

На правах рукописи



ВОХМЯНИН МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С НОВЫМИ
ИНГРЕДИЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ
АМИНОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Киров - 2022

Работа выполнена на кафедре химии и технологии переработки полимеров федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВятГУ»)

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент
Веснин Роман Леонидович
(ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»)

Официальные оппоненты:

Петрова Наталия Николаевна
доктор химических наук, доцент,
(химическое отделение института
естественных наук северо-восточного
федерального университета имени М.К.
Аммосова (ИЕН СВФУ) ФГБОУ ВО
«Северо-Восточный федеральный
университет имени М.К. Аммосова»,
профессор-заведующий)

Ворончихин Василий Дмитриевич
кандидат технических наук, доцент
(ФГБОУ ВО «Сибирский государственный
университет науки и технологий имени
академика М.Ф. Решетнева», кафедра
химической технологии твердых ракетных
топлив, нефтепродуктов и полимерных
композиций, заведующий)

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет», г. Казань

Защита состоится «9» сентября 2022 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.03.08 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в ресурсном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «ВГУИТ» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19 и на Интернет-сайте <https://www.vsuet.ru>.

Автореферат диссертации размещен на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsuet.ru> и на интернет-сайте ВАК РФ <https://vak3.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат диссертации разослан «15» июля 2022 г.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «ВГУИТ», диссертационный совет Д 212.035.08.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.035.08, к.т.н.

Власова Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка экономически выгодных технологий утилизации отходов упаковочной пластиковой тары (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат) позволяет получать новые ингредиенты для эластомерных композиций и термопластов.

При этом особое внимание уделяется химическим методам рециклинга твердых бытовых отходов пластмасс, в частности, одного из самых распространенных – полиэтилентерефталата (ПЭТ). Химические методы утилизации ПЭТ позволяют получать многочисленные соединения, которые могут использоваться повторно для получения самого ПЭТ и для синтеза новых олигомерных или полимерных продуктов. Одним из перспективных методов химического рециклинга отходов ПЭТ является аминолиз, при котором образуются разнообразные продукты аминолитической деструкции ПЭТ.

Значительный вклад в теорию и практику утилизации отходов полиэфиров внесли советские ученые В.В. Коршак, Т.М. Фрунзе и Л.С. Петрова, которые процесс аминолиза рассматривали, как метод получения новых полиамидоэфиров путем модификации полиэфиров, при которой могут образоваться соединения, содержащие амидные и сложноэфирные связи. В.М. Балакин применял продукты аминолитической деструкции ПЭТ в огнезащитных составах для древесины. Процессы аминолитической деструкции ПЭТ изучены Rakesh Kumar Soni и Sanjeev R. Shukla (Индия), описавшие кинетику деструкции отходов ПЭТ и возможности применения продуктов деструкции для защитных покрытий, получения полиуретанов и новых олиго- и полиамидоэфиров и т.д.

Тема диссертационной работы также является актуальной в связи с немногочисленностью работ, в которых изучался химический рециклинг ПЭТ и разрабатывались способы применения продуктов реакции в качестве новых ингредиентов для композиций на основе эластомеров и термопластов.

Цель работы. Разработка эластомерного композитного материала с улучшенными упруго-прочностными характеристиками с применением олигоэфирамида, полученного из отходов ПЭТ

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

- обоснование выбора метода и условий проведения реакции химической деструкции отходов полиэтилентерефталата;
- проведение и изучение процесса аминолитической деструкции отходов полиэтилентерефталата при конвективном нагреве и микроволновом излучении;
- проведение процесса поликонденсации полученных продуктов деструкции полиэтилентерефталата с получением олигомерных продуктов;
- исследование влияния новых полученных ингредиентов в резинах на основе бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Впервые изучен процесс аминолитической деструкции полиэтилентерефталата смесью аминоспиртов (моноэтаноламин и триэтаноламин) при микроволновом излучении и атмосферном давлении, без применения катализаторов. Обосновано, что микроволновое излучение сокращает время аминолитической деструкции полиэтилентерефталата в 15 раз относительно конвективного нагрева.

2. Продукт аминолитической деструкции ПЭТ использован в качестве мономера для проведения реакции гомофункциональной поликонденсации. В результате получен новый олигоэфирамид, содержащий в строении ароматическое кольцо, амидные группы и сложноэфирную связь.

3. Предложено введение диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида в полярные эластомерные композиции в качестве новых ингредиентов.

4. Выявлено ускоряющее действие диамида терефталевой кислоты на процесс серной вулканизации резин, а также пластифицирующее действие олигоэфирамида в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука.

5. Обосновано положительное влияние продукта химической деструкции полиэтилентерефталата на упруго-прочностные свойства резин на основе хлоропренового каучука. Интерпретирован механизм снижения вязкости сырой резиновой смеси на основе хлоропренового каучука при добавлении нового олигоэфирамида на 20-35%.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует пунктам 1 и 3 паспорта специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

Методология и методы исследования. Методология исследований основана на знаниях закономерностей протекания процессов, происходящих при реакциях деструкции в гетероцепных полимерах, приготовлении и вулканизации резиновых смесей. Для исследования сырых резиновых смесей и вулканизатов на их основе применены следующие экспериментальные методы: определение вязкости по Муни и вулканизационных характеристик резиновых смесей, исследование физико-механических показателей резин. Использован метод равновесного набухания для оценки концентрации поперечных связей вулканизата. Для подтверждения структуры и изучения физико-химических свойств продукта деструкции ПЭТ и олигоэфирамида были использованы следующие методы: дифференциально термический анализ, термогравиметрия, ИК-Фурье спектрометрия, газовая хромато-масс спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография с масс детектированием, ЯМР анализ. Использован теоретический метод расчета растворимости по Аскадскому для определения совместимости полученных ингредиентов с полярными каучуками.

Достоверность и обоснованность результатов работы. Научные положения и выводы, изложенные в диссертационной работе, базируются на большом объеме экспериментальных данных, которые согласуются с

современными научными трактовками зарубежных и отечественных исследователей. Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением апробированных методик исследования резиновых смесей, вулканизатов и современного испытательного оборудования с высоким уровнем точности измерений и воспроизводимости результатов. Обработка результатов экспериментов осуществлена с помощью современных информационных и программных средств.

Практическая значимость работы:

- разработана технология аминолитической деструкции ПЭТ смесью аминоспиртов по замкнутому циклу с получением полупродукта (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида) и олигоэфирамида. В предложенной схеме один из аминоспиртов (моноэтанолами) не только регенерируется после первой стадии процесса, но и является полезным побочным продуктом гомофункциональной поликонденсации продукта деструкции ПЭТ;

- показана возможность ускорения процесса серной вулканизации эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучука продуктом аминолитической деструкции ПЭТ;

- выявлено, что при добавлении нового олигоэфирамида снижается вязкость резиновой смеси, что приводит к снижению энергозатрат при обработке резиновых смесей;

- показано, что введение олигоэфирамида в эластомерные композиции на основе полярных каучуков приводит к увеличению относительного удлинения при разрыве на 50-100%.

Положения, выносимые на защиту:

- анализ результатов проведения процесса деструкции отходов ПЭТ при конвективном нагреве, без катализатора и при атмосферном давлении в сравнении с проведением деструкции при микроволновом излучении;

- результаты использования диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука;

- результаты использования диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида в резинах на основе хлоропренового каучука.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж 2019); на научно-практических конференциях «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» (Москва 2020, 2021); на международной конференции «Ломоносов» (Москва 2019); на всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии» (Киров 2019); на XVII Всероссийской научно-практической конференции «Общество. Наука. Инновации» (Киров 2018); на 14-ой международной конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург

2018); на конференции «Polymer processing in engineering» - PPE 2021 (Galati – Romania 2021).

Результаты исследований отмечены стипендией Правительства Российской Федерации (2021/2022 уч. год).

Личный вклад автора заключается в поиске, анализе и обобщении литературных данных, участии в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, обработке, анализе, систематизации и интерпретации результатов эксперимента, формулировке научных положений и выводов, подготовке публикаций по теме исследования.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, 2 из которых рекомендованы ВАК, две включены в базу Scopus, 14 публикаций в сборниках и материалах конференций.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, описание объектов и методов исследования, экспериментальная часть и обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы из 231 наименования, приложений. Работа изложена на 120 страницах, содержит 19 таблиц, 38 рисунков и приложения.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе проведен анализ литературы по теме диссертации. Рассмотрены методы химической утилизации (деструкции) полиэтилентерефталата с получением различных продуктов: гидролиз, гликолиз, аммонолиз и аминолиз. Проведен анализ научно-технической литературы по проблемам химических методов деструкции полиэфиров, в частности полиэтилентерефталата. Оценена возможность и перспективность получения новых ингредиентов для резин и термопластов из продуктов химической переработки полимерных материалов.

Во второй главе приведены объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования использованы резиновые смеси и вулканизаты на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-40АН, производства АО «Красноярский завод СК») и на основе хлоропреновых каучуков 3 марок (CR121, CR232 и CR244, производства Китай, Shanxi Synthetic Rubber Group Co. Ltd) с добавлением продукта деструкции ПЭТ (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамид) и олигоэфирамида (степень полимеризации 7-11).

Представлены рецептуры резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного и хлоропреновых каучуков, а также режимы их изготовления.

В работе использовались современные методы физико-химического и физико-механического анализа: термогравиметрический и дифференциально термический анализ (DTG-60 фирмы Shimadzu), ИК-Фурье спектроскопия (FTIR-8400S, фирмы Shimadzu), газовая хромато-масс спектроскопия (GCMS-QP2010 Plus, фирмы Shimadzu), высокоэффективная жидкостная

хроматография с масс детектированием (спектрометр LCMS-8040, фирмы Shimadzu), ЯМР анализ ^1H и ^{13}C (Bruker Avance III 500 МГц, фирмы Bruker); исследование упруго-прочностных свойств (разрывная машина Autograph-X 5 kN, фирмы Shimadzu), определение вязкости по Муни на ротационном вискозиметре (Mooneyline MV, фирмы Prescott Instruments Ltd.), снятие вулканизационных характеристик (Moving Die Rheometer, фирмы Prescott Instruments Ltd.). Изготовление резиновых смесей осуществлялось на лабораторном микросмесителе с объёмом загрузочной камеры 0,1 л (производства ООО Полимермаш Групп).

Исследования изготовленных резин осуществлялись по стандартным методикам: определение вязкости сырой резиновой смеси по Муни на ротационном вискозиметре (ГОСТ 10722-76), снятие вулканизационных характеристик резиновых смесей (ГОСТ 12535-84), упруго-прочностные свойства (ГОСТ 270-75), твердость резин по Шору А (ГОСТ 263 -75), определение стойкости резин к воздействию жидкостей (метод равновесного набухания, ГОСТ Р ИСО 1817-2009), испытания на ускоренное старение и теплостойкость (ГОСТ ISO 188-2013). Оценка совместимости новых полученных ингредиентов осуществлялась на основе параметра растворимости, который был рассчитан по методу Аскадского. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью современных математических методов обработки данных.

В третьей главе представлены результаты исследований: выбор и обоснование условий проведения реакции аминолитической деструкции ПЭТ при конвективном и микроволновом нагреве, исследование структуры полученного продукта деструкции методами физико-химического анализа; проведение реакции гомофункциональной поликонденсации диамида терефталевой кислоты с получением олигомерного продукта, исследование его физических свойств; исследование рецептур на основе полярных каучуков с введением диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида, результаты оценки основных свойств полученных сырых резиновых смесей, а также вулканизатов.

В четвертой главе представлено обсуждение полученных результатов.

Исследование процесса аминолитической деструкции полиэтилентерефталата смесью аминспиртов

В ходе исследования проводилась реакция аминолитической деструкции измельченных отходов полиэтилентерефталата (размер частиц 5x5 мм) смесью аминспиртов (моноэтаноламин (МЭА) и триэтаноламин (ТЭА)) в разных соотношениях 1:4:5 и 1:3:4 соответственно для ПЭТ:МЭА:ТЭА, необходимых для достаточного количества аминспиртов для разложения частиц ПЭТ и более экономически выгодных условий за счет снижения количества аминспиртов, относительно литературных данных, где использовалось соотношение 1:10 соответственно для ПЭТ:МЭА (ПЭТ:ТЭА).

На рис. 1 представлена реакция разложения ПЭТ в общем виде.

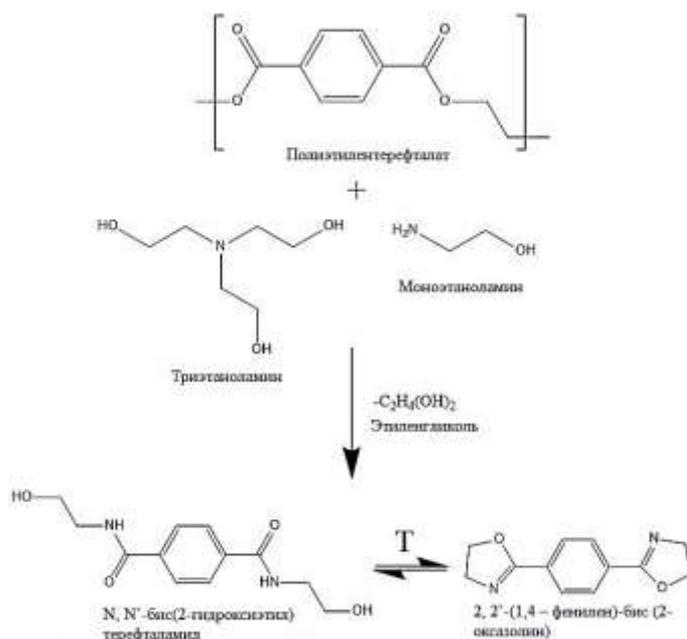


Рис. 1. – Реакция разложения полиэтилентерефталата смесью аминспиртов (моноэтиноламин и триэтиноламин)

Помимо целевого продукта N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида (БГЭТДА) во время протекания процесса деструкции в качестве побочного продукта образуется этиленгликоль, который в дальнейшем также может быть выделен и использован. Наличие 2,2'-(1,4-фенилен)-бис(2-оксазолина), идентифицированного при анализе продукта деструкции ПЭТ методом газовой хромато-масс спектрометрией при 400 °С обусловлено тем, что при быстром нагреве до 400 °С от целевого продукта деструкции отщепляется две молекулы воды с замыканием оксазолиновых колец.

Предложенная схема реакции деструкции коррелирует с известными работами, рассмотренными в первой главе диссертации. Основные отличия исследования – отсутствие катализаторов процесса, атмосферное давление и использование смеси аминспиртов в меньшем количестве.

Для подтверждения протекания химической деструкции ПЭТ проводились исследования полученных продуктов реакции в сравнении с исходным полиэтилентерефталатом. На рис. 2 представлены ИК спектры ПЭТ и полученного продукта деструкции.

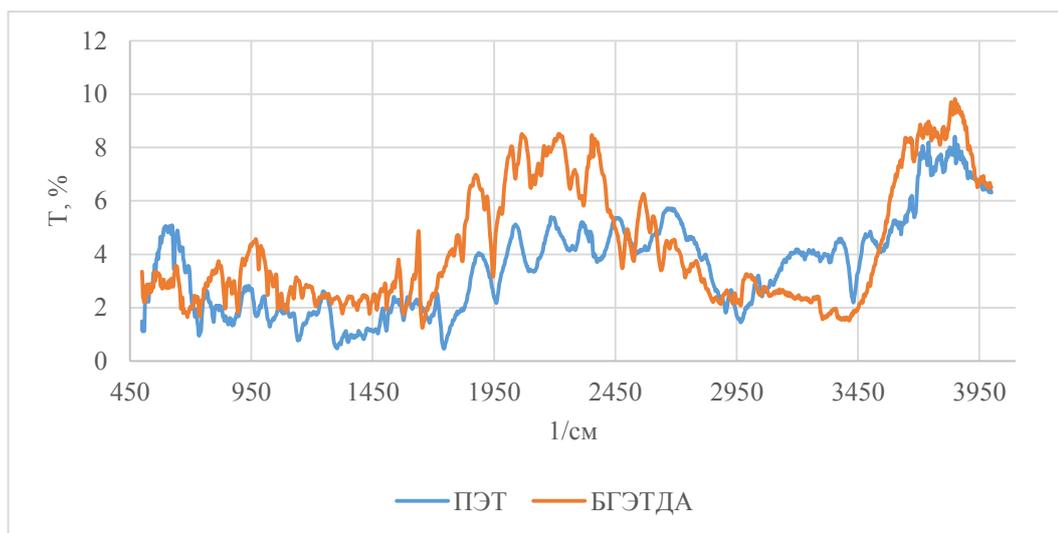


Рис. 2. – Сравнение ИК спектров ПЭТ и N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида

Пики в области $1570-1655\text{ см}^{-1}$ указывают на валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ (полоса Амид I) и деформационные колебания NH (полоса Амид II). Пик в области $3300-3310\text{ см}^{-1}$ на деформационные колебания связи $\text{C}-\text{N}$.

При конвективном нагреве, атмосферном давлении и без применения катализаторов изучены зависимости выхода целевого продукта деструкции (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида) от температуры (140 , 150 и $160\text{ }^\circ\text{C}$) и времени реакции (от 30 до 240 мин.) (рис. 3 и 4).

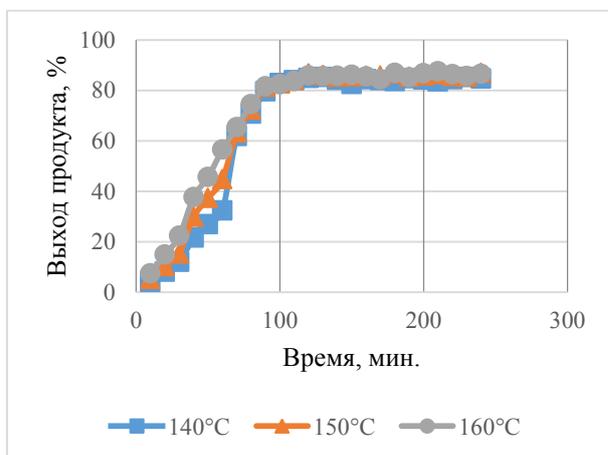


Рис. 3. – Кинетика деструкции ПЭТ при соотношении компонентов 1:4:5 (ПЭТ:МЭА:ТЭА)

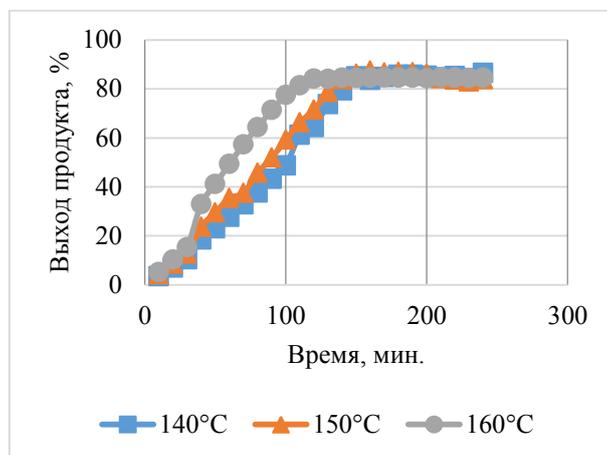


Рис. 4. – Кинетика деструкции ПЭТ при соотношении компонентов 1:3:4 (ПЭТ:МЭА:ТЭА)

Максимальный выход продукта достигается в диапазоне от 90 до 120 мин. и составляет $83-85\%$. Незначительное увеличение выхода продукта реакции при $140\text{ }^\circ\text{C}$ установлено при времени реакции более 120 мин. Прирост выхода продукта составляет $1-3\%$.

При соотношении компонентов 1:3:4 установлено (рис. 4), что максимальный выход продукта 84-86% достигается при проведении реакции более 150 мин. В целом, при соотношении 1:3:4 (ПЭТ:МЭА:ТЭА) скорость процесса деструкции меньше.

В дальнейшем для ускорения процесса и снижения энергозатрат исследование процесса аминолитической деструкции измельченных отходов ПЭТ проводилось при микроволновом излучении.

На рис. 5 представлена схема разработанной лабораторной установки для разложения измельченных отходов ПЭТ.

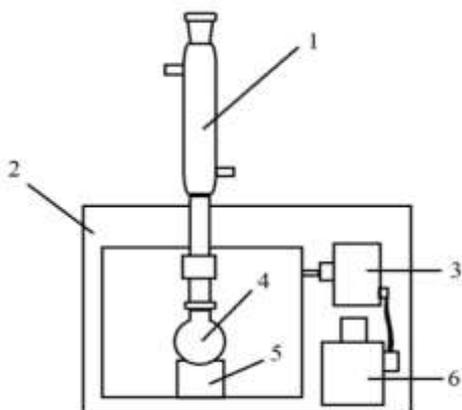


Рис. 5. – Схема лабораторной микроволновой установки для разложения измельченных отходов ПЭТ: 1 – обратный холодильник; 2 – корпус установки; 3 – магнетрон; 4 – круглодонная колба; 5 – подставка для колб; 6 – трансформатор

Обратный холодильник (поз. 1) необходим для конденсации паров смеси аминоспиртов при быстром разогреве до температуры кипения реакционной массы.

Изучена кинетика деструкции измельченных частиц отходов ПЭТ при микроволновом излучении при разных соотношениях компонентов и мощностях микроволнового излучения (рис. 6 и 7).

Максимальный выход продукта деструкции (85%) достигается за 6-8 мин. и мощности излучения 540 Вт. При более длительном протекании процесса выход продукта практически не изменяется.

При мощности 220 Вт реакционная масса разогревается медленно и наибольший выход продукта (70-73%) достигается при протекании реакции в течение 8 мин.

При соотношении компонентов 1:3:4 установлено общее снижение выхода целевого продукта независимо от мощности микроволнового излучения (рис. 7). Максимальный выход продукта составляет 80%. Как при конвективном нагреве (рис. 4) снижение выхода продукта обусловлено недостатком смеси аминоспиртов, которая при микроволновом излучении, в особенности при мощности в 700 Вт, очень быстро испаряется и не успевает конденсироваться.

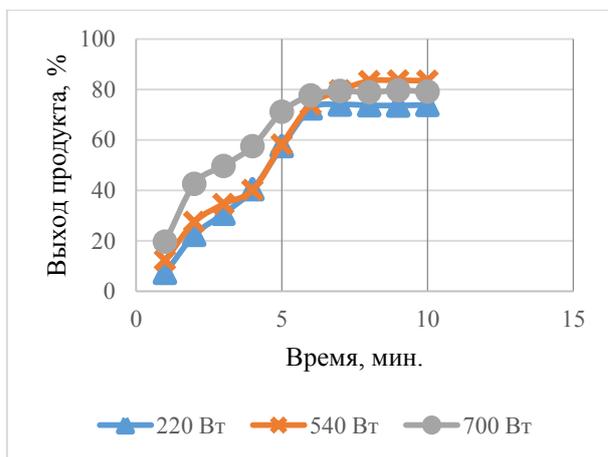


Рис. 6. – Кинетика разрушения отходов ПЭТ при соотношении компонентов 1:4:5 (соответственно для ПЭТ:МЭА:ТЭА) и различной мощности излучения

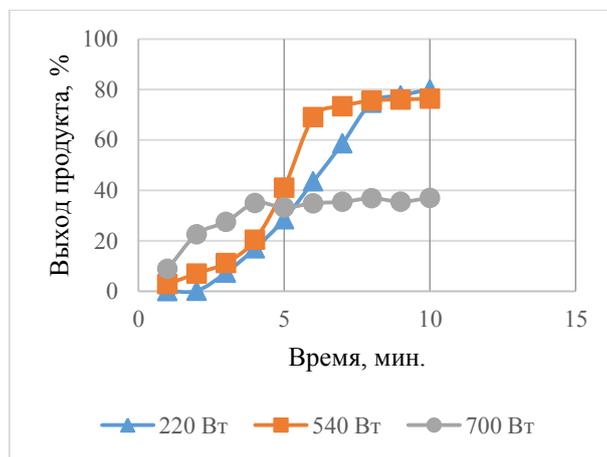


Рис. 7. – Кинетика разрушения отходов ПЭТ при соотношении компонентов 1:3:4 (соответственно для ПЭТ:МЭА:ТЭА) и различной мощности излучения

Таким образом, использование микроволнового излучения в значительной степени сокращает время протекания процесса разрушения ПЭТ смесью аминоспиртов – со 120 мин. (при конвективном нагреве) до 6-8 мин. (при микроволновом излучении). В связи со значительным ускорением разогрева и частичного испарения реакционной массы при использовании микроволнового излучения необходимо большее количество смеси аминоспиртов.

После проведения аминолитической разрушения ПЭТ продукты очищались двукратной перекристаллизацией из горячей воды. Чистый N, N'-бис(2-гидроксиэтил) терефталдиамид – это белый кристаллический порошок с температурой плавления 226 °С. Продукт растворим в горячей воде (90-95 °С), а также при комнатной температуре в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО).

Диамид терефталевой кислоты использовался в качестве мономера в реакции поликонденсации. В результате получен олигоэфирамид, содержащий в строении ароматическое кольцо, амидные группы и сложноэфирную связь. Температура плавления полученного олигомера лежит в диапазоне от 80 до 90 °С.

На основе изученного процесса разрушения ПЭТ и получения нового олигоэфирамида была разработана принципиальная схема переработки отходов полиэтилентерефталата (рис. 8).

Измельченные отходы ПЭТ загружаются в реактор P1, где происходит добавление аминоспиртов в определенном соотношении. Реакция разрушения протекает в течение 1,5 часов с периодическим перемешиванием. Продукт разрушения отмывается от остатков аминоспиртов и ЭГ (побочного продукта реакции) перекристаллизацией из горячей воды. Выделенные аминоспирты (МЭА и ТЭА) используются повторно. Очищенный диамид терефталевой

кислоты разделяется на две части, одна из которой попадает на хранение (Хр), а вторая поступает в реактор Р2, где происходит процесс поликонденсации. Побочный продукт поликонденсации (МЭА) также повторно используется для разложения ПЭТ. Олигоэфирамид по потоку О1 поступает на склад для хранения.

Исследование влияния продуктов деструкции ПЭТ и их производных в резиновых смесях на основе бутадиен-нитрильного каучука

Исследовано влияние полученных продуктов химической деструкции ПЭТ на кинетику серной вулканизации резин на основе бутадиен-нитрильного каучука и упруго-прочностные характеристики полученных вулканизатов.

Выбор бутадиен-нитрильного каучука обоснован полярностью и совместимостью с новыми полученными ингредиентами. Совместимость продукта деструкции ПЭТ и олигоэфирамида с каучуками оценивалась по параметру растворимости, который был теоретически рассчитан по методу Аскадского (таблица 1).

Таблица 1
Параметры растворимости исследуемых ингредиентов

Компонент резин	Параметр растворимости (по Аскадскому)
Бутадиен-нитрильный каучук	10,2
Диамид терефталевой кислоты (БГЭТДА)	15,8
Олигоэфирамид	14,6
Дибутилфталат	10,6
Диоктилфталат	10,9
Дибутилсебацинат	9,7

По теоретически рассчитанным параметрам растворимости бутадиен-нитрильный каучук не совместим с БГЭТДА и олигоэфирамидом. Однако полученные результаты изучения кинетики вулканизации и исследования упруго-прочностных характеристик вулканизатов подтверждают пластифицирующее действие олигоэфирамида.

В таблице 2 представлены рецептуры исследуемых смесей с добавлением диамида терефталевой кислоты (продукта деструкции ПЭТ) и олигоэфирамида.

Все резиновые смеси изготавливались при одинаковых условиях и режимах смешения.

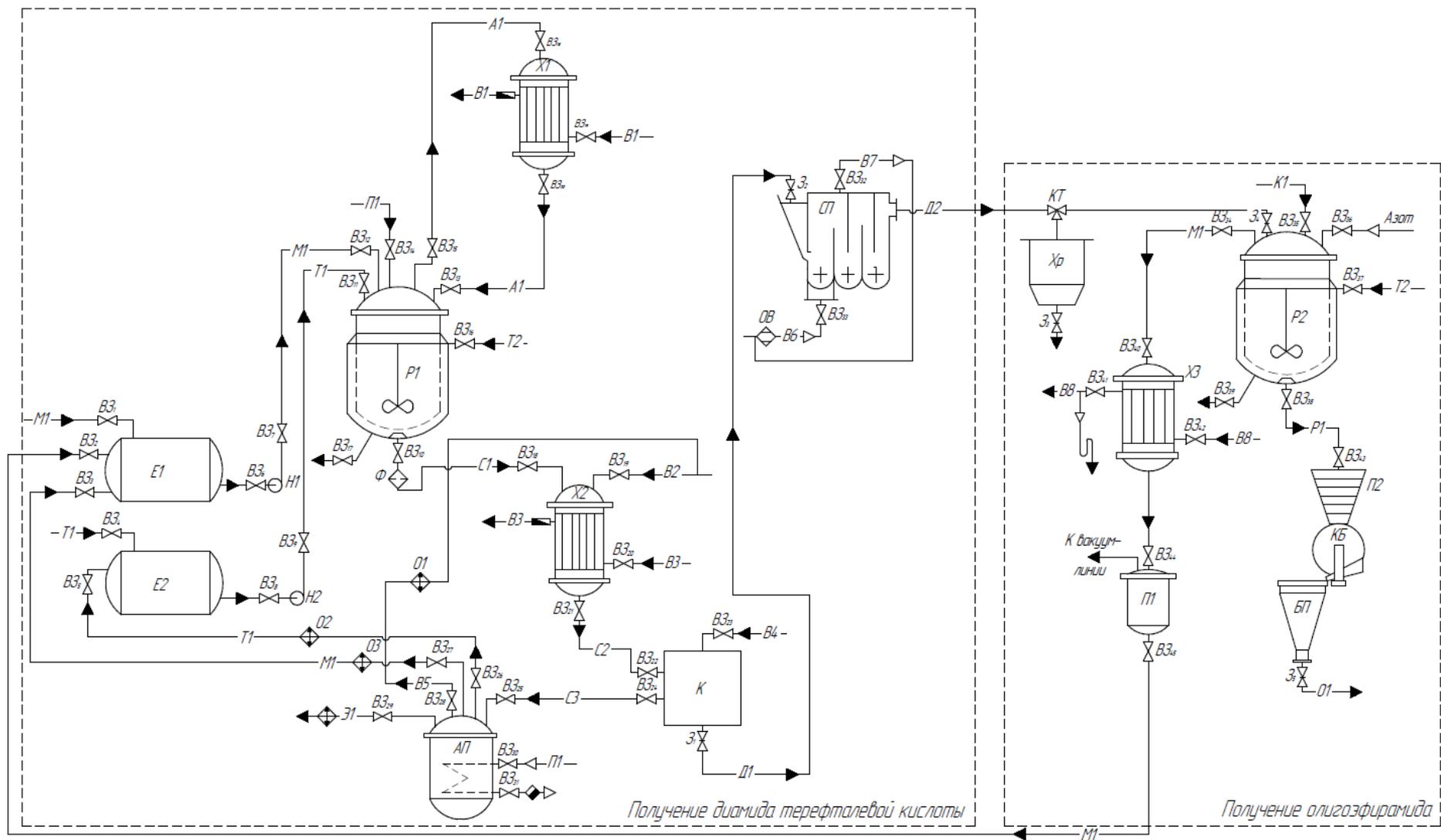


Рис. 8 – Принципиальная схема процесса утилизации отходов ПЭТ с получением диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида

Таблица 2

Рецептуры резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука с добавлением диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида

Ингредиенты	Резиновая смесь, масс. ч:								
	1 (М)	2 (5ДА)	3 (10ДА)	4 (5оА)	5 (10оА)	6 (10ДБФ)	7 (10ДОФ)	8 (10ДОС)	(9)7-ИРП- 1068-3С
БНКС-40АМН	100	100	100	100	100	100	100	100	-
БНКС-28	-	-	-	-	-	-	-	-	100,0
Сера	2	2	2	2	2	2	2	2	0,28
Каптакс	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-
Оксид цинка	5	5	5	5	5	5	5	5	5,0
Стеариновая кислота	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0
Технический углерод (П 803)	50	45	40	45	40	50	50	45	89,0
Диафен ФП	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5
Канифоль	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5
Технический углерод (П 234)	-	-	-	-	-	-	-	-	30
Сантогард РVI	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06
Гексол ХПИ	-	-	-	-	-	-	-	-	0,65
Сульфенамид Ц	-	-	-	-	-	-	-	-	0,65
Тиурам Д	-	-	-	-	-	-	-	-	0,70
БГЭТДА	-	5	10	-	-	-	-	-	-
Олигоэфирамид	-	-	-	5	10	-	-	-	-
ДБФ	-	-	-	-	-	10	-	-	18,0
ДОФ	-	-	-	-	-	-	10	-	-
ДОС	-	-	-	-	-	-	-	10	-
Итого	160	160	160	160	160	160	160	160	249,34

При исследовании влияния новых ингредиентов на свойства резиновых смесей изучена кинетика вулканизации изготовленных резиновых смесей. Параметры кинетики вулканизации ($T_{10\%}$ и $T_{90\%}$) исследуемых резиновых смесей сравнивали с модельной (пустой) и серийной резиновой смесью 9 (7-ИРП-1068-3С) (таблица 3).

При добавлении в резиновую смесь диамида терефталевой кислоты показатель $T_{10\%}$ находится на уровне модельной смеси. Показатель $T_{90\%}$ снижается на 4,0 и 7,2% соответственно для 2 и 3 смеси относительно смеси 1. Добавление диамида терефталевой кислоты приводит к увеличению минимального (M_L) и максимального (M_H) крутящего момента.

При добавлении олигомера на основе продукта деструкции ПЭТ уменьшается параметр $T_{90\%}$ смеси 5 (10оА) на 7,1% относительно смеси сравнения 1 (М). Такие изменения могут быть обусловлены наличием побочного продукта реакции поликонденсации (моноэтаноламина) в олигомере, имеющие основной характер.

Таблица 3

Параметры кинетики вулканизации резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука

Смесь	T _{10%} , с	T _{90%} , с	M _L , дН·м	M _H , дН·м
1 (М)	48	1023	0,88	17,00
2 (5ДА)	48	982	1,04	20,49
3 (10ДА)	50	949	1,00	20,16
4 (5оА)	68	1098	0,75	15,50
5 (10оА)	52	950	0,80	15,61
6 (10ДБФ)	53	1034	0,60	14,76
7 (10ДОФ)	55	1048	0,72	14,86
8 (10ДОС)	54	1068	0,77	15,58
7-ИРП-1068-3С	38	318	9,50	25,59

Кроме этого, при добавлении олигомера на основе продукта деструкции ПЭТ снижается минимальный (M_L) и максимальный (M_H) крутящий момент, которые становятся соизмеримы с параметрами смесей, пластифицированных ДОФ и ДОС.

Изучены упруго-прочностные свойства вулканизатов, результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4

Упруго-прочностные характеристики резин на основе БНКС с добавлением продуктов деструкции ПЭТ и олигоэфирамида

Смесь	f _p , МПа	M ₁₀₀ , МПа	M ₃₀₀ , МПа	ε, %	Твердость (Шор А)
1 (М)	13,2±1,2	2,7	10,3	380±40	67
2 (5ДА)	15,0±0,7	3,5	11,9	380±30	66
3 (10ДА)	14,0±0,8	3,3	11,1	380±20	72
4 (5оА)	14,9±0,5	2,5	8,6	480±20	65
5 (10оА)	12,3±0,8	2,9	9,7	380±20	70
6 (10ДБФ)	13,0±0,2	2,1	7,8	550±30	62
7 (10ДОФ)	13,1±0,5	2,3	8,1	480±40	65
8 (10ДОС)	13,3±0,7	2,4	8,3	460±30	66
7-ИРП-1068-3С	7,1±0,9	-	-	116±20	87

При добавлении диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида (смеси 2-5) условная прочность увеличивается на 6-13%, что обусловлено ускорением процесса вулканизации и увеличением количества поперечных связей в единице объема. Введение олигомера в количестве 5 масс. ч. (смесь 4) приводит к увеличению удлинения при разрыве на 100% относительно смеси сравнения 1 (М). Такое изменение удлинения при разрыве аналогично

упруго-прочностных свойств смесей с добавлением ДОФ и ДОС, что вероятно объясняется пластифицирующим действием полученного олигомера.

Уменьшение удлинения при разрыве у смеси 5 (10оА), относительно смеси сравнения, может быть обусловлено ограниченной совместимостью компонентов, что приводит к неравномерному распределению олигомера в матрице бутадиен-нитрильного каучука.

В результате исследования влияния продуктов аминолитической деструкции ПЭТ и олигоэфирамида на свойства вулканизатов БНКС установлено ускоряющее действие добавляемых ингредиентов на процесс серной вулканизации, – преимущественно продуктов деструкции ПЭТ, а также пластифицирующий эффект олигомера на основе БГЭТДА.

Исследование влияния продуктов деструкции ПЭТ и их производных в резиновых смесях на основе хлоропренового каучука

Влияние на физико-химические и физико-механические свойства продукта аминолитической деструкции ПЭТ и олигоэфирамида изучались также в резиновых смесях на основе хлоропренового каучука-марок CR121, CR232 и CR244. Хлоропреновый каучук выбран исходя из его полярной природы, что в значительной степени оказывает влияние на совместимость с новыми исследуемыми компонентами. Параметр растворимости хлоропренового каучука по Аскадскому равен 10,93.

Рецептуры резиновых смесей на основе хлоропреновых каучуков с добавлением продуктов деструкции ПЭТ и олигоэфирамида приведены в таблице 5.

Таблица 5
Рецептуры резиновых смесей на основе хлоропреновых каучуков с добавлением продукта деструкции ПЭТ и олигоэфирамида

Ингредиенты	Резиновая смесь, масс. ч.								
	1 (CR23 2Б)	2 (CR24 4Б)	3 CR12 1Б)	4 (CR23 2_1М ЧДА)	5 (CR24 4_1М ЧДА)	6 (CR12 1_1М ЧДА)	7 (CR23 2_1М ЧоА)	8 (CR24 4_1М ЧоА)	9 (CR12 1_1М ЧоА)
Каучук	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Оксид магния	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Оксид цинка	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Сера	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ТМТД	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ДФГ	1	1	1	1	1	1	1	1	1
П803	40	40	40	39	39	39	39	39	39
БГЭТДА	-	-	-	1	1	1	-	-	-
Олигоэфирамид	-	-	-	-	-	-	1	1	1
Итого	152	152	152	152	152	152	152	152	152

В исследуемых смесях продукт аминолитической деструкции ПЭТ и олигоэфирамид добавлены в количестве одной масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Смеси 1-3 принятыми базовыми – в качестве объектов сравнения. В смеси 4-6 добавлен диамид терефталевой кислоты, в смеси 7-9 – олигомер на основе БГЭТДА. Исследовалась кинетика вулканизации и упруго-прочностные свойства вулканизатов.

Изучено влияние новых ингредиентов на кинетику серной вулканизации каучуков (табл. 6).

Таблица 6
Параметры кинетики вулканизации резиновых смесей на основе хлоропренового каучука

Смесь	T _{10%} , сек	T _{90%} , сек	M _L , дН·м	M _H , дН·м
1 (CR232Б)	87	1107	2,61	23,20
2 (CR244Б)	57	967	4,99	32,89
3 (CR121Б)	74	833	1,37	31,78
4 (CR232_1МЧДА)	91	1082	3,26	26,92
5 (CR244_1МЧДА)	60	953	5,56	26,64
6 (CR121_1МЧДА)	84	797	1,08	27,66
7 (CR232_1МЧоА)	93	1094	2,28	24,74
8 (CR244_1МЧоА)	84	961	4,92	27,37
9 (CR121_1МЧоА)	69	723	0,71	26,97

Ускорение серной вулканизации установлено практически для всех смесей при добавлении диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида (параметр T_{90%} сокращается). В смесях с добавлением продукта деструкции T_{90%} сокращалось на 1,5-4%, а в смесях с добавлением олигомера на основе диамида терефталевой кислоты T_{90%} – на 0,5-13%. Наибольшее сокращение T_{90%} характерно для смеси 9 на 13,2% (т.е. время вулканизации уменьшается на 2 мин.).

Изучено влияние на упруго-прочностные показатели вулканизатов с добавлением продукта деструкции ПЭТ и олигоэфирамида (таблица 7).

При добавлении диамида терефталевой кислоты значительных изменений в условной прочности при разрыве не установлено (показатель соизмерим со смесями без добавок). При этом добавление диамида терефталевой кислоты оказало влияние на удлинение при разрыве. Увеличение удлинения при разрыве установлено для смесей 5 и 6 (более 50 % для смеси 6).

Таблица 7

Упруго-прочностные характеристики резин на основе хлоропренового каучука с добавлением продуктов деструкции ПЭТ и олигоэфирамида

Смесь	f_p , МПа	M_{100} , МПа	M_{300} , МПа	ϵ , %	Твердость (Шор А)
1 (CR232Б)	20,1±1,6	4,3	17,8	330±20	70
2 (CR244Б)	24,7±2,8	12,8	-	210±20	90
3 (CR121Б)	18,8±0,7	7,2	-	240±10	79
4 (CR232_1МЧДА)	20,6±1,0	5,2	-	310±20	71
5 (CR244_1МЧДА)	23,5±2,0	10,7	-	230±20	83
6 (CR121_1МЧДА)	18,1±0,6	5,6	20,0	290±10	75
7 (CR232_1МЧоА)	21,7±0,7	4,5	18,7	350±10	70
8 (CR244_1МЧоА)	25,9±1,9	9,8	-	280±20	79
9 (CR121_1МЧоА)	18,9±1,4	5,1	18,3	310±30	73

При введении в смеси на основе каучуков CR232 и CR244 олигоэфирамида условная прочность смесей увеличилась, а в смесях на основе каучука CR121 осталась соизмеримой с базовой смесью сравнения. Относительное удлинение при разрыве всех исследуемых смесей увеличилось от 20 до 90% (в связи с пластифицирующим действием).

Таким образом, в ходе исследования резиновых смесей на основе хлоропренового каучука с добавлением продукта аминолитической деструкции ПЭТ и олигоэфирамида установлено их ускоряющее действие на процесс серной вулканизации, а также пластифицирующий эффект. Продукт аминолитической деструкции ПЭТ и олигоэфирамид можно рекомендовать в качестве дополнительного компонента к ДОФ или ДОС.

Выводы

1. Разработана технология утилизации отходов полиэтилентерефталата с использованием смеси аминоспиртов при конвективном нагреве и атмосферном давлении, без применения катализаторов и выходом продукта (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида) 85%. Диамид терефталевой кислоты использован в качестве нового ингредиента для полярных резин.

2. Изучен процесс аминолитической деструкции отходов полиэтилентерефталата при микроволновом излучении различной мощности в сравнении с конвективным нагревом и кипячением для определения наиболее экономически выгодных условий переработки отходов ПЭТ. При микроволновом излучении время реакции деструкции сокращается со 120 мин. до 6-8 мин. с выходом продукта 85%.

3. Исследовано влияние продуктов аминолитической деструкции ПЭТ и полученного олигомера на кинетику вулканизации и упруго-прочностные характеристики резин на основе бутадиен-нитрильного

каучука. Установлено ускоряющее действие диамида терефталевой кислоты на процесс серной вулканизации (сокращение времени вулканизации на 7%), а также пластифицирующую способность олигомера на основе продуктов аминолитической деструкции ПЭТ – снижение максимального и минимального крутящего момента до значений, соизмеримых с параметрами смесей, пластифицированных ДОФ и ДОС, а также увеличение относительного удлинения при разрыве на 100%.

4. Показано, что введение 1 масс. ч. диамида терефталевой кислоты сокращает время вулканизации резин на основе хлоропренового каучука на 13%. При введении олигомера на основе продуктов деструкции ПЭТ наблюдается эффект пластификации – понижение минимального и максимального крутящего момента на 48 и 15%, увеличение относительного удлинения при разрыве на 90%, снижение твердости резин на 7-12%.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. Вохмянин М.А. Технология утилизации отходов полиэтилентерефталата с получением амида терефталевой кислоты // М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин, А.А. Алалыкин // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». - 2020. - № 2. - С. 99–104.

2. Использование диамида терефталевой кислоты в резинах на основе СКН-40 / М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин, В.В. Пятина, В.А. Седых // Вестник ВГУИТ. - 2020. - №. 2. - С. 154-161.

3. Использование продуктов микроволновой аминолитической деструкции полиэтилентерефталата в резинах на основе хлоропренового каучука / М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин, А.Д. Краев, В.А. Седых // Вестник ВГУИТ. - 2021. - № 3. - С. 182–191.

4. Vokhmyanin, M.V. The use of products of microwave aminolytic destruction of polyethylene terephthalate in vibration-absorbing polymer composite materials / M.A. Vokhmyanin, R.L. Vesnin, V.V. Avdonin // Materiale Plastice. - 2022. – Vol. 59, №1. - С.8-17.

Публикации в сборниках трудов научных конференций

1. Vokhmyanin, M.A. Depolymerization of polyethylene terephthalate followed by the possibility of obtaining new alkyd resin and polyesters / M.A. Vokhmyanin, R.L. Vesnin // 14th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists «Modern Problems of Polymer Science»: материалы международной конференции. - СПб., 2018. - Р.56.

2. Вохмянин, М.А. Деполимеризация отходов полиэтилентерефталата с последующей возможностью синтеза новых сополимеров, как перспективный метод рециклинга твердых отходов / М.А.

Вохмянин, Р.Л. Веснин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых – Томск, 2018. - С.185.

3. Вохмянин, М.А. Способ рециклинга отходов полиэтилентерефталата / М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин, О.В. Кислицына // ОБЩЕСТВО. НАУКА. ИННОВАЦИИ (НПК-2018): в сборнике статей Всероссийской научно-практической конференции - Киров, 2018. - С.268-275.

4. Вохмянин, М.А., Кислицына О.В. Синтез олигоамида терефталевой кислоты на основе n, n' -бис (2-гидроксиэтил) терефталамида / М.А. Вохмянин, О.В. Кислицына // Ломоносов-2019: в сборнике материалов XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, секция «Химия». – Москва, 2019. - С.137.

5. Вохмянин, М.А. Получение новых олиго- и полиамидоэфиров из продуктов аминолитического распада полиэтилентерефталата / М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых. Томский политехнический университет. – Томск, 2019. - С.538.

6. Вохмянин, М.А. Получение новых олиго- и полиамидоэфиров терефталевой кислоты на основе продуктов аминолитического распада отходов полиэтилентерефталата / М.А. Вохмянин // Наука будущего: в сборнике тезисов и докладов участников Международной научной конференции - Сочи, 2019. - С.51.

7. Вохмянин, М.А., Веснин Р.Л. Синтез новых полиамидов на основе продукта аминолитического распада полиэтилентерефталата – N, N' -бис (2-гидроксиэтил) терефталамида / М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин // Проблемы и инновационные решения в химической технологии: материалы всероссийской конференции с международным участием / Воронеж. гос. ун-т инж. техн. – Воронеж: ВГУИТ, 2019. – С.363.

8. Вохмянин, М.А., Веснин Р.Л. Химический рециклинг отходов полиэтилентерефталата с получением нового пластификатора / М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин // Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии: материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. - Киров, 2019. - Кн.1, С.107-110.

9. Вохмянин, М.А. Изучение процесса аминолитического распада отходов полиэтилентерефталата / М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин, В.В. Пятина // Тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Уральского федерального университета. - Екатеринбург, 2020. - С.9.

10. Вохмянин М.А., Веснин Р.Л., Пятина В.В. Использование диамида терефталевой кислоты в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука / М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин, В.В. Пятина // Резиновая

промышленность: сырье, материалы, технологии: в сборник тезисов докладов XXV Научно-практической конференции. – Москва, 2020. - С.91-93.

11. Вохмянин М.А., Веснин Р.Л., Пятина В.В. Использование диамида терефталевой кислоты и его олигомера в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука / М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин, В.В. Пятина // Кирпичниковские чтения: в сборнике тезисов XV Международной конференция молодых ученых, студентов и аспирантов. – Казань, 2021. - Т.2, С.302-303.

12. Вохмянин М.А., Веснин Р.Л., Пятина В.В. Использование продуктов аминолитической деструкции отходов полиэтилентерефталата в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука / М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин, В.В. Пятина // Каучук и резина – 2021: традиции и новации: материалы докладов X всероссийской конференции. – Москва, 2021. - С.95-96.

13. Вохмянин М.А., Веснин Р.Л., Краев Д.А. Использование продуктов переработки отходов полиэтилентерефталата в резинах на основе хлоропренового каучука / М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин, А.Д. Краев // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: в сборнике тезисов докладов XXVI Научно-практической конференции. – Москва, 2021.- С.91-93.

14. Vokhmyanin, M.A. The use of microwave aminolytic destruction products of polyethylene terephthalate vibrating polymer composition materials / M.A. Vokhmyanin, R.L. Vesnin, V.V. Avdonin // Polymer Processing in Engineering: в сборнике тезисов 6й международной конференции. - Galati, Romania, 2021. - P.14.

В заключение автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, кандидату технических наук, заведующему кафедрой химии и технологии переработки полимеров ВятГУ Р.Л. Веснину за помощь на всех этапах выполнения работы, научному консультанту, кандидату химических наук, а также ведущему инженеру центра превосходства «Фармацевтическая биотехнология» ВятГУ А.А. Алалыкину за помощь в теоретическом обосновании полученных результатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-33-90115\20

Киров - 2022