УДК 691.175

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Фомина Н.Н., Иващенко Ю.Г., Полянский М.М.

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, e-mail: fominanani@yandex.ru

Представлены результаты исследований состава и структуры вторичного полиэтилентерефталата, а также полимерных порошков на его основе, полученных термомеханической переработкой и использующихся в качестве связующих для изготовления композиционных строительных материалов. При помощи инфракрасной спектроскопии изучены конформационные перестройки в макромолекулах полиэтилентерефталата. Установлено, что в первичном полиэтилентерефталате преобладают ***транс***-конформации сложноэфирных фрагментов элементарных звеньев, а во вторичном полиэтилентерефталате и порошках на его основе – ***гош***-конформации. Наименьшая концентрация ***транс***-конформеров и наименьшая степень кристалличности свойственна порошкам, полученным быстрым охлаждением расплава вторичного полиэтилентерефталата. Показано, что при переработке вторичного полиэтилентерефталата в порошки количество концевых гидроксильных групп снижается вследствие возможных процессов сшивки и поликонденсации. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о сохранности макромолекул вторичного полиэтилентерефталата в процессе термомеханической переработки при получении порошков и о потенциально стабильных деформационно-прочностных характеристиках порошков, как связующих композиционных материалов.

Ключевые слова: отходы полиэтилентерефталата, инфракрасная спектроскопия, концевые функциональные группы, конформационные перестройки, связующее для композиционных материалов

STUDY OF STRUCTURAL CHARACTERISTIC OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE THE RECYCLING

Fomina N.N., Ivaschenko Yu.G., Polyanskiy M.M.

Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Yuri Gagarin State Technical University of Saratov», Saratov, e-mail: fominanani@yandex.ru

The results of the composition and structure of the secondary research polyethylene terephthalate, and polymer powders based on its received thermomechanical processing and used as binders for the manufacture of composite building materials. Using infrared spectroscopy studied conformational changes in macromolecules of PET. Established that prevail in the primary PET ***trans*** conformation ester moieties elementary units, recycled PET and the powders on the basis there of – ***gauche*** conformation. The lowest concentration of ***trans*** conformers and the lowest degree of crystallinity characteristic of the powder obtained by rapid cooling of the melt recycled PET. It is shown that in the processing of recycled polyethylene terephthalate powders amount of terminal hydroxyl groups decreases, due to possible processes of polycondensation and cross-linking. The experimental data demonstrates the safety of recycled PET macromolecules in the process of thermomechanical processing of the preparation of powders and potentially stable deformation and strength characteristics of the powders as a binder composite materials.

Keywords: waste polyethylene terephthalate, infrared spectroscopy, functional end-groups, conformational rearrangements, a binder for composite materials

Многотоннажное производство пластиковой тары, пищевой и фармацевтической упаковки, изделий технического назначения из полиэтилентерефталата (общемировой объем производства превышает 20 млн тонн в год) обуславливает накопление огромного количества отходов этого полимера, устойчивого к химическому и биологическому разложению и сохраняющегося в экосистемах в течение многих десятков лет.

В связи со вступившими в силу Федеральным законом № 404-ФЗ «…Об охране окружающей среды…» от 29.12.2015 г.; изменениями от 03.07.2016 г. в Федеральном законе № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления», а также в связи с постановлением правительства РФ № 269 «Об определении нормативов твердых коммунальных отходов» от 04.04.2016 г. актуальность и значимость исследования и внедрения технологий вторичной переработки коммунальных, в том числе полимерных, отходов не вызывает сомнений.

Предложены [4] термомеханические способы переработки вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в полимерные порошки, с дальнейшим использованием их для получения композиционных материалов, в том числе и строительного назначения. Очевидно, что как при первичном изготовлении полимерных изделий, эксплуатации их, складировании вышедших из употребления изделий в виде отходов неопределенное время на полигонах, так и при вторичной переработке отходов полимер подвергается различным темпера-

турным, механическим, фотохимическим, химико-биологическим воздействиям. При этом могут происходить изменения в составе и структуре полимера, обуславливающие изменения в комплексе свойств получаемых на основе него изделий.

Одним из наиболее высокоинформативных методов исследования структурных особенностей полимеров является инфракрасная спектроскопия (ИКС), которая с успехом применяется для изучения химического строения составного звена полимеров, а также с целью определения концевых групп. С тех пор, как в середине прошлого века начались активные исследования по получению и изучению ПЭТФ, ИКС-анализ этого полимера в той или иной степени отражен в многочисленных учебных, справочных, научных изданиях. При помощи ИКС исследованы изменения, происходящие в ПЭТФ при его модифицировании [2, 7, 8 и др.]. Некоторые авторы на основании ИКС-исследований отмечают отсутствие серьезных химических изменений в процессе переработки и эксплуатации [3, 9 и др.]; другие – увеличение концентрации концевых групп во вторичном ПЭТФ по сравнению с первичным [1 и др.]. Причем в большинстве случаев ИКС исследования согласуются с другими методами, например с химико-аналитическими, рентгеноструктурными, термическими, деформационными, что подтверждает достоверность и практическую значимость спектроскопии для изучения ПЭТФ.

Цель исследования

В данной работе представлены результаты ИКС-исследований, нацеленных на изучение состава и структуры вторичного ПЭТФ на стадии сырьевого компонента, а также в процессе его термомеханической переработки в полимерные порошки, использующиеся в качестве связующих для изготовления композиционных строительных материалов. Очевидно, что при таком целевом назначении вторичного ПЭТФ желательны минимальные деструктивные процессы в полимере, с сохранением его молекулярной массы и деформационно-прочностных характеристик.

Таблица 1

Характеристика объектов исследования

Характеристика	Объекты исследований			
	Первичный полиэтилен-терефталат ПЭТФ	Вторичный полиэтилен-терефталат ВПЭТФ	Полимерный порошок ПМ	Полимерный порошок ПБ
Технология подготовки	–	помол ножевым измельчителем	помол в шаровой мельнице охлажденной массы, полученной из расплава ВПЭТФ при температуре 270 °С	
			с **медленным** естественным охлаждением расплава	с **быстрым** водяным охлаждением расплава
Внешний вид	пленка толщиной 0,005 мм	смесь чешуйчатых частиц размерами 0,1…5 мм	порошок с остроугольными частицами размерами 0,02…0,15 мм	

Таблица 2

ИКС идентификация структурных изомеров в образцах полиэтилентерефталата

Конформация	Характер колебаний	Поглощение на ИК-спектрах в области волновых чисел, $см^{-1}$, в образцах			
		ПЭТФ	ВПЭТФ	ПМ	ПБ
Транс-	маятниковые группы $–CH_2–$	849	–	849	848
	валентные связи С–О	972	–	973	973
	веерные группы $–CH_2–$	1341	1340	1341	1341
	ножничные группы $–CH_2–$	1470	–	–	–
Гош-	валентные связи С–О	–	–	1043	1043
	веерные группы $–CH_2–$	–	1374	1373	1372
	ножничные группы $–CH_2–$	1454	1454	1456	1454

Материалы и методы исследования

Исследовались первичный ПЭТФ, измельченные полимерные отходы ПЭТФ (бутылки из-под напитков), а также полимерные порошки, полученные термомеханической переработкой этих отходов. Характеристика объектов исследования представлена в табл. 1.

Результаты исследования и их обсуждение

Область finger-print («отпечатков пальцев»; 700–1500 см$^{-1}$)

Поглощение на ИК-спектрах в области «отпечатков пальцев» позволяет идентифицировать структурные изомеры; на спектрах отражаются конформационные переходы, в частности изменения формы и интенсивности определенных полос в этой области обусловлены *транс-гош* превращениями –О–CH_2–CH_2–О– фрагментов ПЭТФ [5,10]. Отслеживание с помощью ИКС конформационных переходов в ПЭТФ показано, например, в [8], где изменения формы и интенсивности полос в области 1200–1400 см$^{-1}$ при электронно-лучевом воздействии на ПЭТФ связываются с *транс-гош* превращениями в сложноэфирных фрагментах при локальном плавлении макроцепей в кристаллических областях. Проведенный нами анализ ИК-спектров образцов в области поглощения структурных изомеров показан в табл. 2. Для количественной интерпретации полученных данных допустимо предположить относительную стабильность С=С-связей бензольного кольца составного звена в процессе технологической переработки и эксплуатации изделий из ПЭТФ. Следовательно, можно условно принять характерное для этой группы поглощение на ИК-спектрах за «внутренний репер» и просчитать относительные интенсивности полос поглощения изменяемых групп полимера. За реперные выбраны полосы поглощения сопряженных С=С-связей бензольного кольца, которые стабильны на всех ИК-спектрах и проявляются при 1505, 1577 см$^{-1}$ четкими индивидуальными пиками средней интенсивности. На рис. 1 приведена количественная обработка ИК-спектров.

Анализируя полученные данные, можно полагать, что в первичном ПЭТФ преобладают *транс*-конформации –О–CH_2–CH_2–О– фрагментов ПЭТФ, а в образцах вторичного ПЭТФ присутствуют как *транс*-, так и *гош*-конформации. Так как известно [9], что переход молекулярного звена в *транс*-конформацию является одним из условий для кристаллизации ПЭТФ, а в аморфном состоянии молекулы ПЭТФ находятся преимущественно в *гош*-форме, можно говорить о достаточно высокой степени кристалличности образца первичного ПЭТФ, меньшей кристалличности – образцов вторичного ПЭТФ и порошков на его основе.

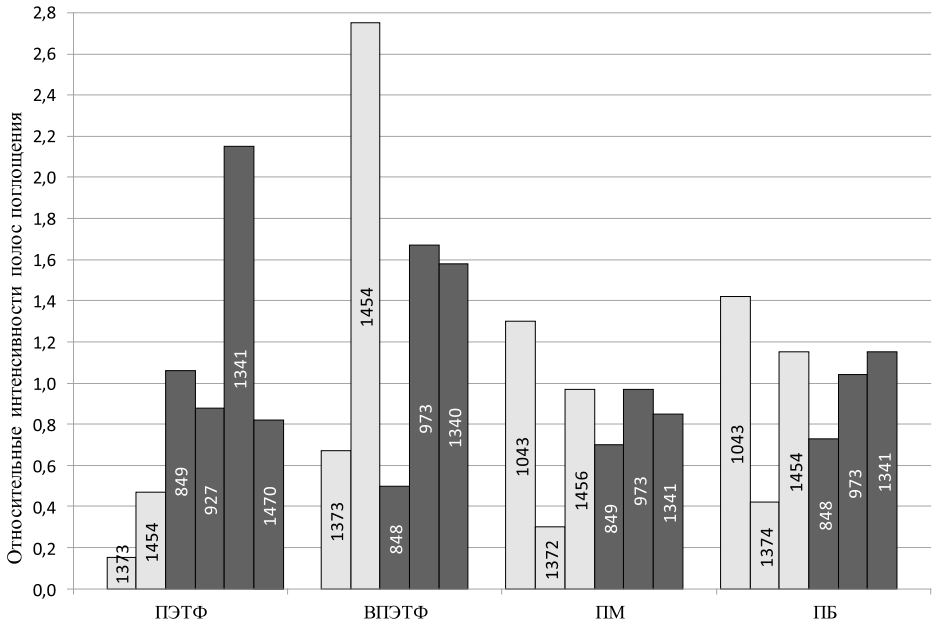

Рис. 1. Относительные интенсивности полос поглощения структурных изомеров ПЭТФ транс- (темные столбцы) и гош- (светлые столбцы) конформаций на ИК-спектрах исследуемых образцов (на столбцах указаны волновые числа, в см$^{-1}$)

Такая интерпретация согласуется с данными работы [7], где увеличение интенсивности колебаний *транс*-конформаций в модифицированных пленках ПЭТФ связывается с повышением степени кристалличности и находится в соответствии с данными рентгенодифракционного анализа. Кроме того, в справочнике [9] полосы поглощения веерных колебаний группы $–CH_2–$ *транс*-конформации ИК-спектров ПЭТФ соотносятся с кристаллической структурой ПЭТФ, а *гош*-конформации – с наличием областей аморфности, и на основании этого, в исследуемых нами ИК-спектрах соотношение между двумя формами составило для образцов: ПЭТФ – 14,6; ВПЭТФ – 2,4; ПМ – 2,8; ПБ – 2,7. Таким образом, наибольшей кристалличностью обладает первичный ПЭТФ, наименьшей – вторичный ПЭТФ. Порошки на основе вторичного ПЭТФ имеют несколько большую степень кристалличности, чем вторичный ПЭТФ; причем в порошке, полученном медленным охлаждением расплава вторичного ПЭТФ, степень кристалличности, по-видимому, выше.

Область характеристических полос поглощения (1500–4000 см$^{-1}$)

На ИК-спектрах исследуемых образцов в области характеристических полос поглощения можно выделить следующие зависимости. В области внутримолекулярных взаимодействий (1500–1800 см$^{-1}$) проявляются уже указанные выше полосы поглощения валентных колебаний сопряженных С=С-связей бензольного кольца.

Наибольший интерес в области внутримолекулярных взаимодействий представляет интенсивная полоса поглощения валентных колебаний в карбонильной группе, проявляющаяся в образце первичного ПЭТФ при 1719 см$^{-1}$, а в образцах вторичного ПЭТФ и порошков на его основе несколько смещается в область 1722–1725 см$^{-1}$. В данном случае возможно наложение спектров поглощения карбонильных групп различного происхождения, в частности С=О концевых карбоксильных групп и С=О сложноэфирной связи в макромолекулах полимера. Известно [6], что если к атому углерода карбонильной группы присоединена гидроксильная группа, частота колебаний повышается. Поэтому можно полагать появление во всех образцах вторичного ПЭТФ некоторого количества концевых карбоксильных групп. Количественная обработка ИК-спектров исследуемых нами образцов ПЭТФ (рис. 2) показывает, что относительная интегральная интенсивность поглощения карбонильной группы (по отношению к интегральной интенсивности реперной полосы) достаточно стабильна во всех образцах вторичного ПЭТФ, а в образце первичного ПЭТФ заметно ниже.

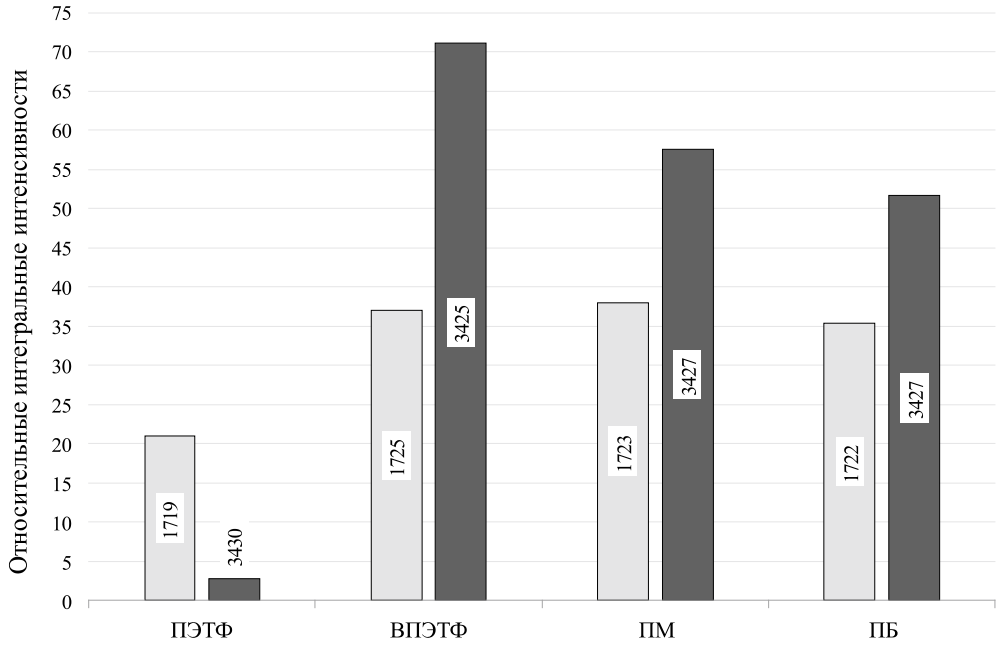

Рис. 2. Относительные интегральные интенсивности полос поглощения карбонильной (светлые столбцы) и гидроксильной (темные столбцы) групп на ИК-спектрах исследуемых образцов (на столбцах указаны волновые числа, в см$^{-1}$)

При интерпретации ИК-спектров исследуемых образцов большой интерес представляет область 3000–3700 см$^{-1}$ поглощения гидроксильной группы. На ИК-спектре первичного ПЭТФ в этой области наблюдается достаточно узкая полоса небольшой интенсивности с максимумом при 3430 см$^{-1}$, которая, вероятнее, не связана с поглощением гидроксильной группы и является первым обертоном поглощения С=О. На ИК-спектрах же вторичного ПЭТФ и порошков на его основе в рассматриваемой области широкие и интенсивные полосы поглощения в диапазоне от 3020 до 3650 см$^{-1}$ с максимумами при 3425–3427 см$^{-1}$, указывающие на ОН-группы, участвующие в межмолекулярной водородной связи, т.е. на появление в этих образцах концевых гидроксильных групп. Относительная интегральная интенсивность полос этой области (рис. 2) минимальна в образце первичного ПЭТФ. В образце вторичного ПЭТФ интегральная интенсивность максимальна, в образцах порошков на его основе – ниже, причем в порошке, полученном быстрым охлаждением расплава, ниже, чем в порошке из медленно охлажденного расплава.

Таким образом, при переработке вторичного ПЭТФ в порошки в результате термомеханических процессов количество концевых гидроксильных групп снижается, вследствие возможных процессов сшивки и поликонденсации макромолекул по концевым гидроксильным и карбоксильным группам.

Выводы

1. В первичном ПЭТФ преобладают *транс*-изомеры макромолекул, в процессе технологической переработки и эксплуатации в структуре ПЭТФ идут конформационные перестройки, в результате во всех образцах вторичного ПЭТФ частично присутствуют *транс*-изомеры, а в большей степени – *гош*-изомеры макромолекул. Порошок, полученный быстрым охлаждением расплава вторичного ПЭТФ, обладает минимальной кристалличностью и, как связующее композиционных материалов, потенциально более выигрышным энергетическим состоянием.

2. Во всех образцах вторичного ПЭТФ появляются концевые функциональные группы, что свидетельствует об определенной степени деструкции полимера. Количество концевых групп во вторичном ПЭТФ и в порошках на его основе различается несущественно, что свидетельствует о сохранности макромолекул в процессе термомеханической переработки, а следовательно, о потенциально стабильных деформационно-прочностных характеристиках порошков как связующих композиционных материалов.

3. ИКС связующих на основе вторичного ПЭТФ является эффективным способом анализа их состава и структуры, позволяющим прогнозировать свойства получаемых на их основе композиционных строительных материалов.

Список литературы

1. Бухарова Е.А. Сорбционные материалы на основе отходов полиэтилентерефталата и соединений графита для очистки сточных вод. Дисс. канд. техн. наук. – Саратов, 2016. – 161 с.

2. Дегтярев С.В. Направленное модифицирование свойств полиэтилентерефталата комплексными соединениями хрома (III). Дис. канд. техн. наук. – Москва, 2006. – 135 с.

3. Евменов С.Д., Силинина Е.Б., Смирнов А.В. Исследование процесса получения вторичного полиэтилентерефталата и композиционных материалов на его основе // Вестник КузГТУ. – Кемерово. – 2004. – № 5. – С. 62–65.

4. Иващенко Ю.Г., Фомина Н.Н., Полянский М.М. Получение и исследование порошкообразных связующих на основе вторичного полиэтилентерефталата // Журнал «Экология промышленного производства». – 2016. – № 1 (93). – С. 25–29.

5. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта; Пер. с нем., под ред. Э.Ф. Олейника. – М.: Химия. – 1976. – 472 с.

6. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов. – М.: Высшая школа. – 1971. – 264 с.

7. Кудашев С.В. Влияние 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 на структуру и свойства пленок полиэтилентерефталата / Кудашев С.В., Урманцев У.Р., Табаев Б.В., Арисова В.Н., Даниленко Т.И., Желтобрюхов В.Ф. // Волгоград: Известия ВолгГТУ. – 2013. – Т. 11. № 19 (122). – С. 86–90.

8. Макаров А.В. Модифицирование пленок полиэтилентерефталата под воздействием ускоренных электронов. Дисс. … канд. техн. наук. – Санкт-Петербург, 2010. – 135 с.

9. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. Под ред. Мальцева А.А. – М.: Мир, 1982. – 382 с.

10. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для вузов. – М.: Химия, 1989. – 432 с.

11. Strain I.N. Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration / Strain I.N., Wu Q., Pourrahimi A.M., Hedenqvist M.S., Olsson R.T., Andersson R.L. // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – № 3. – P. 1632–1640.

References

1. Buharova E.A. Sorbcionnye materialy na osnove othodov polijetilentereftalata i soedinenij grafita dlja ochistki stochnyh vod. Diss. kand. tehn. nauk. Saratov, 2016. 161 p.

2. Degtjarev S.V. Napravlennoe modificirovanie svojstv polijetilentereftalata kompleksnymi soedinenijami hroma (III). Dis. kand. tehn. nauk. Moskva, 2006. 135 p.

3. Evmenov S.D., Silinina E.B., Smirnov A.V. Issledovanie processa poluchenija vtorichnogo polijetilentereftalata i kompozicionnyh materialov na ego osnove // Vestnik KuzGTU. Kemerovo. 2004. no. 5. pp. 62–65.

4. Ivashhenko Ju.G., Fomina N.N., Poljanskij M.M. Poluchenie i issledovanie poroshkoobraznyh svjazujushhih na osnove vtorichnogo polijetilentereftalata // Zhurnal «Jekologija promyshlennogo proizvodstva». 2016. no. 1 (93). pp. 25–29.

5. Infrakrasnaja spektroskopija polimerov / Pod red. I. Dehanta; Per. s nem., pod red. Je.F. Olejnika. M.: Himija. 1976. 472 p.

6. Kazicyna L.A., Kupletskaja N.B. Primenenie UF-, IK- i JaMR-spektroskopii v organicheskoj himii. Ucheb. posobie dlja vuzov. M.: Vysshaja shkola. 1971. 264 p.

7. Kudashev S.V. Vlijanie 1,1,3-trigidroperftorpropanola-1 na strukturu i svojstva plenok polijetilentereftalata / Kudashev S.V., Urmancev U.R., Tabaev B.V., Arisova V.N., Danilenko T.I., Zheltobrjuhov V.F. // Volgograd: Izvestija VolgGTU. 2013. T. 11. no. 19 (122). pp. 86–90.

8. Makarov A.V. Modificirovanie plenok polijetilentereftalata pod vozdejstviem uskorennyh jelektronov. Diss. … kand. tehn. nauk. Sankt-Peterburg, 2010. 135 p.

9. Smit A. Prikladnaja IK-spektroskopija: Per. s angl. B.N. Tarasevicha. Pod red. Malceva A.A. M.: Mir, 1982. 382 p.

10. Tugov I.I., Kostrykina G.I. Himija i fizika polimerov: Ucheb. posobie dlja vuzov. M.: Himija, 1989. 432 p.

11. Strain I.N. Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration / Strain I.N., Wu Q., Pourrahimi A.M., Hedenqvist M.S., Olsson R.T., Andersson R.L. // Journal of Materials Chemistry A. 2015. no. 3. pp. 1632–1640.