

УДК 678:652

Ю.М. Пушкаръов ^а, С.В. Сайтарли ^б, С.М. Савін ^в, О.О. Кіосе ^г, **А.Ю. Попов ^г****ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ МОДИФІКОВАНИМ ВИСОКОДИСПЕРСНИМ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ**^а Українська технологічна академія, м. Київ, Україна^б Національний університет «Одеська політехніка», м. Одеса, Україна^в Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса, Україна^г Науково-дослідницький інститут фізики ОНУ імені І.І. Мечникова, м. Одеса, Україна

Запропоновано новий спосіб перероблення відходів поліетилентерефталату у високодисперсний полімерний наповнювач шляхом хімічного оброблення у водному розчині амоніаку. Показана можливість одержання за умов підвищеного тиску і температури високодисперсного полімерного наповнювача та полімерних композиційних матеріалів, шляхом його додавання до епоксидного олігомеру. Методами оптичної мікроскопії та спекл-інтерферометрії визначено розмір та охарактеризовано мікрофазову структуру диспергованого модифікованого поліетилентерефталату. Методами інфрачервоної спектроскопії встановлено наявність поліамідних груп на поверхні та збереженого поліетилентерефталату в центрі частинок. З використанням моноепоксиду 2-(три-бутоксиметил)оксирану показано, що одержаний порошок є активним наповнювачем і вступає в реакцію з епоксидними групами при підвищеній температурі. Це дозволяє додати міцності композиту після його формування. Визначено деякі експлуатаційні характеристики полімерних композитів і показана можливість застосування запропонованих методик для вирішення проблеми утилізації ПЕТФ-тари, в тому числі пластикових пляшок. Визначено умови одержання, характеристики одержаних наповнювачів і полімерних композитів на їх основі.

Ключові слова: поліетилентерефталат, перероблення полімерів, композити, спекл-інтерферометрія, вирішення екологічних проблем.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-156-5-91-95

Вступ

Актуальною проблемою є брак ефективних способів утилізації виробів із поліетилентерефталату (ПЕТФ). Світова промисловість виробляє понад 12 млн.т. ПЕТФ за рік, з якого 25% йде на виготовлення тари та упакування. Вторинному переробленню піддається не більше 5–10% утилізованої ПЕТФ-тари. Основний спосіб перероблення – одержання вторинних ПЕТФ-плівок та волокон. Також утилізований ПЕТФ додається разом з первинним, але його кількість не повинна перевищувати 10%. При цьому одержаний продукт не можна застосовувати для продуктів

харчування, а зниження собівартості вторинного ПЕТФ становить лише 10–15% порівняно з первинним [1,2]. Розробляються способи одержання з утилізованого ПЕТФ полімерних волокон, кополімерів, добавок до палива, але досі не запропоновано способу переробки великих обсягів ПЕТФ. Можливе перероблення ПЕТФ-відходів повним гідролізом гарячим розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з виділенням етиленг-ліколю та терефталевої кислоти [3]. Однак ПЕТФ достатньо дорогий полімер, ціна на ринку в 2020 р. склала 800 \$ за тону і перероблення його в низькомолекулярні продукти, ціна яких на порядок нижча, не може

© Ю.М. Пушкаръов, С.В. Сайтарли, С.М. Савін, О.О. Кіосе, **А.Ю. Попов**, 2024

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Preparation and properties of polymer composites filled with modified highly dispersed polyethylene terephthalate

бути перспективним напрямом, також як і спалювання. У той же час, для вирішення низки технологічних проблем при отриманні полімерних виробів, таких як зниження усадки, захист від перегріву, надання тиксотропних властивостей композиціям, потрібні високодисперсні наповнювачі, в тому числі і полімерні.

Метою цієї роботи є розробка способу одержання високодисперсних полімерних порошків з ПЕТФ-плівок шляхом хімічного оброблення з використанням доступних реактивів і методів. Для цього потрібно було вирішити такі завдання: вивчити кінетику деструкції ПЕТФ-плівок у лужних середовищах за різних умов, визначити фізичні та хімічні характеристики одержаних продуктів деструкції, отримати полімерні композиційні матеріали (ПКМ) та визначити їх фізико-механічні характеристики.

Методика експерименту

Для досліджень використовували орієнтовані незабарвлені ПЕТФ-плівки, нарізані на пластинки 15×15 мм, завтовшки 0,2 мм. Попередньо досліджували деструкцію плівок під впливом лугів та амінів. Деструкцію ПЕТФ-плівок у 20%-ному розчині амоніаку проводили у запаєних скляних ампулах при масовому співвідношенні 1:6. Нагрівання проводили у повітряному термостаті, ампули поміщали у металеву капсулу. Кінетику реакції вивчали за зниженням концентрації амоніаку. Для цього ампулу охолоджували, розбивали, вміст розбавляли водою і титрували водним розчином сульфатної кислоти з використанням метилового червоного як індикатору. ІЧ-спектроскопію одержаних продуктів деструкції проводили з використанням спектрометра PerkinElmer Frontier FT-IR у таблетках з КВг.

Для одержання наповнених модифікованим ПЕТФ полімерних композиційних матеріалів використовували епоксидіанову смолу ЕД-20, як затверджувач поліетиленполіамін (ПЕПА) та суспензію 50%-го комплексу трифториду бору з диметиланіліном в діетиленгліколі (УП-605/3).

Для дослідження структури одержаних порошків використовували метод фазомодульованої спекл-інтерферометрії (ESPI, electronic speckle pattern interferometry), що дозволяє здійснювати дослідження у видимому, ближньому інфрачервоному та ультрафіолетовому діапазонах. Вибір довжини хвилі визначається спектром пропускання досліджуваних об'єктів та середовища, в якому вони дисперговані. Метод дозволяє дослідити зміни фази об'єктної хвилі, відбитої від об'єкта або, як у нашому випадку, ту, що пройшла через нього, і після відповідної комп'ютерної обробки будувати тривимірні зображення об'єктів, а та-

кож дослідити варіації показника заломлення в прозорих об'єктах [4]. У цій роботі використали лазерний фазочутливий мікроскоп, розроблений та створений у НДІ фізики ОНУ імені І.І. Мечникова [5]. Вимірювання проводили за допомогою випромінювання гелій-неонового лазера ($\lambda=633$ нм) з використанням одного з варіантів ESPI-методу порівняння з ідеальним об'єктом (ділянкою препарату, в якому були відсутні частинки поліетилентерефталату).

Результати та обговорення

У водних розчинах лугів при кип'ятінні спостерігається повне розчинення ПЕТФ-плівок за кілька годин. При кімнатній температурі також проходить повний гідроліз, але за тривалий час (50–60 діб). У цьому випадку плівка руйнується пошарово, що дозволяє оцінити втрату маси на початкових стадіях деструкції. У 10%-ному спиртовому розчині КОН деструкція йде значно повільніше і помітна лише при нагріванні. При кип'ятінні в аліфатичних амінах (бутиламін, діетиламін, триетиламін, етаноламін, діетаноламін, триетаноламін та ін.) спостерігається розчинення ПЕТФ-плівок за декілька годин. Найбільш ефективним є етаноламін. При 170°C (температура кипіння) плівки повністю розчиняються в ньому за 20–30 хв з утворенням діетаноламиду терефталевої кислоти. Найбільш перспективним є процес деструкції ПЕТФ-плівок у водному розчині амоніаку. Реакцію проводили в запаєних ампулах, при 80°C тиск досягав 3–4 атм, оскільки ампули заповнені на 25–30%. Але з часом тиск знижувався, втім не дуже сильно, оскільки витрата амоніаку не перевищувала 15%. При $20\text{--}25^\circ\text{C}$ в 20%-ному розчині NH_3 плівки набухають і починають розсіпатися в пластівці протягом 5–6 діб. Повна деструкція проходить за 80–100 діб із утворенням високодисперсного порошку. Потім реакція припиняється: маса продуктів деструкції та концентрація амоніаку надалі не змінюються. Одержаний порошок після відмивання від діаміду фталевої кислоти і сушки може бути використаний як полімерний наповнювач для полімерних композиційних матеріалів. Вихід становить близько 80% від маси ПЕТФ-плівки.

Як видно з рис. 1, на кінетичних кривих процесу деструкції спостерігається перегин, після якого швидкість реакції різко знижується. Це можна пояснити тим, що плівка орієнтована, має шарувату структуру і час, при якому швидкість різко знижується, відповідає повному набуханню та поділу шарів. Візуально спостерігається втрата прозорості та розсіпання плівки на окремі пластівці.

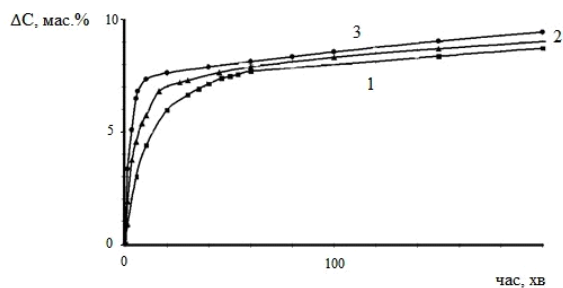


Рис. 1. Зниження концентрації амоніаку при деструкції ПЕТФ-плівок у 20%-ному розчині при підвищенні температури та тиску за температури (°C): 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80

На ІЧ-спектрі одержаного продукту слід відзначити смуги поглинання при 3335 і 3155 cm^{-1} , що відповідають NH_2 -групі первинних амідів; при 1660 і 1620 cm^{-1} , 1210 і 1015 cm^{-1} , що характерні для карбоксильних груп естерів; при 1730 , 1510 , 1410 і 900 cm^{-1} , що показують наявність заміщеного бензольного кільця (рис. 2, 3).

Таким чином, гідроліз та наступний амоніоліз йде не повністю, одержаний продукт має амідні групи і не розчиняється у воді, залишається в полімерному стані. Маса контрольних зразків у 20%-ному водному розчині амоніаку за кімнатної температури знижувалася приблизно 120 діб, потім залишалася незмінною.

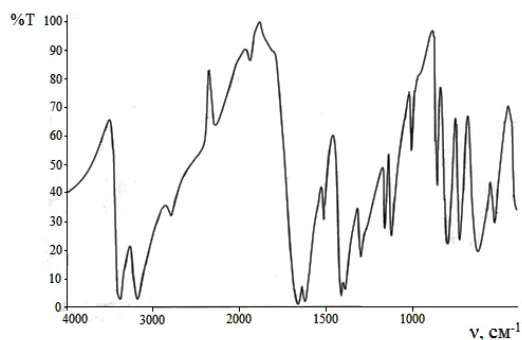


Рис. 2. ІЧ-спектр продукту амоніолізу плівки ПЕТФ у водному розчині амоніаку

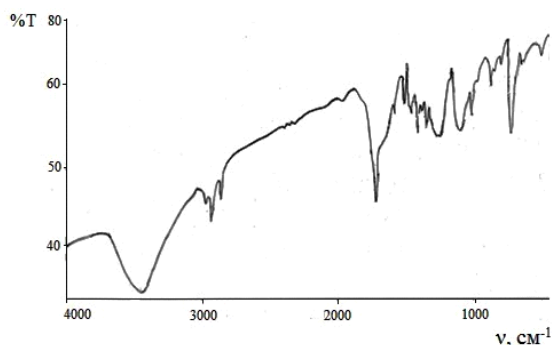


Рис. 3. ІЧ-спектр вихідної ПЕТФ-плівки

Важливим питанням є визначення середнього розміру, форми та ступеня однорідності частинок одержаного продукту. Два перші параметри визначали за допомогою світлового мікроскопа. Питання ступеня однорідності частинок і ступеня фрагментації їх поверхні складніше, дослідження звичайних мікрофотографій не дозволяє вирішити його однозначно. Для цього й застосовували метод спекл-інтерферометрії. На рис. 4 показано ідеальний об'єкт – мікрокраплі олії на покривному склі.

З мікрофотографій неможливо визначити товщину крапель, але аналіз фазових портретів (ESPI-фазограм) дозволяє зробити висновок, що товщина лівої краплі в півтора рази перевищує товщину правої. Для обох крапель еквіфазні лінії є концентричними кільцями, що свідчить про відсутність істотних особливостей на краях.

За результатами аналізу (рис. 4) можна зробити висновок, що одержаний порошок є частинками неправильної форми з розміром 5 – 15 μm , які мають порівняно однорідне ядро і розгалужену пухку оболонку приблизно в половину радіусу частинки.

Наявність амідних груп в одержаному наповнювачі передбачає реакційну здатність за підвищеної температури до епоксидних груп, що може забезпечити високі експлуатаційні характеристики ПКМ при використанні епоксидних зв'язуючих. Для оцінки взаємодії наповнювача з епоксидними групами застосовували монофункціональний епоксид 2-(три-бутоксиметил)оксиран (ТБГ), одержаний за методикою [6]. Суміш полімерного порошку та епоксиду у масовому співвідношенні $1:1$ при постійному перемішуванні витримували 60 хв при 80°C . Для порівняння було взято суміш $1:1$ порошку полівінілового спирту (ПВС) в епоксиді. Для системи ТБГ–модифікований ПЕТФ епоксидне число зменшилося на $43,7\%$, а для системи ТБГ–ПВС – лише на $0,5\%$. Таким чином, одержаний ПГМФ-порошок є активним наповнювачем, на відміну від традиційних, таких як порошки поліетилену, ПВС, полістиролу. Були виготовлені полімерні композиції на основі епоксидіанової смоли ЕД-20, наповнені 50% -ним модифікованим ПЕТФ та визначено їх фізико-механічні характеристики (табл.).

З використанням ПЕПА, взятого у співвідношенні 16% за відношенням до ЕД-20, режим затвердіння становив 24 год при 20°C , потім 30 хв при 100°C ; з використанням УП-605/3р, взятому у співвідношенні 10% по відношенню до ЕД-20, 2 год при 80°C , потім 4 год при 120°C . У всіх випадках при використанні УП-605/3р

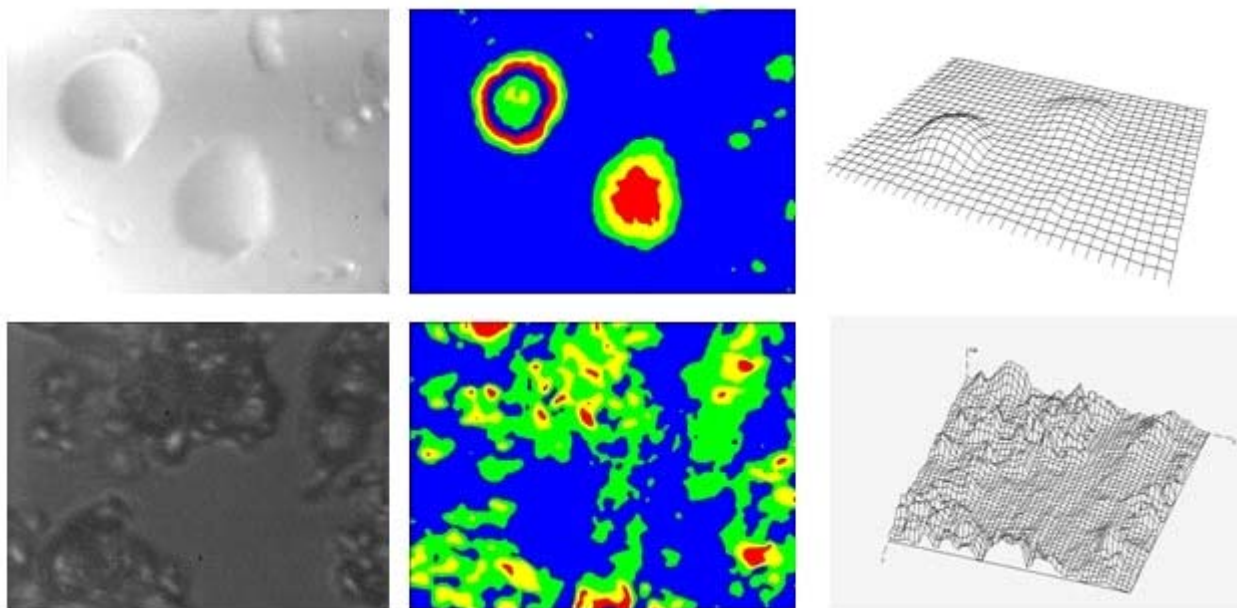


Рис. 4. Зліва направо: мікрофотографії (20×30 мкм), ESPI фазограми та відновлені за ними профілі зміни товщини мікроб'єктів. Вгорі ідеальний об'єкт – напівсферичні мікрочапля вазелінової олії; знизу – продукт переробки ПЕТФ

Властивості полімерних композитів, наповнених модифікованим ПЕТФ

Матеріал	Затверджувач	Густина, кг/м ³	Твердість, Н/м ²	Водопоглинання, %, при 20 ⁰ С
ЕД-20	ПЕПА	1,10	22,5	1,2
ЕД-20	УП-605/3р	1,15	26,9	0,9
ЕД-20+50% ПЕТФ	ПЕПА	1,18	14,2	0,8
ЕД-20+50% ПЕТФ	УП-605/3р	1,22	16,8	0,5

спостерігали кращі характеристики композитів (табл.), що можна пояснити утворенням додаткового хімічного зв'язку амідних груп наповнювача при підвищеній температурі.

Близький коефіцієнт температурного розширення полімерної матриці та ПЕТФ-наповнювача дозволяє уникнути внутрішніх напруг при формуванні ПКМ гарячим затвердінням. Відсутність абразивних властивостей у ПЕТФ-порошків, порівняно з мінеральними наповнювачами (крейдою, каоліном, рутилом та іншими), дозволяє піддавати одержані ПКМ подальшій механічній обробці: різанню, свердлінню тощо.

Запропонований спосіб перетворення утилізованої ПЕТФ-тари особливо зручний для утилізації пластикових пляшок. Головна проблема підготовки їх до перероблення постає в тому, що пляшку треба очистити від клею та контрольного поліетиленового кільця. Це достатньо трудомісткий процес, що не дозволяє суттєво зменшити собівартість вторинного ПЕТФ у порівнянні з первинним. Однак якщо переробляти плівку на високодисперсний порошок, то його водна

суспензія достатньо легко фільтрується і відокремлюється. Крім того, на амоніліз витрачається незначна частина амоніаку, тому у процесі оброблення плівка не стільки запобігає хімічному перетворенню, скільки подрібнюється, що також позитивно впливає на забезпечення низької собівартості одержаного наповнювача [6].

Таким чином, застосування запропонованого наповнювача дозволяє не тільки вирішити екологічні проблеми, а й виготовити високонаповнені полімерні композиційні матеріали [6].

Висновки

1. Показано можливість інтенсивної деструкції ПЕТФ у водних розчинах при підвищеному тиску та температурі 40–80⁰С; час деструкції становить від 10 до 40 хв.

2. Одержаний продукт деструкції ПЕТФ є полімером, поверхня частинок якого складається з поліестеру, що містить кінцеві амідні групи, здатні до реакції з епоксидними олігомерами.

3. Фізико-механічні характеристики наповнених модифікованим ПЕТФ епоксидних композитів суттєво не відрізняються від ненаповне-

ного епоксидного полімеру.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *A modern understanding of polyethyleneterephthalate the degradation processes* / Chervakov D.O., Sukhyy K.M., Chervakov O.V., Sverdlikovska O.S. // *J. Chem. Technol.* – 2023. – Vol.31. – No. 3. – P.522-529.

2. *Conroy S., Zhang X. Theoretical insights into chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET)* // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2024. – Vol.223. – Art. No. 110729.

3. *Exploratory DSC investigation on the solvolytic depolymerization of PET in varied solvent systems and in the presence of model additives and contaminants* / Jaime-Azuara A., Longo E., Boselli E., Baratieri M., Pedersen T.H. // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2024. – Vol.224. – Art. No. 110751.

4. *Bendjus B., Cikalova U., Schreiber J. Material characterization by laser speckle photometry* // *Proc. SPIE.* – 2012. – Vol.8413. – Art. No. 841315.

5. *McNeeley A., Liu Y.A. Assessment of PET depolymerization processes for circular economy. 2. Process design options and process modeling evaluation for methanolysis, glycolysis, and hydrolysis* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2024. – Vol.63. – No. 8. – P.3400-3424.

6. *Singh A.K., Bedi R., Kaith B.S. Composite materials based on recycled polyethylene terephthalate and their properties – a comprehensive review* // *Compos. B Eng.* – 2021. – Vol.219. – Art. No. 108928.

Надійшла до редакції 28.05.2024

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES FILLED WITH MODIFIED HIGHLY DISPERSED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Y.M. Pushkarev^a, S.V. Saitarly^b, S.M. Savin^{c,}, O.O. Kiose^c, A.Y. Popov^d*

^a *Ukrainian Academy of Technology, Kyiv, Ukraine*

^b *Odesa Polytechnic National University, Odesa, Ukraine*

^c *Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine*

^d *Research Institute of Physics of Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine*

* *e-mail: savinsergei4864@ukr.net*

A new method of processing polyethylene terephthalate waste into a highly dispersed polymer filler by chemical treatment in an aqueous ammonia solution has been proposed. The possibility of obtaining highly dispersed polymer filler and polymer composite materials under elevated pressure and temperature by incorporating the filler into an epoxy oligomer has been demonstrated. The size and microphase structure of dispersed modified polyethylene terephthalate were determined using optical microscopy and speckle interferometry. Infrared spectroscopy established the presence of polyamide groups on the surface and preserved polyethylene terephthalate in the center of the particles. The use of 2-(tributoxymethyl)oxirane monoepoxide demonstrated that the resulting powder is an active filler and reacts with epoxy groups

at elevated temperature, enhancing the strength of the composite after formation. Some operational characteristics of the polymer composites have been determined, and the feasibility of applying the proposed methods to address the disposal of PET containers, including plastic bottles, has been shown. The conditions for producing the fillers, along with the characteristics of the obtained fillers and the polymer composites based on them, have been established.

Keywords: polyethylene terephthalate; polymer processing; composites; speckle-interferometry; solving environmental problems.

REFERENCES

1. Chervakov DO, Sukhyy KM, Chervakov OV, Sverdlikovska OS. A modern understanding of polyethyleneterephthalate the degradation processes. *J Chem Technol.* 2023; 31(3): 522-529. doi: 10.15421/jchemtech.v31i3.285240.

2. Conroy S, Zhang X. Theoretical insights into chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET). *Polym Degrad Stabil.* 2024; 223: 110729. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110729.

3. Jaime-Azuara A, Longo E, Boselli E, Baratieri M, Pedersen TH. Exploratory DSC investigation on the solvolytic depolymerization of PET in varied solvent systems and in the presence of model additives and contaminants. *Polym Degrad Stabil.* 2024; 224: 110751. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110751.

4. Bendjus B, Cikalova U, Schreiber J. Material characterization by laser speckle photometry. *Proc SPIE*; 2012; 841315. doi: 10.1117/12.978246.

5. McNeeley A, Liu YA. Assessment of PET depolymerization processes for circular economy. 2. Process design options and process modeling evaluation for methanolysis, glycolysis, and hydrolysis. *Ind Eng Chem Res.* 2024; 63(8): 3400-3424. doi: 10.1021/acs.iecr.3c04001.

6. Singh AK, Bedi R, Kaith BS. Composite materials based on recycled polyethylene terephthalate and their properties – a comprehensive review. *Compos B Eng.* 2021; 219: 108928. doi: 10.1016/j.compositesb.2021.108928.