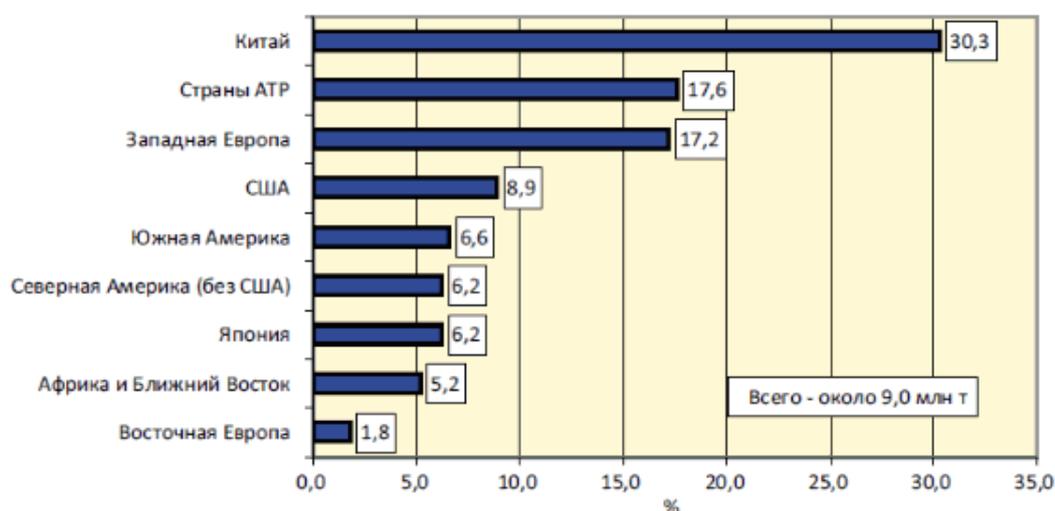


Рис.1. структура распределения сбора ПЭТ – отходов по странам и регионам мира в 2013 г.

В мире в целом в 2014., по прогнозу PCI (PET Packaging Resin & Recycling Ltd), около 70 % собранной ПЭТ – тары будет переработано в штапельные волокна и нетканые материалы, 11 % - в пленки, 12 % - в бутылки, пищевого и непищевого назначения (рис 2). Согласно прогнозам в мире в 2014 г. будет собрано ПЭТ – тары порядка 9,7 млн. т. Тогда за вычетом технологических потерь (1,9 млн.т.) масса годных к использованию отходов ПЭТ составит в 2014 г. около 7,8 млн. т. Под технологическими потерями понимаются потери при сортировке[2].

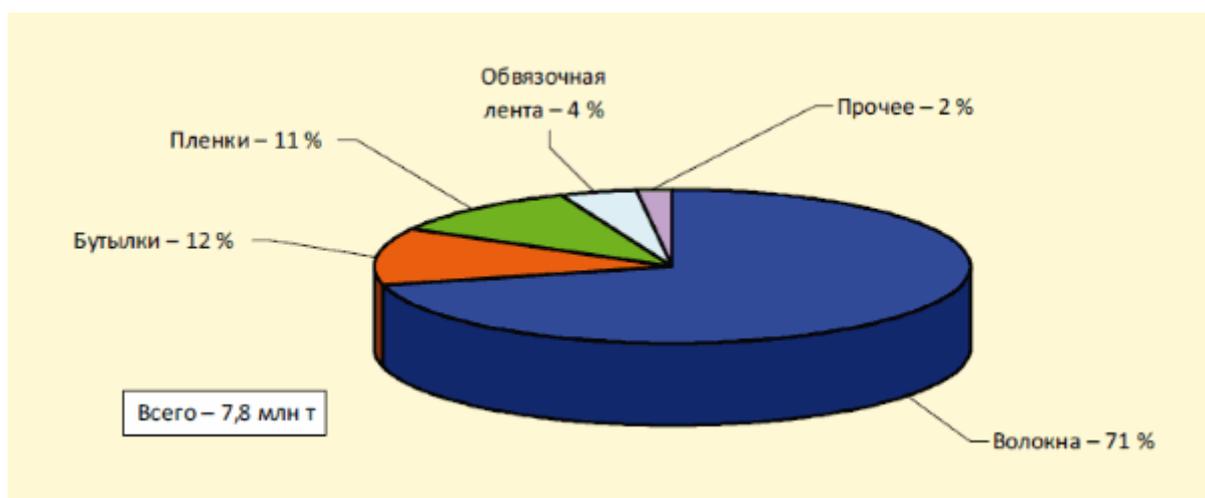


Рис.2. Структура распределения переработанных отходов ПЭТ в 2014 г. по видам продукции (прогноз)

Утилизация отходов полимерного производства проводится следующими способами:

- 1) сжигание;
- 2) использование в качестве вторичного полимерного сырья.

Очень распространенным способом использования отходов упаковки (полимерной и комбинированной) является сжигание. Теплотворная способность 2 т. отходов упаковки эквивалентна теплотворной способности 1 т. нефти.

Однако, с экологической точки зрения этот способ неприемлем. Успешнее всего в мире перерабатывают отходы ПЭТФ, главным образом, бутылки из-под шипучих напитков, соков, масла и других. Многие бутылки

имеют многослойную структуру с высокой адгезией между слоями и высокими барьерными свойствами (для CO₂, O₂). Это не позволяет разделять слоевую пленку по типам пластиков. Такие отходы используют только индивидуально для определенных назначений - изготовления досок, плит, мебели или как добавку в асфальт [3].

Выделено два основных направления переработки отходов ПЭТФ:

-механическая переработка в новые изделия;

-Химическая - деполимеризация до мономеров или олигомеров

Механическая переработка заключается, в измельчении отходов, их промывке, удалении остатков этикетки, пробок, сушки с получением вторичного ПЭТФ, пригодного для переработки традиционными методами.

Около трети вторичного ПЭТФ используется для изготовления волокна для ковров, синтетических нитей, одежды и геотекстиля. Остальные направления применения вторичного ПЭТФ включают производство листа и пленки, бандажной ленты и процесс "бутылка в бутылку".

Декоративные изделия можно отливать из смеси 40% измельченных отходов ПЭТФ и 60% измельченных отходов ПЭНД после сушки и смешения. Волокна из вторичного ПЭТФ находят самое различное применение. Геотекстильное полотно возможно станет изготавливаться полностью из вторичного ПЭТФ при условии обеспечения стабильного качества и гарантированных объемов поставок.

Регенерированные ПЭТФ находят применение в производстве разнообразных изделий. Основными сферами потребления получаемой из них продукции являются:

-производство упаковки (коробки, мешки, пленки, барабаны для кабеля и проводов);

-строительство (перегородки, крыши, навесы, сваи, опоры, ограды, трубы, мусорные мешки);

-изготовление предметов домашнего обихода;

-оборудование площадок и парков (скамейки, столы, стенды, мусорные ведра и баки, ящики для овощей, розетки, каркасы светильников, ручки (дверные, для ножей, чемоданов и т.п.);

-сельское хозяйство (пленки для оранжерей и теплиц, ирригационные трубы);

-очень распространенным является изготовление полимерного бетона на основе вторичного ПЭТФ [4].

Волокна из вторичного ПЭТФ находят самое различное применение. Геотекстильное полотно станет возможным изготавливать полностью из вторичного ПЭТФ при условии обеспечения стабильного качества и гарантированных объемов поставок. Другие применения волокна включают изготовление автомобильных частей (ковры, обивка), а также ковровые покрытия для жилых и офисных помещений. Приблизительно 70 % всего вторичного европейского ПЭТФ используется для производства волокон полиэстера. Волокна большого диаметра используются как утеплитель спортивной одежды, спальнях мешков и как наполнитель для мягких игрушек. [5].

Вторичный ПЭТФ также используется для изготовления волокон меньшего диаметра. Из них получают искусственную шерсть, используемую для трикотажных рубашек, свитеров и шарфов. Такие ткани могут содержать до 100 % вторичного материала (теплый свитер из искусственной шерсти использует 25 переработанных ПЭТФ бутылок [6].

Лист и лента - "классические" продукты, получаемые из вторичного полиэтилентерефталата. Лист производится для изготовления пластмассовых коробок (для фруктов и яиц). Контейнеры для яиц и другие пластмассовые коробки (типа коробок для ягод) занимают приблизительно 9% общего объема использования вторичного ПЭТФ. Другие области применения вторичного ПЭТФ включают упаковку для туалетных принадлежностей и товаров народного потребления. Считается, что это

"закрывает петлю рециркуляции", поскольку позволяет упаковке быть переработанной в новую упаковку. Все переработанные упаковки остаются доступными для вторичной переработки [7].

Волокнистый материал, полученный из вторичного полиэтилентерефталата можно использовать в качестве сорбента на очистных сооружениях, в качестве утеплителя или наполнителя. Изучено влияния технология условий переработке (кратность экструзии , условия мойки и сушки , температуры расплава и оформляющих элементов оснастки) на изменения структуры и свойств пищевого ПЭТФ и материалов на его отходов[8].

Характеризуя техническую политику фирмы , необходимо отметить, что победное шествие ПЭТФ- бутылок было таким успешным еще и потому, что были вовремя разработаны соответствующие методы рециклинга. В первые годы пустые использованные бутылки применялись для изготовления гранулята и волокон. Так как количество ПЭТФ – бутылок продолжало стремительно возрастать, возник вопрос о высококачественной вторичной переработке для применения вторичного материала в пищевой промышленности. С тех пор, как FDA (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION) допустила использование разработанного фирмой EREMA метода “ Вакурема” и полученного с его помощью продукта в пищевую промышленность (ноябрь 2000г.), использование этой техники рециклинга расширилось [9].

Авторами изучено влияние технологические условия переработки (кратность экструзии, условия мойки и сушки, температуры расплава и оформляющих элементов оснастки) на изменение структуры и свойств пищевого ПЭТФ и материалов на основе его отходов. Показано что уже после первой стадии экструзионной переработки как первичного ПЭТФ, так и его бытовых отходов происходит заметное снижение характеристической вязкости и рост показателя текучести расплава, а также концентрации концевых карбоксильных групп. При литье в

холодную форму ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается уменьшение значений динамического модуля сдвига в широком интервале температур по сравнению с горячей формой [10].

Утилизацию ПЭТФ осуществляют его измельчением до частиц размером 5-500 мкм, смешением с технологическими добавками (антиоксиданты, красители, восстановители, смазки, наполнители) и поведением переработки с осуществлением разбавления ПЭТФ до достижения требуемой консистенции [11].

Изучена переэтерификация, протекающая в процессе смешения в расплаве ПЭТФ и полибутилтерефталате, наполненных наночастицами SiO_2 , необработанными и обработанными силановым агентом сочетания. Показано, что наночастицы SiO_2 ингибируют процесс переэтерификации. По сравнению с обработанным нанопополнителем необработанный SiO_2 является более эффективным ингибитором [12].

Кроме этого изучено возможность использование отходы ПЭТФ (бутылки) замены песка до 20% в полимерных строительных растворах. Композиции, содержащие отходы ПЭТФ, имеют повышенные значения модуля упругости при изгибе и сжатии. Увеличение содержания ПЭТФ приводит к повышению свойств материалов при изгибе и сжатии. Другими также получено композиций на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ), который был в употреблении, с добавками поликарбоната, песка и базальтовых волокон [13].

Химическая переработка заключается в деструкции ПЭТФ отходов в присутствии различных классов органических соединений до олигомеров с разнообразными функциональными группами вплоть до исходных мономеров. В зависимости от типа химического деструктирующего агента (вода, водные растворы щелочи, спирты, кислоты) процесс можно разделить на гидролиз, алкоголиз, аминализ и другие, которые позволяет получить полезные продукты для химической промышленности.

Влияние природы щелочи и ее содержания в исходной реакционной смеси на макрокинетические характеристики глубокого гидролиза ПЭТФ в водных и спиртовых растворах [14].

Расщепления отходов водой до терефталевой кислоты может быть проведено за 1 ч при давлении 2-3 МПа при 215-220⁰С или за 5 ч при 1,5 МПа. Оптимальными условиями щелочного расщепления является: давление 0,9-1 МПа; температура 180-185⁰С; продолжительность 1-2 ч; концентрация щелочи 5-7% при количестве раствора 8,5-7 об.ч. на 1 масс.ч. полиэфира. Продукт щелочной расщепления представляет собой водный раствор динатревой соли терефталевой кислоты. Терефталевую кислоту осаждают минеральной кислотой, промывают и после сушки направляют на очистку или на метилерование.

С помощью суперкритической воды был осуществлен гидролиз, при этом процесс осуществлен за 30 минут при температуры 350-400⁰С и давления 25-30 МПа. Изучено зависимость степени превращения от температура реакции, выход терефталевой кислоты может достигнут 99%.

Полигонный полиэтилентерефталат был деструктирован присутствии воды до исходного соединений. Исследована возможность получения диэтилового эфира терефталевой кислоты в отсутствие катализатора в качающемся автоклаве цилиндрической формы с осью качаний проходящей через геометрический центр [15].

Исследовано влияние факторов окружающей среды на растрескивание под действием напряжений ПЭТФ – бутылей для напитков. Механизм растрескивания ПЭТФ включает действие бикарбонатных ионов с их превращением в карбонатные и гидроксиданионы и последующий гидролиз сложноэфирных связей. Влажность и щелочные воды оказывают значительное влияние на разрушение бутылей [16].

Авторами получен ионообменный материал из гидролиза отходов ПЭТФ в нейтральной кислой (HNO₃) и щелочи (NaOH) средах для извлечения катионных загрязненных из воды. В процессе кислотного

гидролиза на ПВ частиц ПЭТФ образуется до 0,5 моль/г COOH- групп и они обладают высокой способностью адсорбировать модельные соединения из водного растворов. Гидролиз приводит к получению материалов с низким содержанием поверх. COOH- групп, которые не адсорбируют модельные соединения [17].

Наряду с вышеописанными методами деструкции полимера, разработан способ утилизации отходов ПЭТФ амминолизом [18] с получением исходных мономеров, используемых для производства полиамидов. Другие авторы изучали аминолиз отходов полиэтилентерефталата этаноламином при 190⁰С в присутствии дибутиловооксида. Полученный белый осадок изучен спектроскопическими методами [19].

Один из самых распространенных методов химической переработки является алколиз. Для алкоголиза используют различные много атомные спирты, в частности этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин и т.д.

Продукты алкоголиза ВПЭТФ находят широкие применения в различных отраслях промышленности: в строительстве, при производстве композиционных материалов, пленкообразующих веществ, обуви, ненасыщенных полиэфиров и эпоксидных олигомеров. Используют различных многоатомные спирты, в частности этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин. В результате алкоголиза образуются гидроксилсодержащие полиэфирполиолы, которые могут применяется для получения полиуретанов, волокнообразующих полимеров, алкидных олигомеров, ненасыщенных полиэфиров. Химическая рециркуляция - другой распространенный метод для переработки отходов потребления. Однако, затраты на оборудование слишком высоки, это требует для обеспечения рентабельности большие товарообороты. Химические способы переработки пластиковых отходов в основном направлены на использование ПЭТФ отходов потребления,

потерявших первичные свойства и которые сложно переработать материальными способами [20].

Исследованы скорость деструкции и изменение молекулярной массы смесей ПЭТФ/полилактид (ПЛА) с различным соотношением компонентов, полученных смешением в растворе. Скорость разложения мембраны из ПЭТФ/ПЛА=9:1 была наивысшей среди четырёх полисмесей. Изменение молекулярной массы ПЭТФ в поли смесях в естественных условиях было аналогичным изменению скорости разложения поли смесей во всех условиях разложения. [21].

Изучена возможность использования различных технологий химической деструкции отходов ПЭТФ (алкоголиз, гидролиз а основной среде) с целью получения из них терефталевой кислоты (с использованием КТ, различных активирующих добавок, напр. неогранич. солей) [22].

Показано, что введение добавок этиленгликоля и четвертичных аммониевых соединений значительно увеличивает скорость щелочного гидролиза полиэтилентерефталата. [23].

Для регенерации из отходов ПЭТФ диметилтерефталата наиболее часто используют метанолиз, который может быть проведен как периодический, так и непрерывный способом. Метод дает высокие выходы и отличается быстротой. Исследовано состав продуктов метанолиза полимерного геля ПЭТФ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показано, что различие в составе продуктов метанолиза полимерного геля и продуктов метанолиза ПЭТФ обнаруживается не на качественном, одного из двух неидентифицированных соединений в продуктах метанолиза полимерного геля заметно выше [24].

На основе гидролиза проводились ряд экспериментов и изучено химические свойства продукта реакции. Водные ПУ- дисперсии (ПУД) получают на основе продуктов деполимеризации отходов ПЭТФ проводимой в присутствии бутандиола-1,4. Структура продуктов ПУД проанализирована методами ДСК, ИК-спектроскопии с фурье-

преобразованием геле-хроматографически. Сделан вывод что использование отходов ПУ улучшает качество получаемых полтуретановых дисперсий.

Обработана методика гидролиза полиэтилентерефталата количественного определения исходных веществ и продуктов в реакционной смеси. При этом контролировано механизм протекания процесса, а также для определения его кинетических характеристик [25].

Изучено влияние компонентов (пентаэритрит, триметилпропан/ смеси низкомолекулярных спиртов на деструкцию отходов ПЭТФ. Установлено, что при основных условиях процесса: соотношение ПЭТФ и пентаэритрида 1:2-3, температура 180-190⁰С, продолжительность 6 часов степень деструкции достигает 90% и не меняется при увеличении доли катализатора до 0,3% [26].

Авторами рассмотрено состояние проблемы и перспективы химической рециклинга отходов ПЭТФ. Исследована кинетика процесса алкоголиза отходов ПЭТФ под действием глицерина, установлено влияние технологических факторов. Предложен механизм реакции глицеролиза отходов ПЭТФ, которые могут дальнейшим использовать для разработки клеев расплавов, полиуретановых композиций, ненасыщенных сложных полиэфиров [27].

Изучен алкоголиз отходов пищевой тары из полиэтилентерефталата пентаэритритом при различных соотношения реагентов в интервале температур от 215 до 255 С при атмосферном давлении. Обнаружено что реакция сопровождается образованием продукта, отличающегося высоким содержанием гидроксильных групп, который в результате поликонденсации может превращаться в полимер трехмерной структуры. Установлено, что в ходе процессе алкоглиза эффективен катализ соединениями цинка, которые по убыванию активности располагаются в следующий ряд: (бис)-салицилато Zn(II), >линолеат цинка > ацетат цинка

> оксид цинка. Отмечено, что оксид цинка не оказывает влияния на вторичные процессы с участием продуктов алкоголиза.

Предложен способ регенерации раствора, содержащего хим. соединения, полученных путём деполимеризации ПЭТФ из материала, содержащего ПЭТФ, в форме бутылок (отходы, мусор) путём реакции материала, в отсутствие воды, с реагентом, состоящем из >1 соли металла и кислоты, более слабый, чем терефталевой кислоты и этиленгликоля [28].

Патентуют способ химической реутилизации отработанного полиэтилентерефталата с получением терефталевой кислоты и этиленгликоля, включающий в себя гидролиз утильного ПЭТФ а с целью его деполимеризации отличающийся тем, что способ состоит из последующих этапов (а) отделения ПЭТФ ого компонента исходного сырья путём его перевода в хрупкую форму при помощи процессов кристаллизации [29]. Разработана технология производства композиционных материалов на основе вторичного ПЭТФ и различных наполнителей (бой стекла, кирпича, отсева гравия, песок) и изделий на их основе. Приведена также схема технология процесса производства таких материалов [30].

Процесс удаления ионов из раствора образующегося при обработки ПЭТФ этиленгликолем и содержащего продукты гликолиза, этиленгликоль, катионы и анионы заключается в пропускании раствора через катионно обменную смолу при температуре <100 в течение 30 мин [31].

Рассмотрены состояние проблемы и перспективы хим. рециклинга отходов ПЭТФ. Исследовано кинетика процесса алкоголиза отходов ПЭТФ под действием глицерина, установлено влияние технологическим факторов, с помощью которых можно управлять процессом, состава реакции смеси свойства рециклатов. Предложен механизм реакции глицеролиза отходов ПЭТФ, которые можно дальнейшем использовать для

разработки клеев-расплавов, полиуретановых композиций, ненасыщенных сложных полиэфиров. [32].

Алкоголиз проводится при атмосферном давлении, при температуре 210-220°C и с добавлением трансэтерификационных катализаторов для уменьшения продолжительности реакции. Продукты, которые можно получить в результате гликолитических процессов, зависят как от типа используемого гликоля, так и от соотношения ПЭТФ/гликоль [33]. Если ЭГ используется в большом избытке, то можно получить бис-оксиэтилтерефталат (БОЭТ) с высоким выходом (> 90%) и с высокой степенью чистоты. Для снижения времени реакции нужен катализатор [34-35]; среди различных опробованных катализаторов наиболее эффективным оказался ацетат цинка.

Чистый БОЭТ можно добавлять в реактор на втором этапе полимеризации для получения нового ПЭТФ, либо его можно использовать в различных химических процессах, например, для приготовления твердого полиуретанового полимера.

При снижении молярного отношения ЭГ/ПЭТФ получается смесь олигомеров (их средняя молекулярная масса выше при более низком отношении). После фильтрации для отделения твердых примесей эту горячую смесь олигомеров можно использовать для получения восстановленных полиэфиров прямой полимеризацией в реакторе второго этапа полимеризации ПЭТФ, сочетая олигомерную смесь с потоком продуктов из реактора первого этапа. Благодаря исключению шагов по разделению и очистке конечный продукт становится более привлекательным с экономической точки зрения, но ПЭТФ, полученный таким способом, нельзя применять в контакте с пищевыми продуктами, поскольку в этом процессе не удаляются примеси, растворенные в утильном полимере (поэтому эта технология предпочтительна для переработки ПЭТФ с низкой степенью загрязнения). Если продукты деструктивной трансэтерификации ПЭТФ получают с высоким выходом,

то их можно использовать без дальнейшей очистки. Часто цена этих материалов оказывается относительно низкой, если сравнивать с эквивалентными материалами, полученными классическим синтезом. Технологии этого типа являются безотходными или же отходы минимальны, и они менее сложны, чем традиционные технологии.

Когда для деполимеризации ПЭТФ из отходов используются иные гликоли, нежели ЭГ, получается смесь олигомерных сополимеров. Усредненный состав олигомеров зависит, конечно, от типов и относительного содержания гликолей, и после реакций трансэтерификации обычно наиболее вероятным будет распределение мономеров [36]. Что касается гликолиза с ЭГ, то средняя молекулярная масса конечных олигомеров зависит от молярного отношения гликоль/ПЭТФ; она выше, когда отношение ниже.

Для утилизации отходов ПЭТФ [37], отходы вместе с гликолем подают в горизонтальный цилиндрический аппарат снабженный рубашкой, горизонтальным перемешивающим нагревают содержимое аппарата до 175-250 ° до полного завершения реакции. Образующиеся при разложении ПЭТФ газовые продукты отводят из аппарата в конденсатор, а жидкий полиэфирполиол выгружают в промежуточную ёмкость, для охлаждения и последующим фильтрации. Сообщается [38], о методике рециклирования смеси отходов ПЭТФ и ПВХ. В процесс получают олигомеры, которые конденсируются с капролактамом. Полученные диолы удлиняются гексаметилендиизоцианатом в ПУ, которые смешивают с ПВХ и получают продукты с высокими механическими характеристиками. Механически прочный ППУ для теплоизоляции было получена на основе термодеструкции отходов ПЭТФ [39]. Авторами показано принципиальная возможность и целесообразность использования продуктов деструкции ПЭТФ в качестве связующего для получения древесностружечных плит. [40]

Получено нанокompозиты на основе ПЭТФ и диоксида кремния (I). Процесс осуществлялась на две стадии: в первой стадии реакцию терефталевой кислоты с избытком этиленгликоля и на второй стадии – взаимодействие получаемого бис(гидроксиэтил)терефталата и тетраэтоксисилана. При реакции золь-гель способом при относительно высоких температурах образуется полисилоксановая сетка. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что наночастицы I равномерно распределены в ПЭТФ – матрице. Методом ТГА показано, что энергия активации термической деструкции композитов увеличена. Методом ДСК определена пониженная способность композитов к неизотермич. кристаллизации [41].

Исследовано кинетика образования ПЭТФ из очищенного (БОЭТ) в присутствии Zn-КТ. При этом предложено кинетическое уравнение образования ДЭГ из очищенного БОЭТ в присутствии цинкового катализатора. Применения в качестве катализатора сурьмяного катализатора при одинаковых концентрациях показало, что скорость реакции БОЭТ с Zn-КТв образовании ДЭГ выше аналогичной скорости с Sb в качестве катализатора. Методами высокоточной ЖХ, ЯМР, масс спектрометрии и ДСК исследовали деструкцию отходов ПЭТФ этиленгликоля в атмосфере азота. Рассмотрено влияние времени гликолиза (до 10 часов). При этом найдено, что продуктах гликолиза содержится $\geq 75\%$ мономера бис(оксиэтил)терефталат в кристаллическом форме [42]. А другими авторами запатентован способ извлечения из полиэтилентерефталатной крошки полезные продукты в присутствии этиленгликоля. Полученный продукт может использовано для получения исходного ПЭТ [43].

Также распространен способ переработки отходов ПЭТФ - получение сравнительно недорогой ненасыщенной полиэфирной смолы. Для этого отходы ПЭТФ, подвергаются гликолизу и поликонденсации с добавлением

ненасыщенных многоосновных кислот или их ангидридов с целью получения ненасыщенной полиэфирной смолы [44].

Из выше сказанного на сегодняшний день переработка, а именно химическая переработка вторичного полиэтилентерефталата развивается. Из них получают исходных сырья для различные полимерно и полимер композиционных материалов. Из таких материалов является ненасыщенные полиэфир, которые широко используется в качестве связующегося. Для получение полной информации о этих материалов второй раздел литературного обзора посвящено им.

1.2. Получение и применение полимерных композиций на основе ненасыщенных полиэфиров

Регулирование химического строения полиэфиров и их сополимеров для придания продуктам заданных свойств. «Двухстадийные» арилалифатические полиэфир сравнительно высокой степени ненасыщенности образуют со стиролом и эфиром ТГМ [45], сополимеры с повышенной прочностью и теплостойкостью.

Синтезированные в две стадии продукты на основе полиэфиров малой ненасыщенности отличаются повышенной деформируемостью. Возможно, такое различие свойств связано с разной степенью изомеризации и ненасыщенности полимера так, как побочные реакции чувствительны к условиям синтеза и среде, но в ряде случаев есть основания предполагать различное чередование звеньев полиэфиров, полученных в одну и две стадии [46-47].

В конечном счете, почти все упомянутые приемы направлены на улучшение свойств ненасыщенных полиэфиров и их сополимеров, например на повышение термостойкости, увеличение скорости отверждения и улучшение технологических свойств смол, ряд двухстадийных способов получения ненасыщенных полиэфиров реализован в промышленном масштабе и в ряде других стран. Изучали релаксацию дипольной поляризации в разбавленных растворах ряда

полиэфиров. Обнаружено четыре релаксационного процесса, которые охарактеризованы по временам и энергиям активации. Процессы отнесены к различным типам подвижности в макромолекулах [48]. Другие авторы изучали методами ДСК, поляризованной оптической микроскопии и малоуглового рассеяния света кристаллизацию и морфологию полиэтиленнафталата, содержащего натрийбензоат (НБ). Установлено, что НБ играет роль химического нуклеирующего агента, который снижает барьер поверхностной свободной энергии. НБ повышает подвижность полимерных цепей и облегчает кристаллизацию при пониженных температурах [49]. В г. Цюрих (Швейцария) состоялся Всемирный конгресс по развитию производства ПЭТФ. Рассматривались проекты строительства новых заводов в Западной Европе, Америке, Восточной Европе и Китае. Приведены данные по производительности этих заводов. Обсуждены новые технологии производства ПЭТФ и перспективы развития производства полиэтилентерефталата [50].

Изобретение относится, прежде всего, к производству полиэтилентерефталата из терефталевой кислоты (диметилтерефталата) и этиленгликоля. Задача изобретения - усовершенствовать известные технологии и оборудование для их проведения с целью снижения размеров реактора, применяемых температур и вакуума. Принципиально она решена благодаря тому, что устройство для проведения предложенного метода выполнено в виде вертикального цилиндрического реактора, в котором поддерживается давление, равное 10-40% от равновесного давления этиленгликоля; по центру реактора проходит мешалка с импеллером в донной части; реактор разделен по высоте на три рабочие зоны: первую в виде кольцевого желоба, вторую - в виде нескольких концентрических желобов и третью - в виде донной части с импеллером. Описаны подробности конструкции и работы реактора [51].

Исследованы процессы синтеза полибутиленсукцината и сополимеров бутилена с гексиленсукцинатом и бутиленсукцината с

адипинатом. Изучено влияние параметров реакции и различных катализирующих систем на МВР, температуру стеклования и плавления синтезируемых полимеров. Показано, что сополимеры биодеструктируют с большей скоростью, чем полимер [52].

Методами ИКС, ЯМР¹ Н, ДСК и рентгеноструктурного анализа исследовали свойства блок-СПЛ полипентаметилен-2,6-нафталиндикарбонксилат/политетраметилендиадипинат, полученного реакцией олигомера синтезированного реакцией диметил-2,6-нафталиндикарбонксилата с 1,5-пентандиолом, и олигомера, полученного реакцией политетраметиленадипинатгликоля с метилен-4,4'-дифенилендиизоцианатом. Определяли соотношение содержания жестких и гибких сегментов в этих блок-СПЛ [53].

Изучено влияние механической нагрузки на характеристики старения и стирол-эмиссионных ненасыщенных полиэфирных композиций. Изучена кинетика водной сорбции и проведен анализ механических свойств композиции, подвергнутых старению при механической нагрузке сгиба и растяжения. Испытаны полиэфирные смолы, полученные от французской компании и содержащие изофталевую и ортофталевую кислоты, малеиновую кислоту, пропиленгликоль, этиленгликоль, диэтиленгликоль в определенных соотношениях [54]. Блоксополимер содержит (мол. %) 40-50 звеньев лактида и 50-60 звеньев гликолида. Средняя длина блоков из гликолида составляет ≤ 3 . СПЛ имеет растворимость в метиленхлориде $>10\%$ и характеристическую вязкость 0,07-0,5 дл/г (30°C, хлороформ) [55]. Для получения термотропных жидкокристаллических полимеров и олигомеров с ненасыщенными связями в гибких спейсерах проводилась метатезисная поликонденсация (ADMET) 2-трет-бутил-1,4-дифенил-бис(4-пентенилоксибензоата) в толуоле при 55°C. В качестве КТ использованы Ru-карбеновые комплексы формул $(PCy[3]) (L)RuCl[2](=CHPh)$, где L- $(Mes)NCH=CHN(Mes)C:$ (I), $(Mes)NCH[2]CH[2]N(Mes)C:$ или PCy. Полученные полимеры имели

значения $M[n]$ до $2 \cdot 10^4$. Температуры стеклования и перехода нематематические фазы в изотропную (NI) этих полимеров сильно зависели от природы использованного КТ. Данные ЯМР исследования показали, что определяющую роль для NI-переходов играет соотношение цис/транс-звеньев в спейсерных группах. С КТ I получены полимеры с наибольшим содержанием транс-звеньев и наивысшей температурой просветления. Рассмотрено влияние КТ и продуктов их распада на процессы изомеризации. Полученные полимеры характеризуются широкой нематической фазой [56].

Ненасыщенные сложные полиэфиры получают, используя в качестве спиртового компонента изомерную смесь 3,8-бис(гидроксиметил)трицикло(5.2.1.0 {2,6}) декана, 4,8-бис(гидроксиметил)трицикло(5.2.1.0 {2,6}) декана и 5,8-бис(гидроксиметил)трицикло(5.2.1.0 {2,6}) декана, а в качестве кислотного компонента - ароматов, и/или алифатич, и/или циклоалифатич, моно- и/или дикарбоновые кислоты или их ангидриды [57].

Предложен способ получения алифатических сложных полиэфиров путем полимеризации с раскрытием цикла, циклических сложных эфиров с использованием спирта и воды в качестве инициаторов и/или регуляторов молекулярного веса полимера, Авторами синтезированы термопластичные биоразлагаемые СПЛ сложных ПЭФ на основе алифатич. дикарбоновых кислот или их эфиров C_{2-20} алифатический или циклоалифатический диолов $C_{2-20} \leq 40\%$ ненасыщенных кислот, полученных из растительных масел, или их эфиров и 0,05—1,5% агента разветвления, содержащего ≥ 3 функциональные группы. СПЛ имеет характеристическую вязкость 0,3-1,5 дл/г (25°, хлороформ), плотность $\leq 1,25$ г/см³ и содержание геля фракции <5%. Другими авторами получены сложные ненасыщенные полиэфиры, содержащие звенья циклопентапиразолина в основной цепи [58].

Для улучшения свойства набухания синтезированы новые водорастворимые ненасыщенные полиэфирамиды (ПЭА) путем

низкотемпературной поликонденсации фумарил хлорида и полиэтиленгликоля с концевой NH_2 -группой (Jeffamine). Ненасыщенные сополимеры были далее модифицированы тиолами для получения реакционноспособных боковых функ, групп. Сополимеризацией полученных ПЭА с N-винилпиролидоном с использованием УФ-облучения получены гидрогели. Гидрогели обладают высокой набухаемостью и степень набухания зависит от молек, веса Jeffamine. Соотношение набухания и равновесия в воде имеет тенденцию к повышению с увеличением длины цепи Jeffamine [59].

Привитая сополимеризация систем олигомер-олигомер является эффективным методом получения полимеров с улучшенными свойствами. Кинетика низкотемпературной привитой сополимеризации олигоакрилатов [триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ) и дитриэтиленгликоль-фталатдиметакрилата (МГФ)] с ненасыщенные олигоэфирными смолами исследована как функция состава олигомеров, температуры и иницирующих систем. Редокс-системы на основе пероксид-координационные соединения переходных металлов использовали в качестве инициаторов. Предложено кинетическое уравнение привитой сополимеризации. Вычисленные и экспериментальные данные о скорости сополимеризации находились в удовлетворительном соответствии. Найдены константы сополимеризации для систем олигомер—олигомер и Q-е факторы. Обнаружена корреляция пространственной структуры СПЛ, плотности сшивания и содержания узлов сетки с константами передачи цепей на олигоэфир, разработаны оптимальные составы СПЛ. Параметры пространственной структуры привитых СПЛ и их физ.-мех, характеристики (прочность при сжатии и уд, ударная вязкость) были с коррелированы. Увеличение рассчитанных параметров хим. и физ. сеток у СПЛ на основе МГФ и ТГМ соответствуют ещё более улучшенной ударной вязкости этих композитов. Установлены условия

низкотемпературного получения и составы материалов с высокой, ударной вязкостью на основе привитых сополимеров [60].

Исследована модификация гликольмалеинатфталатного полиэфира, концевые группы которого блокированы остатками жирных кислот касторового масла (НПЭ), со полимеризацией с ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропиловым) эфиром метилфосфиновой кислоты (ФМ). Указанный полиэфир предназначен для использования в составах заливочных и пропиточных компаундов электротехнического назначения. Мономер-модификатор в своей структуре наряду с атомом фосфора содержит и атомы хлора, что должно способствовать усилению антиципирующего действия непредельного соединения. Вследствие высокой вязкости полиэфира и фосфорсодержащего диметакрилата затруднялась гомогенизация полимеризуемых смесей. Для устранения этой технологической трудности и получения бездефектных образцов в состав композиции вводили полимеризационноактивный разбавитель—диметакрилат три этиленгликоля (ТГМ-3). Отверждение композиций различного состава осуществляли при комнатной температуре ($20\pm 3^\circ\text{C}$) с выдерживанием образцов до изучения их свойств в течение двух месяцев и при температуре 65° в течение 3 часов в присутствии иницирующей системы: гидроперекись изопропилбензола (гипериз) — нафтенат кобальта (НК-2). Кроме того, изучена возможность применения для отверждения модифицированного полиэфира окислительно-восстановительной системы: гипериз - НК-2 - триацетилацетонат марганца (МОК-1), рекомендованной для глубокой сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с фосфорсодержащими мономерами. По сравнению с отвержденной композицией НПЭ - ТГМ-3, не содержащей фосфорорганического модификатора, полученные фосфорсодержащие полимеры имеют несколько более высокую теплостойкость по Вика, более низкое водопоглощение и близкие показатели термостойкости. Сополимеры обладают способностью самозатухать после, вынесения из пламени [61].

Р.Ц. Черкезовым и другими получены полимербетоны на основе ненасыщенной полиэфирной смолы. Проведенные исследования показали, что гидрофилизированные полиэфирные полимербетоны можно получать и в безводных средах (если, конечно, не считать ту воду, которая выделяется при взаимодействии НПС с ДЭА). Даже этих количеств воды хватает для образования четвертичных аммониевых оснований на основе ДЭА, которые обеспечивают хорошую адгезию между модифицированным (гидрофилизированным) полимер-бетоном и влажным силикатным бетоном. Особенностью модифицированных связующих является ускоренное отверждение и снижение прочностных показателей при высоких дозировках модификатора. Однако полимербетон на основе модифицированного полиэфирного связующего обладает пластическим характером разрушения, что обеспечивает деформативность, существенно превышающую аналогичную величину для силикатных бетонов [62]. Другими авторами исследованы методами ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием, ДСК и ТГА отверждение и термические свойства продуктов отверждения функциональных новолачных ЭС под действием метилгексагидрофталевого ангидрида при соотношении ангидридные:эпоксидные группы=0, 85:1. Энергия динамической отверждения с получением сложноэфирных групп составляет 48,5- 54,1 кДж/моль. Определено, что в интервале температур 300- 450° С происходят отщепление функциональных групп и/или разрыв основной цепи, тогда как при температуре >450° карбонизация или окисление ароматических ядер [63].

Изучен процесс разделения фаз в смеси ненасыщенного ПЭТФ, поливинилацетата и стирола в процессе отверждения. Найдено, что процесс разделения фаз и образования микропустот начинается при достижении степени конверсии 60%. Изучена морфология продуктов отверждения. Определено влияние температуры, концентрации и молекулярного веса поливинилацетата. Показано, что процессы,

протекающие на ранних стадиях отверждения при высокой температуре, определяют морфологию конечного продукта [64].

Авторами было исследовано влияние химической природы, строения и содержания винилового со реагента на физико-механические свойства и стойкость к растворителям покрытий, а также на релаксационные и физико-механические характеристики свободных пленок, полученных УФ-отверждением порошковых композиций на основе ОЭМ. Показано, что введение в состав композиции бифункциональных уретанстирольных вплоть до эквимолярного соотношения [65]. Для увеличения гибкости авторами [66], синтезированы ненасыщенный полиэфир на основе ПЭТФ модифицированный пропиленгликолем и диэтиленгликолем. При этом модуль упругости при растяжении уменьшается, и прочность продуктов отверждения увеличивается с увеличением модифицирующих добавок.

Реакцией олигомера, полученного деполимеризацией отходов ПЭТФ, с малеиновым ангидридом и себациновой кислотой синтезированы ненасыщенные ПЭТФ (НПЭФ). Отверждением стирольных растворов НПЭФ получены водонаполненные НПЭФ и изучены их механические свойства. Показана возможность использования продуктов отверждения НПЭФ для изготовления декоративных художественных изделий [67]. Изучено отверждение ненасыщенных сложных ПЭТФ (НПЭФ) в присутствии кобальтового КТ и двухкомпонентной иницирующей системы, используемой при переработке НПЭФ литьевым прессованием при температуре 20°C. Создана модель, позволяющая прогнозировать кинетические параметры отверждения НПЭФ в изотермических, и динамических, условиях. Использование модели совместно с данными о теплопередачи позволяет предсказывать изменение температуры в отверждаемой системе в процессе переработки [68].

Проведен гликолиз ПЭТФ этиленгликолем, пропиленгликолем, диэтиленгликолем и триэтиленгликолем в присутствии ацетата Zn, как КТ. Реакцией продуктов гликолиза с малеиновым ангидридом получены

ненасыщенные сложные ПЭТФ (НПЭФ). Проведено сравнение свойств НПЭФ, синтезированных из отходов ПЭТФ, и стандартных НПЭФ, полученных из малеинового и фталевого ангидридов и гликолей, используемых для деполимеризации ПЭТФ. Показано, что они имеют сравнимые механические свойства и поведение при отверждении стирольных растворов ненасыщенных сложных полиэфиров [69].

Мономер, о-карбокситаланилиновая кислота, получен реакцией о-аминобензойной кислоты с фталевым ангидридом. Конденсацией мономера с разными кислотами и гликолями получены три ненасыщенных ПЭТФ (НПЭФ): поли-1,2-пропиленгликоль-малеинат-о-фталат, полиэтиленгликоль-малеинат-о-карбокситаланилат и поли-1,2-пропиленгликольитаконат-о-карбокситаланилат. Стирольные растворы НПЭФ отверждаются смесью пероксида МЭК и нафтената кобалт. Определено влияние концентраций инициатора и ускорителя отверждения на прочность при сжатии сшитых НПЭФ, влияние типа гликоля и ненасыщенной кислоты на хим- и атмосферостойкость, горючесть и термостабильность, а также электрические свойства. Максимальная прочность при сжатии и самые лучшие физико-механические свойства имеет поли-1,2-пропиленгликольмалеинат-о-карбокситаланилат [70].

Изучено отверждение ненасыщенных сложных ПЭФ (НПЭФ), ФФС и смесей НПЭФ/ФФС для расчета и предсказания скорости и температуры отверждения, степени конверсии реагентов и температуры стеклования сетчатых полимеров с целью определения оптимальных параметров переработки смесей. При температуре 100°C, высокая степень отверждения НПЭФ (90%) достигается за 15 мин, для достижения такой же степени отверждения ФФС и смесей НПЭФ/ФФС требуется постепенное повышение температуры. Температура отверждения НПЭФ ниже температуры отверждения ФФС, а скорость отверждения существенно выше. При отверждении смесей НПЭФ/ФФС необходимо проводить до отверждение [71].

Исследовано влияние инициаторов и температуры отверждения на морфологию, степень отверждения и усадку при отверждении стирольных растворов ненасыщенных ПЭТФ, содержащих добавку, снижающую усадку. Найдено, что степень отверждения повышается при использовании двухкомпонентных иницирующей систем. Этот эффект более заметен при низких температурах отверждения. Измерения объемной усадки показали, что добавки являются эффективными только при низкой (35°) и высокой (100°) температурах отверждения [72].

Композиция холодного отверждения содержит (%) 50-90 немодифицированного или модифицированного сложного ненасыщенного ПЭТФ, имеющего кислотное число 5-95 мг КОН/г (НПЭФ), ≤30 стирола, ≤20 моно- и/или полифункционального мономера и 0,1-40 дивинилового эфира. Композиция может содержать добавки (пигмент, наполнитель и др.) и отверждается смесью (%) 0,5-3 пероксида, 0,1-5 металлич, ускорителя, 0,1-5 амина и <10 соускорителя. Пример (%). Гелькоут, изготовленный из наполненной кремнеземом смеси 38 НПЭФ-1, 30 НПЭФ-2, 5 НПЭФ-3, 10 триэтиленгликольдивинилового эфира и 17 стирола и отвержденный смесью 2 метилэтилкетонпероксида и 1 ускорителя, имеет глянецвитость 88 и 94 при соотв. 20° и 60°. НПЭФ-1 синтезирован из (мол. %) 29 малеинового ангидрида (I), 16 изофталевого кислоты, 20 пропиленгликоля, 20 диэтиленгликоля (II), 10 этиленгликоля (III) и 5 бензилового спирта (IV). НПЭФ-2 получен из смеси (мол. %) 40 I, 25 2-метил-1,3-пропандиола, 25 IV и 10 глицидилметакрилата. НПЭФ-3 является продуктом реакции (мол. %) 22 I, 11 фталевого ангидрида, 11 терефталевого ангидрида, 21 III, 13 II и 22 этилгексанола [73]. Другими авторами изучено отверждение стирольных растворов ненасыщенных сложных ПЭТФ (НПЭФ), содержащих в качестве добавок (ДБ), снижающих усадку, поливинилацетат (ПВА), СПЛ винилхлорида и винилацетата (СВХВА) и СВХВА, модифицированный малеиновым ангидридом (СВХВАМ). Определено влияние ДБ на объемную осадку (ОУ) отвержденных НПЭФ и

цвет продуктов отверждения. Показано, что введение ДБ в НПЭФ снижает их ОУ до 2-7%. Рассмотрено влияние образования микротрещин или микропустот в ДБ при отверждении НПЭФ на их ОУ и цвет конечных продуктов. Найдено, что чем больше объемная фракция микротрещин в ДБ, тем меньше ОУ отвержденных НПЭФ [74].

Изучали химию отверждения и свойства термостойких терморепаративных ненасыщенных эфирных смол. Предложен механизм реорганизации матрицы и летучих продуктов в процессе отверждения. Контроль за процессом осуществляли методом диэлектрической релаксации. Изучены возможности повышения ударной вязкости образцов [75]. Описано использование спектроскопии КР для контроля процесса отверждения ненасыщенных сложных полиэфиров и поливиниловых сложных эфиров. Показано, что использование дистанционного оптического зонда позволяет собрать на потоке данные о реакции сшивания и проконтролировать отверждение в разных точках в реальном масштабе времени [76]. Изучено влияние механической нагрузки на характеристики старения и стирол-эмиссионных ненасыщенных полиэфирных композиций. Изучена кинетика водной сорбции и проведен анализ механических свойств композиции, подвергнутых старению при механических нагрузках изгиба и растяжения. Испытаны полиэфирные смолы, полученные от французской компании и содержащие изофталевую и ортофталевую кислоты, малеиновую кислоту, пропиленгликоль, этиленгликоль, диэтиленгликоль в определенных соотношениях [77].

Методами дилатометрии исследовали динамическое отверждение смесей ненасыщенный ПЭФ из ПЭТФ, его раствора в ПС, наполненных минеральными наполнителями и ненаполненных, при нагреве от 40° до 160° со скоростью 4-10 К/мин. Построены диаграммы P-V-T. Определяли термическое расширение, усадку и степень превращения. Предложена мат. модель, описывающая зависимость свойств смеси полимеров от температуры, давления и содержания наполнителя [78].

Изучалось влияние усиливающего наполнителя, температуры и частоты на динамические вязкоупругие характеристики композиционных материалов на основе полиэфира, усиленных банановым волокном. Показано, что в области стеклообразного состояния полиэфира наибольшее значение упругого модуля характерно для ненаполненного полимера. При температурах, превосходящих температуру стеклования, наибольшее значение упругого модуля достигается при степени наполнения 40%. Модуль потерь и наибольшее значение тангенса угла механических потерь снижаются с увеличением содержания волокна в композите. Температура стеклования полимера повышается с увеличением степени наполнения [79]. Методом ИКС с Фурье-преобразованием исследовано отверждение нанокompозита НП/монтмориллонит. Наблюдали за полосами поглощения при 980 и 912 см⁻¹ (ненасыщенные двойные связи полиэфира и стирола, соответственно). Сам процесс контролируется по изменению площади пика [80]. Российскими учеными получено НПЭФ из продуктов гликолиза ПЭТФ диэтиленгликолем. Для испытания физико-механических свойств продукт отверждается в виде литых образцов (препег) при этом они имеют хорошие физико-механические показатели прочности при изгибе. 68,7-98,0 МПа, при растяжении 45-59 МПа ударная вязкость 7,8-10,8 кДж/м² теплостойкость по мартенсу 74-84⁰С (105) сольволизом вторичных ПЭТФ получены продукты, пригодные для производства лаков красок НПЭФ ПУ заливочных ЭС композиций клеев [81].

Исследован модифицированный НПЭФ синтезированный из отходов ПЭТФ в качестве мономера использован продукт гликолиза вторичного ПЭТФ диэтиленгликолем и малеинового ангидрида в качестве модификатора использовали н-оксибензойную кислоту полученный продукт растворяют в стироле. Термообработку композиции ведут при температуре 40-90⁰С (2-17) мин при добавлении модификатора снижается пик экзодермой. Отверждение ПЭФ протекает плавно но не дольше чем у

не модифицированного ненасыщенного ПЭФ (38) авторами изучены свойства сложного вспененного полиэфир, полученного на основе продуктов деполимеризации отходов ПЭТФ с малеиновым ангидридом и себаценовой кислотой показана возможность использования НПЭФ для изготовления декоративных художественных изделий [82].

Ненасыщенный полиэфир синтезирован на основе низкомолекулярного полила и малеинового ангидрида. В качестве низкомолекулярного полила используют продукт гликолиза отходов ПЭТФ в присутствии ацетата цинка полученный продукт разбавляют в стироле и готовят 15-30%ный раствор в стироле [83-84].

Исследовали ПЭО с различной мол. массы (200,400,600 и 4600) который привит на поверхность ПЭТФ, модифицированную тетрагидрохлоридом кремния. Резкое увеличение С-О пика в спектрах высокого разрешения определенных электронной спектроскопией подтвердило то, что ПЭО привит на поверхность [85].

Исследовано радикальная сополимеризация НПЭФ с акриловой кислотой и акрилоамидом. Определены составы сополимеров, а также константы сополимеризации для исследованных систем. Изучено влияние внешних факторов на поведения рассматриваемых гидрогелей. Экспериментально установлено восприимчивость исследуемых гидрогелей к изменению рН среды, качеству растворителя, концентрация низкомолекулярной соли [86].

Способ изготовления искусственного камня включает нанесение на подготовленную участку, тонким слоем связующего на основе света прозрачной полимерной смолы и наполнителя в виде крошечки в качестве указанной смолы используют акриловую и ненасыщенную ПЭ смолу [87].

Таким образом, анализ литературы показал, что изменение природы применяемого сырья приводит к изменению структуры, физико-химических, и деформационных свойств и т.д. Кроме этого, авторами показана принципиальная возможность получения ненасыщенных

полиэфиров на основе вторичного полиэтилентерефталата. Но анализ всех работ показывает, что присутствие в полимерной цепи ароматического кольца терефталевой кислоты приводит к уменьшению прочностных и деформационных свойств. Кроме этого растворимость в активном мономере также ухудшается. В связи с этим, для улучшения растворимости, прочностных и деформационных свойств, нами были начаты исследования в этом направлении.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика материалов

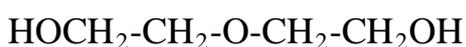
Вторичный полиэтилентерефталат (ВПЭТФ)

Использовали дробленые отходы ПЭТФ бутылей в виде бесформенной чешуйки, со средним диаметром частиц от 0,5 до 1,5 см.

ВПЭТФ растворим в серной кислоте, фенолах, диметилформамиде.

Диэтиленгликоль (ДЭГ)

По ГОСТ 10136-77, диэтиленгликоль должен соответствовать следующим данным:



Молекулярная масса106,2

Плотность ρ_4^{15} 1,118

Коэффициент преломления n_D^{25} 1,4475

Температура плавления, °С.....-6,5

Температура кипения, °С.....244,8; 133(14мм рт.ст)

Бесцветная вязкая жидкость без запаха жгуче сладкого вкуса.

Гигроскопичен смешивается с водой, ацетоном и этиленгликолем.

Растворим в эфире, не растворим в бензине, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Очистке вакуум перегонкой.

Малеиновый ангидрид

По ГОСТ 58540-78 малеиновый ангидрид должен соответствовать следующим данным:

Молекулярная масса98,06

Плотность ρ_4^{45} 0,934

Температура плавления, °С54

Температура кипения202; 122(10мм рт.ст)

Белый кристаллический порошок с резким запахом. При нагреве сублимируется. Растворимость в 100 граммов воды при 30°С 16,3 грамм

малеинового ангидрида. Растворим в бензоле, ацетоне, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Стирол

Применяли стирол по ТУ-6-04-3999-75. Содержание основного вещества не менее 90%. Очищали вакуум перегонкой при остаточном давлении 100-150 мм.рт.ст. , собирая фракцию с температурой кипения 368-378 К.

Молекулярная масса104,15 г/моль

Плотность ρ_4^{45} 0,909г/см³

Температура плавления, °С-30

Температура кипения, °С 145

Акрилонитрил

Молекулярная масса104,15 г/моль

Плотность ρ_4^{45} 0,909г/см³

Температура плавления, °С-30

Температура кипения, °С 145

Перекись метилэтилкетона

Применяли отвердитель перекись метилэтилкетона марки МЕКР-НА-2.

Внешний вид – бесцветная жидкость,

Активный кислород – 9,95%,

$d_{20} = 1,05$ г/см³,

$n_d^{20} = 1,442$

Вязкость динамическая – 18 мПа·с,

Нафтенат кобальта

С 1 % содержанием Co^{+2} в стироле имеющий:

Внешний вид – темно- синяя жидкость,

Температура возгорания – 34°С,

$d_{20} = 0,91$ г/см³,

Вязкость условная – 11 с

Степень опасности АП (вид - пожаробезопасность)

Таблице 2.1.1. Свойства растворителей и органических соединений
использованные в работе.

Наименование	Температура кипения, °С	Плотность кг/м ³	Показатель преломления	Степень Чистоты
Ацетон	56,2	792	1,3591	Хим.ч
Толуол	110,6	867	1,4969	Хим.ч
Камфара	178,5	990	-	Хим.ч
Уксусный Ангидрид	115,3	982	1,5092	Хим.ч
Пиридин	152,0	950	1,4269	Хим.ч

Очистке растворителей и органических соединений проводили по методам по методам, описанным в литературе

2.2 Изучение процесса алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата с диэтиленгликолем.

В четырёх горлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, капилляром для ввода инертного газа, добавляем 1 моль (ВПЭТФ) и сверху добавили 1,8 моль диэтиленгликоль. В течении 15-20 минут поднимаем температуру до 220° С (±5°С). Синтез проводится при постоянном пропускании инертного газа (азот) и при непрерывном перемешивании мешалкой. После достижения температуры засекаем время, продолжительность синтеза длится от 2 до 15 часов.

После завершения реакции непрореагировавший гликоль отгоняли вакуум перегонкой.

2.3. Получение ненасыщенного полиэфира на основе продукта алкоголиза и малеинового ангидрида (1 стадийный метод).

В четырёх горлую колбу снабжённую мешалкой, ловушкой Дина-Старка, обратным холодильником, термометром, капилляром для ввода инертного газа, добавляем продукт алкоголиза ПЭТФ и сверху добавляли малеиновый ангидрид. В течении 10-15 минут поднимаем температуру до 220°C. Синтез проводится при постоянном пропускании инертного газа (азот) и при непрерывном перемешивании мешалкой. После достижения температуры засекаем время, продолжительность синтеза длится 1,5 часов. Синтез проходит по механизму поликонденсации. При поликонденсации выделяется вода, которая накапливается в ловушке. Чтобы достичь максимального удаления воды, по ходу реакции подключали вакуум каждый 10-15 минут.

После завершения реакции непрореагировавший гликоль отгоняли вакуум перегонкой.

2.3. Получение ненасыщенного полиэфира на основе продукта алкоголиза и малеинового ангидрида (2 стадийный метод).

В четырёх горлую колбу снабжённую мешалкой, ловушкой Дина-Старка, обратным холодильником, термометром, капилляром для ввода инертного газа, загружали продукт алкоголиза ПЭТФ и сверху добавили малеиновый ангидрид. В первом этапе каждые 10 минут постепенно по 2-3°C поднимаем температуру до 210°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) в течении 3-7 часов. Синтез проводится при постоянном пропускании инертного газа (азот) и при непрерывном перемешивании мешалкой. Во втором этапе после достижения температуры 210°C синтез длится 1,5 часа. Синтез проходит по механизму поликонденсации. При поликонденсации выделяется вода, которая накапливается в ловушке. Чтобы достичь максимального выделения воды, в реакционную среду добавляем немного толуола, чтобы образовалась азеотропная смесь.

После завершения реакции непрореагировавший гликоль отгоняли вакуум перегонкой.

2.5. Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей.

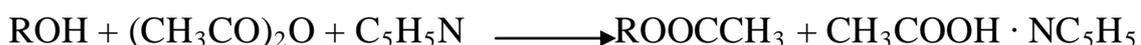
Определение различных функциональных групп в высокомолекулярных соединениях позволяет охарактеризовать полученные продукты. Определение функциональных групп в сополимерах дает возможность рассчитать состав сополимеров. По изменению содержания функциональных групп, в процессе поликонденсации можно изучить кинетику процесса.

2.5.1. Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа.

Метод ацетилирования.

Метод применим для определения первичных, вторичных, многоатомных спиртов и фенолов, но не применим для определения третичных спиртов. Метод основан на способности окисоединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира.

Для ацетилирования применяли смесь уксусного ангидрида и пиридина в соотношении 1:3. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту и устраняет возможность гидролиза образующегося сложного эфира. В процессе анализа протекает реакция:



Соль пиридина устойчива в безводной среде и разлагается при добавлении воды. Выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

Реактивы: ацетилирующая смесь, KOH, 0,5 Н раствор; фенолфталеин, 1% спиртовой раствор.

Приборы: колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 мл, трубки с хлористым кальцием, пипетка емкостью 10 и 20 мл, сосуд для водяной бани.

Ход определения: В колбу помещают 0,2 -0,5 гр гидроксилсодержащего соединения, взвешенного, с точностью до 0,0002г и добавляют пипеткой 5 мл ацетилирующей смеси (1:3). К колбе присоединяют обратный холодильник, сверху закрытый пробкой с хлоркальциевой трубкой. Колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 часа. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 10 мл дистиллированной воды (для гидролиза уксусного ангидрида и соли пиридина) и смесь выдерживают при комнатной температуре 2-3 ч и нагревают на водяной бане в течение 10 минут. Охлажденную смесь титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания.

Анализируют две пробы; одновременно в тех же условиях проводят опыт. По разности между заданным и непрореагировавшим уксусным ангидридом определяют содержание гидроксилсодержащего соединения. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание гидроксильных групп X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0.0085 \cdot 100}{g}$$

Где, V1 - объем 0,5 Н раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

V2 - объем 0,5 Н раствора КОН, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

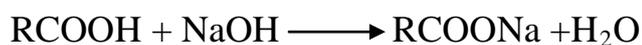
F- поправочный коэффициент 0,5 Н раствора КОН;

g- навеска, г;

0,0085 – количество ОН – групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора КОН, г.

2.5.2. Определение содержания кислотного числа.

Содержание кислотного числа определяют титрованием растворенной навески исследуемого вещества щелочью:



В зависимости от применяемого растворителя и растворимости вещества используют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применить спирт, спирто-бензольную или спирто-эфирную смесь (1:1), ацетон, диоксан и др.

Р е а к т и в ы

П р и б о р ы

Растворитель

Микробюретка емкостью 5 мл

КОН или NaOH, 0,1 Н спиртовой
или водный раствор

Цилиндр мерный емкостью 50 мл

Колбы конические емкостью 150 мл

Фенолфталеин, 1% спиртовой
раствор

Ход определения.

В колбу помешают 0,3 -1,0 г гидроксилсодержащего соединения, взвешенного, с точностью до 0,0002г (величина навески определяется содержанием COOH - групп) и добавляют 15- 30 мл растворителя и после растворения навески титруют из микробюретки 0,1 Н раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт тем же количеством растворителя. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Кислотное число характеризуется количеством КОН (в мг), которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Кислотное число (КЧ) рассчитывают по формуле:

$$KЧ = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0.00561 \cdot 1000}{g}, \text{ мгКОН / г}$$

V1 - объем 0,1 Н раствора КОН, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

V2 - объем 0,1 Н раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

F- поправочный коэффициент 0,1 Н раствора КОН;

0,00561 – титр 0,1 Н раствора КОН, г/мл.

g- навеска вещества, г;

2.5.3. Определение среднечисловой молекулярной массы.

Среднечисловую молекулярную массу определяли криоскопическим методом.

Криоскопический метод основан на определении понижения температуры плавления ($T_{пл}$) или кристаллизации ($T_{кр}$) растворов по сравнению с теми же величинами для чистого растворителя. Важнейшей характеристикой растворителя является его криоскопическая константа K , показывающая понижения $T_{пл}$ или $T_{кр}$ чистого растворителя, при растворении исследуемого вещества в 1000 г растворителя. Высокими значениями K обладают вещества с относительно высокой $T_{пл}$ такие, как фенол, бензойная кислота и камфара, хорошо растворяющие олигомеры.

Таблица 2.5.1.

Растворитель	$T_{пл}$	K
Фенол	43,0	72,0
Бензойная кислота	122,5	87,88
Камфара	178,4	400

Ход определения: В пробирке взвесить 0.1-0.2 г исследуемого компонента (с точностью до 0.0001 г), добавить 2-4 г растворителя и сплавить смесь в плотно закрытой пробирке на масляной бане при температуре на 20°С выше $T_{пл}$ растворителя в течении 2-5 минут.

Потом пробирку охладить, сплав извлечь растереть в порошок на мраморной ступке, заполнить капилляр (диаметр капилляра не должен

превышать 2 мл). Порошок уплотнить так, чтобы высота его столбика в капилляре составляла 4-5 мл и определит $T_{пл}$ сплава.

Капилляр прикрепляют к термометру, следя за тем, чтобы столбик порошка находился на уровне ртутного шарика термометра. Термометр с капилляром помещают в пробирку, которую вставляют в колбу, заполненную глицерином или кремний органической жидкостью ВМ-5. Температура повышается со скорости $2^\circ \text{C}/\text{мин}$.

Среднечисловую молекулярную массу исследуемого компонента рассчитывают по формуле:

$$M_n = \frac{K m_1 1000}{m_2 \Delta T}$$

где: K - молекулярная дисперсия растворителя;

m_1, m_2 - навеска растворителя и исследуемого вещества соответственно;

ΔT - разность температур плавления чистого растворителя и раствора;

2.5.4. Определение температур стеклования и текучести с помощью весов В.А.Каргина.

Весы В.А.Каргина представляют собой аналитические весы с отношением плеч 1:10. одна весов снята и место нее подвешен на тонкой нити груз, который точно уравновешивается гирями на другой чашке весов. Испытуемый образец укрепляет на винтовом столике и подводят до прикосновения с грузом при уравновешенном коромысле весов.

Винтовой столик с образцом помещается в термостат. Скорость повышения температуры в термостате регулируется с помощью автотрансформатора и составляет 1° в минуту. При испытаний термостойких полимеров замер деформации производят через каждые 5° , для менее термостойких материалов этот интервал сокращают до 2-3 $^\circ$. Термостатирование до начала первого определение -15 мин. Время действия нагрузки -10 сек.

Отсчет деформации производится с помощью оптического устройства, состоящего из укрепленного на коромысле весов зеркальца, оптической призмы, отражателя, шкалы, осветителя 5 на зрительной трубы с перекрестием.

Испытуемый образец полимера должен иметь толщину $2,8 \pm 0,2$ мм и диаметр 10 мм (зона распространения деформации не должна выходить за пределы образца, иначе влияние металлического столика будет искажать результаты).

Замер деформации испытуемого образца производят следующим образом. При уравновешенном коромысле весов образцов, подводят до соприкосновения с грузом. По перекрестию зрительной трубы производят отсчет по шкале. Затем снимают с чашки весов определенную навеску (обычно 5 г). При этом образцу прилагается нагрузка, в 10 раз превышающая вес снятого груза. При перемещении груза зеркальце весов повернется на некоторый угол, и в зрительную трубу будет наблюдаться уже другой участок шкалы. По прошествии определенного времени после приложения нагрузки к образцу по перекрестию зрительной трубы производят снова отсчет делений по шкале. Разность двух отсчетов дает относительную величину деформации образца при данной температуре.

На основании величин деформации при каждой данной температуре строят кривую зависимости деформации от температуры. По кривой находят температуры переходов: температуру стеклования и температуру текучести.

2.5.5. Определение степени отверждения.

Приготовленные и взвешенные свертки образцов помещали в экстрактор аппарата Сокслета. Затем в колбу вливали этиловый спирт в количестве, приблизительно в полтора раза превышающем объема экстракционной части прибора. Соединив прибор с холодильником, нагревали колбу прибора в водяной бане до температуры кипения

ацетона в течение 32 ч. По истечении указанного срока разбирали прибор, и после чего вынимали свертки образцов из экстрактора. После это все образцы помещали в вакуум шкаф в течение одного дня и при температуре 80°C, для того чтобы высушить свертки образцов до постоянной массы.

Расчет. Степень отверждения x (в %) вычисляют по формуле

$$x = 100 - \frac{m_1 + 100}{m}$$

Где m_1 - масса остатка в колбе, г; m - навеска образца, г. Для извлечения индивидуального вещества или определённой смеси (экстракта) из сухих продуктов в лабораториях широко применяется непрерывная экстракция по Сокслету.

2.5.6. Определение ударной вязкости на приборе типа Динстат

Определение проводят по ГОСТ 14235-69 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости на приборе типа Динстат». Испытание проводят не менее чем на пяти образцах, имеющих форму брусков размером 15x10x(1,5...4,5) мм без надреза и с надрезом прямоугольной формы, расположенным на широкой грани образца. Ширина надреза составляет 0,7...0,9 мм, глубина надреза равна 1/3 толщины образца, ось надреза расположена на расстоянии ~5,5 мм от меньшей боковой грани образца.

Перед испытанием у каждого образца измеряют толщину и ширину, вычисляют площадь его поперечного сечения. Испытание проводят на приборе типа Динстат, представляющем собой разновидность маятникового копра. В ходе испытания угол подъема маятника составляет 90°. Образцы с надрезом устанавливают в прибор так, чтобы при ударе боек маятника коснулся образца в верхней части со стороны надреза. Ось надреза должна находиться в плоскости упора, расположенного с другой по отношению к удару стороны образца.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение определений на всех испытанных образцах.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1 Влияние молекулярной массы продуктов алкоголиза на свойства ненасыщенного полиэфира

С увеличением в республике Узбекистан производства таких изделий, как искусственный мрамор, камень, гранит, трубы и других композиционных материалов потребность в ненасыщенных полиэфирах все больше возрастает.

Достоинствами полиэфирных смол являются их небольшая вязкость; способность к отверждению не только при повышенной, но и при комнатной температуре; высокие механические и электроизоляционные свойства в отвержденном состоянии, высокая стойкость к действию воды, кислот, воды, масел и других сред [88].

Ненасыщенные полиэфирные смолы (НПЭФ) используются главным образом в качестве связующих холодного и горячего отверждения при изготовлении армированных пластиков, а также в качестве основы для лаков и клеев, компонентов заливочных составов, полимербетонов, шпаклевок и т.д.

Большая часть выпускаемых НПЭФ содержит в своем составе стирол, в качестве активного сомомера и растворителя. Широкое использование стирола обусловлено его низкой стоимостью, хорошей совместимостью с полиэфирами, малой вязкостью стирольных растворов полиэфиров и умеренной усадкой при отверждении, а также хорошими механическими и электроизоляционными свойствами отвержденных смол [89].

Потребности в НПЭФ у нас в республике удовлетворяется за счет импорта этих смол из за рубежа.

В литературном обзоре нами показана возможность получения НПЭФ из отходов полиэтилентерефталата путем их химической переработки. Химическая переработка отходов ПЭТФ заключается в их химической деструкции многоатомными спиртами с получением

гидроксилсодержащих полиэфирполиолов, которые могут быть использованы в качестве спиртового компонента. В этом случае возникает заочный вопрос: какими свойствами должны характеризоваться эти гидроксилсодержащие компоненты, чтобы НПЭФ на их основе можно было получить НПЭФ с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками. При этом, по видимому определяющим показателем должна быть среднечисловая молекулярная масса продуктов химической деструкции вторичных ПЭТФ.

В этой связи целью настоящих исследований было установление зависимости физико-химических, физико-механических свойств НПЭФ от продолжительности алкоголиза ВПЭТФ диэтиленгликолем.

Как известно растворимость ненасыщенных полиэфиров в активных растворителях во многом определяется молекулярной массой гидроксилсодержащего компонента использованного для синтеза ненасыщенного полиэфира.

Алкоголиз отходов ПЭТФ проводили при соотношении ВПЭТФ:ДЭГ = 1:1,8 моль/моль. Известно [90], что при осуществлении алкоголиза в избытке гликоля в конце процесса остаётся непрореагировавший гликоль, который снижает среднечисловую молекулярную массу.

С другой стороны молекулярная масса спиртовых компонентов оказывает существенное влияние на свойства ненасыщенных полиэфиров на их основе [91]. Поэтому с целью получения продуктов алкоголиза, очищенных от низкомолекулярных деструктирующих агентов и низкомолекулярных продуктов реакции их перегоняли при температуре 148-152°C и остаточном давлении 0,92-0,94 кгс/см². Полученные результаты приведены на рис.1.

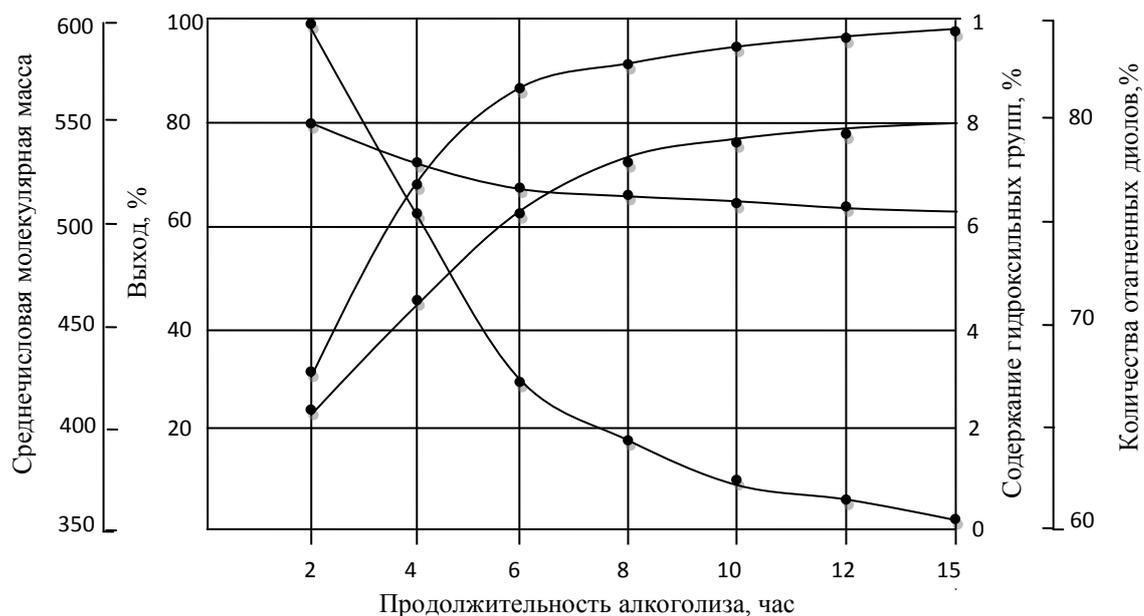


Рис.1 Влияние продолжительности алкоголиза ВПЭТФ на физико-химические свойства продуктов алкоголиза после перегонки. При (148-152⁰C)/0,92-0,94 кгс/см². 1-выход %, 2-молекулярная масса, 3-ОН%, 4- количества отогнанных диолов %.

Из данных рис. 1 видно, что с увеличением продолжительности алкоголиза ВПЭТФ ДЭГ от 2 до 15 часов происходит снижение выхода твердых остатков продуктов алкоголиза от 80 до 62 % (Кр.1). Среднечисловая молекулярная масса продуктов алкоголиза снижается от 600 до 360 (Кр.2). Возрастают содержание гидроксильных групп, в продуктах алкоголиза от 3,2 до 9,8 (Кр.3), суммарное количество отогнанных диолов от 65,6 до 78,3% (Кр.4). Из приведенных данных следует, что по мере возрастания глубины алкоголиза происходит уменьшение среднечисловой молекулярной массы осколков разложения, выхода твердых продуктов алкоголиза. При этом происходит рост количества низкомолекулярных диолов. Это, по-видимому свидетельствует о дополнительном образовании диолов (этиленгликоля) за счет протекания обмена их в составе полиэфирполиолов диэтиленгликолем. Снижение молекулярной массы одновременно приводит к росту концентрации концевых гидроксильных групп в полиэфирполиолах.

Влияние низкомолекулярных продуктов алкоголиза и избыточного количества деструктирующего агента на физико-химические свойства продуктов алкоголиза очевидно (табл.1.).

Таблица 1.

Физико – химические свойства продуктов алкоголиза из состава которых не удалены и удалены непрореагировавшие диолы

	Продолжительность алкоголиза, часы	Продукт алкоголиза		Продукт алкоголиза из состава которого удалены гликолы		
		Содержание гидроксильных групп, %	Среднечисловая молекулярная масса	Содержание гидроксильных групп, %	Среднечисловая молекулярная масса	Количества отогнанных диолов, %
1	2	15,7	230	3,2	600	65,5
2	4	15,4	236	7,7	509	69,1
3	6	15,2	242	10,1	424	75,6
4	8	15,2	245	9,4	397	76,2
5	10	15,0	250	9,43	398	77,5
6	12	15,0	210	9,41	361	78,3
7	15	14,8	153	9,7	383	78,0

В присутствии гидроксилсодержащих продуктов деструкции суммарное число гидроксильных групп в смеси не должно меняться, что подтверждают и данные таблицы.

Удаление из смеси отгонкой низкомолекулярных диолов показывает, что по мере углубления алкоголиза происходит закономерное уменьшение размеров осколков и об образовании гидроксилсодержащих полиэфирполиолов. С ростом количества низкомолекулярных отгоняемых продуктов молекулярная масса продуктов алкоголиза уменьшается.

Чтобы исключить влияние свободных гликолей, а также изучить влияние молекулярной массы гидроксилсодержащих полиэфиров на свойства ненасыщенных полиэфиров, дальнейшие исследования проводили с полиэфирполиолами из состава которых удалены непрореагировавшие дигликоли.

Синтез ненасыщенных полиэфиров осуществлялся на установке описанной в экспериментальной части. Соотношение полиэфирполиолов и малеинового ангидрида были эквимольными.

Консистенция полученных продуктов - НПЭФ, в зависимости от молекулярной массы продуктов алкоголиза изменяются от твердых до липких масс гликолей. В дальнейшем из полученных НПЭФ были изготовлены стирольные растворы. При этом НПЭФ на основе продукта алкоголиза с $M_n=600$ в стироле образует очень густой раствор при технологически необходимом количестве стирола 40% масс. После этого изучали отверждение композиций. В качестве отвердителя использовали перекис метилэтилкетона (ПМЭК) : нафтенат кобальта (НК) (3:1) в количестве 4% от массы полиэфира 3:1 % от массы композиции. Результаты исследований приведены на рис.2.

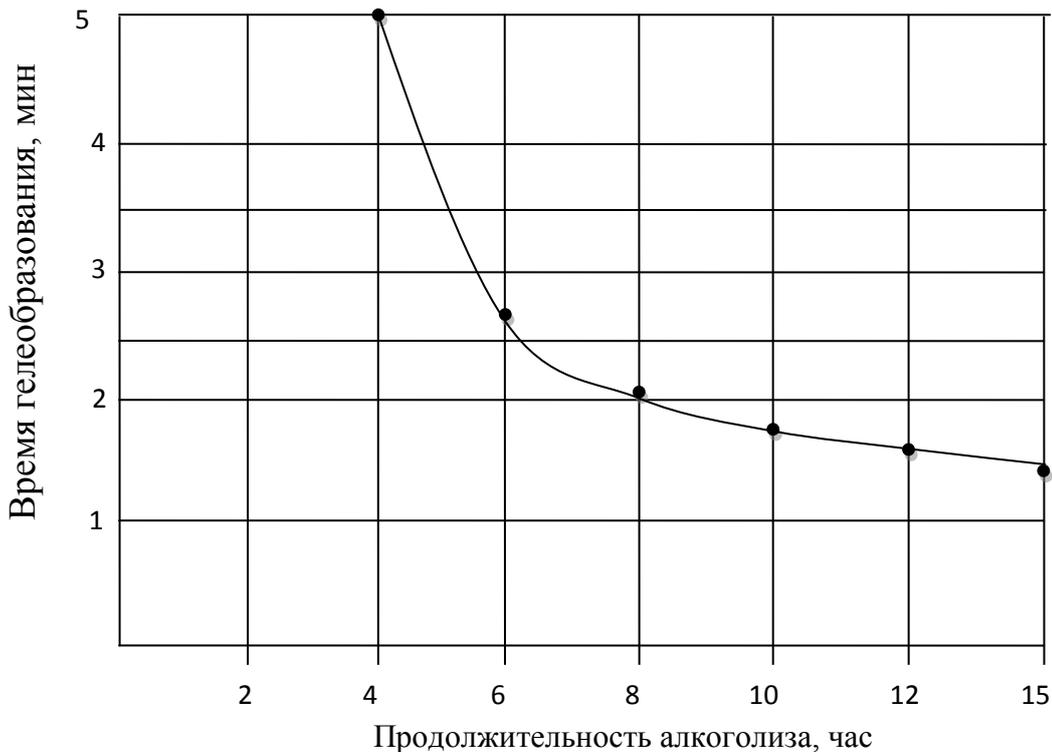


Рис.2. Зависимость времени гелеобразования ненасыщенных полиэфиров полученных из полиэфирполиолов с различным временем алкоголиза отверждающая система ПМЭК:НК =(3:1) об. ч. Содержание смеси растворов отвердителей 60% раствор ПМЭК:6%раствор НК (3:1) от массы полиэфира.

Так, с увеличением времени алкоголиза ВПЭТФ от 4 до 15 часов, у НПЭФ на их основе наблюдается уменьшение времени геля образования от 5 минут 18 секунд до 1 минут 30 секунд. Вследствие слишком высокой вязкости стирольных растворов НПЭФ на основе полиэфирполиолов со временем алкоголиза 2 часа не удалось определить у них времена гелеобразования. Уменьшение длины гликолевой составляющей НПЭФ приводит к повышению их реакционной активности. При этом при одинаковых условиях удается повысить степень отверждения НПЭФ (рис.3). Так с увеличением продолжительности алкоголиза ВПЭТФ от 4 до 15 часов, у НПЭФ на их основе происходит возрастания выхода геле-фракции от 94,5 до 99,4%. Изложенное свидетельствует о том, что уменьшение длины полиэфирполиолов позволяет при комнатной

температуре повысить выход гель-фракции благодаря росту реакционной активности НПЭФ.

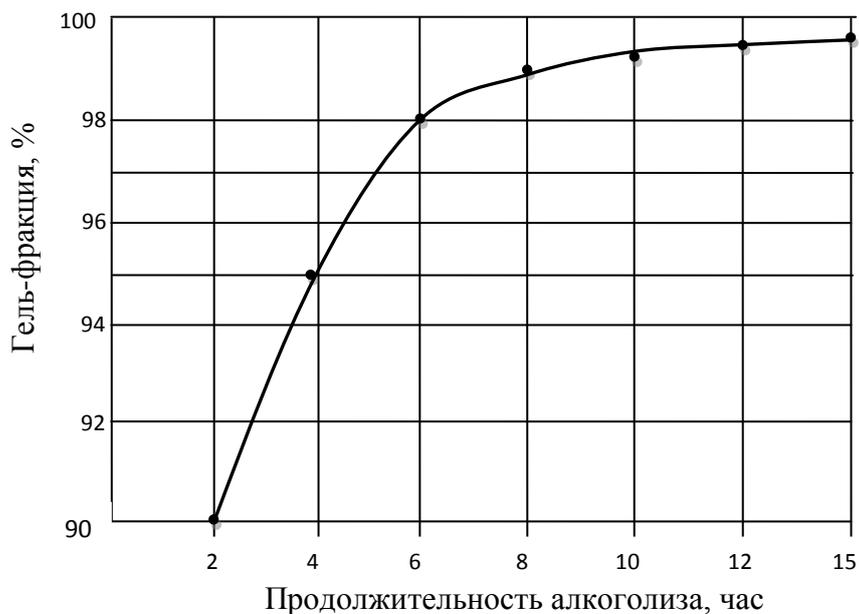


Рис.3. Зависимость выхода гель-фракции у ненасыщенных полиэфиров от продолжительности алкоголиза ВПЭТФ, использованного для их синтеза. Условия отверждения: Т – комнатная; Содержания отвердителя 4% от масс полиэфира; отвердитель ПМЭК:НК = 3:1 об масс.

Далее изучали физико-механические свойства отвержденных синтезированных ненасыщенных полиэфиров .

Таблица 2.

Влияние продолжительности продуктов алкоголиза (после отгонки свободных гликолей) на физико-механические показатели ненасыщенных полиэфиров на их основе

№	Продолжительность алкоголиза, час	Физико – механические свойства		
		Ударная вязкость кДж/м ²	Прочность при статическом изгибе МПа	Теплостойкость по Вика, °С
1.	2	-	-	-

2.	4	7,2	76	60
3.	6	7,0	82	66
4.	8	6,8	83	74
5.	10	6,3	83,5	78
6.	12	4,8	86	81
7.	15	4,5	86,5	83

Из данных таблиц 2 видно, что увеличением продолжительности алкоголиза взятого для синтеза ненасыщенных полиэфиров от 2 до 15 часа наблюдается уменьшение ударной прочности от 7,2 до 4,5 кДж/м², увеличение прочности при статическом изгибе от 76,0 до 86,5 МПа, теплостойкости по Вика от 60 до 83 °С. Уменьшение ударной вязкости можно объяснить с уменьшением длины спиртового компонента в составе НПЭФ с возрастанием продолжительности алкоголиза. Термомеханические кривые также подтверждают эти выводы. (Рис.4).

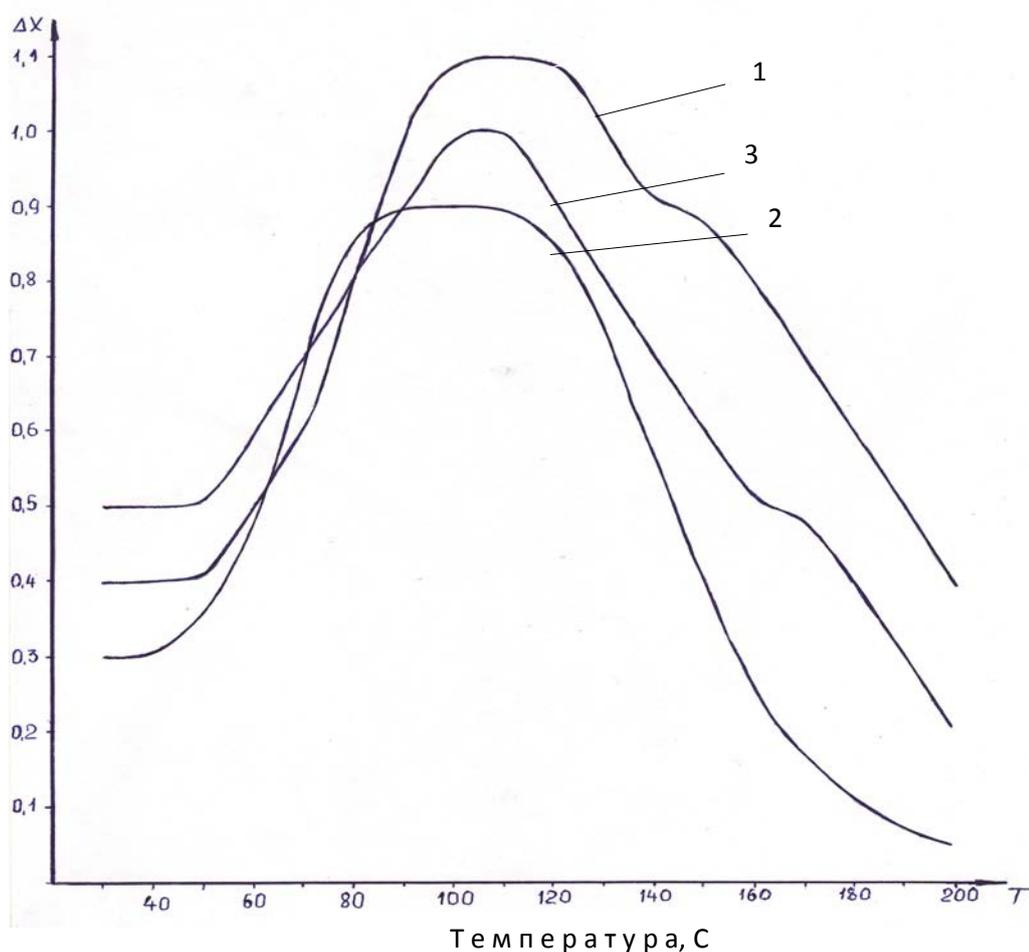


Рис.4. Термомеханические кривые синтезированных ненасыщенных полиэфиров на основе продуктов алкоголиза взятого для синтеза: 1- 4 часа, 2-6 часа, 3- 8 часа.

С уменьшением M_n полиэфирполиолов величина деформации снижается, доотверждении образцов происходит при более низкой температуре.

Таким образом, проведены систематические исследования по влиянию молекулярной массы продуктов алкоголиза на технологические и физико-механические свойства НПЭФ. Показано, что варьированием продолжительности алкоголиза ВПЭТФ можно регулировать процесс отверждения НПЭФ на их основе и их эксплуатационные свойства.

3.2 Изучение условия двух стадийного синтеза ненасыщенного полиэфира и исследования их степень отверждения

Из литературы известно, что осуществление синтеза НПЭФ по ступенчатому режиму в две стадии позволяет, улучшить их растворимость в стироле и устранить некоторые недостатки одно стадийных НПЭФ.

Синтез НПЭФ по ступенчатому режиму проводили на основе продуктов алкоголиза П-118.

1. Синтез проводили по следующему режиму: подъем температуры до 210°C за определенное время.

2. Выдержка при 210°C до снижения кислотного числа до 20-30 мг КОН/г.

С целью полного удаления воды из реакционной среды в качестве азеотропа использовали толуол. Так, как оставшаяся вода может вызвать гидролиз сложноэфирных групп, катализируемый ионами H^+ и OH^- [88]. Для сравнения параллельно синтезировали НПЭФ на основе не отогнанных продуктах алкоголиза.

Таблица 3.

Зависимость технологических и эксплуатационных свойств НПЭФ на основе продуктов алкоголиза ВПЭТФ от условий проведения синтеза

№	Образец	Кислотное число мгКОН/ г	Растворимость в Стироле	Время геля мин	Температура экзотермия, ° С	Плотность г/см ³	Прочность при статическом изгибе Мпа	Ударная вязкость кДж/см ²	Теплостойкость по Вика, °С
1	ПАПЭТ 6 ч. Не отогнанный 1ст-3ч 2ст-1ч20мин	22,8	+	2 ⁰⁰	133,5	1,249	66,58	5,4	85(86%)
2	ПАПЭТ 6 ч. Не отогнанный 1ст-5ч	16,71	+	2 ³⁰	118,0	1,236	71	6,77	92(90%)

	2ст-1ч20мин								
3	ПАПЭТ 6 ч. Не отогнанный 1ст-7ч 2ст-10мин	23,44	+	2 ²⁰	118,5	1,239	62,68	5,93	70
4	ПАПЭТ 6 ч. Отогнанный 1ст-2ч 2ст-1ч	23,67,	+	3 ⁴⁰	59,2	1,204	71,36	5,61	52
5	ПАПЭТ 6 ч. Отогнанный 1ст-3ч 2ст-1ч	28,4	+	3 ²⁵	73,0	1,242	75,8	6,5	62,5
6	ПАПЭТ 8 ч. Отогнанный 1ст-2ч 2ст-1ч	16,9	+	2 ⁵⁰	65,5	1,22	57,44	5,66	61

Первоначальные исследования начали с варьированием синтеза первой стадии ненасыщенного полиэфира на основе неотогнанных продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата от 3 до 7 часа.

Так, как полное присоединение малеинатных звеньев в составе полиэфира приводит к улучшению свойств полиэфиров. С увеличением продолжительности синтеза первой стадии ненасыщенных полиэфиров от 3 до 7 часа улучшается растворимость полиэфиров в стироле. Кроме этого увеличение продолжительности первой стадии приводит к резкому сокращению продолжительности второй стадии синтеза. Так при 3 часовой продолжительности первой стадии конечное кислотное число 28 мгКОН/г достигалась за 1 час 20 минут. При 5 часовой продолжительности первой стадии сохранения продолжительности 2 ой стадии 1 час 20 минут. кислотное число реакционной массы снижается до 17 мг КОН/г. А при продолжительности первой стадии 7 часов для понижения значения кислотного числа до 23мгКОН/г во второй стадии потребовалось 10 минут.

Эти данные свидетельствует о том, что на стадии термической обработки до 210°C с увеличением продолжительности этой стадии в системе протекают обменные реакции в цепи, что приводит к росту степени конверсии функциональных групп. При этом возможна частичная изомеризация малеинатных групп в фумаратные [88].

Далее нами исследованы технологические параметры отверждения, так, как с его помощью судят о реакционной способности ненасыщенного полиэфира и определяют технологические режимы заливки в форму для получения изделий.

Так, с увеличением продолжительности первой стадии от 3 до 5 часа наблюдается увеличение время гелеобразования от 2,0 до 2,30 минут. Дальнейшее увеличение продолжительности 1ой стадии до 7 часов приводит к сокращению времени гелеобразования до 2,20 минут (таблица 3 композиция №1-2). Увеличение продолжительности 1ой стадии понижает экзотермический эффект при отверждении. Температура максимальной экзотермии понижается от 133,5 до 118 °С. Это позволяет вести процесс более плавно.

Далее нами определены степени отверждения, по выходу гель-фракции, термомеханические и физико-механические свойства отвержденных образцов.

Изменение продолжительности 1ой стадии синтеза существенного влияние на выход гель-фракции не оказывает: выход гель-фракции составляет 96%;95%;95% соответственно при продолжительности 1 ой стадии 3, 5, 7 часов. Эти результаты хорошо согласуются с результатами ТМА. Результаты ТМА показывают, что оптимальной продолжительностью 1 ой стадии является 5 часов.

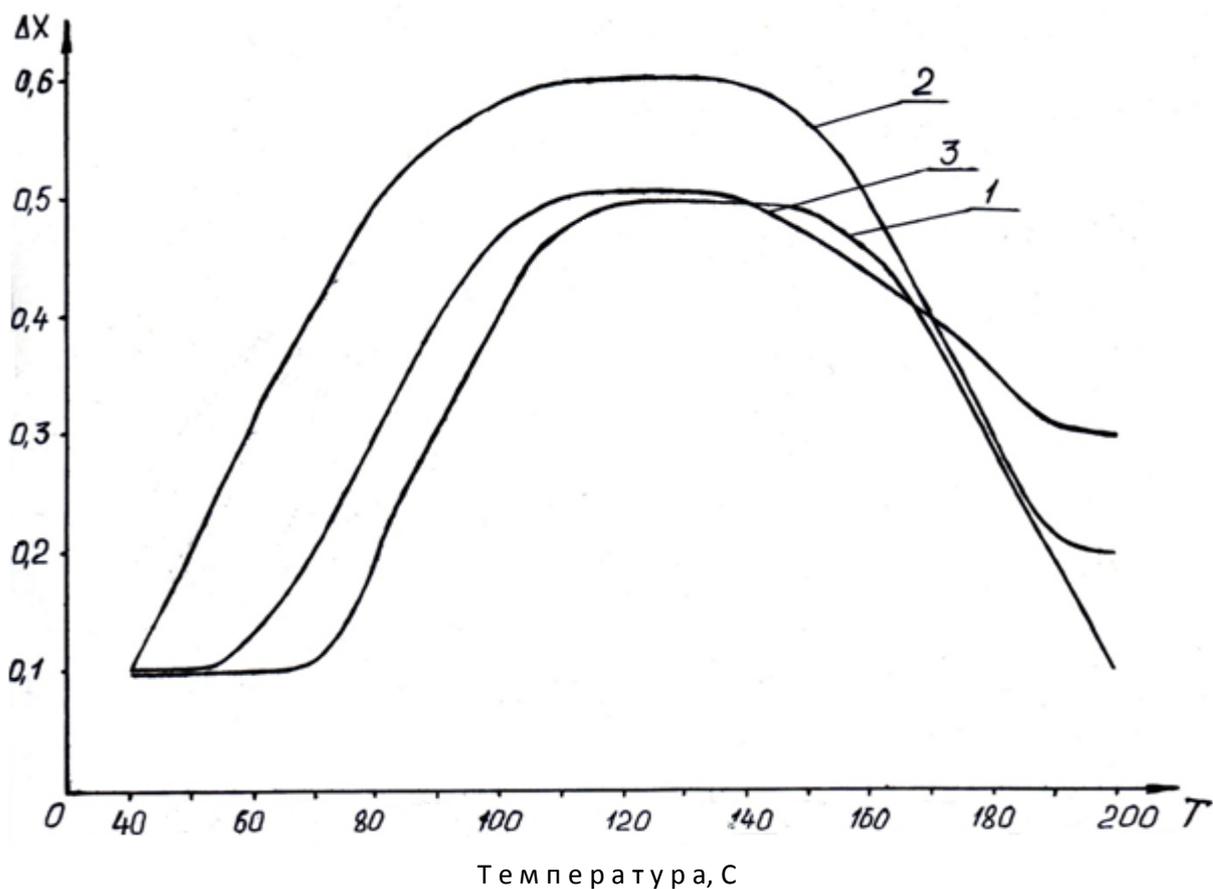


Рис.5. Термомеханические кривые ненасыщенных полиэфиров синтезированных по ступенчатому режиму при продолжительности 1 ой стадии. 3 ч. (1), 5 ч. (2) и 7 ч. (3).

Термомеханические кривые этих образцов имели следующий вид. Так, из рис.6. видно, что с увеличением продолжительности синтеза в первой стадии наблюдается уменьшение сдвига начала деформации от 40 (кр.3) на 70⁰С (кр.1). Начиная 90⁰С у трех образцов не наблюдается существенной деформации до 150⁰С, после 150⁰С видно резкое снижение деформации на 0,2-0,1%. Сравнение отвержденных образцов двух и одностадийного синтеза на основе перегнанных продуктов алкоголиза показывает что одностадийный НПЭФ размягчается при более низкой температуре, но в то же время из-за интенсивного протекания процесса отверждения в пределах температур 60-140⁰С имеет более низкое значение деформации чем НПЭФ полученный из продукта алкоголиза очищенного от гликолей перегонкой (Рис.6).

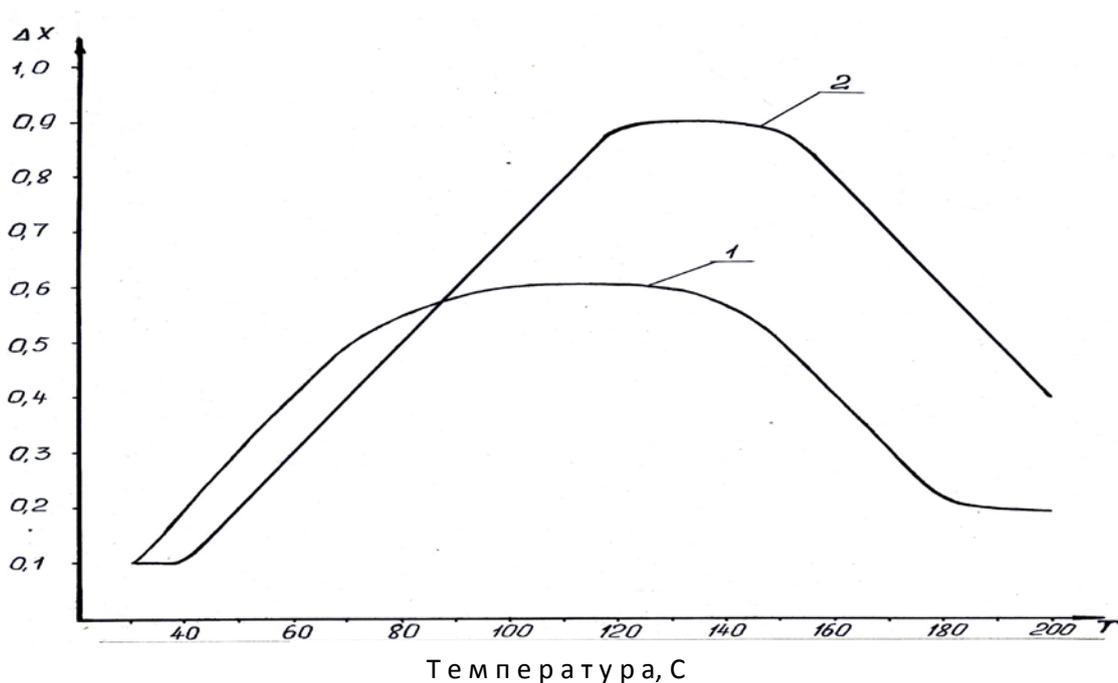


Рис.6. Термомеханические кривые ненасыщенных полиэфиров синтезированных по ступенчатому режиму использованием отогнанных (2) и не отогнанных полиэфирполиолов. Время алкоголиза ВПЭТФ 6 часов. Продолжительность 1 ой стадии 3 часа.

Данные ТМА хорошо согласуется с данными табл.3 композиции №1 и 5. Из таблицы 3 видно, что низкомолекулярные диолы сокращают время гелеобразование от 3⁴⁰ до 2⁰⁰ минут, температура максимальной экзотермии возрастает от 73° С до 133,5° С, уменьшается прочность при статическом изгибе от 75,8 до 66,58 мПа, ударная прочность от 6,5 до 5,4 кДж/м², повышается теплостойкость по Вика от 62 до 85°С.

Таблица 4.

Физико-механические свойства отвержденных ненасыщенных полиэфиров от продолжительности поликонденсации

№	Продолжительность поликонденсации, час	Физико – механические свойства			
		Плотность, г/см ³	Ударная вязкость кДж/см ²	Прочность при статическом изгибе, МПа	Теплостойкость по Вика, С

1.	ПАПЭТ 6 ч. Не отогнанный 1ст-3ч 2ст-1ч20мин	1,249	6,5	67	85 (85%)
2.	ПАПЭТ 6 ч. Не отогнанный 1ст-5ч 2ст-1ч20мин	1,236	6,7	71	92 (90%)
3.	ПАПЭТ 6 ч. Не отогнанный 1ст-7ч 2ст-10мин	1,239	5,9	62,6	70 (100%)
4.	ПАПЭТ 6 ч. Отогнанный 1ст-3ч 2ст-1ч	1,242	6,5	75,8	62,5

Примечание теплостойкость по Вика определяли при нагрузке 5 кгс/см².

Данные таблицы показывают, что оптимальной продолжительности 1ой стадии является 5 часов. Проведенная исследования позволили оптимизировать условия синтеза НПЭФ из продуктов алкоголиза ВПЭТФ а также выявить оптимальные свойства продуктов алкоголиза с точки зрения получения из них НПЭФ (Продолжительность алкоголиза 6 ч. ступенчатый режим синтеза 1стадия 5 часов до 210°C, 2ой стадия 1ч.20 мин. при 210°C).

Сравнительные свойства синтезированных нами и аналогичных промышленных НПЭФ (табл.5) что при доступности и дешевизны НПЭФ из ВПЭТФ не уступает им по основным эксплуатационным свойствам.

Таблица 5.

Сравнительная таблица физико-механических свойств синтезированных полиэфиров с промышленными аналогами.

№	Показатели	Физико – механические свойства			
		Нами синтезированный полиэфир	НПС 609-21М	НПС-9112 «о», на основе ортофталевой	НПС-9119, на основе терефталевой
1.	Плотность, г/см ³	1,236	1,21-1,25	1,2	1,18
2.	Ударная вязкость, кДж/см ²	6,7	3-7	8	10
3.	Теплостойкость по Вика, °С	92 (90%), 5 кгс/см ² нагрузка Так как при нагрузке 1 кгс/см ² образец вообще не деформировался при 180°С	85-120 (100%) 1 кгс/см ² нагрузка	122 (100%) 1 кгс/см ² нагрузка	122 (100%) 1 кгс/см ² нагрузка
4.	Прочность при статическом изгибе, МПа	71	55-88	58	70

Таким, образом проведенный комплекс исследований в направлении синтеза ненасыщенных полиэфиров на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата при соотношении ВПЭТФ:ДЭГ=1:1,8 моль/моль, показал, что с увеличением продолжительности алкоголиза 6 часов свойств НПЭФ изменяется а после 6 часов сильно не меняются. Показано влияние продолжительности двух стадийного синтеза ненасыщенных полиэфиров на их технологические и механические свойства. Из экспериментальных данных был выявлен, что полиэра

синтезированные по двух стадийному способу лучше совместимости со стиролом. Сравнение свойств синтезированных ненасыщенных полиэфиров с некоторыми марками промышленных аналогов показали, что они практически не уступают им, а по теплостойкости превосходят их.

ВЫВОДЫ

1. Показано влияние молекулярной массы на совместимость со стиролом.
2. Исследован двух стадийный синтез получения ненасыщенного полиэфира на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата. Изучено влияние продолжительности двух стадийного синтеза на свойства ненасыщенных полиэфиров.
3. Исследованы физико-механические, термо-механические свойства синтезированных полиэфиров, в сравнении с некоторыми марками промышленных образцов.
4. Показано, что синтезированные по двух стадийному методу ненасыщенные полиэферы характеризуются аналогичными с промышленными полиэфирами физико-механическими показателями, и превосходят их по теплостойкости.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященным итогам 2014 года и приоритетом социально-экономического развития на 2015 год.
2. Swift D. In a year of adversity, could Europe be flooded with PET?/ PCL, 15 th GERPET , Dubrovnik, May 2014.
3. Боравский Б., Рыбальский Н. Кризисное положение с переработкой отходов упаковки//Тара и упаковка. - 1996. - № 2. - С. 22-24.
4. Терехова А.И., Муравин Я.Г., Козина Л.В. Упаковка и проблемы экологии//Упаковка. — 1997. - № 4. - С. 38-39.
5. Милицкова Е.А., Андреева Т.И., Обзор "Конструкционные материалы на основе ПЭТФ", М., НИИТЭХИМ, 1991.
6. А. А. Алексеев, Э.А.Кириченко, Т.И.Рыбкина, О.В. Городничая, Изучение возможности утилизации ПЭТФ - пленки //Материалы науч.-техн.конф.Новомоск.фил.Рос.хпм.-технол.ун-та,г.Новомосковск,7-9дек.1994г. Новомосковск, 1995. - Ч. 1. - С. 182-183.Деп. в ВИНТИ 05.10.95,№2685. Европейский патент, EP, 0766624A1, 09.04.1997.
7. КудянС,Ф., Федеров В.Д., Песецкий С. С., Филимонов О. В., Переработка вторичного полиэтилентерефталата. Энерго-и материаловлосберегающие экологически чисты технологии; Тезисы 7 международной научно-технической конференции Гродно , 27-28 сент. 2007 Гродно : ГрГУ. 2007 с 105-106 Рус.; рез. Англ.
8. Der Boom des PET. VDI – Nachr. 2001, 2001, №21с, 19.
9. PET – recycling: een technisch – economisch overzichti ,/ Kunst. en rubber.- 1991. – 44, №7с, 12-17.
10. Кудян С.Г., Федоров В.Д., Песецкий С.С., Коваль В.Н., Филимонов О.В. Переработка вторичного полиэтилентерефталата. Энерго- и материалосберегающие экологические чистые технологии: Тезисы

- докладов 7 Международный научно технической конференции, Гродно, 27-28 сент. 2007 Гродно: ГрГУ 2007.с 105-106. Рус.; рез.Англ.[РЖХ 08.12-19Т.271.]
11. Получения полимерных композиций, содержащих дополнительные количества регенерированного полиэтилентерефталата. Process for preparing value added RPET containing polymer blend component: Пат. 7262234. США. МПК. С 08G 63/(2006.01) L.Robert. Заявл. 17.08.2004. Оpubл. 28.08. 2007. НПК. 524/81. Англ. [РЖХ 08.14-19Т.290П.]
 12. Wang Feng, Meng Xianfu, Xu Xinfeng, Wen Bin, Ингибирования переэтерификации в смесях полиэтилентерефталата и полибутилентерефталата, Inhibited transesterification of PET/PBT. Polym. Degrad. and Stab. 2008. 93, №8, с. 1397-1404. Англ. [РЖХ 09.12-19Т.47.].
 13. Соловей В.М., Пахаренко В.В., Кузнецов П.О. Нестеров В.Г., Пахаренко В.О. Полимербетон на основе вторичных полиэфиров и песка. Хим. пром. Украина. 2011, №5, с.58-62. Укр.; рез.рус. [13.01-19Т.484.]
 14. Иванов А.М. Харичкин А.С. Влияние природы щелочи и ее содержания в исходной реакционной смеси на макрокинетические характеристики глубокого гидролиза ПЭТФ в водных и спиртовых растворах. Пласт.массы. 2008. № 6, с. 9-12.6 ил. 1 табл. Библ.13. Рус. [РЖХ 08.21-19С.387.]
 15. Митрофанов Р.Ю. Бочкарев П.Н., Севодин В.П. Химический способ переработки полигонного полиэтилентерефталата. Ж. прикл. хими. 2007. 80, №6, с. 1017-1019, 2 ил. Библ. 11. Рус.
 16. Morrison Eric D., Malvey Megan W., Johnson Richard D., Anacker Jessica L., Brown Keith A. Влияние химического окружения на растрескивание под действием напряжений полиэтилентерефталатных бутылей для напитков. Polym. Test. 2008.27.№6.с. 660-666. Англ.

17. Rosmaninho Marcelo G., Jardim Erica, Moura Flavia C.C, Fererria Gilmara L., Thom Viviani, Yoshida Maria. Поверхностный гидролиз отходов полиэтилентерефталата для получения адсорбентов катионных загрязняющих веществ. Surface hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate to produce adsorbent cationic contaminants. Appl.Polym.Sci.2006.102. №6. с. 5284-5291. Библ.17.Англ. [РЖХ 08.01-19Т.304.]
18. Oku A, Hu L.C, Yamida E Appl. Polym.Sci. 1997. V.63. № 5. p .595-601.
19. Tawfik Mogda E, Eskander Samir B. Химическая рециклизация отходов полиэтилентерефталата этанол амином. Идентификация конечных продуктов. Polym. Degrad.and Stab 2010.95 №2, с. 187-194. Англ. [РЖХ 11,01-19Т478].
20. Yamane Kazuyuki, Kato Ryo wakamatsu Akiko Method of recycling laminated molding : ПАТ. 1707593 . США. МПК с 08 J 11/16 (2006.01) . Kureha corp. N: 04799721 заявл 11.11.2004. опубл.0410.2006 г Англ.
21. Gao Guili, Xia Yanzhi, Ji Quan, Kong Qingshan, Li Qingyang Huagong Биодеструкция смесей полиэтилентерефталата/полилактид. хуебао = J. Chem. Ind. and Eng. (China). 2006. 57. № 9. С. 2237-2240. 4 ил. Библ.4.; Кит.; рез. Англ.
22. Abdelaal Magdy Y., Sobahy Tariq R., Makki Mohamed S. I. Химическая деструкция полиэтилентерефталата. Chemical degradation of poly(ethyleneterephthalate). Int. J. Polym. Mater. 2008. 57. №1, с. 73-80. Англ. [РЖХ 09.03-19С.385.].
23. Малютина А.И., Харичкин А.С., Грехнева Е.В.Влияние этиленгликоля и четвертичных аммониевых соединений на щелочной гидролиз полиэтилентерефталата. Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов 18 Российской мол. науч.конф, Екатеринбург, 22-25 апр., 2008. Екатеринбург УрГУ. 2008, с. 242-243. Библ. 2. Рус.

24. Борщ Н.А. Исследование процесса метанолиза полимерного геля полиэтилентерефталата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии Изв. Курск. гос. техн.ун-та 2008, №1, с. 25-30. 131, 5 ил Библ. 2 Рус., рез.Англ. [РЖХ 08.21-19С.377].
25. Маркович Ю.Д., Харичкин А.С., Грехнёва Е.В. Хроматоденситометрическое изучение кинетики накопления терефталевой кислоты в процессе гидролиза ПЭТФ. Пласт. массы. 2009. № 1-2, с. 38-40 [паг. 2]. Библ. 4. Рус. [РЖХ 09.17-19С.47].
26. Изучение условий алкоголиза отходов полиэтилентерефталата. Liao Xian-feng, Chen Quan-liang. Juzhi gongye = Polyester Ind. 2006. 9, №6, с. 20-22. Кит.; рез. Англ. [РЖХ08,13 19Т294].
27. Мандзюк И.А. Иванишена Т.В.Алкоголиз отхода полиэтилентерефталата. Хим. пром-сть. Украина. 2006. №1, с. 42-46 Укр; рез. Рус. [РЖХ07,06 19Т294].
28. Brocatelli, Massimo Brocatelli, Способ регенерации химических соединений путём деполимеризации полиэтилентерефталата. Заявка 1134211 ЕПВ, МПК⁷ С07 с 51/09. № 008 306 65.6; Заявл. 11.10.2000 Оpubл. 19.09.2001. Англ. [РЖХ02,16- 19С496П].
29. Способ химической реутилизации отработанного полиэтилентерефталата: Пат. 2263658 Россия МПК⁷ С 07С51/9, В29 В17/02 Милан, Ирошек Ярославл. № 2002 126 254/04; заявл. 08,03.2001; Оpubл. 10,11.2005. Рус. . [РЖХ06,02 19Н105П].
30. Кукушкин В.Д. Семенов В.Г. Смирнов О.М. Соловьев В.П. Тулунов С.А Эффективная утилизация полиэтилентерефталата и других термопластов создание нового свойства композитов.. Экол.пром-сть России. 2005. Сент., с. 12-15, 48. Рус, рез. Англ. . [РЖХ 06,04 19Т290].
31. Inada Shuji, Sata Kikuchi Способ деионизации раствора, полученного разложением полиэфира этиленгликолем. Заявка

- 1457479 ЕПВ МПК7 C07C67/56 Aies CO., LTD, №02788841.1; Заявл. 13.12.2002; опубл. 15.09.2004 Англ. . [РЖХ06,14- 19Т315П].
32. Беданокон А.Ю, Борисов В.А, Микитаев А.К, Керевов Т.О, Давыдов Э.М, Микитаев М.А. Пластические массы. 2007. № 4. Ср. 48-52.
33. А.М. Иванов, А.С. Харичкин Влияние природы Щелочи и ее содержания в исходной реакционной смеси на макрокинетические характеристики глубокого гидролиза ПЭТФ в водных и спиртовых растворах. / Пластические массы, 2008. №6, с 9-13.
34. Пилунов Г .А. Переработка отходов полиэтилентерефталата/ Химическая промышленность. -2001. № 6. –с 22-28.
35. Е.А. Милицкова, И.И. Потапов. Проблема утилизации отходов полиэтилентерефталата. Москва 2000.
36. Yoshroka Toshiaka, Motoki Tsutomu, Okushaki Akitsuki Ind. and Eng. Chem. Res. 2001. V.40. № 1. p 75-79.
37. Пат 6048907 США. Apparatus and method for converting polyethylene terephthalate into polyester polyols. Peterson Don. Опубл. 11.04.2000; НИК 521 48.5 РЖХ 2001. 17-19Т. 254П
38. Lusinchi J.M., PietresantaY. Robin J.J., Boutevin B. Recycling of PET and PVC waste J. Appl. Polym. Sci-1998.69 №4 С. 657-665.
39. Мацубара Киёси. Эдзакки С. Коянаги К. Нодзава Т. Фудзава Хю. Заявка 59-202217. Япония. Изготовление ППУ. Опубл. 16.11.84. РЖХ 1986. 3Т287П.
40. Титов А.Ю., Михитарова З.А., Крючков А.Н., Пилунов Г.А. Успехи в химии и химической технологии. Вып. 13. Тез.докл. 13-й Междунар. конф. Мол. Учен.по химии и химической технологии. МКХТ-93. Москва. Дек. 1999. Ч. 2. М. Изд-во РХТУ. 1999. С. 18 Рус.
41. Wang Xiaolong, Ji Quan, Kong Qingshan, Xia Yanzhi. Наноконпозиты на основе полиэтилентерефталата и диоксида кремния, получаемые золь-гель способом, и их анализ методами дифференциальной

- сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Huagong xuebao= J. Chem. Ind. and Eng. (China). 2007 58, №11, с. 2926-2931. Кит.; рез. Англ. . [РЖХ 08.16-19Т.32].
42. Ghaemy M., Massoddeglia Depolymerization of wastes of poly(ethylene terephthalate) using ethylene glycol. Dtpolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol. Polym. Degrad and Stab 2005.90.№3, с. 570-576. Англ.[РЖХ 06.2019Ф56].
43. Fregoso-Infante, Arturo, Fregoso-Iufonten A.G., Vega-Rangel Roxonno, Figueroa-Gomez-Crespo Maricruz Химический способ рециклизации полиэтилентерефталатных отходов. Заявка 1710226 ЕПВ, МПК с 07с51/02 (2006.01). с07с63/26 (2006.01). №04765473.9: Заявл. 27.01.2004. опубл 11.10.2006. Англ. .[РЖХ 08.02-19Н.73П].
44. Жураев А. Б, Адилов Р. И, Алимухамедов М. Г, Магруппов Ф. А Пластические массы. 2005. № 3. Стр. 47-53.
45. Альшиц И. М., Берлин А. А., Град И. М., Высокомол, соед. 1968, Б, т. 10, 46. № 2, с.129-131
47. Fijolka P... Lenz /. Runge F. Makromol. Chem., 1958. Bd. 26, № 1—2. S. 61—66; Ордельт 3. Высокмол. соед., <1962, т. 4, № 7, с. 1М0—ill 17
48. Bohdanecky M. e. a., Makromol. Chem., 1961, Bd. 47, № 2—3, S. 201—214.
49. Malinovskaya V. P., Borisova T. I., Geller N. M., Fedorova S. V., Skorokhodov S. S. International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems", St. Petersburg, June 3-7, 2002, 2002, стр.Р/006
50. Gao Xia, Jin Manna, Bu Haishan Gaofenzi xuebao N 6, 2002, стр.717-722
51. Thiele U. K. Chem. Fiber. Int. N 4, 2004, т.54, стр.230, 231
52. Wilhelm Fritz, Reisen Michael Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyestern

53. Zhu Changying, Zhang Zhiqiang, Liu Qingping, Wang Zhanping, Jin Jian J. Appl. Polym. Sci. N 4, 2003, т.90, стр.982-990
54. Tsai Ruey-Shi, You Jiang-Wen, Lee Yu-Der, Tsai Hong-Bing J. Appl. Polym. Sci. N 14, 2002, т.86, стр.3652-3653.
55. Autran M., Pauliard R., Gautier L., Mortaigne B., Mazeas F., Davies P. J. Appl. Polym. Sci. N 12, 2002, т.84, стр.185-2195
56. Acid end group poly (D, L-lactide-co-glycolide) copolymers with high glycolide content
57. Qin Haihu, Chakulski Brian J., Rousseau Ingrid A., Chen Jianzhong, Xie Xiang-Qun, Mather Patrick T., Constable Gregory S., Coughlin E. Bryan Macromolecules N 14, 2004, т.37, стр.5239-5249
58. Glockner Patrick, Cerri Alessandro, Andrejewski Werner, Franzmann Giselher, Denkinger Peter Ненасыщенные аморфные сложные полиэфиры на основе изомерных диолов
59. Alkskas Ismail A., El-gnidi Bashir A., Azam Faizul. J. Appl. Polym. Sci. 2010 115, № 6, с. 3727-3736. АНГЛ.
60. Won Chee-Youb, Bentley Michael D Harris J. Milton. J. Appl. Polym. Sci. 1999. 74, № 4, с. 913-920. АНГЛ.
61. Anisimov Y. N., Kolodjazni A. V., Savin S. N. (Department General Chemistry and Polymers, Odessa State University, 2 Dvorianski str., 65026, Odessa, Ukraine).38th Macromolecular IUPAC Symposium, Warsaw, 9-14 July 2000: Book Abstr. Vol. 1. Warsaw. 2000, с. 254. Библи.
- 62.Бахтина Г. Д., Кочнов А. Б., Кондрашова Е. В. (Волгоградский государственный технический университет). Пласт, массы. 2001, №1, с. 10-11
63. Liu Yanfang, Du Zhongjie, Zhang Chen, Li Congju, Li Hangquan. J. Appl. Polym. Sci. 2007.103, № 3, с. 2041-2048
64. Bulliard X, Michaud V, Manson J.-A. E. J. Appl. Polym. Sci. 2006.102, № 4, с. 3877- 3888.

65. J. Appl. Polym. Sci. N 12, 2002, т.84, стр.185-2195
66. J. Therm. Anal. And Calorim. N 3, 2000, т.61, стр.719-730
67. International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems", St. Petersburg, June 3-7, 2000, 2000, стр.P/006.
68. Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng N 5, 2003, т.19, стр.83-85.
69. Polym. Adv. Technol. N 1-2, 2004, т.15, стр.65-69.
70. Yingyong huaxue N 1, 2004, т.21, стр.84-86.
71. Максоров Б. А. В кн: Вопросы изоляции в электротехнике (труды конференции по электроизолирующим материалам). М. — Л., 1993, с.128-146.
72. Suh D. J., Park O. O., Yoon K. H. Polymer N 2, 2000, т.41, стр.461-466.
73. Polymer N 12, 2005, т.46, стр.3971-3974.
74. Высокмолекул, соед. N 8, 2006, т.48, стр.1365-1372.
75. Hecheng xianwei gongye N 6, 2005, т.28, стр.44-47.
76. Polym. Degrad. And Stab. N 12, 2006, т.91, стр.3214-3220.
77. J. Appl. Polym. Sci. N 4, 2006, т.102, стр.3095-3101.
78. Thermochim. acta N 1-2, 2005, т.433, стр.134-141.
79. Polym.-Plast. Technol. and Eng. N 5, 2004, т.43, стр.1539-1552.
80. Polym. Degrad. And Stab. N 4, 2007, т.92, стр.552-559.
81. Polym. Sci. An N 10, 2006, т.44, стр.3250-3260.
82. Nowe suronce dla przemy slufard itworyw sztucznych z solwot: 24 PET Spychaj Tadeusz Prazem Chem.2003.82 №8-9, 2-1с 959-961 PЖХ 2004 19Т225
83. Tawjik M.E Preparation and characten: ration of water-ektended polyester based on recycted pory (othykene terephalate)// I. Aggl Polym Sci 2003. № 13с 36Ф 3-3699.
84. Benedejcic Natasa, Bakan Bo Silikow Violeta, Pejovnik Stane, Karzan Andrej. Polimerni beton na osnovi nenositnih poliesteskih shool iz reciklizanega poliletilentereftalate verdel nada// Natter in technol. 2004.38 № 1, 2,-C.87-92.

85. Rebriz K.S., Foler D.W., Paul D.R. Polymer concrete and polymer mortar using resins based on recycled PET // J. Appl. Polym. Sci. 1992. 44. №9. С. 1649-1655.
86. Dong Baiyan, Manolache Sorin, Wong Amy C.L., Denes Fuencs S, Противообрастающая способность полиэтиленоксида с различной молекулярной массой, привитого на поверхность полиэфира холодной плазмой. Polym. Bull, 2011, 66 № 4, С 517-528. РЖХ [13.01-19С.203].
87. Буртов М.Ж., Магзумова А.К., Буркаева Г.К., Тажбаев Е.М., Синтез и исследование сополимеров ненасыщенной полиэфирной смолы. Изд. Вузов химии и хим. технологии 2012, 55, №7, с.60-63. Рус. РЖХ [10-19С.605]
88. Седов Л.Н. Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфиры Москва, Химия 1977. – 232с
89. А.Б.Жураев, Т.А. Низамов, Р.И. Адилов, М.Г.Алимухамедов, Ф.А.Магруппов. ПЭТ содержащие бытовые отходы как источник сырья для синтеза ненасыщенных полиэфиров // Пластические массы 2011 №4 55-59
90. Патент РФ №2232175, 2004
91. Энциклопедия полимеров. Издательство «Советская энциклопедия» 1972 том 2.

ПРИЛОЖЕНИЯ