Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования Российской Федерации
ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Веснин Р.Л.

Киров
2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ ... 3
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ... 8
1.1 Гидролиз ... 8
1.2 Гликолиз ... 15
1.3 Алкоголиз ... 22
1.4 Аммонолиз ... 26
1.5 Аминолиз ... 28
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ... 36
2.1 ЯМР-спектроскопия ... 36
2.2 Газовая хроматомасс-спектрометрия ... 37
2.3 Высокоэффективная жидкостная хромато-масс спектрометрия ... 42
2.4 ИК-Фурье спектрометрия ... 43
2.5 Термический анализ ... 44
2.6 Определение среднечисловой молекулярной массы ... 46
2.7 Изготовление резиновых смесей ... 46
2.8 Методы исследования резиновых смесей и вулканизатов ... 47
2.9 Объекты исследования аминолитической деструкции ... 49
2.10 Объекты исследования в резиновых смесях ... 51
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ... 53
3.1 Аминолитическая деструкция полиэтилентерефталата ... 53
3.2 Микроволновая аминолитическая деструкция полиэтилентерефталата ... 60
3.3 Исследование продуктов деструкции полиэтилентерефталата ... 67
3.4 Получение олигоэфирамида на основе диамида терефталевой кислоты ... 74
3.5 Исследование композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука ... 76
3.6 Исследование композиций на основе хлоропренового каучука ... 85
ВЫВОДЫ ... 92
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ ... 93
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ... 96
Приложение А ... 112
Приложение Б ... 115
Приложение В ... 117
Приложение Г ... 118

# ВВЕДЕНИЕ

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

Пластиковая тара и упаковочные полимерные материалы являются одними из самых распространенных бытовых и промышленных отходов во всем мире. Ежегодно наблюдается образование миллионов тон такого вида отходов по всему земному шару. Самыми распространенными в данном случае являются полиолефины (полиэтилен и полипропилен), а также один из самых крупнотоннажных полиэфиров – полиэтилентерефталат (ПЭТ).

Различные ученые, исследователи и инженеры с каждым годом уделают все большее внимание вопросам разработки технологий рециклинга полимерных промышленных и бытовых отходов термопластов (пластмасс) и эластомеров (резин). При этом разрабатываемые технологии нацелены не только на снижение нагрузки на окружающую людей среду, т.е. снижение уровня загрязнения пластиковыми отходами, но и получение новых и ценных вещества, находящие применение в различных областях, в частности в химической и полимерной отрасли. Таким образом, можно сказать, что на данном этапе технологического развития цивилизации существует и нарастает тренд на разработку высокоэффективных технологий рециклинга отходов, обусловленный загрязнением окружающей среды, а также потенциальным рассмотрением в качестве источников сырья отходов производства и потребления, в особенности отходов полимерной отрасли.

Особую роль в данном направлении разработок и исследований занимают химические методы рециклинга отходов пластмасс, в особенности ПЭТ. Благодаря ряду некоторых исследований отечественных и зарубежных исследователей и ученых удается получить достаточно широкий спектр различных ценных органических соединений при проведении химической утилизации ПЭТ. Одним из самым интересных и разнообразных методов можно обозначить метод аминолитической утилизации ПЭТ, обусловленный разнообразием применяемых аминов и аминоспиртов, которые приводят к получению целого ряда полезных органических соединений.

Изначальный задел в теории и практике вопроса об утилизации отходов полиэфиров внесли советские ученые В.В. Коршак, Т.М. Фрунзе и Л.С. Петрова, которые изначально рассматривали процесс аминолиза, как метод получения новых полиамидоэфиров путем модификации существующих полиэфиров. В результате проведения процессов модификации могут образоваться соединения, содержащие в своём строении как амидные, так и сложноэфирные связи. Выделяются также исследования процессов аминолитической деструкции ПЭТ с использованием продуктов деструкции в огнезащитных составах для древесины российского ученого В.М. Балакина. Из зарубежных ученых стоит

отметить большой вклад в изучение процессов аминолитической деструкции ПЭТ таких ученых, как Dr. Meenu Teoti, Rakesh Kumar Soni, Rikhil V. Shah и Sanjeev R. Shukla (Индия), которые внесли вклад в изучение кинетики деструкции отходов ПЭТ с рассмотрением возможностей различного применения получаемых продуктов – создание защитных покрытий, в том числе антикоррозионных, получение полиуретанов и новых олиго- и полиамидоэфиров, модификация битумных композиций и т.д.

На данный момент существуют ограниченное количество исследований, которые направлены на получение новых ингредиентов из продуктов химического рециклинга ПЭТ для композиций на основе резин и термопластов.

Российскими исследователями М.А. Долгушевой, Е.Н. Черезовой было предложение использовать продукты химического рециклинга (гликолиза) в качестве пластификаторов для ПВХ композиций.

Помимо этого, зарубежные ученые Sanjeev R. Shukla и More A. P также рассматривали возможность использования продуктов рециклинга ПЭТ (аминолиза) и их производных в качестве пластификаторов для ПВХ композиций.

Основываясь на достижениях современной науки (отечественной и зарубежной), в данной работе был предложен способ утилизации пластиковых бытовых отходов полиэтилентерефталата с получением новых компонентов для композиций на основе полярных каучуков. Впервые было предложено исследовать влияние продуктов деструкции ПЭТ и их производных на свойства эластомерных композиций. Получен новый олигоэфирамид на основе продукта деструкции ПЭТ. Было выдвинуто предположение о пластифицирующем (в качестве мягчителей) действии полученного олигомера в эластомерных композициях. Кроме этого, исходя из структуры полученного данным методом утилизации ПЭТ продукта реакции, он может оказывать ускоряющее действие на процесс серной вулканизации.

Тема диссертационной работы также являет актуальна связи 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. Научно 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. Научно обосновано положительное влияние продукта химической деструкции полиэтилентерефталата на упруго-прочностные свойства резин на основе хлоропренового каучука. Интерпретирован механизм снижение 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-химический свойств продукта деструкции ПЭТ и олигомера на его основе 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 олигомера на его основе в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука;
- результаты использования диамида терефталевой кислоты и олигомера на его основе 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).

Результаты исследования внедрены в учебный процесс Вятского государственного университета по дисциплинам «Химия и физика полимеров» и «Высокомолекулярные соединения», при выполнении курсовых и выпускных квалификационных работ бакалавров, магистров по направлению подготовки «Химическая технология» профиля подготовки «Технология полимеров и продуктов переработки нефти».

**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 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, две из которых 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 232 наименования, приложений. Работа изложена на 120 страницах, содержит 19 таблиц, 38 рисунков и приложения.

# ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1Гидролиз

Гидролиз полиэтилентерефталата (ПЭТ) является гетерогенным гетерофазным процессов, который различают двух типов щелочной и кислотный. В обоих случаях в качестве продуктов реакции гидролиза образуются исходные компоненты, использующиеся для синтеза ПЭТ: терефталевая кислота и этиленликоль. Данный способ переработки отходов ПЭТ вызывает интерес, как у отечественных ученых [1-6], так и у зарубежных [7-11]. Чаще всего данные реакции проводятся с использованием растворов кислот и щелочей, при температурах до 300 °С и выше, при повышенном, либо атмосферном давлении [12,13]. Помимо этого, стоит учитывать гетерогенность реакции гидролиза ПЭТ – процесс протекает на поверхности твердых частиц полиэфира, либо в микротрещинах частиц (рисунок 1), что в значительной степени определяет временные рамки проведения данных реакций [12]. Наличие и количество микротрещин на частицах ПЭТ, а также сами размеры частиц оказывают большое влияние на скорость протекания как процесса гидролиза, так и на скорость других процессов химической утилизации, что объясняется площадью контакта частиц ПЭТ с агентов деструкции и скоростью диффузии агентов деструкции внутрь частиц.

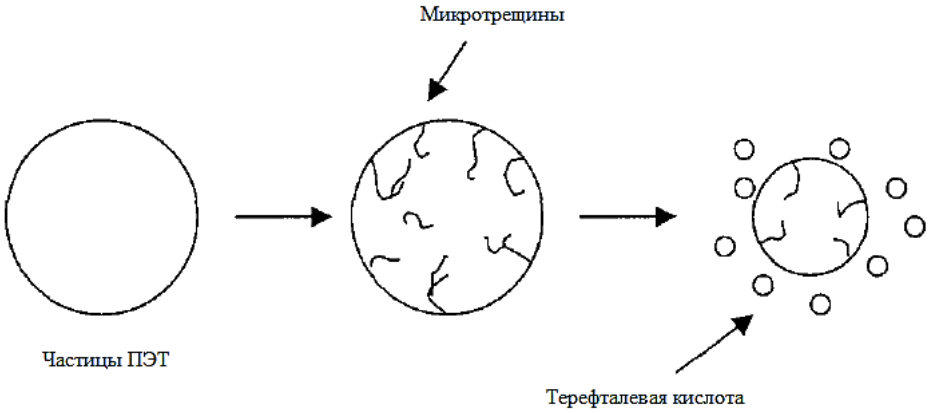



Рисунок 1- Физическая модель гидролиза частиц ПЭТ

Щелочной гидролиз, который является наиболее распространенным, представляет собой разложение частиц ПЭТ под воздействием растворов щелочей, чаще всего раствора натрия гидроксида (рисунок 2), либо калия гидроксида, так же может проводится под воздействием аммония гидроксида [14]. Отщепление сложноэфирной группы ПЭТ происходит в концентрации от 4% до 20% щелочи. Что касается типа гидроксида металла, продукт реакции может включать ЭГ и соль динатрия или дикалия терефталата.

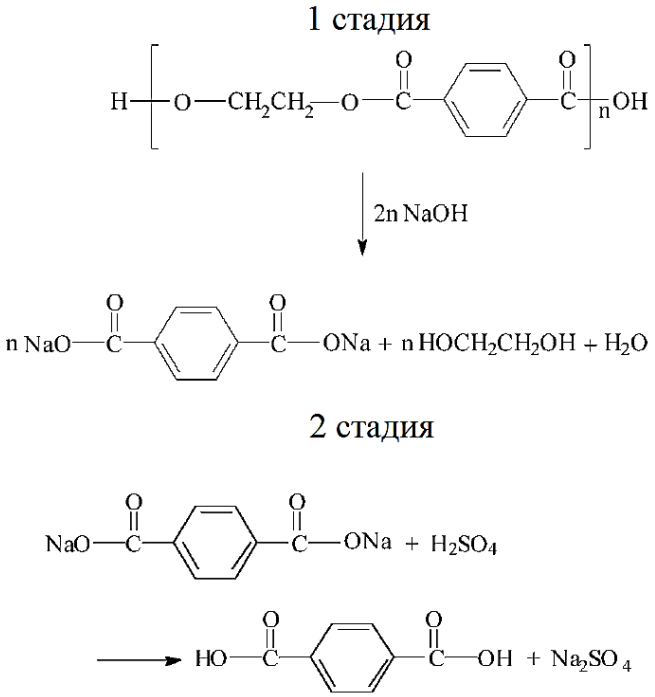



Рисунок 2 – Механизм гидролиза ПЭТ под действием гидроксида натрия (в общем виде).

Продолжительность процесса 3-5 часов, температура 210-250 °С и применение повышенного давления (1,4-2 Мпа). Нагревая реакционную смесь до 340 °С, ЭГ можно отделить перегонкой. Однако нейтрализация путем добавления сильных минеральных кислот, таких как серная кислота, приводит к чистой ТФК (рисунок 2, стадия 2).

Щелочную деструкцию ПЭТ проводят с использованием смеси спиртовых и эфирных растворителей, где в качестве спиртового растворителя могут выступать метиловый, либо этиловый спирты, а второй – 1,4-диоксан, фуранидин (тетрагидрофуран), либо диметиловый эфир этандиола (диметоксиэтан). Для достижения 96% конверсии ПЭТ и более с гидроксидом натрия при 60 °С в метиловом спирте требуемое время проведения реакции 7 часов, однако это время можно сократить до 40 минут в случае замены 10 объемных % метилового спирта 1,4-диоксаном в качестве сорастворителя. Кроме того, по сравнению с методом, в котором разложение ПЭТ проводилось с использованием ЭГ (гликолиз), последний протекал при более короткой температуре, то есть от 60 до 80 °С для рециркуляции мономеров ТФК и ЭГ [15].

Аналитические методы ДСК и ТГА были использованы для изучения гидролиза ПЭТ в щелочной среде с NaOH и KOH в твердом состоянии. Отмечено, что гидроксид калия в отличие от гидроксида натрия способен приводить к деструкции (гидролитической) ПЭТ в твердом состоянии. Более того, также было обнаружено, что присутствие ацетатов металлов кислого характера, а именно ацетата Zn и ацетата Mn, задерживает образование ЭГ [10].

В некоторых работах основной целью деструкции ПЭТ является не сама утилизация, а получение чистых ЭГ и ТФК. Чтобы получить чистую ТФК, Караяннидис и др. выполнили щелочную деполимеризацию частиц ПЭТ с помощью двух процессов, которые включают гидролиз при температуре от 120-200 °C при помощи водного раствора гидроксида натрия в автоклаве и при температуре от 110-120 °C с безводным раствором гидроксида калия в метилцеллозольве. В конечном итоге высокая чистота ТФК была достигнута нейтрализацией терефталата динатрия или дикалия серной кислотой [9].

Переработка отходов ПЭТ в терефталевую и щавелевую кислоту в качестве главных и целевых продуктов при помощи одновременного щелочного гидролиза и окисления $O_2$ и с применением концентрированного гидроксида натрия проводилась Йошиока и др. Также учитывалось влияние условий реакции на выходы ТФК щавелевой кислоты. [16]

Мишра и Годже исследовали деполимеризацию отходов ПЭТ в водном растворе NaOH в реакторе, работающим по периодическим действием при температуре 90-150 °C и при атмосферном давлении для определения зависимости размера частиц ПЭТ от времени реакции. Размер частиц ПЭТ варьировался от 50 до 512,5 мкм, а время реакции составляло от 10 до 110 минут. Оптимальный размер частиц и время дефлегмации составили 127,5 мкм и 90 минут соответственно. Было видно, что потеря массы ПЭТ линейно пропорциональна температуре [17].

В процессах щелочного гидролиза достаточно часто применяются межфазные катализаторы, такие как: 18-краун-6 и триэтилбензиламмонийхлорид; ацетат и стеарат цинка, натрия; в двойных системах жидкость/жидкость применяются $R_1R_2R_3R_4N^+$, соли фосфония ($PH_4$), либо соли $AsH_4^+$, в системах как жидкость/твердое тело комплексоны с крупными циклами в химической структуре: краун-эфиры, полиэфиры и т.д. [18-20]. Использование некоторых видов таких катализаторов предопределяет успешное проведение гидролиза ПЭТ за короткое время 10-15 минут [19, 20].

В случае применения катализаторов межфазного переноса (например, четвертичной аммониевой соли – триоктилметиламмонийбромида), щелочной гидролиз ПЭТ (в виде волокон) проводится при температуре 80 °C и атмосферном давлении. Выход ТФК в таком случае составляет 93% в случае использовании 5% по массе водных растворов NaOH за время реакции 60 минут. Недостатком такого подхода является невозможность отделения небольших количеств получаемого ЭГ [20].

Применяя триоктилметиламмоний бромид, Космидис с группой исследователей пытались провести гидролиз ПЭТ (мелких частиц пластиковых бутылок) водным раствором гидроксида натрия в умеренных (относительно мягких) условиях при атмосферном давлении. При таком подходе была изучена кинетика щелочной деструкции, а также влияние некоторых важных характеристик реакции: температуру, концентрацию применяемого раствора щелочи, размер разлагаемых частиц ПЭТ, концентрацию частиц ПЭТ и отношение катализатора межфазного переноса к ПЭТ на конверсию

терефталевой кислоты. Было выявлено, что, несмотря на увеличение размера частиц и концентрации ПЭТ приводит к снижению выхода ТФК, повышение других критических параметров реакции (температуры, концентрации щелочи, количество катализатора) приводит к повышению выходу ТФК. Используя ЯМР-спектроскопию, проведена оценка чистоты, получаемой ТФК. Однако, на спектре отсутствовали пики, отвечающие за наличие ЭГ, в продуктах реакции, и была обнаружена смесь 2% метафталевой кислоты с ТФК [21].

Химическая переработка отработанного ПЭТ посредством гидролитической деструкции водным раствором NaOH в присутствии различных катализаторов межфазного переноса проводилась для исследования каталитической активности данных катализаторов. Таким образом, серия экспериментов из девяти расходящихся солей фосфония и аммония в качестве фазы катализаторов переноса были исследованы для того, чтобы выявить наиболее эффективные из них [22].

В результате сортировки исследуемых катализаторов был выявлен бромид трибутилгексадецилфосфония, как наиболее эффективный катализатор, при помощи которого достигаются требования по наличию достаточных характеристик для обеспечения липофильности, хотя и достаточно малой, во избежание стерических затруднений. Сообщалось, что для достижения 90% конверсии ПЭТ время составляет 1,5 часа при температуре реакции 80 °C, включая использование трибутилгексадецилфосфония, по сравнению с 10 часами, исключая трибутилгексадецилфосфоний. Кроме этого, предложенная кинетическая модель относительно такой скорости исследуемой реакции являлась первого порядка по отношению к гидроксиду натрия и ПЭТ, а концентрация катализаторов фазового переноса (КФП) в достаточной степени объясняла кинетику щелочной деструкции ПЭТ. Выявлено, что использование 3Bu6DPB приводит к ускорению гидролитического разложения в 2,3–9 раз. Считается, что катализаторы межфазного переноса действуют как агент переноса, который извлекает анион $OH^-$ из водной фазы в органическую межфазную область (поверхность твердых частиц ПЭТ), где анион может свободно реагировать с органическим реагентом [23, 24].

Химическое разложение отработанного ПЭТ с использованием гидроталькита ($Al/Mg/CO_3$), применяемого в качестве катализатора, и диметилсульфоксида (ДМСО) в качестве растворителя проводили при температуре кипения данного растворителя (190 °C), при этом время реакции составляло 10 минут [25]. Затем получаемый олигомер (или тетрамер) реагировал с гидроксидом натрия в среде метилового спирта при температуре 25-30 °C, что приводило к получению диметилтерефталата (ДМТ) и ЭГ. Имея в качестве преимуществ высокую реакционную способность, возможность многократного (повторного) использования, нетоксичность, простоту отделения и регенерации, гидроталькит был обозначен в качестве достаточно эффективного катализатора.

Мунгрей и Паливал изучали каталитический щелочной гидролиз ПЭТ частиц при помощи ультразвукового излучения и без его использования. Для

превращения ПЭТ в ТФК и ЭГ, гидроксид натрия в качестве щелочи, йодид тетрабутиламмония (ТБА) в качестве катализатора межфазного переноса применялись под ультразвуком (частота 20 кГц). Процесс деполимеризации, основанный на оптимальных условиях, а именно массовом соотношении NaOH/ПЭТ 1,67:1, массовом соотношении ТБА/ ПЭТ 0,03: 1 и температуре 90 ° С, привел к выходу ТФК выше 99% за 45 минут [26].

Проводился спирто-щелочной гидролиз ПЭТ частиц (измельченных пластиковых бутылок) в присутствии ЭГ и двууглекислого натрия ($NaHCO_3$) при атмосферных условиях. Причина использования двууглекислого натрия в качестве щелочи обусловлена тем, чтобы свести к минимуму стоимость процесса и увеличить растворимость получаемой терефталевой кислоты. Более того, двууглекислый натрий может диссоциировать на NaOH и $Na_2CO_3$. Для $NaHCO_3$ не характера коррозионная активность, ввиду слабощелочного характера среды. Деструкция проводилась в следующих условиях: диапазон температур от 170-180 °С, время 60-75 минут, при массовом соотношении $NaHCO_3$ к ПЭТ - 1:1,1. Ввиду того, что вышеописанный метод позволяет разлагать сильно загрязненные отходы (например, пленки с металлическим покрытием), а также являясь менее сложным, относительно метанолиза, такой метод проще масштабировать до промышленных масштабов [27].

Для интенсификации процесса щелочного гидролиза, помимо катализаторов, возможно введение некоторых дополнительных компонентов реакции, в частности, как указано в работе [27] возможно введение спиртов (проведение процесса гидролиза в водно-спиртовой среде) и гликолей. Введение таких дополнительных компонентов реакции обусловлено тем, что значительное влияние на скорость процесса гидролиза оказывают такие стадии процесса, как массообмен, адгезия, смачиваемость, сорбция и другие. Авторами вполне обоснован выбор именно спиртов: спирты могут значительно снижать поверхностное натяжение воды, а также создавать определенные дефекты в отложениях продукта [27].

Стремясь получить ТФК и ЭГ из отходов ПЭТ, Оку и др. исследовали разложение ПЭТ гидроксидом натрия в безводном ЭГ, исключая $H_2O$ и дополнительные химические реагенты, за исключением гидроксида натрия и этиленгликоля. Реакция протекала при атмосферном давлении в умеренных условиях, а именно при температуре 150-180 °С, время реакции 60-150 минут. Добавление к ЭГ некоторых эфирных растворителей, таких как диоксан, тетрагидрофуран и диметоксиэтан, привело к увеличению скорости разложения ПЭТ. Общая схема описанного выше процесса представлена на рисунке 3. Предложенный подход оказался надежным для извлечения мономеров из захоронений ПЭТ [28].

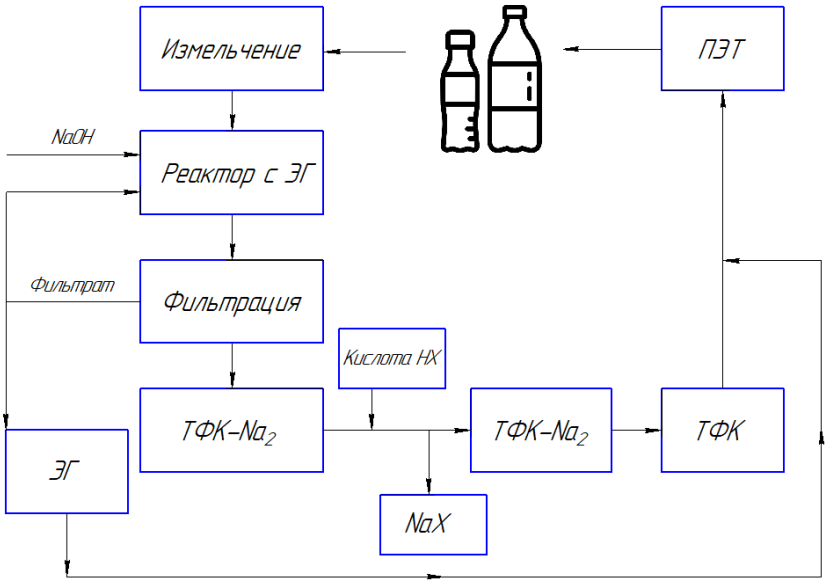



Рисунок 3 – Схема щелочного гидролиза в среде безводного этиленгликоля

Щелочной гидролиз отходов ПЭТ в неводном растворе этиленгликоля с КОН в реакторе периодического действия в интервале температур 100-180 °С в течение 15-40 минут проводили 101 с использованием дикалийтерефталата с HCl, превращенного в ТФК в виде осадка. Однако другой основной продукт, ЭГ, который был идентичен неводному раствору, оставался в жидкой фазе и в конечном итоге был рециркулирован путем высаливания. С целью полной деполимеризации ПЭТ были изменены параметры реакции, включая размер частиц ПЭТ, концентрацию КОН и время реакции. Оптимальный размер частиц, концентрация щелочи и время реакции были зарегистрированы 127,5 мкм, 2 моль/л и 20 минут соответственно при температуре 180 °С [29, 30].

Ввиду развития и упрощение доступности технических средств, в особенности оборудования с микроволновым излучением, имеются направления гидролиза, проводимые под воздействием данных видов излучения [31, 32]. Применение таких технических решений позволяет в значительной степени сокращать время реакций разложения ПЭТ, что связано с интенсивностью и равномерностью прогрева реакционной массы.

В случае проведения менее популярного кислотного гидролиза (рисунок 4) используются азотная кислота или серная кислота; температура реакции в данном случае в среднем выше, чем в щелочном гидролизе и составляет от 70 °С до, в некоторых случаях, 150 °С. Значительно отличается и время реакции – от 30 минут до 74 часов [21, 33, 34].

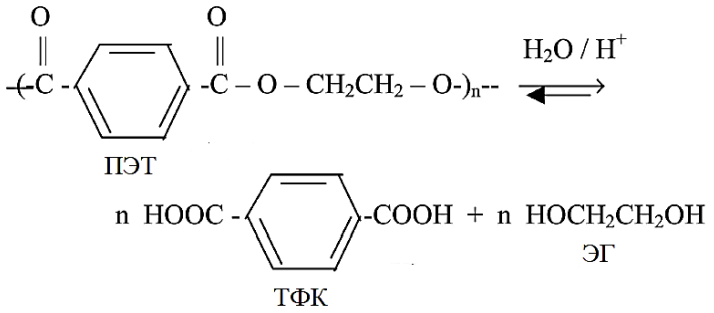



Рисунок 4 – Механизм кислотного гидролиза ПЭТ (в общем виде); ТФК – терефталевая кислота, ЭГ – этиленгликоль.

Кроме получения исходных компонентов для синтеза ПЭТ, при проведении процесса гидролиза может быть получен олигомер терефталевой кислоты [35], низкомолекулярный полимер или смесь мономеров [36], что в свою очередь вызывает интерес в отношение перспективных направлений использования продуктов химической переработки отходов.

Помимо использования катализаторов, для ускорения процесса разложения ПЭТ, использовалось микроволновое излучение. Сиддики исследовал использование микроволнового излучения для щелочного гидролиза ПЭТ в закрытом реакторе. Микроволновое (СВЧ) излучение приводит к кардинальному уменьшению времени деструкции ПЭТ. Гидролиз, проводимый при энергии СВЧ излучения 46 Вт и при температуре реакции 180 °С в течение 30 минут, приводит к полному разложению частиц ПЭТ. Результаты экспериментов показывают, что проведение таким способом деструкции ПЭТ способствует повышенная температура, заданное время реакции и концентрация щелочи, в то время как влияние количества (дозировки) катализатора не оказывало критического значения [37].

Полное разложение ПЭТ на ТФК, ЭГ и диэтиленгликоль проводилось при микроволновом излучении, давлении 20 бар в течение 90–120 минут, при этом весовое соотношение вода/ПЭТ составляло 10: 1 [38].

Имеются исследования кинетики микроволнового гидролиза ПЭТ. Деструкция протекала одновременно как внутри, так и снаружи частиц ПЭТ под воздействием микроволнового излучения. В таком случае процесс разложения протекает при последовательном трехэтапном разрыве цепи: регулярном - статистическом (случайным) – регулярном [39].

Совместный эффект применения КФП и микроволнового излучения был исследован в щелочной гидролизе ПЭТ для возобновления ТФК и ЭГ. Изучались ключевые параметры процесса: время облучения, применяемая концентрация щелочи, размер частиц ПЭТ, количество КФП и мощность СВЧ излучения для достижения наибольшей эффективности реакции деструкции. Проведение процесса каталитического гидролиза с 10%-м раствором гидроксида натрия при мощности излучения 200 Вт и массовом соотношении компонентов смеси КФП/ ПЭТ 3:100 в течение времени 60 минут приводит к выходу ТФК 99% [40].

Лю и др. исследовали каталитический нейтральный гидролиз ПЭТ с помощью микроволнового излучения. Было рассмотрено влияние основной переменной реакции на степень деструкции. Набор кислотных ионных жидкостей Бренстеда применялся в качестве катализаторов. Исходя из полученным данных, наивысшую каталитическую эффективность в исследуемой реакции оказывает гидросульфат 1-гексил-3-метилимидазолия. Наибольшая степень разложения достигалась при концентрации катализатора 0,01 моль на 2 г ПЭТ, временя реакции составляло 210 минут, температура 195 °С [41].

Группа исследователей во главе с Икенагой изучали деструкцию ПЭТ под действием воды и микроволновом излучении. Было выявлено, что полное разложение ПЭТ происходит при температуре 235-237 °С и достаточно высоком давлении 2,8-3,0 МПа в течение 30 минут. Также отмечено, что добавление 1 массового % соляной кислоты, как катализатора, приводит к сокращению времени полного разложения в 2 раза, т.е. полное разложение достигается за 15 минут. Кроме этого, высокая скорость деструкции была обусловлена применением микроволновым излучением, относительного обычного (конвективного) нагрева, что может быть объяснено наиболее эффективной диффузией молекул воды в матрицу ПЭТ, которая вызвана релаксацией структуры полимера. Разложение ПЭТ на ТФК подвергали гидролизу «in situ» метилатом натрия в смеси метиловым спиртом и ДМСО, как растворителя при мощности СВЧ излучения в 300 Вт и температуре реакции приблизительно 70 °С. В данном случае время реакции изменялось в диапазоне 5-30 минут. Выявлены оптимальные условия разложения: время составляло 5 минут, температура 60 °С, при массовом соотношении растворитель/катализатор 3/2 [42, 43].

## 1.2 Гликолиз

Процесс гликолиза ПЭТ осуществляется при помощи распространенных гликолей (рисунок 5): этиленгликоль [34, 44-49], неопентилгликоль [50], пропиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль [51], дипропиленгликоль, глицерин [52]. Для ускорения и интенсификации реакции гликолиза применяются катализаторы карбонат натрия [53,54], ацетат цинка, сульфат натрия, сульфат калия [49,54,56], ацетат марганца [51,55]. Кроме этого, в качестве катализаторов могут использоваться некоторые ионные жидкости, как указано в работах [57, 58], например, 1-бутил-3-метилимидазолия гидроксид, 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид, 1-бутил-3-метилимидазолия бромид.

В результате реакции гликолиза образуется бис-2-гидроксиэтилтерефталат (БГЭТ), который используется в производстве синтетических полимеров (ряд ненасыщенных полиэфиров, эпоксидных смол, сложных виниловых полимеров, полиуретанов, а также полимерные бетоны) [59].

Ввиду достаточно хорошей проработанности метода гликолиза ПЭТ его применяли крупные мировые компании, работающие в полимерной отрасли (Zimmer, Eastman Kodak, DuPont, Goodyear, Shell Polyester) [60].

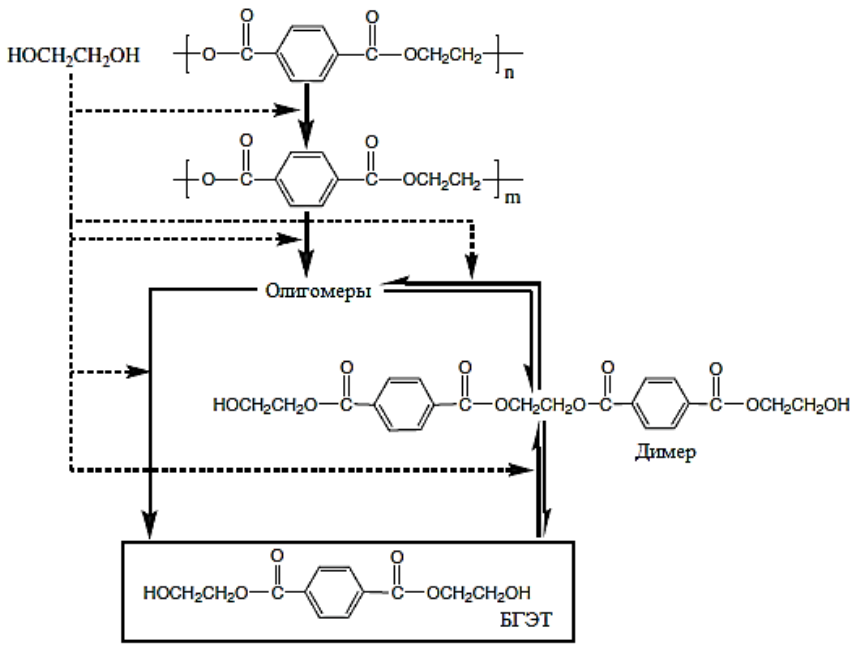



Рисунок 5 – Гликолиз ПЭТ под действием этиленгликоля.

Наиболее широко изучен процесс гликолиза ПЭТ с этиленгликолем, ввиду доступности последнего и относительной простоты процесса. Продуктом деструкции ПЭТ в реакции гликолиза с этиленгликолем является мономер бис (гидроксиэтил) терефталат [48,49,53,57,58]. Получаемый мономер является реакционноспособным за счет наличия двух боковых гдроксильных групп с подвижными атомами водорода, может быть использован при получении новых ненасыщенных полиэфирных смол [51,62], полиуретанов (в качестве полиола) [63,64], виниловых эфиров [63,65,66], эпоксиэфирных смол [67], чем обуславливается растущий интерес к химическим методам утилизации пластиковых отходов и в частности отходов ПЭТ. Использование получаемого мономера, как ценного компонента, может сильно отразиться на возможных отраслях его применения, ввиду того, что для его получения применяются твердые бытовые отходы, либо промышленные отходы ПЭТ.

Реакция деструкции ПЭТ под действием гликолей протекает при повышенной температуре от 160 до 220 °С; времени реакции до 8 часов; атмосферном или повышенном давлении. В некоторых случаях используется периодическое, либо постоянное перемешивание реакционной массы. Кроме этого, проведение данной реакции возможно в растворителе – в ксилоле [49]. Температура и время реакции в значительной степени зависят от применяемых катализаторов и от размера частиц ПЭТ. Наилучший каталитический эффект обнаруживается при применении ацетата цинка [48, 54], карбоната натрия [48, 53] и ацетата марганца [51].

Выполняя гликолиз ПЭТ в ксилоле в качестве растворителя с использованием различных гликолей, включая ЭГ и ПГ, с различными молярными соотношениями компонентов ПЭТ/гликоль, равными 1:0,5-1:3 при температуре от 170 °С до 245 °С, Гючлю и др. обнаружили, что наибольший выход, который составлял 80% мономера БГЭТ и 20% димера, был получен, при использовании ЭГ при температуре 220 °С. Был сделан вывод, что использование среды ксилола может привести к лучшему смешиванию компонентов реакции, а также к повышению вероятности рециркуляции избытка ЭГ, поскольку он может быть отделен от ксилола при низких температурах [68].

Гликолиз отходов ПЭТ в виде хлопьев с помощью ЭГ, применяя в качестве катализатора кобальтовую соль уксусной кислоты с массовым соотношением компонентов ЭГ/ПЭТ 2:1 проводился группой исследователей во главе с Ченом [69]. Была предпринята попытка выявить наиболее оптимальные параметры реакции (температуру и время реакции, а также количество катализатора). Полное разложение частиц ПЭТ было достигнуто при следующих условиях: температура 190 °С, время реакции 1,5 часа и количестве катализатора 0,002 моль. Скорость протекания процесса гликолиза прямо пропорциональна этим трем параметрам. Было обнаружено, что бис-2-гидроксиэтилтерефталат (БГЭТФ) и получаемые олигомеры в основном являются продуктами гликолиза. Кроме того, был реализован 23-факторный экспериментальный план, чтобы оценить влияние этих трех независимых переменных на конверсию гликолиза. Определено, какой из факторов оказывает наибольшее влияния на скорость и глубину протекания процесса деструкции, а именно (по возрастанию влияния) время-температура-количество катализатора [69-71].

Процесс гидролиза ПЭТ был исследован с использованием в качестве гликолей ЭГ, ДЭГ и ПГ в присутствии катализатора фосфата титана (IV) и обнаружили, что фосфат титана (IV) в данном случае имеет большую каталитическую активной, относительно традиционных для данного метода разложения катализатора, а именно уксуснокислого цинка [72].

Была изучена кинетика деструкции отходов ПЭТ (в виде мелких частиц порошка) под действием ЭГ. Гликолиз проводился в реакторе периодического действия при температуре 220 °С и давлении 0,2 Мпа. Размер частиц ПЭТ составлял 50-513 мкм. Временя реакции 40-180 мин. Была применена смесь катализаторов (уксуснокислый цинк и свинец в равном соотношении) в количестве 0,002 моль. Было определено, что для достижения конверсии ПЭТ в 91% оптимальным размером частиц является размер 128 мкм и время реакции 130 мин. Исследуемая реакция разложения был была первого порядка (относительно концентрации ЭТ), что удалось определить на основе кинетической модели. Константа скорости реакции оказалась обратно пропорциональна времени реакции и размеру частиц, однако степень разложения ПЭТ прямо пропорциональна [73].

На основе продуктов разложения ПЭТ и малеинового ангидрида получали ненасыщенную полиэфирную смолу, а затем смешивали с мономером стирола. Полученный ненасыщенный полиэфир показал механические свойства

и характеристики отверждения, сопоставимые с эталонными смолами. Однако благодаря эфирной связи смолы на основе ТЭГ и ДЭГ показали большую гибкость, чем смолы на основе ПГ, тогда как смолы на основе ПГ обеспечивали более высокие прочность на разрыв и твердость [74].

Аналогично проводился синтез алкидной смолы с использованием продуктов гликолиза гранул отходов ПЭТ с пентаэритритом, фталевым ангидридом и жирной кислотой. В данном случае деструкция протекает с ЭГ при различных молярных соотношениях ПЭТ/ЭГ (1:2, 1:4 и 1:6) с 1 массовым % ацетата цинка при температуре от 180 °C до 190 °C в течение 6 часов. Продукты гликолиза трижды экстрагировали кипятком. Сравнивая полученные алкиды с эталонной смолой, было обнаружено, что получаемые продукты по некоторым параметрам аналогичны эталонной смоле [75].

Караяннидис с группой ученых провели исследование с целью использования диметакрилированных олигоэфиров, полученных в результате химической регенерации ПЭТ. С этой целью после деполимеризации ПЭТ с ДЭГ концевые гидроксильные группы гликолизированного ПЭТ-продукта были преобразованы в метакрилатные группы посредством метакрилирования. Следовательно, были получены диметакрилированные олигоэфиры гликолизата ПЭТ. Полученные олигоэфиры могут быть использованы в качестве исходных материалов для получения УФ-отверждаемых акриловых покрытий [76].

Для изучения свойств жесткого пенополиуретана, содержащего нанопористый графен, Хосейнабади исследовал пену, полученную реакцией между дифенилметандиизоцианатом (МДИ) и полиолами из полиэфирполиола и полиэфирполиолов, где последний был получен путем гликолиза ПЭТ [77].

Пардал и Терсак исследовали кинетику гликолитической деструкции ПЭТ с помощью различных сольволитических реагентов, а именно диэтиленгликоля (ДЭГ), дипропиленгликоля (ДПГ) и глицерина, также смесей вышеперечисленных гликолей, с использованием катализатор или без его применения. Безкаталитические реакции проводились при температуре 220 °C, а с применением катализатора - при 190 °C. В результате ряда работ показано, что на гликолитическое разложение ПЭТ может влиять следующий набор факторов: химическая структура применяемого гликоля, наличие и дозировка катализатора, соотношение компонентов гликоль:ПЭТ, а также, возможно, температура. Также было исследовано влияние разных переменных факторов реакции: температура (исследуемый диапазон 190-220 °C), профиль или градиент изменения температур, применяемые катализаторы и морфология ПЭТ частиц. Все исследования проводились при гликолизе ПЭТ при помощи диэтиленгликоля [78].

Одним из самых значащих факторов, влияющих на скорость реакции деструкции, была выявлена температура, тогда как морфология частиц ПЭТ не оказала какого-либо значительного влияния. Кроме этого, достаточно большое значение также имел температурный профиль (режим) реакции. По факту была отмечена достаточно интересная особенность проведения процесса: более короткое время разложения частиц ПЭТ наблюдалось тогда, когда сам ПЭТ и

диэтиленгликоль нагревались до заданной температуры реакции (220 °C) по отдельности, а затем происходило их смешение, нежели при первоначальном «холодном» смешении компонентов и их совместном нагреве. Также отмечено влияние катализатора и температуры реакции, которые влияют на изменение реакционной смеси в процессе деструкции ПЭТ. Применяемый диапазон температур 210-220 °C позволяет облегчить проведение реакции в твердой фазе ввиду улучшенной диффузии используемого гликоля в частицы ПЭТ [79].

Группа исследователей (Барбоза и др.) проводили сравнительный анализ, который основан на теоретических и экспериментальных данных, полученных на работающем предприятии. Проведена оценка экономической целесообразности и осуществимости использования получаемых продуктов гликолитического разложения ПЭТ вместо ангидрида ортофталевой кислоты для получения ненасыщенных полиэфиров. Использован индекс пригодности к повторной (вторичной) переработке (так называемый «RI»-индекс) был определен при учёте стоимости и энергопотреблении процесса гликолиза ПЭТ без применения катализаторов в производстве ненасыщенных полиэфирных смол [80].

На основе проведенного анализа индекс пригодности составил 1,38, что указывает на возможность использования продуктов гликолиза в синтезе ненасыщенных полиэфирных смол до 35% [80].

Ван и др. выполнили деструкцию ПЭТ в промышленных масштабах с помощью ЭГ и с использованием синтезированных ионно-жидких катализаторов. Для этого используются различные типы ионных жидкостей, а именно хлорид, которые были получены с ЭГ. Реакции гликолитического разложения проводились в при температурах 160-195 °C и атмосферном давлении. Времени реакции составляло 5-10 часов. Используя в качестве катализатора ионные жидкости хлор 1-бутил-3-метилимидазол и бром 1-бутил-3-метилимидазол, при температуре реакции 180 °C, конверсия ПЭТ достигала 45% и 99% соответственно [81, 82].

Бром 1-бутил-3-метилимидазол показал лучший эффект на процесс разложения ПЭТ, однако ввиду своей стабильности, обеспечиваемой хлор 1-бутил-3-метилимидазол, последний был выбран в качестве лучшего катализатора для последующих исследований процесса. Качественный анализ продуктов реакции подтвердил наличие мономер, димер и олигомеров бис-2-гидроксиэтил терефталата в конечной реакционной массе. Показано, что повышение количества катализатора, увеличение времени и температуры реакции приводит к увеличению степени конверсии ПЭТ и выхода бис-2-гидроксиэтил терефталата. Выявлено, что проведение процессов очистки продуктов гликолиза ПЭТ при наличии в реакционной среде ионных жидкостей проще, чем с использованием иных катализаторов (ацетатов металлов) [81].

Генг со своей группой сообщали о применении в качестве каталитических систем серии замещенных переходными металлами полиоксометаллатов (ПОМ) общей формулы $K_6SiW_{11}MO_{39} \cdot H_2O$ (где в качестве металла могут быть Zn, Mn, Co, Cu, Ni) для гликолиза ПЭТ. Указанные полиоксиметаллы удачно участвуют

в деструкции ПЭТ в «мягких» условиях. Однако каталитическая активность таких соединений оказалась разной (в зависимости от металла выстраивается следующий ряд активности (по убыванию): Zn-Mn-Co-Cu-Ni). При использовании цинк содержащих полиоксиметаллов конверсия частиц ПЭТ и выход БГЭТ составляли 100% и 84% соответственно. В данном случае использовалось мольное соотношение компонентов ПЭТ/катализатор 0,87%, а соотношение (массовое) ЭГ:ПЭТ 4:1, время реакции составляло 30 минут при температуре 185 °С и атмосферном давлении. В вышеперечисленных условиях применяемый катализатор и растворитель беспроблемно отделяются от получаемых продуктов реакции. Также особенностью данного процесса можно обозначить многократное повторное использование катализаторов (до 8 раз) без критического снижения их каталитической активности [83].

Фонсека и др. изучали гликолиз ПЭТ отходов с избытком ЭГ и с использованием различных катализаторов, включая ацетат цинка, натриевую соль угольной кислоты, гидрокарбонат натрия, $Na_2SO_4$ и двойную соль K-Na (сульфат Na-K). Осуществлялась попытка подобрать оптимальные условия протекания данной реакции: время и температуру реакции, соотношение ПЭТ:ЭГ, а также природу (строение) и дозировку катализатора с целью получения более чистого БГЭТа. Отмечено, что до того момента, как реакция достигает равновесного состояния, увеличение молярного соотношения ПЭТ:ЭГ, температуры и время реакции, а также количества катализатора приводят повышению выхода БГЭТ. Выявлено, что среди 4 исследуемых солей Na и K, которые использовались как так называемые «зеленые» катализаторы, только $Na_2CO_3$ и $NaHCO_3$ показали свою эффективность на уровне $Zn(O_2CCH_3)_2$, но только в случае большого вводимого их количества в реакционную массу [84].

Чтобы получить БГЭТ из отходов ПЭТ, Имран и др. использовали сверхкритический и субкритический гликолиз с безводным ЭГ с весовым соотношением ПЭТ/ЭГ 0,06. Сверхкритический гликолиз проводили при 450 °С и 15,3 МПа, при этом выход БГЭТ составляет 93,5% при времени реакции 30 минут. Однако субкритический гликолиз при температуре 350 °С и давлении 2,5 МПа, а также при 300 °С и давлении 1,1 МПа привел к выходу БГЭТ 94% через 75 минут и 92% через 120 минут соответственно. Более короткое время деполимеризации с применением сверхкритической жидкости ЭГ обусловлено повышенной плотностью и растворяющей способностью выбранного растворителя, высокой кинетической энергией и высокой скоростью диффузии компонентов. При использовании в качестве катализаторов хлоридов металлов (Zn, Li, Mg, Fe) гликолиз ПЭТ проводился использованием этиленгликоля, что привело к хорошему выходу чистого БГЭТ [85].

Более глубокая деструкция полиэтилентерефталата гликолизом была оптимизирована Дукуе-Ингунза для повышения эффективности и, следовательно, повышения экономической целесообразности процесса рециклинга. Для достижения этой цели были предприняты попытки рециркуляции непрореагировавшего твердого остатка, рециркуляции ЭГ, присутствующего в растворе вода/ЭГ, необходимого количества воды для

кристаллизации и возможного гликолиза ПЭТ сложной природы, включая цветной и многослойный ПЭТ [86].

Лю с группой исследователей разработали сверхбыстрый гомогенный гликолиз ПЭТ на основе метода «растворения-гликолиза» при добавлении растворителей (аминобензол, нитробензена, 1-метил-2-пирролидинон, либо ДМСО) в обычную реакционную среду. Полученные результаты демонстрируют 100% конверсию ПЭТ и 82%-й выход БГЭТФ за 1 минуту с применением в качестве катализатора ацетата цинка, а растворитель в таком случае служил ДМСО при 190 °С. Результаты ИК-спектроскопии «in situ» и моделирование процесса демонстрируют, что π–π взаимодействие между частицами ПЭТ и ароматическими растворителями улучшают растворимость ПЭТ, что способствует ускорению разложения ПЭТ. Синтезируя стабилизированные дубильной кислотой сверхмалые наночастицы кобальта (3 нм) в качестве катализатора, гликолитическую деполимеризацию проводили с ЭГ для получения БГЭТ. Сообщалось, что конверсия ПЭТ 96% и выход БГЭТ 77% были достигнуты с использованием 1,5 массовых % катализатора в виде наночастиц при 180 °С в течение 3 часов в отсутствие воды. Остаток раствора этиленгликоля, включая катализатор в виде наночастиц, показал возможность повторного использования пять раз в процессе гликолиза без дополнительной обработки [87, 88].

Юнита и др. использовали оксид кальция (CaO) в качестве эффективного катализатора для гликолиза ПЭТ, полученного из выброшенной яичной скорлупы страуса. После деструкции ПЭТ с использованием 1 массового % скорлупы страусиных яиц, прокаленной при 1000 °С, весовом соотношении ЭГ/ПЭТ 15:1, при 192 °С, атмосферном давлении и в течение 2 часов, выход БГЭТ составил 76,41% [89].

Аналогично процессам гидролиза ПЭТ для ускорения и интенсификации процесса гликолиза, применяется микроволновое излучение. Проведение гликолиза ПЭТ в данных условиях (использование в качестве агента деструкции этиленгликоля, катализатор углекислый натрий, двууглекислый натрий, едкий барий, ацетат цинка) приводит к значительному сокращению времени реакции, сохраняя при этом достаточно большой выход продукта [90-92]. Использование микроволнового изучения в процессе гликолиза с использованием этиленгликоля обусловлено высоким тангенсом диэлектрических потерь данного реагента по сравнению с другими, что напрямую связано с тем, как энергия электромагнитного излучения преобразуется в тепло, и на сколько равномерно и быстро прогревается реакционная масса при данных условиях [90].

В некоторых литературных источниках [92,93] встречается термин «алкоголиз», который преимущественно применим к реакциям расщепления ПЭТ многоатомными спиртами, чаще всего дэтиленгликолем, с получением гидроксилсодержащих мономеров или олигомеров. Полученные соединения могут быть использованы для получения ПУ [93], алкидных смол и лаков [94-96].

Пингале и Шукла исследовали каталитический гликолиз ПЭТ при микроволновом облучение, в присутствии ряда катализатора и ЭГ. В качестве альтернативы использовалась микроволновое излучение мощностью 800 Вт. Результаты показали, что деструкция ПЭТ с помощью микроволнового излучения произошла в более короткое время, чем деструкция при обычном нагревании [97].

Ачиллиас и группа исследователей изучили гликолиз отходов ПЭТ с ДЭГ при микроволновым облучением реакционной массы для того, чтобы определить, какой вклад вносит микроволнового излучения в кинетику изучаемого процесса. В зависимости от применяемой мощности СВЧ излучения, которая может быть выше, чем 150 Вт или 100 Вт, полная деструкция достигается при 2 или 100 Вт за 5 минут. Однако полная деструкция произошла при температуре 180 °С или более при обычной деструкции [98,99].

О деполимеризации ПЭТ в присутствии ДЭГ с помощью микроволн в присутствии ДЭГ сообщили группа ученых во главе с Хоанг. Проведение разложения при максимальном массовом соотношении компонентов ДЭГ:ПЭТ 4:1, включая сульфат цинка в роли катализатора, при длительности реакции 45 минут приводит к получению желтоватого диола. Полученный диол предполагалось использовать для получения ненасыщенного полиэфира, либо полиуретана. Продукт деструкции, полученный в результате разложения частиц ПЭТ при помощи ДЭГ (ПЭТ:ДЭГ 1:2,5 соответственно) при микроволновом излучении в присутствии сульфата цинка как катализатора, изначально приводит к олигодиольной структуре, которая превратилась в олиго-диэфир-диол в равновесном состоянии. Далее полученный олиго-диэфир-диол может взаимодействовать с МДИ с образованием жесткого пенополиуретана [100,101].

Не смотря на все достоинства данного метода утилизации твердых бытовых отходов ПЭТ, он не получил достаточно широкого распространения ввиду большой энергоемкости, которая связана, в первую очередь, со значительным нагревом реакционной массы на довольно продолжительный промежуток времени (несколько часов).

## 1.3 Алкоголиз

Алкоголиз ПЭТ проводят в спиртовой среде при высокой температуре и давлении. В связи с тем, что в данном методе возможна регулировка основных параметров реакции (температура, давление, катализатор, тип спирта и т.д.) в достаточно широком интервале величин, что может привести к получению материалов с различными свойствами, алкоголиз играет роль важного метода рециркуляции [102].

Хотя использование различных типов спиртов, подобных этанолу (бутанол, изооктиловый спирт и триметилолпропан) имеет место быть, в последние годы наибольший интерес проявляется относительно метанола.

Рубенс и др. исследовали химическую переработку ПЭТ на основе сверхкритического этанола (T = 528 °K и P = 7,6-11,6 МПа) в присутствии воды. Их исследование показало, что может быть достигнут максимальный выход диэтилтерефталата 98,5%. Более того, они утверждали, что влияние весовых соотношений ПЭТ:этанол и давления в указанном диапазоне незначительно [103].

Ф. Луи и др. изучали алкоголиз ПЭТ в суб- и сверхкритическом изооктиловом спирте с получением диоктилтерефталата (ДОТФ). Чтобы определить влияние суб- и сверхкритического состояния изооктилового спирта на процесс алкоголиза, температуру варьировали от 513 до 633 °K, чтобы охватить оба случая деструкции. Результаты показали, что из-за быстрого разложения ПЭТ в сверхкритическом изооктиловом спирте при температуре 613 °K предпочтительной температурой была докритическая, равная 573 °K. Показано, что эффективность деструкции для получения ДОТФ составила 97% при температуре докритической, времени реакции 3 часа и соотношении изооктиловый спирт:ПЭТ 4 [104].

Кроме этого, имеются исследования процесса алкоголиза в сверхкритическом этаноле и изооктиловом спирте [105, 106], при использовании в качестве спирта н-бутанола [107].

Метанолиз ПЭТ как один из наиболее распространенных методов алкоголиза может протекать при использовании какой-либо из форм метанола: жидкого метанола (обычный метанол), в виде пара (перегретый), либо в сверхкритическом виде.

Деструкция ПЭТ в случае использования обычного жидкого метилового спирта можно проводить при давлении 2 -4 МПа и температуре реакции 180-280 °C. В тоже время существует возможность проведения такого процесса без использования катализатора. Катализаторами данного процесса могут выступать кислоты и основания, окиси и гидроокиси металлов, а также солями металлов, например, ацетат цинка. [108-110]. Метанолиз ПЭТ приводит к образованию этиленгликоля и диметилтерефталата, как показано на рисунке 6 (схема метанолиза).

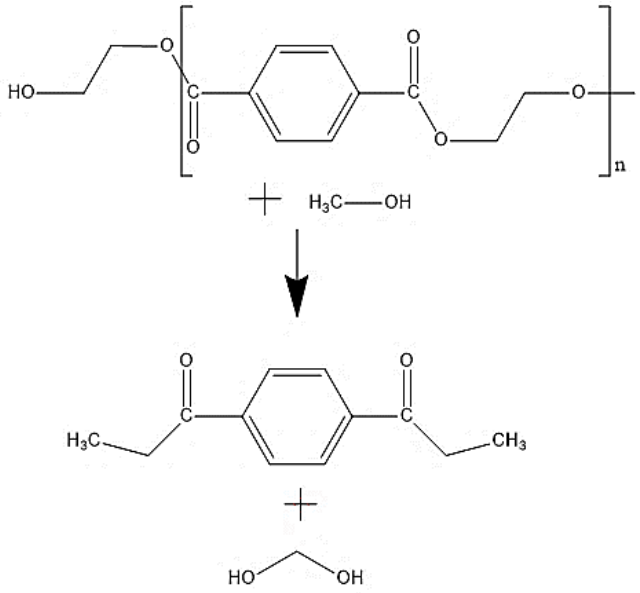



Рисунок 6 – Метанолиз полиэтилентерефталата

Метанолиз перегретым паром подразумевает более низкое давление по сравнению с жидкостным методом. В таком подходе, который предложен компанией Eastman, вместо обычного жидкого метилового спирта используется метанол в виде пара, и реализуется возможность проведения реакции при более низком давлении, нежели в случае проведения жидкого метанолиза. Однако такой подход замедляет процесс разложения ПЭТ. В рассмотренном случае из-за присутствия в реакционной массе продукта разложения ПЭТ (ДМТ) равновесие реакции будет смешено в сторону высоких степеней выхода продукта. За счет того, что возможно исключение газообразного продукта реакции в случае парофазного метанолиза, реализуется возможность проведения более загрязненных отходов ПЭТ, относительно проведения процесса в жидкой фазе [111].

Группа исследователей во главе с Сако оценили возможность разложения частиц ПЭТ, применяя сверхкритический метиловый спирт, а также оценили влияние фактора давления на эффективность разложения полиэфира ещё в 1977 году. В течение последующих десятилетий сверхкритический процесс привлекал внимание большого числа исследователей и стал одним из самых успешных подходов к химической переработке (разложению/деструкции) ПЭТ. В другом опубликованном исследовании Сако было продемонстрировано влияние факторов температуры, давления и времени протекания реакции на скорость и степень извлечения получаемых мономеров ДМТ и ЭГ посредством деструкции ПЭТ с помощью сверхкритического метанола. Они обнаружили, что побочную реакцию (вторичную деструкцию) можно уменьшить, используя сверхкритический метанол [112-114].

Процесс метанолиза ПЭТ в сверхкритическом состоянии также был изучен Ким [115], где использовался автоклавный реактор периодического действия и была предложена кинетическая модель процесса деструкции ПЭТ метанолом в сверхкритических условиях; исследователем Гото [116] был

использован постоянный кинетический анализ, который включал статистическиие и специфические разрывы связей, а также вторичные реакции для мономерных компонентов и изменения молекулярно-массового распределения (ММР) и мономеров как функции времени моделировались непрерывной кинетикой; Йангом [117] отмечалось влияние количества метанола на процесс деструкции ПЭТ.

Чтобы разработать коммерческий процесс рециркуляции ПЭТ посредством сверхкритического метанолиза, кинетика, определяющая скорость стадия разложения и влияние массопереноса во время деструкции ПЭТ были исследованы Гента и другими. Согласно данному исследованию кинетики процесса разложения ПЭТ лимитирующей стадией будет являться стадия перехода от олигомера к мономеру, именно ей будет определяться скорость протекания деструкции. Также в качестве результатов исследования кинетики процесса можно выделить то, что на деструкцию ПЭТ в олигомер сильно влияет массоперенос по сравнению с деструкцией олигомера ПЭТ в мономеры [118].

Деструкция ПЭТ в реакторе периодического действия при 573 °К в сверхкритическом метаноле при давлении 0,98 МПа и в парах метанола при 14,7 МПа была смоделирована Гента и др. Они представили простую технологическую схему разложения ПЭТ в двух состояниях метанола. Кроме того, с помощью моделирования оценивалась общее потребление энергии для нагрева процесса. Результат показал, что сверхкритический метанолиз без использования катализатора может привести к ускорению реакции с меньшими затратами энергии. Реакция деструкции ПЭТ рассмотрена в двух возможных фазах протекания процесса – в виде расплава и в сверхкритическом состоянии [119, 120].

На основании некоторых полученных данных разработана математическая модель процесса деструкции с целью изучения влияния временного и температурного фактора реакции. Кроме этого, благодаря данной математической модели можно оценить влияния массового отношения метилового спирта к ПЭТ на выход диметилтерефталата. На основании использованном математической модели определены оптимальные условия проведения реакции метанолиза: время реакции 112 минут, температура 298 °С, и соотношение компонентов метанол:ПЭТ равное 6. Жидкость, находящаяся в сверхкритическом состоянии демонстрирует двоякое поведение: действует как молекула газа (с большой кинетической энергией) и как жидкость (с высокой плотностью); критическими характеристиками для метанола являются: $T_c$=240 °С и $P_c$=8,09 Мпа [113, 121, 122].

На основании технического обзора от компании Mitsubishi Heavy Industries (MHI) определено время обычной деструкции ПЭТ (при условиях Т=180 °С и Р=2,5 МПа), которое составляло 5 часов, а в случае применения метанола в сверхкритическом состоянии (при условиях Т=300 °С и Р=15 МПа) – всего 10 минут. При проведении деструкции в сверхкритическом состоянии, ввиду отсутствия катализатора, последующее разделение не требуется [123].

В качестве основного преимущества данного подхода при проведении метанолиза можно выделить то, что саму установку для проведения реакции разложения с метиловым спиртов можно расположить на линии производства последующих полимеров, т.к. получаемый ДМТ обладает достаточным качеством и чистотой (как у чистого ДМТ). ЭГ и метиловый спирт можно восстанавливать и перерабатывать повторно. Таким образом, промышленные отходы ПЭТ, находят хорошее применение в производственном цикле, а полученные мономеры могут повторно применяться при получении чистых полимеров.

Однако стоит обратить внимание на недостатки данного метода, а именно высокая стоимость процесса ввиду необходимости разделения и очистки смеси продуктов реакции разложения (спиртов, гликолей, а также фталатов). Также стоит отметить тот факт, что присутствие воды в данном процессе может приводить к отравлению катализатора, образуя трудноразделяемые азеотропные смеси, что мешает протеканию основного процесса деструкции. В качестве самого основного недостатка данного метода разложения ПЭТ стоит указать тенденцию современных процессов получения ПЭТ из ТФК вместо диметилтерефталата. В таком случае требуется перевод ДМТ в ТФК, что в значительной степени повышает стоимость самого процесса метанолиза [59].

## 1.4 Аммонолиз

Процесс аммонолиза представляет собой разложение ПЭТ под действием раствора аммиака или безводного аммиака с получением диамида терефталевой кислоты, в качестве промежуточного продукта и этиленгликоля (рисунок 6) [124, 125]. В данном случае реакция деструкции проводится при повышенной температуре (от 70 до 180 °C) и давлении (несколько атмосфер). В зависимости от условий, время реакции может колебаться от нескольких часов до нескольких дней (до 45 дней при температуре 40 °C). Применение катализатора, а именно, ацетата цинка, значительно ускоряет процесс разложение ПЭТ [126-129].

Причина использования ЭГ в реакционной массе заключается в подготовке среды для улучшения процесса тепло- и реакционного обмена и в качестве растворителя полиэтилентерефталата. По информации из патента США №4973746 разложение ПЭТ при помощи аммиака с применением давления приблизительно 2 МПа и при температуре 120-180 °C в течение времени 1-7 часов с дальнейшей фильтрацией продуктов, отмывкой и сушкой при 80 °C приводят к продукту с достаточно высокой чистотой, более 99%, и выходом продукта около 90% [129]. Механизм деструкции ПЭТ под действием аммиака представлен на рисунке 7.

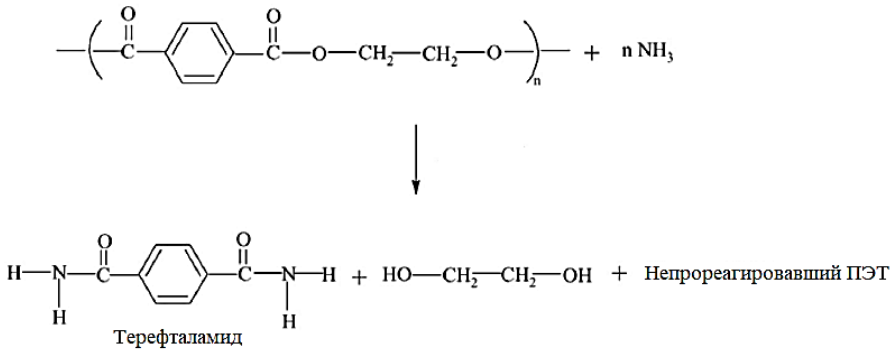



Рисунок 7 – Механизм реакции деструкции ПЭТ под действием аммиака.

Получаемый терефталамид (ТФА) можно превратить в терефталонитрил (ТФН) способом пиролитического отщепления воды при высоких температурах (около 340-370 °С). Кроме того, гидрирование ТФА в присутствии термодинамически выгодного растворителя и катализатора (соединения на основе Ni), при повышенном давлении (30-70 МПа) приводит к образованию достаточно ценных диаминов, а именно пара-ксилилендиамина или 1,4-бис (аминоэтил) циклогексан [130].

Вклад катализатора в разложение отходов ПЭТ путем воздействия на него аммиака при нормальных условиях (атмосферное давление, 20-30 °С) изучен Сони и Джайном в работе [131]. Были охарактеризованы конечные продукты рециркуляции, а именно терефталамид (1,4-бензолдикарбоксамид), используя и без применения катализатора (1 массовый % $Zn(O_2CCH_3)_2$) с помощью ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ДТА. Было обнаружено, что время завершения реакции сократилось с 45 до 15 дней при использовании катализатора. Полученный ароматический амид можно использовать в качестве отвердителя эпоксидной смолы, а также в качестве промежуточного продукта в других областях применения.

Миттал с группой ученых сообщили об аммонолизе измельченных отходов ПЭТ водным раствором $NH_3$ с применением в качестве катализатора чертвертичной аммониевой соли. Деструкция проводилась при 40 °С, реакционную массу перемешивали с определенной скоростью через разные промежутки времени (3-45 дней). Далее аммонолизированный продукт изучали при помощи СЭМ. Микрофотографии показали, что аммонолитическая деполимеризация отходов ПЭТ происходила быстрее, когда катализатор добавлялся в реакционную среду [132].

Данное направление исследований разложение и утилизации отходов ПЭТ не получило широкого интереса и распространения, ввиду больших энергозатрат на проведение процесса [106].

## 1.5 Аминолиз

Изначально процесс аминолиза рассматривался, как метод получения новых полиамидоэфиров путем модификации существующих полиэфиров аминоспиртами и аминами. В частности, Коршак, Фрунзе и Петрова получили полиамид и ряд смешанных полиамидоэфиров при аминолизе полиэфира (полиэтиленсебацината) гексаметилендиамином [133, 134]. В результате данные реакции приводят к образованию полиамидоэфиров, содержащих в цепи макромолекулы как амидные, так и сложноэфирные связи [137]. Однако, в дальнейшем реакции аминолиза рассматривались с точки зрения их протекания с разрывом основной цепи макромолекулы. Данные реакции разрыва при аминолизе изучались на полиэфирах и полиамидах [135-141]. Значительный вклад в развитие и изучение процесса аминолиза полиэфиров внес Василий Владимирович Коршак, изучая кинетику протекания данных процессов, он установил, что скорость уменьшения молекулярного веса при деструкции зависит от величины среднего молекулярного веса исходного полимера [142]. Помимо этого, было установлено, что глубина реакции аминолиза зависит от количества взятого диамина. При больших количествах гексаметилендиамина (один моль на основное звено полиэфира) вытесняется весь этиленгликоль и образуется полигексаметиленсебацинамид [143, 144].

Со значительным увеличением объема производства полиэфиров, в частности ПЭТ, и, как следствие, увеличение объема образующихся отходов (бытовых и промышленных), с каждым годом все острее вставала проблема вторичного использования и переработки таких отходов. В данных условиях процесс переработки отходов ПЭТ методом аминолиза является одним из наиболее перспективных, помимо всего прочего, из-за значительной проработанной фундаментальной базы исследования деструктивных реакций с применением аминов и аминоспиртов. Данный метод утилизации и переработки бытовых и промышленных отходов полиэфиров, и в частности полиэтилентерефталата, вызывал и вызывает интерес у отечественных и зарубежных ученых достаточно большой промежуток времени, ввиду своих характерных особенностей и преимуществ по сравнению с другими методами.

Как можно заметить по литературным данным, упоминания о данном методе, с точки зрения использования его для утилизации отходов, путем расщепления длинных цепей макромолекул, упоминается в различных источниках с середины прошлого века. Но только в последние 10-15 лет методы химической утилизации твердых бытовых отходов, в особенности методом аминолиза, становятся все более актуальными с каждым годом.

Процесс аминолиза ПЭТ на данный момент является одним из наиболее изученных и применяемых в качестве утилизации твердых бытовых отходов полиэтилентерефталата, ввиду своей эффективности и ценности получаемых соединений [132-135].

Аминолиз – аминолитическая деструкция (разложение) ПЭТ – происходит под действием таких аминоспиртов и аминов как: аминометан [136], N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин (аминоэтиленэтаноламин) [137], 2-амино-2-метил-1-пропанол и 1-амино-2-пропанол [138], иминодиэтанол [141,143,145-148], триэтаноламин (ТЭА) [141,143,145,146,148], этилендиамин (1,2-диаминоэтан) [136,139,145,146,149], трет-бутиламин [136], 3-амино-1-пропанол [140, 142], глицинол (этаноламин (ЭА), моноэтаноламин (МЭА)) [136,141,144-146,149], гексаметилендиамин (гексан-1,6-диамин) [145,146,148], полиэтиленполиамин (ПЭПА) [145, 146], моногидрат гидразина [147], диэтилентриамин, триэтилентетраамин [148], бензиламин, анилин, парафенилендиамин [149]. В ходе такой реакции образуются различные продукты, в зависимости от применяемого аминоспирта, либо амина [108, 150].

В общем виде реакцию аминолиза ПЭТ можно представить в следующем виде (рисунок 8).

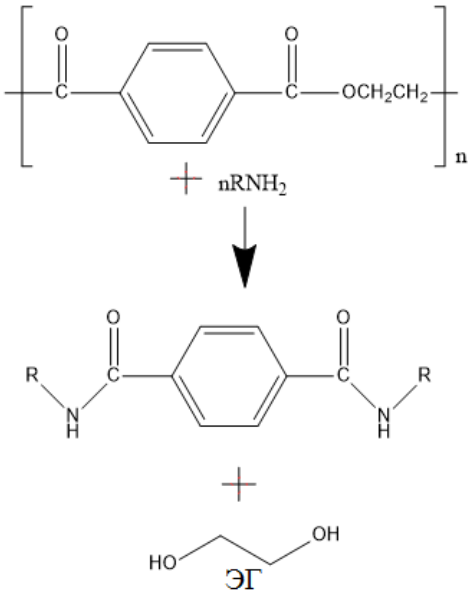



Рисунок 8 – Схема аминолиза ПЭТ

Аминолитическая деструкция ПЭТ обычно проводится в присутствии различных катализаторов, которые могут иметь как достоинства, так и недостатки. С одной стороны, применение катализатора должно способствовать атаке атома азота на карбонильный углерод, делая его при этом более электрофильным, что приводит к сокращению времени реакции. С другой же стороны, окисление ЭГ осуществляется в присутствии катализатора, изменяя при этой химические характеристики получаемых продуктов реакции, например, амидов [63,151,152].

Изучалась глубокая амнолитическая и аминогликолитическая деградация ПЭТ на основе полиаминов или аналоги ТЭА, в узком температурном диапазоне (200-210 °C) и молярном соотношении мономерного звена к амину 1:2. Для того, чтобы достигнуть заданную цель использовались полиамины, иминодиэтиламин, триэтилентетрамин (ТЭТА), а также их комбинацию,

дополнительные смеси ТЭТА с парафенилендиамина, либо ТЭА. Результаты работы продемонстрировали, что продукты реакции аминолиза могут применяться как отвердители жидких эпоксидных смол, в качестве разнообразных антикоррозионных и защитных покрытий [153-158].

Сообщалось о том, что продукт аминогликолиза может быть пригоден для отверждения красок на водной основе, а также в применяться в качестве полиола при получении пенополиуретанов [159-164].

Реакция ПЭТ в форме порошка с моногидратом гидразина была проведена Гоже. В реакторе периодического действия при 339 °К и атмосферном давлении. Для увеличения конверсии отходов ПЭТ в качестве катализатора использовался ацетат свинца. Кроме того, время реакции варьировалось от 30 до 240 минут с 30-минутными интервалами, и использовался размер частиц от 50 до 512,5 мкм. В реакционную смесь вводили циклогексиламин с целью повышения скорости реакции. В этом случае разложение ПЭТ привело к появлению нового продукта, а именно сомономерного терефталогидразида и мономерного ЭГ. Определены оптимальный размер частиц ПЭТ и время реакции (кипения) - 128 мм и 3 часа. По сделанным выводам, аминолитическая деструкция отходов ПЭТ непосредственно зависит от времени реакции; с другой же стороны время реакции обратно пропорционально размеру разлагаемых частиц ПЭТ. Кроме этого, в работе [165] разработана кинетическая модель и проведено моделирование эксперимента.

Харадом и Шуклой был исследован процесс аминолиза ПЭТ, используя волокна и одноразовые пластиковые бутылки, при применении избытка МЭА. Молярное соотношение ПЭТ:МЭА составило 1:6, а в качестве применяемых катализаторов можно выделить этановую кислоту, ацетат Na и сульфакт К в количестве 0,3-1,5% по массе ПЭТ. Реакция проводилась с применением обратного холодильника и временем реакции до 8 часов. В результате реакции был получен бис (2-гидроксиэтилен) терефталамид (БГЭТФА). Для его выделения и очистки в реакционную массу проводилась добавка дистиллированной воды (избыток) при перемешивании. Установлено, что все выбранные катализаторы могут быть использованы для проведения данного процесса. Максимальный выход БГЭТФА наблюдался при концентрации катализатора в 1% при температуре реакции 80 °С. Для оценки полученного БГЭТА были использованы различные аналитические методы идентификации [166].

Эльсайед и Фараг использовали способ, аналогичный Шукле и Хараду, для получения БГЭТФА посредством аминолиза. Затем ненасыщенные полиэфиры различной химической структуры были синтезированы реакцией БГЭТФА с малеиновым ангидридом (МА) и насыщенными алифатическими двухосновными кислотами, такими как декандиовая кислота (ДДК), тетрадекандиовая кислота (ТДК) и октадекандиовая кислота. Для исследования химической структуры получаемых полиэфиров применялся метод 1Н-ЯМР анализ [167].

Аналогичный подход, для получения БГЭТФА, Шуклы и Харада был использован исследователем Шамси в своих работах. В дальнейшем были получены ПУ с использованием БГЭТФА, 1,4-бутандиола, простого эфира с различными молярными соотношениями изоцианата - гексаметилендиизоцианата (ГДМИ). Проведена оценка термических, а также физико-механических и физико-химических свойств полученных ПУ, где в качестве удлинителя цепи применялся БГЭТФА [168].

Сони с группой исследователей провели аминолиз отходов ПЭТ моногидратом гидразина при температуре окружающей среды и атмосферном давлении. Затем продукт разложения ПЭТ был использован для синтеза УФ-отверждаемого олигомера акрилового ароматического амида посредством реакции отщепления нуклеофильного присоединения с избытком акрилоилхлорида, во время которой группа $-NH_2$ продукта реакции аминолиза атакует карбонильный углерод хлорангидрида, а затем удаляется молекула HCl. Полученный олигомер затем может быть использован вместе с другими акрилатными мономерами в УФ-отверждаемых препаратах, таких как усилители адгезии на металлических/стеклянных подложках [169, 170].

Тавфик предложил использовать БГЭТФА в качестве пигмента в антикоррозионных покрытиях. Для достижения этой цели аминолиз ПЭТ проводят с использованием ЭА в присутствии подходящего катализатора, включая оксид дибутилолова, ацетат натрия и бромид цетилтриметиламмония. Интересно, что вместо традиционных методов обогрева использовалась солнечная энергия. Таким образом, тщательно герметизированную круглодонную колбу заполняли реакционной смесью, состоящей из небольших частиц ПЭТ, ЭА (ПЭТ:ЭА 1:4 по массе) и катализатора (1,5 массовых % от ПЭТ), помещали в песчаную баню, подвергающуюся воздействию солнечных лучей на некоторое время летнего сезона (в течение 3 недель), для разложения ПЭТ частиц [171].

В одном из исследований Палекара с группой ученых сообщалось об аминолизе ПЭТ с МЭА и гидратом гидразина в присутствии ионных жидкостей на основе глиоксалина при атмосферном давлении. При изменении мольного соотношения компонентов реакции до 1:6 (ПЭТ:этаноламин и глиоксалин) выход дигидразида терефталевой кислоты достигал 84%, а БГЭТФА 89% при времени реакции ≤1 часа [172].

Органокаталитичесакая аминолитическая деструкция ПЭТ была проведения Фукусимой при использовании использованием 5,7-триазабицикло [4,4,0] дец-5-ена (TBD) без применения каких-либо растворителей в инертной атмосфере ($N_2$) и при комнатной температуре. В результате были получены разнообразные терефталамиды, обладающие превосходными механическими и термическими характеристиками ввиду особенностей их строения – наличия остатка терефталата и водородной связи амидной группы [173].

Полученные тример бис-(2-аминоэтил) терефталамида (БАЭТ) и α, ω-аминолиго-(этилентерефталамид) (АОЕТ) изучены Дангом и Хоангом. Реакция

получения данных соединений представляла собой бескаталитический аминолиз ПЭТ этилендиамином (ЭДА) [171].

Используя аминолитическую деструкцию отходов ПЭТ, Мор и другие синтезировали новый пластификатор на основе БГЭТФА для ПВХ. Подбирая параметры реакции, был достигнут максимальный выход БГЭТА. Следовательно, реакция разложения протекала при массовом соотношении ПЭТ/ЭА 1: 4, температуре реакции 160 °C и времени реакции 3 часа, в то время как ацетат цинка в качестве катализатора состоял из 1,5 мас.% ПЭТ [174, 175].

Капади синтезировал длинноцепочечный полиол посредством реакции раскрытия цикла бис- (3-гидроксипропил) терефталамида (БГПТФА) с ε-капролактоном с использованием дибутилоловодилаурата (ДБОДЛ), полученного в результате деполимеризации отходов методом аминолиза с использованием 3-амино-1-пропанол в присутствии катализатора (например, ацетата натрия). Затем они использовали подготовленный полиол в качестве связующего в антикоррозионных полиуретановых покрытиях [176].

Мусале и Шукла провели исследование аминолиза ПЭТ-отходов на основе диэтаноламина и этаноламина при кипячении с обратным холодильником в присутствии синтезированных глубоких эвтектических растворителей. На основе полученных результатов оптимизированы условия реакции (время, концентрация и тип катализатора, а также соотношение ПЭТ:амин). Выбранные условия привели к нескольким конечным продуктам аминолиза, а именно: $N_1$,$N_1$,$N_4$,$N_4$-тетракис (2-гидроксиэтил) терефталамид (ТГЕТА), ТФК и БГЭТФА. Сообщалось о выходе 82%, 83% и 95% для ТГЕТА, ТФК и БГЭТФА, соответственно [177].

Набор производных ароматических амидов, синтезированных и охарактеризованных Теотией путем бескаталитического аминолиза отходов ПЭТ. Для достижения заданной цели был использован спектр аминов, который включал в себя аминометан, ЭДА, ЭА и трет-бутиламин, при нормальных условиях [151].

БГЭТА был использован в рецептуре модифицированного асфальта в виде крошки для улучшения стабильности при хранении наряду с химическими и физическими характеристиками асфальтовых связующих и для изменения характеристик битумных смесей, содержащих регенерированное асфальтовое покрытие и аминолизированный конечный продукт из отходов ПЭТ, используется в качестве добавки [177-180].

Карпати проводил исследование с использованием аминолизированного конечного продукта ПЭТ с изофорондиамином (ИФД) в качестве отвердителя эпоксидной смолы. Результаты описывались при молярном соотношении ПЭТ:амин 1:2, время реакции составляло 4 часа, а температура 200 °C. Использовался катализатор в количестве 1% относительно массы ПЭТ. Полученный продукт использовался без дополнительных стадий очистки. Использование побочного продукта ЭГ и главных продуктов реакции (терефталамид-диамина) сокращало время отверждения эпоксидных смол [181].

Путем деструкции ПЭТ отходов Меавад и Ибрагим [182] пытались получить новый бифункциональный диспергирующий агент для цементов. Реакция проводилась с 4-амино-1-бутанолом с применением $C_2H_3O_2Na$ в качестве катализатора. Полученные соединения способствовали модификации текучести свежего цемента.

Имеются исследования процесса аминолитической десрукции ПЭТ аминоспиртами (диэтаноламин и моноэтаноламин) и алифатическими аминами. Сообщается, что продукты деструкции ПЭТ аминоспиртами могут быть использованы, как промежуточные соединения при получении огне- и биозащитных составов для древесины, а также может быть получена изначальная терефталевая кислота [183-185].

Одним из наиболее часто используемых катализаторов для аминолиза является ацетат цинка, но существуют исследования, где применяются двойные каталитические системы, в частности кислоты Льюиса [186].

При появлении СВЧ-излучения (микроволнового) в качестве источника нагрева, обеспечивающее быстрый нагрев за короткий промежуток времени, обладающее высокой специфичностью без прямого контакта с нагреваемым материалом, появилась возможность значительно снизить экономические затраты, а также значительно сократить время протекаемых реакций, что позволило повысить удобство и экономичность относительно обычного нагрева. Данный современный метод нагрева получает все большую популярность в разрабатываемых методах химической утилизации, в частотности утилизации ПЭТ отходов методами химической деструкции [187-191].

Исследователями Пингейлом и Шуклой проводился аминолиз ПЭТ в виде волокна и измельченных пластиковых бутылок с использованием микроволнового излучения для нагрева реакционной массы вместо обычного (конвективного) нагрева. Реакция проводилась с использованием избытка этаноламина с использованием недорогих и нетоксичных катализаторов ($C_2H_3O_2Na$, $NaHCO_3$, $Na_2SO_4$). Используя данный подход наблюдался высокий выход продукта аминолиза (БГЭТА – свыше 90%) за время реакции 4 минуты [192].

Сообщалось об исследованиях процесса аминолиза ПЭТ (в качестве аминоспирта использовался ЭА), также при микроволновом излучении, но без применения каких-либо катализаторов процесса. Реакция проводилась в герметичном микроволновом реакторе. Заданных условиях полная аминолитическая деструкция ПЭТ достигалась с использованием СВЧ-излучения мощностью более 100 Ватт за короткое время (менее 5 минут). Также в данном случае было однозначно отмечена зависимость полноты протекания процесса деструкции от температуры реакции – чем выше температура (около 260 °C), тем более полно протекает процесс аминолитической деструкции, сравнивая данные с температурой ниже 180 °C [193].

Процесс аминолиза ПЭТ при воздействии микроволнового излучения также был изучен исследователями Шах и Шукла [194]. Проводилось сравнение протекания процесса при СВЧ-излучении и обычном (конвективном) нагреве.

Реакция аминолитической деструкции ПЭТ проводилась с 2-амино-2-метил-1-пропанолом и 1-амино-2-пропанолом при атмосферных условиях (давление). В качестве применяемых катализаторов можно выделить следующие: $Zn(O_2CCH_3)_2$, $C_2H_3O_2Na$. В качестве конечных продуктов реакции были получены бис (1-гидрокси-2-метилпропан-2-ил) терефталамид и бис (2-гидроксипропил) терефталамид. Наблюдалось значительное сокращение времени реакции при СВЧ-излучении – всего 5 минут, сравнительно с 3 часами при обычном нагреве в случае одинакового выхода продукта (84%) [194].

В исследовании [195] приводится сравнение процесса аминолитической деструкции отходов ПЭТ бутылок при конвективном и микроволновом нагреве реакционной массы. В качестве агента деструкции выбран гидразина гидрат. Применяемые катализаторы в данном случае были $C_2H_3O_2Na$ и $Na_2SO_4$. Для оптимизации выхода продукта реакции (терефталевого дигидразида (ТДГ)) в качестве первичного продукта рассматривалось изменение таких параметров реакции как время, концентрация катализатора и соотношение компонентов реакции (ПЭТ:гидразина моногидрат). Для конечного сравнения методов нагрева было выбрано соотношение компонентов аминолиза 1:6 (ПЭТ:амин), концентрация же катализатора составляла 1% (по массе). Применяя микроволновое излучение мощностью 700 Ватт, ТДГ получали с выходом 86% за 10 минут, относительно конвективного нагрева при 4 часах [195].

Сообщалось о подходе в разложении ПЭТ-отходов с применением в качестве аминоспирта 3-амино-1-пропанола (избыток) [196]. Проводилось также сравнение применения микроволнового излучения и обычного нагрева. В качестве катализаторов выступали $C_2H_3O_2Na$, либо $K_2SO_4$. Реакция аминолиза в заданных условиях приводила к образованию БГПТФА. Полученный БГПТФА применялся для получения 1,4-бис (5,6-дигидро-4Н-1,3-оксазин-2-ил) бензола, который может быть использован как удлинитель цепи (при получении ПУ), сшивающего агента (для ПУ и эпоксидных смол). Высокий выход продукта БГПТФА достигался за 7 минут (микроволновой нагрев) и 5 часов (конвективный нагрев) [196].

Проводилось сравнительное исследование различных методов деструкции ПЭТ в присутствии ЭДА. В качестве параметров сравнения были выбраны различные излучения, действующие на реакционную массу: ультразвуковое и ультрафиолетовое, микроволновое и солнечная энергия в сравнении с обычными условиями нагрева. Во всех перечисленных случаях разложение ПЭТ приводило к одинаковым продуктам реакции. Определено, что микроволновое и УФ-излучение являются наиболее эффективными для полного разложения ПЭТ, относительно ультразвукового. Однако, стоит отметить, что солнечная энергия является возобновляемой и экологически чистой, что позволяет проводить процесс деструкции ПЭТ без дополнительной внешней подводимой энергии 197].

Имеются исследования проведения процесса аминолитической деструкции ПЭТ, где в качестве агента деструкции выступает этаноламин. В данном случае применялись кислотные катализаторы, которые пригодны для

повторного использования, а именно бета цеолит ($SiO_2/AlO_2$ =15 Na-форма) и монтмориллонит (KSF). Чистый продукт аминолиза БГЭТА был получен с хорошим выходом (85-88%). Для подтверждения структуры получаемого БГЭТА были использованы методы ИК-Фурье спектрометрии, дифференциально-термический анализ и ЯМР-анализ ($^1H$ и $^{13}C$) [198].

Ввиду всего вышеперечисленного можно заключить, что аминолиз является один из самых перспективных методов переработки отходов ПЭТ ввиду значительного разнообразия возможных продуктов деструкции, а, следовательно, их областей применения и использования. Кроме вышеупомянутых, продукты аминолитической деструкции ПЭТ и их производные могут быть использованы как различные защитные покрытия разного типа [199, 200], в качестве модификаторов уже существующих полимеров, при введение продуктов деструкции на стадии синтеза, например, биоразлагаемых полиэфир амидов [201, 202]; в качестве одного из ингредиентов для противоскользящих добавок в битум [203]; для синтеза новых гетероциклический соединений [204-206]; производные продуктов аминолитической деструкции ПЭТ могут выступать в качестве пластификаторов для ПВХ и ПЛА [207-210]; использование продуктов деструкции ПЭТ в качестве наполнителя композиций для покрытий на основе олигобутадиендиола [211] и т.д.

# ГЛАВА 2 МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения структуры продукта аминолитической деструкции ПЭТ и изучения физических и химических свойств в работе применялись следующие современные методы физико-химического анализа:

- ЯМР-спектроскопия ($^{1}H$ и $^{13}C$);
- Газовая хроматография с масс детектированием;
- Высокоэффективная жидкостная хроматография с масс детектированием;
- ИК-Фурье спектрометрия;
- Термические методы анализа.

## 2.1 ЯМР-спектроскопия

Одним из самых точных и информативных методов определения химической структуры органических веществ является метод ЯМР-спектроскопии, основанный на использовании ядерного магнитного резонанса. Наибольшее распространение в анализе органических соединений получили методы протонного магнитного резонанса ($H^{1}$ ПМР-спектроскопия) и спектроскопия на ядрах углерода-13 ($^{13}C$ ЯМР-спектроскопия) [212].

По аналогии с инфракрасной спектроскопией (ИК-спектроскопией), ЯМР анализ позволяет получить информацию о молекулярном строении органических соединений. Однако, ЯМР анализ является более информативным методов, чем ИК-спектроскопия, позволяя при этом изучать меняющиеся во времени процессы в исследуемом образце — определять константы скоростей различных реакций, величины энергетических барьеров вращения внутри молекул. Кроме того, ЯМР-спектроскопия позволяет фиксировать спектры короткоживущих промежуточных частиц, образующихся на различных этапах химических реакций [212].

При выполнении данного анализа исследуемое вещество (высокой степени чистоты) помещается в ампулу. Далее проба помещается в созданное магнитное после, где активные ядра $^{1}H$ или $^{13}C$ поглощают накладываемую электромагнитную энергию. Резонансная частота и интенсивность излученного сигнала от исследуемого образца пропорциональны силе накладываемого магнитного поля [213].

В основе ЯМР метода исследования веществ лежит принцип взаимодействия магнитных моментов атомов с внешним накладываемым магнитным полем. Под действием внешнего магнитного поля происходит ориентация спиновых моментов ядер и возникает разделение энергетических уровней, так как магнитная энергия ядра может принимать лишь отдельные значения [213, 214].

При помощи генератора высокой частоты в исследуемом веществе происходят переходы между энергетическими уровнями. Поглощение ядром энергии (резонанс) в узком диапазоне электромагнитного излучения по длинам волн, соответствующее разнице энергий основного и возбужденного состояний атома. Так как атом Н является неотъемлемой частью большинства органических соединений, а его самый распространенный изотоп ($^{1}H$) имеет ядерный магнитный момент, то ЯМР-спектроскопия продолжительное время развивалась на протонах атома водорода. Благодаря Фурье-спектрометрии чувствительность приборов ЯМР анализа увеличилась на 2–3 порядка за счет накопления большого числа сигналов. В свою очередь магнитные системы на основе сверхпроводников многократно увеличивают разрешающую способность метода [213].

Крайне важным аспектом ЯМР-спектроскопии является подбор растворителей на для исследуемых проб. В идеале растворитель должен быть апротонным. Кроме этого, крайне желательно применение легкокипящих, дешевых и инертных растворителей. В настоящее время применяются дейтерированные растворители (атом/атомы Н замещены на атомы дейтерия $^{2}H$), благодаря чему магнитное поле стабилизируется благодаря сигналу дейтерия из растворителя. Современные приборы позволяют изменять и настраивать магнитное поле относительно дейтерированного растворителя (т.н. дейтериевый канал) [214].

Широкое применение метода ЯМР-спектроскопии в органической химии связано с тем, что на резонансные частоты поглощения ядра влияет его ближнее окружение. По виду и положению в спектре получаемых сигналов возможно узнать взаимное расположение атомов исследуемого соединения. В зависимости от того, как в пространстве расположены атомы водорода энергия их взаимного влияния принимает разные значения, что обеспечивает возможность определения химической структуры молекул. В связи с тем, что интенсивность сигнала в ЯМР спектре прямо пропорциональна концентрации исследуемого вещества, метод используется и для количественного анализа без применения стандартов [213, 214].

Ограничивающими аспектами более широкого распространения ЯМР-спектроскопии является большая стоимость используемых приборов и их составных частей (электромагнитных систем на основе сверхпроводящих материалов); необходимость постоянного охлаждения электромагнитов до низких температур (использование жидкого азота, либо гелия).

## 2.2 Газовая хроматомасс-спектрометрия

Газовая хромато-масс-спектрометрия представляет собой один из гибридных методов анализа. В связи с этим метод нужно рассматривать в виде сочетание отдельно газовой хроматографии и масс-спектрометрии. В таком

случае происходящие процессы разделения и анализа происходят независимо [215].

В основе газовой хроматографии лежит принцип распределение исследуемой смеси между двумя фазами – подвижной (газ или жидкость) и неподвижной (твердый наполнитель хроматографической колонки). Каждый компонент исследуемой смеси веществ имеет определенное, свойственное только ему термодинамическое сродство к неподвижной фазе колонки. Проходя через хроматографическую колонку происходит акт адсорбции соединения на закрепленную неподвижную фазу колонки, затем, через определенное время, которое зависит от сродства компонента к неподвижной фазе, происходит акт десорбции соединения и дальнейшее продвижение его по колонке. Благодаря указанным выше физическим процессам (адсорбция-десорбция) и происходит разделение смеси веществ на составные компоненты. Чем больше длина хроматографической колонки и чем больше время анализа, т.е. длительность процесса тем более четче происходит разделение компонентов смеси [215].

Масс-спектрометрия демонстрирует совершенно другой подход. Смесь веществ, которая предварительно разделена на составные компоненты поступает в зону глубокого вакуума, где происходит их распад на фрагменты благодаря, например, «бомбардировке» потоком электронов (как один из способов ионизации). Далее происходит разделение полученных ионов в соответствии с их массами (либо отношением массы к заряду, m/z) и их детектирование – результат представляется в виде диаграммы (спектра) распределения числа ионов, соответствующих детектируемым массам ионов [216].

Объединение двух вышеуказанных методов анализа открывает огромные возможности для извлечения и идентификации большого числа соединений многокомпонентных систем. Данным объединенным методов (газовая хромато-масс спектрометрия, ГХ-МС) возможна идентификация и исследование веществ самого разного происхождения: от сточных и природных вод до проведения медицинских исследований различной направленности. Такие возможности метода обусловлены отличной разделяющей способностью современных хроматографических систем и развитостью масс-спектрометрии.

Однако, в случае использования ГХ-МС существует определенное обязательное требование к анализируемой пробе – это возможность её перевода в газообразное состояние. Такому требованию соответствуют непосредственно газы, а также жидкости и некоторые твердые вещества. Перевод твердого вещества в газообразное может происходить через его растворение в термодинамически подходящем растворителе с последующим переводом в пар. Ряд труднолетучих и малорастворимых веществ возможно проанализировать после некоторых химических превращений в более летучие, либо растворимые соединения [217].

Прибор, при помощи которого проводится такое исследование, называется хромато-масс-спектрометр (ХМС). Пройдя через хроматограф (хроматографическую колонку), проба разделяется на составные компоненты из которых состоит, а масс-спектрометр идентифицирует и проводит их анализ.

Исходя из особенностей исследуемой пробы (агрегатное состояние, растворимость, термостабильность, приблизительный состав и т.д.) может быть использована одна из следующих методик – высокоэффективная жидкостная хроматография с масс детектированием, либо газовая хромато-масс спектрометрия [215].

Анализируемая проба вводится в испаритель хроматографа (в виде газа или жидкости) и моментально переводится в газообразную форму (в случае жидкой пробы), происходит смешение с инертным газом-носителем (чаще всего гелий) в соответствии с заданным коэффициентом смешения и под давлением попадает в хроматографическую колонку. Пройдя хроматографическую колонку, исследуемая проба разделяется на составные компоненты, которые в дальнейшем подают в масс детектор [216].

Для того, чтобы получить спектр компонентов пробы, молекулы ионизируются (например, электронным ударом), датчик считывает изменения ионного тока и на основании полученных данных получается хроматограмма. Современное программное обеспечение для обработки полученных хроматограмм позволяет производить сверку полученных в ходе анализа пиков с зафиксированными ранее, и тем самым, проводится их достаточно точное качественное и количественное определение. Параллельно разделению в хроматографической колонке производится снимок масс-спектра, который дает представление о строении компонентов исследуемой пробы [215].

Исследование пробы продукта деструкции ПЭТ проводилось на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010 Plus фирмы «Shimadzu» (Япония). Отличительными особенностями данного прибора можно назвать широкий анализируемый массовый диапазон и повышенная максимальная температура ионного источника. Применяемый единый источник ионизации позволяет реализовывать ионизацию трех типов: положительная и отрицательная химическая ионизация, а также, имеющий наибольшую практическую значимость, электронный удар.

Входящий в используемую аналитическую систему хроматограф GC-2010, позволяет проводить анализ при высоких давлениях и скоростях потока подвижной фазы.

Ключевые характеристики используемого ГХ-МС спектрометра GCMS-QP2010 Plus представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики газового хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010 Plus

| Параметр | Значение |
|---|---|
| Масс-спектрометр | |
| Диапазон регистрируемых масс, m/z | От 1,5 до 1090 |
| Max. скорость сканирования, amu/s | 10000 |
| Источник ионов | Двойной филамент |
| Температура ионного источника, °C | От 100 до 300 |
| Энергия ионизации, эВ | 10-200 |
| Возможные способы ионизации | Положительная и отрицательная химическая ионизация, электронный удар |
| Система вакуумирования | Два турбомолекулярных насоса; дифференциальная (мощность 179 и 185 л/с) |
| Максимальная скорость газа-носителя через колонку, мл/мин. | 15 |
| Масс-спектрометр | Квадрупольный с системой «pre-rod», (препятствует загрязнению квадруполя и уменьшает шум) |
| Чувствительность | В режиме Scan:<br>- EI 1 октафторнафталина (S/N ≥ 160)<br>- NCI 100 октафторнафталина (S/N ≥ 300) |
| Библиотеки спектров | NIST и WILEY |
| Газовый хроматограф | |
| Хроматограф | GC-2010, полный электронный контроль потоков |
| Инжектор | split/splitless, PTV, Wide bore |

Для управления прибором и обработки полученных данных использовалась программа «GCMS Solution» (версии 2.5).

Одной из главных особенностей используемого оборудования является оснащение его пиролизером. Пиролизер PY-2020iD предназначается для проведения термического разложения при высоких температурах (пиролиза) исследуемых проб в разных режимах для дальнейшего анализа смеси образовавшихся при пиролизе летучих продуктов.

В случае изучения полимерных композиционных материалов пиролизер является неотъемлемой частью аналитического оборудования. Пиролизер позволяет определять качественный и количественный состав полимерного материала, изучать деструкция исследуемых образцов и материалов.

В ходе исследования использовался метод газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010 Plus фирмы «Shimadzu» (Япония) с квадрупольным масс-фильтром. Использовалась колонка капиллярного типа (Ultra ALLOY-5, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм); в качестве неподвижной фазы колонки выступает полидиметилфенилсилоксан. Хроматограф дооснащено пиролизёром марки PY-2020iD, для исследования твердых проб.

Пиролизёр PY-2020iD (чашечного типа) представляет из себя насадку (печь), жестко закрепленную на ГХ, соединенную с основным узлом инжекции.

Параметры режима анализа проб приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры используемых режимов прибора GCMS-QP2010 Plus

| Параметр прибора | Значение |
|---|---|
| Газовый хроматограф | |
| Температура рабочей зоны пиролизёра, °С | 400 и 550 |
| Температура инжектора, °С | 300 |
| Режим ввода пробы | Split (с разделением потока) |
| Коэффициент деления потока | 100 |
| Поток газа-носителя (гелий марки А) через колонку | |
| Режим программирования температуры колонки: | |
| - начальная | 70 °С в течение 5 мин. |
| - подъём со скоростью | 10 °С в мин до 300 ºС |
| - кондиционирование колонки | 300 °С в течение 45 мин. |
| Масс – спектрометр | |
| Температура интерфейса, °С | 300 |
| Температура ионного источника, °С | 200 |
| Способ ионизации | Электронный удар (70 эВ) |
| Режим сбора данных | Scan |
| Диапазон сканируемых масс, а.е.м. | 50-320 |

Для анализа образец продукта деструкции ПЭТ и олигоэфирамид массой ≈ 0,005 грамма помещался в металлический микротигель, фиксирующийся на проволочном держателе. Затем тигель с образцом закреплялся над узлом инжекции с последующим перемещением микротигеля в горячую зону для пиролиза.

Последующая обработка полученных данных проводится при помощи программного обеспечения «GCMSSolution», версии 2.5 с целью идентификации найденных компонентов исследуемой пробы путём сравнения экспериментальных масс-спектров с данными из библиотеки масс-спектров

(библиотека NIST 05; ≈200000 масс-спектров соединений органической природы).

## 2.3 Высокоэффективная жидкостная хромато-масс спектрометрия

Для изучения структуры полученного продукта аминолитической деструкции ПЭТ (диамида терефталевой кислоты) использовался метод высокоэффективной жидкостной хроматомасс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС).

ВЭЖХ-МС является гибридным методом анализа, объединяющий высокоэффективную жидкостную хроматографию (ЖХ) и масс-спектрометрию (МС). Использование ЖХ обусловлено эффективностью разделения обширный спектра органических соединений разной природы, в том числе термически нестабильные компоненты и соединения с относительно высокой ММ. МС является эффективным и информативным методом для изучения химической структуры органических соединений, анализа сложных по строению и составу веществ, а также смесей на их основе. Метод МС позволяет определять ММ, состав молекул и их составных частей (фрагментов), их взаимосвязь между собой. По полученным данным МС находят корреляцию между характеристиками молекул и ионов (по строению), образующихся в результате ионизации. Существует возможность тандемной (совместной) масс-спектрометрии [218].

В первую очередь на хроматографической колонке происходит разделение пробы на составные компоненты. Затем каждый отдельный компонент попадает в первый масс-фильтр (квадруполь), где происходит разделение первичных ионов, образованных на первой стадии в результате «мягкой» электрораспылительной ионизации. Такие частицы по химическому строению похожи на неионизированные молекулы - «родительские» ионы (ионы-прекурсоры). Далее ионы-прекурсоры поступают во второй квадруполь, где происходит фрагментация за счет энергии соударения с атомами инертного газа (Ar). Ионы, образующиеся на второй стадии, называются ионы-продукты (дочерние ионы). Далее дочерние ионы проходят третий масс-фильтр и после этого попадают на детектор [219-221].

Анализ продукта деструкции ПЭТ проводился на тандемном ВЭЖХ-МС спектрометре LCMS-8040 (фирмы «Shimadzu») с трехквадрупольной системой. Прибор оборудован хроматографической колонкой «Dr. Maisch Reprosil-Pur Basic C18» 100×2 мм (размер зерен неподвижной фазы 3 мкм).

Подготовка проб к анализу.

Исследуемый образец (навеска 1 мг) растворяли в 10 мл метанола, с последующей фильтрацией шприцевым фильтром из полиамида с диаметром пор 0,2 мкм.

Условия проведения анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Условия проведения анализа

| | |
|---|---|
| Объем дозируемой пробы, мкл | 5 |
| Температура в термостате колонок, °С | 35 |
| Скорость движения подвижной фазы, мл/мин. | 0,25 |
| Режим извлечения веществ (элюирования) – двойной (бинарный) градиент:<br>Фаза А – 0,1 %-ный раствор метановой кислоты (водный);<br>Фаза Б - этаннитрил: начальное содержание 10 % с начала анализа, повышение до 70 % в течение 8 мин;<br>выдержка при 70 % в течение 7 мин. | |
| Тип ионизации – электроспрей (положительная полярность) | |
| Ионизирующее напряжение, кВ | 3,5 |
| Температура интерфейса, °С | 400 |
| Температура линии десольватации, °С | 250 |
| Скорость газа – распылителя ($N_2$), л/мин. | 3 |
| Скорость газа – осушителя ($N_2$), л/мин. | 15 |
| Режим сбора данных: Scan с регистрацией отношения массы к заряду (m/z) в диапазоне от 50 до 1000 | |

Постобработка данных осуществляется в программном обеспечении «LabSolutions LCMS», версии 5.86.

## 2.4 ИК-Фурье спектрометрия

Главное назначение ИК-Фурье спектрометров заключается в получении колебательного спектра исследуемого образца (соединения). В результате сканирования образца в заданных спектральных интервалах, накапливается информация о пропускании (либо поглощении) того или иного части электромагнитного спектра (в инфракрасной области), что по итогу выглядит, как спектр поглощения, либо пропускания в заданном интервале длин волн. Чаще всего в ИК-спектрометрии исследуются образцы в виде тонких пленок (полимерных), но также, благодаря дополнительным приставкам в современных приборах, реализуется возможность сканирования спектра жидких образов (между двумя KBr стеклами) и твердых образцов в виде мелкодисперсного порошка. Кроме этого, существует возможность прессования твердых порошков, в смеси с порошком KBr, в таблетки [222].

Поглощение образцом ИК излучения в той или иной области (достаточно узкой) обусловлено химическим строением исследуемого соединения. Связи С-Н, С-С, С-О и т.д., а также функциональные группы органических соединений (-ОН, =О, -С-О-С-, -СООН, -С(О)О-, $-NH_2$ и т.д.) имеют определенные области поглощения ИК излучения, которые характерны именно тем длинам волн, соответствующим энергиям возбуждения колебаний. В результате поглощения излучения происходит возбуждение колебательных движений молекул (групп

атомов), что приводит к снижению проходящего излучения, попадающего на детектор [223].

Неотъемлемой и обязательной частью всех ИК-спектрометров является монохроматор (призменный), который выполняет функцию разделения «белого света» (полихроматическое излучение) на отдельные монохроматические пучки с различной длиной волны. После этого излучение попадает на образец, отражается (например при диффузионном методе исследования образцов в виде порошка), либо проходит сквозь него (тонкие пленки, жидкости между стеклами из бромида калия). Прошедшее сквозь или отраженное от образца излучение попадает на детектор [224].

Исследования ИК-спектра проводились на инфракрасном Фурье спектрометре FTIR-8400S фирмы «Shimadzu»:

В качестве источника излучения выступает высокотемпературный керамический элемент.

Светоделитель – пластинки из бромида калия (KBr) с покрытием из германия.

Однолучевая оптическая система.

Высокочувствительный детектор DLATGS (термостабилизированный). Спектральный диапазон от 7800 до 350 обратных сантиметра. Трехступенчатая скорость перемещения зеркала: 2,8 – 5 – 9 мм/сек.

## 2.5 Термический анализ

В основе группы методов термического анализа лежит принцип измерение зависимости физических свойств веществ от температуры. Образец нагревают, либо охлаждают от и до заданной температуры с определенной скоростью нагрева. Результаты таких измерений представляют собой термограммы.

Для получения информации о составе и свойствах материалов используются 3 метода - дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциально термический анализ (ДТА) и термогравиметрический анализ (ТГА).

Данные виды анализа можно использовать для контроля качества и состава веществ разного характера: природных и синтетических – металлы и сплавы металлов, резины, пластмассы, композиционные материалы и т.д.

### 2.5.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия

ДСК анализ основан на фиксировании количества тепла (энергии) необходимого для установления температурного равновесия между исследуемым образцом и образцом сравнения в одинаковых температурно-

временных режимах (температура образцов, скорость нагрева/охлаждения). В результате получается зависимость дифференциальной энтальпии от температуры. В ходе анализа образцы получают одинаковое количество тепла (дискретно, порциями) с целью соблюдения их одинаковой температуры – изотермический режим [225].

Методом ДСК возможно изучение состав веществ, а также измерение их тепловых характеристик.

### 2.5.2 Дифференциальный термический анализ

Метод ДТА подразумевает одновременный нагрев исследуемого образца и образца сравнения ($Al_2O_3$, SiC, стеклянный шарик). Происходит фиксирование разности температур при постоянной её повышении [225].

На кривой ДТА находятся минимальные и максимальные значения. Минимумы обусловлены эндотермическими эффектами в образце при охлаждении образца. Максимумы – экзотермические эффекты.

ДТА применяют для анализа образцов природного и техногенного характера: полимеров, оксидов, стекол и т.д. ДТА применим для построения и изучения фазовых диаграмм, что особенно актуально при исследовании полимерных образцов. ДТА можно изучать процессы фазовых переходов и процессы старения полимеров. Главная проблема таких процессов заключается в том, что многие из них с участием полимеров протекают относительно с малой скоростью. В связи с этими наблюдаемые эффекты значительно зависят от скорости нагрева образцов, характеристик температурной модуляции и других переменных параметров, а также условий эксперимента [226].

### 2.5.3 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) представляет собой широко распространенным метод физического анализа полимеров. Дериватограф (прибор для ТГА) является термоаналитическим устройством, которое измеряет изменение массы образца (ТГА) и скорость изменения массы (ДГА) для одного и того же образца, другими словами позволяет одновременно измерять дифференциальную и интегральную кривые потери массы образца. Фиксируя в течение времени температуру и потерю массы, определяют температуру деструкции и делают выводы о содержании тех или иных веществ в исследуемом образце (пластификаторы, наполнители, антиоксиданты, противостарители и т.д.). При нагревании образец в среде инертного газа рассматривают термическое разложение полимера, при нагревании в присутствии кислорода воздуха - термоокислительную деструкцию.

Происходит измерение зависимости массы образца от времени при заданной скорости нагрева. Для измерений требуются крайне точные весы, нагревательное устройство (печь) и устройство для создания реакционной, либо инертной атмосферы в нагревательном устройстве [227].

Область применения - изучение процессов окисления и разложения веществ, изучение физических процессов (испарение, десорбция, возгонка).

В данной работе применялось оборудование фирмы Shimadzu DSC-60 и DTG-60. Скорость нагрева образца составляла 10 °С в минуту.

## 2.6 Определение среднечисловой молекулярной массы

Определение среднечисловой молекулярной массы полученного олигоэфирамида осуществлялось вискозиметрическим способом с применением уравнения Марка-Хаувинка (формула 1).

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}\ , \qquad (1)$$

где [η] – характеристическая вязкость;

К – константа, зависящая от выбора системы растворитель-полимер, тактичности полимера, разветвленности, полидисперсности, температуры и других факторов (от $10^{-2}$ до $10^{-5}$);

α – константа, зависящая от конформации макромолекулы, термодинамического качества растворителя и температуры (0,5-2,0);

М – среднечисловая молекулярная масса.

При определении вязкости разбавленного раствора высокомолекулярного соединения (полимера) производят измерение времени истечения $\tau_0$ и τ одинаковых объемов растворителя и раствора заданных концентраций в капиллярном вискозиметре при заданной температуре окружающей среды. Концентрацию раствора выражают в г/100 мл.

Данный способ является косвенным, так как требует знание констант К и α.

## 2.7 Изготовление резиновых смесей

Резиновые смеси с полученным диамидом терефталевой кислоты и олигоэфирамидом, а также модельные (пустые смеси сравнения без добавок) резиновые смеси, были изготовлены в микросмесителе лабораторном, в котором объём загрузочной камеры составляет 0,1 л, производства ООО «Полимермаш Групп». Изготовление резиновых смесей производилось в одинаковых, соответствующих рецептурам режимах смешения.

В таблице 4 представлены режимы смешения исследуемых резиновых смесей.

Таблица 4 – Режимы смешения резиновых смесей

| Смешение резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука | | | |
|---|---|---|---|
| Операция/загрузка компонентов | Время смешения, мин | Скорость смешения, об/мин | Температура, °С |
| Каучук | 2 | 40 | 90 |
| БГЭТДА/олигоэфирамид | 5 | 40 | |
| Сажа (П803) и стеариновая кислота | 3 | 40 | |
| Окись цинка | 2 | 40 | |
| Каптакс | 1 | 60 | |
| Сера | | | |
| Смешение резиновых смесей на основе хлоропренового каучука | | | |
| Каучук | 3 | 40 | 80 |
| Оксид магния и БГЭТДА/олигоэфирамид | 2 | 30 | |
| ДФГ | 5 | 30 | |
| П803 | | | |
| Оксид цинка | 3 | 30 | |
| ТМТД | 3 | 40 | |
| Сера | | | |

## 2.8 Методы исследования резиновых смесей и вулканизатов

### 2.8.1 Изучение вулканизационных характеристик

Снятие вулканизационных характеристик осуществлялось на оборудовании Moving Die Rheometer, фирмы Prescott Instruments Ltd. Проведение испытаний осуществлялось в соответствии с ГОСТ 12535-84 «Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулкаметре». Вулканизационные кривые были сняты в режиме 160 °С в течение 30 минут для всех исследуемых резиновых смесей (на основе бутадиен-нитрильного и хлоропреновых каучуков).

### 2.8.2 Определение вязкости сырых резиновых смесей

Вязкость сырых резиновых смесей (по Муни) определялась на ротационном вискозиметре Mooneyline MV Variable Speed, фирмы Prescott Instruments Ltd. Проведение испытаний осуществлялось в соответствии с ГОСТ 10722-76 «Каучуки и резиновые смеси. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации». Температура проведения

испытаний 100 °С. Предварительный прогрев образца 1 минута, время вращения ротора 4 минуты, скорость вращения ротора 2 об/сек.

2.8.3 Определение упруго-прочностных характеристик

Определение упруго-прочностных характеристик резин производилось на машине разрывной AG-X 5 kN, фирмы Shimadzu. Проведение испытаний осуществлялось в соответствии с ГОСТ 270-75 «Резина. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении». Испытания проводились при комнатной температуре (23±2 °С) и скорости движения активного захвата 500±50 мм/мин.

2.8.4 Определение твердости по Шору А

Твердость вулканизатов определялась в соответствии с ГОСТ 263-75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А». Измерение проводят в трех различных точках образца с расстоянием между точками измерения не менее 5 мм и расстоянием до края образца не менее 13 мм.

2.8.5 Определение эластичности по отскоку

Определение эластичности по отскоку осуществлялось в соответствии с ГОСТ 27110-86 «Резина. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба». Испытание проводят при комнатной температуре (23±2 °С). По исследуемому образцу производят предварительно 3 удара в одну точку (так называемая механическая стабилизация) и на последующих трех ударах отмечают показания на приборе.

2.8.6 Испытание на ускоренное старение

Испытания на ускоренное старение и теплостойкость проводилось в соответствии с ГОСТ ИСО 188-2013 «Резина и термоэластопласты. Испытания на ускоренное старение и теплостойкость». Время старения 24 часа при температуре 100 °С. До и после старения оценивались упруго-прочностные показатели вулканизатов.

2.8.7 Определение совместимости компонентов

Для определения совместимости компонентов использовался параметр растворимости. Данный параметр был рассчитан по методу Аскадского (метод групповых вкладов). В соответствии с формулой 2 находят параметр растворимости полимера и компонентов.

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} \Delta E_i^*}{N_A \sum \Delta V_i}, \quad (2)$$

где $N_A$ – число Авогадро;

$\Delta E^*$ - энергия когезии жидкости, уменьшенная во столько же раз, во сколько ван-дер-ваальсов объем молекулы меньше мольного объема. Величина аддитивная (суммарная);

$\Delta V_i$ – инкремент объема рассматриваемого атома.

В первую очередь по параметру растворимости можно судить возможности растворения веществ в выбранных растворителях, но также по данному параметру можно судить и о совместимости компонентов в эластомерных композициях. Взаиморастворимыми (совместимыми) считаются компоненты, разность параметров растворимости которых меньше 2.

Данный подход расчета заключается в том, что структура полимеров определяется на молекулярном уровне конформациями, конфигурацией и способами взаимной упаковки макромолекул [228].

## 2.9 Объекты исследования аминолитической деструкции

В разделе, посвященном изучению процесса аминолитической деструкции ПЭТ, а также при проведении процесса поликонденсации продукта деструкции ПЭТ (диамида терефталевой кислоты), были использованы следующие соединения:

1) Полиэтилентерефталат – измельченные отходы ПЭТ (различного цвета) с размером частиц от 0,1 мм (порошок ПЭТ) до 5х5 мм;
2) Моноэтаноламин технический (ТУ 2423-159-00203335-2004, производства «Казаньоргсинтез»);
3) Триэтаноламин технический (ТУ 2423-168-00203335-2007, производства «Казаньоргсинтез»);
4) Орто-фосфорная кислота, ХЧ (ГОСТ 6552-80);
5) Диметилсульфоксид , ХЧ (ТУ 2635-114-44493179-08);
6) Диметилформамид, ХЧ (ГОСТ 20289-74)

### 2.9.1 Полиэтилентерефталат

Полиэтилентерефталат (ПЭТ, ПЭТФ, Лавсан) — термопластичный материал, один из самых распространенных полиэфиров, является продуктом поликонденсации терефталевой кислоты (диметиловым эфиром терефталевой кислоты) и этиленгликоля; вещество без цвета (прозрачное в аморфном состоянии), либо белое в кристаллическом состоянии, твердое. Изменение цвета ПЭТ обусловлено уменьшением количества кристаллической фазы (степени

кристалличности). ПЭТ применяется в первую очередь в производстве волокон, пищевых пластиков и пленок [229].

ПЭТ является один из крупнотоннажных полимеров, в частности для производства тары и упаковки для пищевых продуктов – пластиковых бутылок для воды и газированных напитков.

### 2.9.2 Моноэтаноламин

Моноэтаноламин – гигроскопичная вязкая жидкость, без цвета со специфическим запахом аминов, смешение с водой неограничено, хорошо растворим в этиловом спирте, бензоле, трихлорметане, плохая растворимость в насыщенных углеводородах [230].

Получают МЭА вместе с диэтаноламином и триэтаноламином при помощи аминолиза в жидкой фазе оксида этилена с малым количеством воды; получение в одну стадию. Смесь воды, аммиака и этаноламина подвергают разделению с помощью ректификации [230].

Хранение МЭА предусмотрено в герметичных бочках под навесом или в складских помещениях закрытого типа вдали от нагревательных (отопительных) приборов, а также на открытых площадях в емкостях с инертным газом (подушкой), в диапазоне температур от -40 до +50°С.

### 2.9.3 Триэтаноламин

Триэтаноламин – вязкая органическая жидкость без цвета, с запахом аминов, гигроскопичная, смешение с водой неограничено. ТЭА хорошо растворяется в этиловом спирте, бензоле, трихлорметане; плохая растворимость в насыщенных углеводородах [230].

ТЭА применяется в производстве различных ПАВ, например, эмульгаторов. ТЭА может выступать в качестве нейтрализатора жирных кислот, регулирует и поддерживает кислотность среды (pH) и солюбилизирует масла и другие ингредиенты, обладающие плохой растворимостью в воде [230].

ТЭА используется при получении триэтаноламинтринитрата, азотистого иприта, в качестве исходного сырья [230].

### 2.9.4 Ортофосфорная кислота

Ортофосфорная кислота представляет собой гигроскопичные бесцветные кристаллы. 85-% водный раствор ортофосфорной кислоты, не имеющей цвета и запаха, называют фосфорной.

Фосфорная кислота — трёхосновная кислота средней силы может образовывать средние или кислые соли, соответственно фосфаты и гидрофосфаты (дигидрофосфаты).

Используется при пайке в качестве флюса, для исследований в области молекулярной биологии. Применяется также, как преобразователь ржавчины,

для удаления с металлических поверхностей коррозионных отложений и повреждений. После обработки поверхности фосфорной кислотой образуется защитная фосфатная пленка, которая препятствует дальнейшему развитию коррозии. Фосфорная кислота может быть применима в составе фреонов, в морозильных установках промышленного назначения, как связующее вещество.

Кислота фосфорная не оказывает специфического токсического действия. Токсичность низкая. Растворы фосфорной кислоты вызывают раздражение глаз, дыхательных путей и слизистых оболочек. При концентрации кислоты в растворее более 10 % вызывает раздражающее действие, а выше 25 % — коррозионное действие [231].

### 2.9.5 Диметилсульфоксид

Диметилсульфоксид (ДМСО) - гигроскопичная жидкость без цвета и запаха. Широко применяемый биполярный апротонный растворитель, компонент косметических и лекарственных препаратов, как вещество, способствующее проникновению через кожу различных веществ [232].

ДМСО легко проникает через неповрежденный кожный покров, в связи с этим растворы токсичных и ядовитых веществ в ДМСО могут приводить к трансдермальному (через кожу) отравлению. Чистых ДМСО может вызывать раздражение кожи [232].

### 2.9.6 Диметилформамид

N, N-диметилформамид (ДМФА) – гигроскопичная бесцветная жидкость. Смешивается с водой и большинством органических растворителей кроме алифатических углеводородов. Слабое основание; образует неустойчивые соли с сильными минеральными кислотами [230].

ДМФА применяется в качестве растворителей в производстве полимеров; в аналитической химии (растворитель в инфракрасной спектроскопии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса); в органическом синтезе для получения альдегидов и т.д. [230].

## 2.10 Объекты исследования в резиновых смесях

В разделе, посвященном изучению резиновых смесей на основе полярных каучуков с добавлением продукта деструкции ПЭТ, а также олигомера на его основе, были использованы следующие вещества:

1) Бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40АМН (ГОСТ Р 54556-2011, производства АО «Красноярский завод синтетического каучука» (КЗСК));

В изучаемых эластомерных композициях на основе БНКС использовались следующие компоненты:

- Сера (кристаллическая) (ГОСТ 127.1-93) - агент вулканизации;

- 2-Меркаптобензтиазол (Каптакс), (ГОСТ 739-74) – ускоритель вулканизации;

- Оксид цинка (ГОСТ 10262-73) – активатор вулканизации;

- Стеарин (кислота стеариновая, техническая, ГОСТ 6484-96);

- Технический углерод П803 (ГОСТ 7885-86) - наполнитель;

- Диоктилфталат (ГОСТ 8728-88) - пластификатор;

- Дибутилфталат (ГОСТ 8728-88) - пластификатор;

- Дибутилсебацинат (ГОСТ 8728-88) – пластификатор;

2) Хлоропреновые каучуки марок CR121, CR232 и CR244 (различная скорость кристаллизации, производства Китай, Shanxi Synthetic Rubber Group Co. Ltd.).

В изучаемых эластомерных композициях на основе хлоропренового каучука использовались компоненты:

- Сера (кристаллическая) (ГОСТ 127.1-93) – агент вулканизации;

- Оксид цинка (ГОСТ 10262-73) – активатор вулканизации;

- Магния окись (ГОСТ 4526-75) - противостаритель;

- Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД, ГОСТ 25127-82) – ускоритель вулканизации;

- Дифенилгуанидин (Гуанид Ф, ГОСТ 40-80) – ускоритель вулканизации;

- Технический углерод П803 (ГОСТ 7885-86) – наполнитель.

# ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

## 3.1 Аминолитическая деструкция полиэтилентерефталата

Разработке экономически выгодных и экологически безопасных технологий утилизации отходов производства и потребления с каждым годом уделяется все больше и больше внимания. Особый интерес представляют технологии утилизации, благодаря которым могут быть получены ценные для различных отраслей промышленности соединения. Технология аминолиза позволяет рассматривать отходы полиэтилентерефталата в качестве сырья для получения новых ингредиентов эластомерных композиций.

Исследование кинетики деструкции ПЭТ осуществлялось при обычном (конвективном) нагреве и двух соотношениях компонентов 1:4:5 и 1:3:4 соответственно для ПЭТ:МЭА:ТЭА. На рисунках 9 и 10 показаны зависимости выхода продукта реакции (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида, БГЭТДА) от температуры и времени реакции.

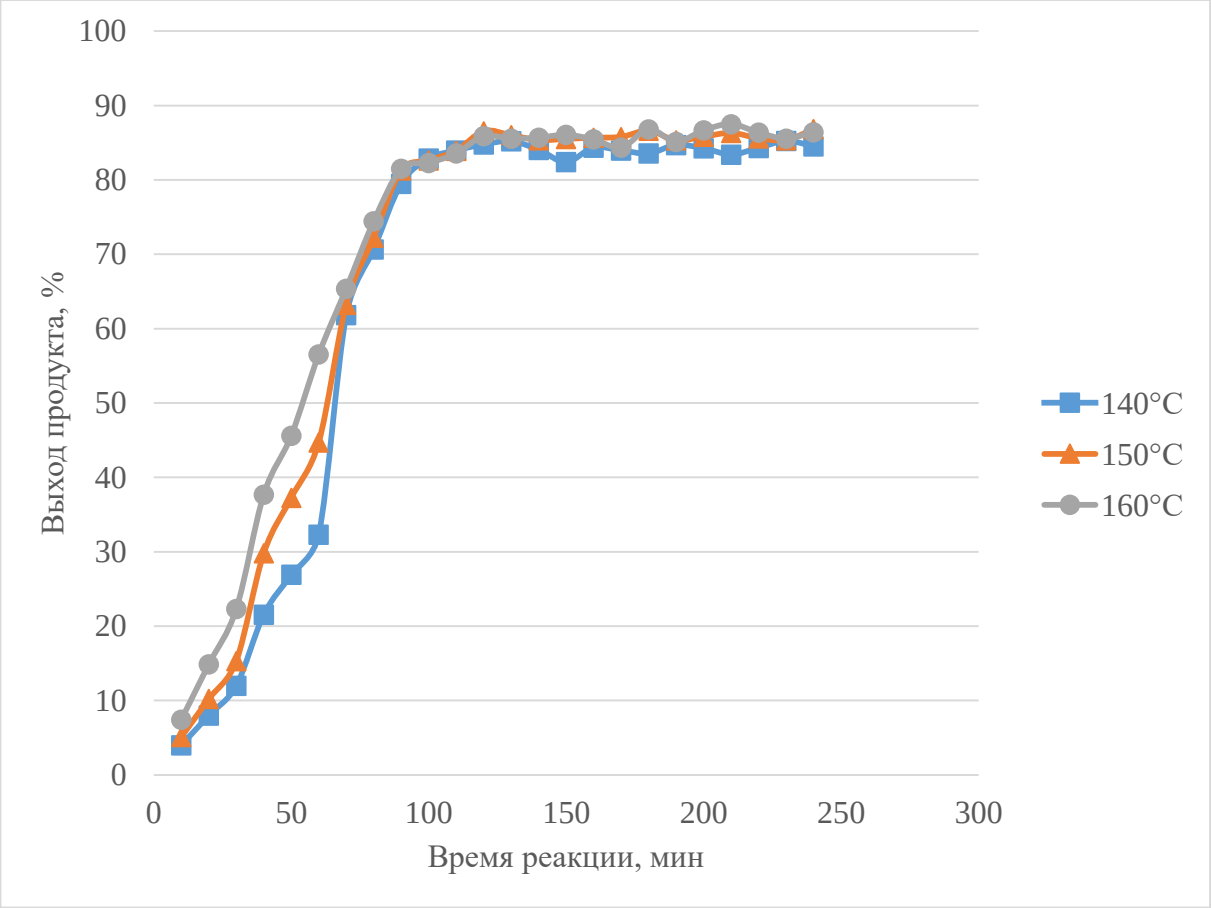



Рисунок 9 – Кинетика деструкции ПЭТ при соотношении компонентов ПЭТ:МЭА:ТЭА 1:4:5

Проведение реакции аминолитической деструкции ПЭТ при конвективном нагреве показало, что оптимальными условиями данной реакции являются температура 150 °С и время реакции 1,5-2 часа, при соотношение компонентов ПЭТ:МЭА:ТЭА 1:4:5 соответственно. При этом выход продукта может достигать от 85 до 90% (рисунок 9).

Повышение температуры до 160 °С, либо увеличение времени реакции более двух часов незначительно увеличивает выход продукта, что указывает на нецелесообразность применения данной температуры и времени более двух часов, исходя из соотношения выход продукта к затраченной на нагрев реакционной массы электроэнергией (таблица 5). Кроме этого, при данной температуре или выше смесь аминоспиртов начинает частично испаряться, уменьшая при этом объем реакционной массы. После испарения некоторого количества аминоспиртов частицы ПЭТ не смачиваются данной смесью, что также приводит к снижению и степени разложения, и выхода целевого продукта.

Снижение температуры до 140 °С и сокращение времени реакции приводит лишь к снижению выхода целевого продукта (диамида терефталевой кислоты).

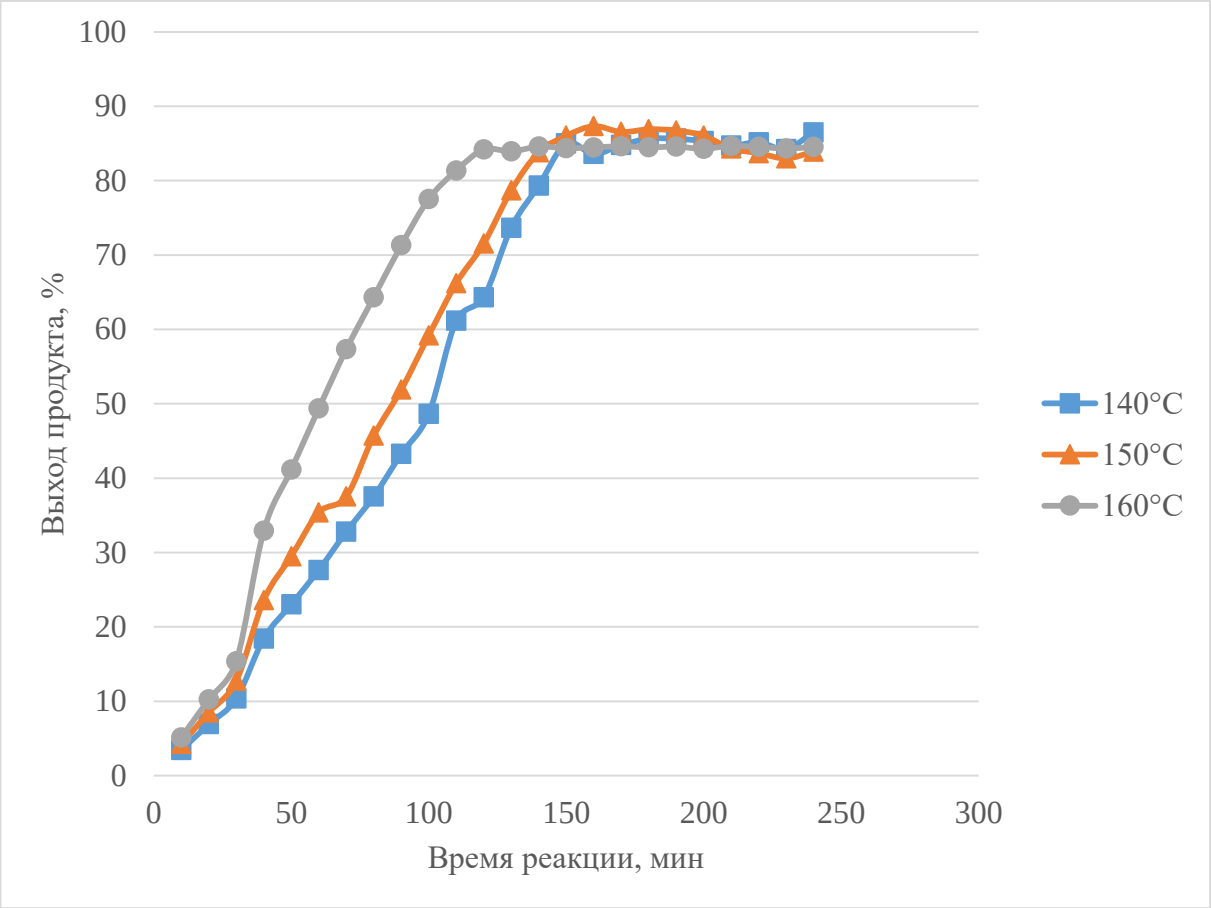



Рисунок 10 – Кинетика аминолитической деструкции ПЭТ при соотношении компонентов ПЭТ:МЭА:ТЭА 1:3:4

Выбранные соотношения аминоспиртов связаны с тем, что измельченные частицы ПЭТ должны быть полностью покрыты смесью аминоспиртов во время реакции.

Реакция деструкции проводились при конвективном нагреве, без применения катализаторов и при атмосферном давлении, т.е. в относительно мягких условиях.

Проведение данной реакции при ином соотношении компонентов, а именно при 1:3:4 для ПЭТ:МЭА:ТЭА соответственно, дает худшие результаты (меньший выход продукта), ввиду частичного испарения аминоспиртов и снижения времени контакта смеси аминоспиртов с частицами ПЭТ (рисунок 10). Варьирование времени реакции и температуры при данном соотношении компонентов не дает значительного увеличения выхода целевого продукта, а наоборот. При высокой температуре (160 °С) усиливается влияние фактора уменьшения объема реакционной массы за счет испарения аминоспиртов и при времени реакции более полутора часов наблюдается значительное уменьшение выхода продукта.

Для сравнения скоростей деструкции были использованы одни из самых распространенных катализаторов из литературного обзора (глава 1). На рисунках 11 представлена кинетика деструкции ПЭТ аминоспиртами при соотношении компонентов ПЭТ:МЭА:ТЭА 1:4:5, при 150 °С, где в качестве катализаторов применялись $K_2SO_4$, $Na_2CO_3$, $NaHCO_3$ и $CaCO_3$. Количество катализатора составляло 1% от массы ПЭТ.

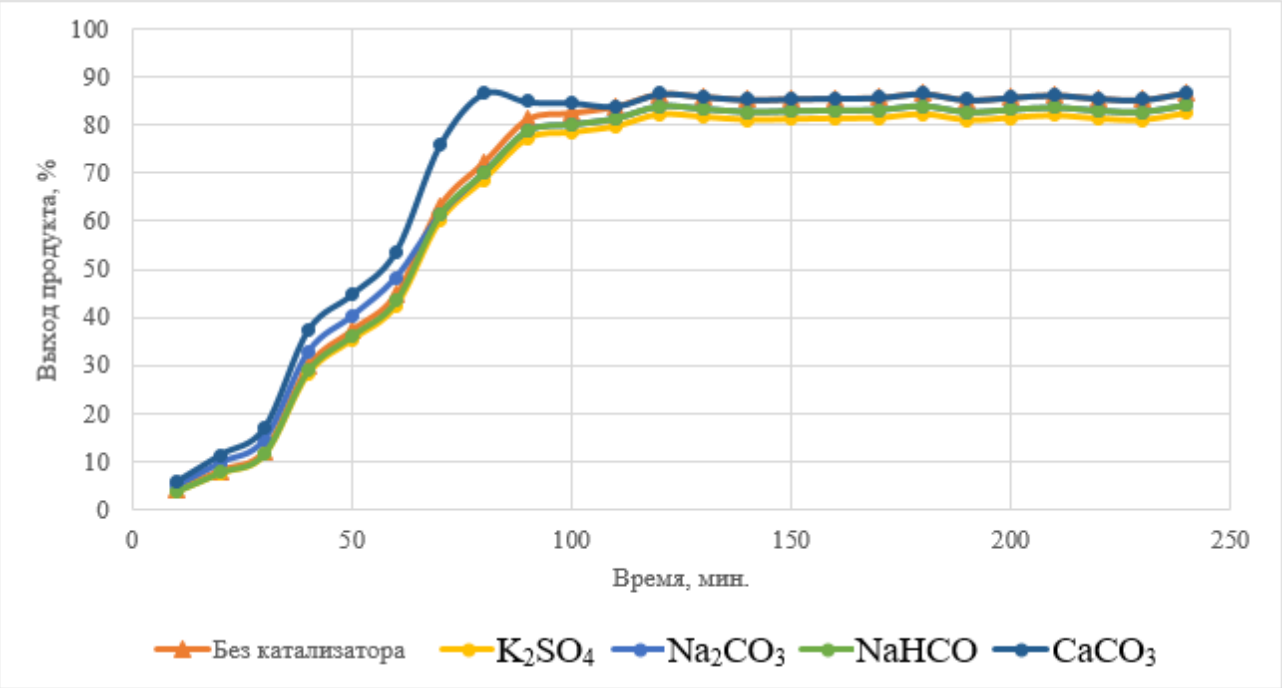



Рисунок 11 - Кинетика деструкции ПЭТ с катализаторами $K_2SO_4$, $Na_2CO_3$, $NaHCO_3$ и $CaCO_3$

При исследовании влияния катализаторов (рисунок 11), выявлено, что наиболее эффективным из выбранных является CaCO3, т.к. он в большей степени ускоряет процесс разложения ПЭТ. Остальные исследованные катализаторы показали меньшую эффективность – наблюдалось незначительное ускорение процесса при использовании Na2CO3

По окончании времени реакции и после охлаждения реакционной массы получается однородный пастообразный продукт, который включает в себя непосредственно сам продукт деструкции ПЭТ, а также остатки непрореагировавших аминоспиртов. В результате реакции деструкции полиэтилентерефталата получено белое кристаллическое низкомолекулярное соединения N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида (рисунок 11). В дальнейшем БГЭТДА очищался от непрореагировавших (избыток) аминоспиртов путем 2-3х-кратной перекристаллизацией воды. Далее полученный продукт высушивался при температуре 90 °С в течение 3 часов.

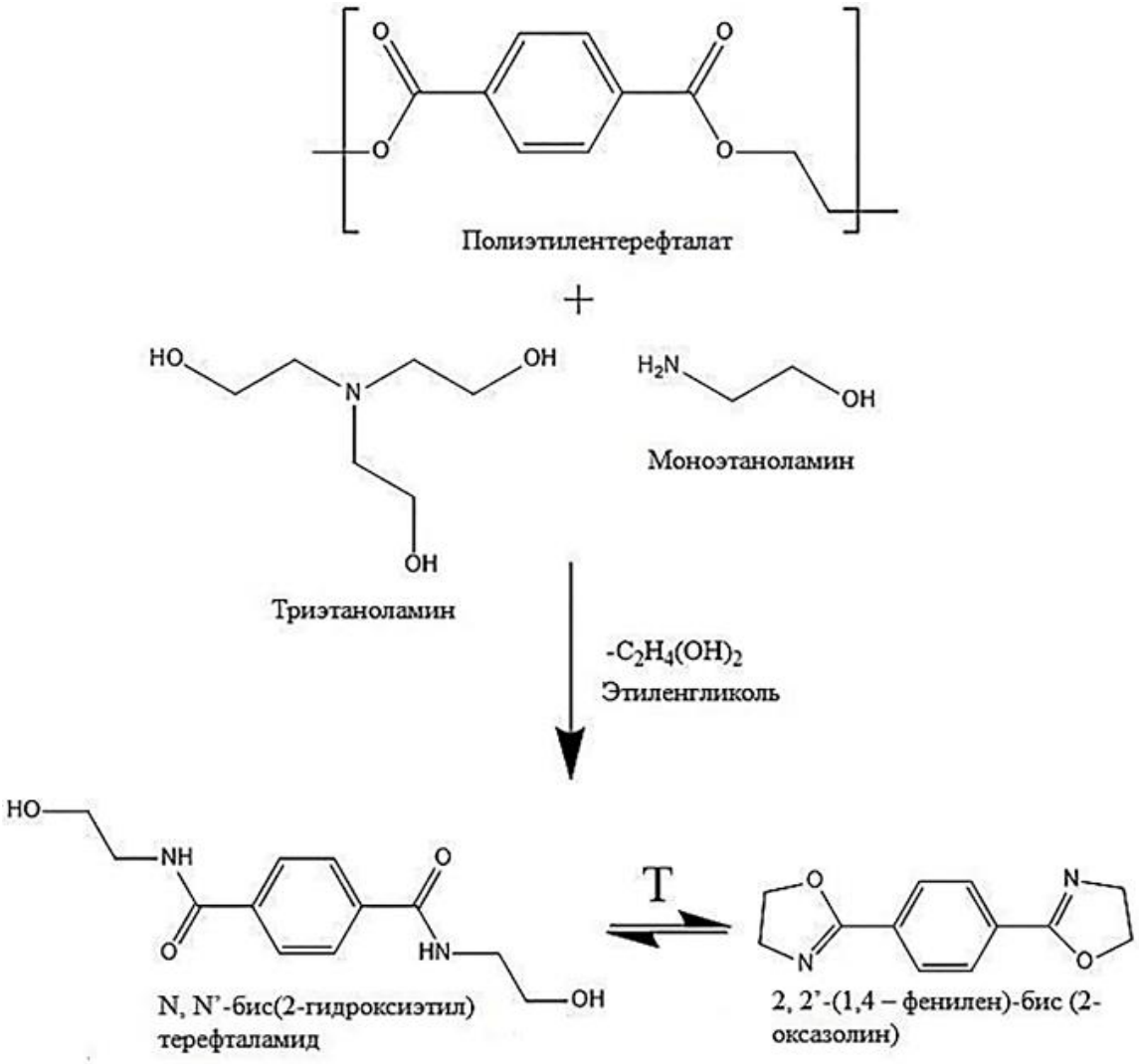



Рисунок 12 – Схема аминолитической деструкции ПЭТ

Образование 2, 2’-(1,4-фенилен)-бис(2-оксазолин) происходит при быстром нагреве полученного продукта деструкции ПЭТ с отщеплением двух молекул воды и замыканием оксазолиновых циклов, что подтверждено благодаря газовой хромато-масс спектрометрии, которая проводилась при температуре пиролиза 400 °С.

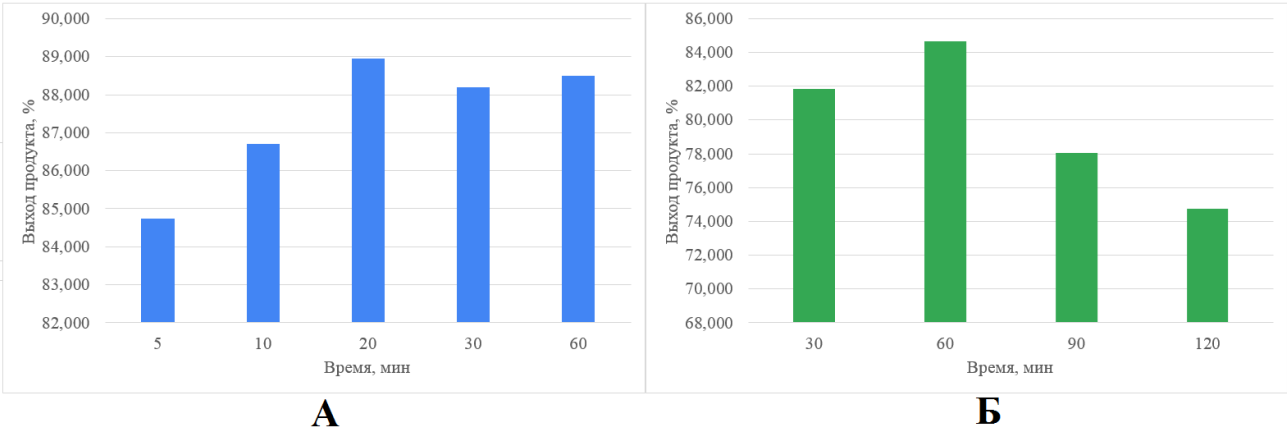
У полученного диамида терефталевой кислоты наблюдается растворимость в ДМФА и ДМСО (при нормальных условиях), а также при повышенной температуре (80-90°С) в воде. Температура плавления кристаллов 226°С (на основе данных термоанализа приложение В).

Кроме этого, производилась оценка необходимого количества электроэнергии для обеспечения заданной температуры процесса. В таблице 5 представлены данные по затратам электроэнергии на нагрев реакционной массы при различной температуре и времени реакции.

Таблица 5 – Затраты электроэнергии на нагрев реакционной массы (конвективный нагрев)

| Температура реакции, °С | Время реакции, мин | Количество затраченной электроэнергии, кВт/ч |
|---|---|---|
| 140 | 30 | 0,12 |
| | 60 | 0,24 |
| | 90 | 0,36 |
| | 120 | 0,48 |
| | 150 | 0,60 |
| | 180 | 0,73 |
| 150 | 30 | 0,14 |
| | 60 | 0,27 |
| | 90 | 0,41 |
| | 120 | 0,56 |
| | 180 | 0,69 |
| 160 | 30 | 0,16 |
| | 60 | 0,32 |
| | 90 | 0,48 |
| | 120 | 0,65 |
| | 180 | 0,81 |

Помимо этого, для снижения итоговых затрат на проведение процесса разложения ПЭТ использовался только один аминоспирт, а именно моноэтаноламин. Данные по кинетике деструкции ПЭТ при взаимодействии с моноэтанолвамином, в соотношении 1:5 (ПЭТ:МЭА), представлены на рисунке 13. В данном случае измельченный ПЭТ представляли собой порошок, со средним размером частиц приблизительно 1 мм.




**А** **Б**

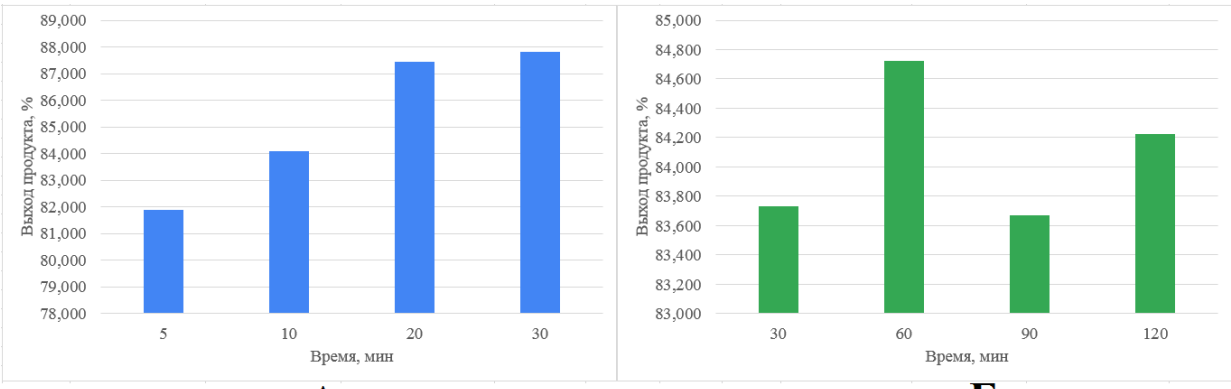
Рисунок 13 – Диаграммы сравнения кинетики деструкции ПЭТ под действием моноэтаноламина (порошок): А - при кипячении; Б – выдержка при 160 °С

Как видно из рисунка 13 (А) при кипячении реакционной массы (170 °С) максимальный выход целевого продукта составлял практически 89% при 20 минутах кипячения. При более длительном времени кипячения выход продукта колеблется в пределах 1%, что соответствует погрешностям измерений, либо потерям при перекристаллизации и очистке конечного продукта деструкции.

Стоит так же отметить, что при кипячении реакционной массы в течение 5-10 минут, наблюдается выход продукта от 84,5% практически до 87%. Такой выход продукта при малом времени реакции обусловлен высокой температурой реакции.

На рисунке 13 (Б) при времени выдержки более 60 минут наблюдалось снижение выхода целевого продукта, ввиду испарения моноэтаноламина, т.к. в данном случае температура реакции была близка к температуре кипения данного аминоспирта. Максимальный же выход продукта в данном случае наблюдался 84±1,5%.

Для сравнительной оценки различных способов нагрева аминолитическая деструкция ПЭТ проводилась при кипячении реакционной массы и выдержке при 160 °С в присутствии только моноэтаноламина (рисунок 14). Образец ПЭТ в данном случае представлял собой частицы со средним размером 5х5 мм, соотношение компонентов 1:5, соответственно для ПЭТ:МЭА.




**А** **Б**

Рисунок 14 – Диаграммы сравнения кинетики деструкции ПЭТ под действием моноэтаноламина (частицы): А - при кипячении; Б – выдержка при 160 °С

Из данных рисунка 14 (А) можно заметить, что при кипячении реакционной массы от 5 до 30 минут, выход продукта варьируется в пределах от 81,9 до 87,8%. В данном случае температура реакции составляла 170 °С (температура кипения моноэтаноламина). Сравнивая с данными рисунка 13 (Б), где наблюдался выход продукта от 83,7 до 84,7%, можно сказать, что проведение аминолитической деструкции ПЭТ при кипячении МЭА и при температуре 160 °С дает соизмеримых выход продукта. Ввиду этого, более целесообразно проведение деструкции при кипячении реакционной массы, т.к. время реакции при этом снижается в 3 раза, если сравнивать выход продукта при кипячении 10 минут (84,1%) и выдержке 30 минут (83,7%).

Кроме этого, стоит отметить, что при условиях реакции в 160 °С небольшие колебания выхода целевого продукта могут быть связаны с погрешностями измерений и потерях продукта деструкции, в том числе при очистке и перекристаллизации.

Кроме оценки действия выбранных катализаторов и размера частиц, проводился ряд экспериментов по определению влияния наличия кислорода в реакционной массе. Результаты представлены на рисунке 15. Соотношение компонентов 1:4:5 (соответственно для ПЭТ:МЭА:ТЭА) выбрано, как наиболее удачное с точки зрения количества аминоспиртов.

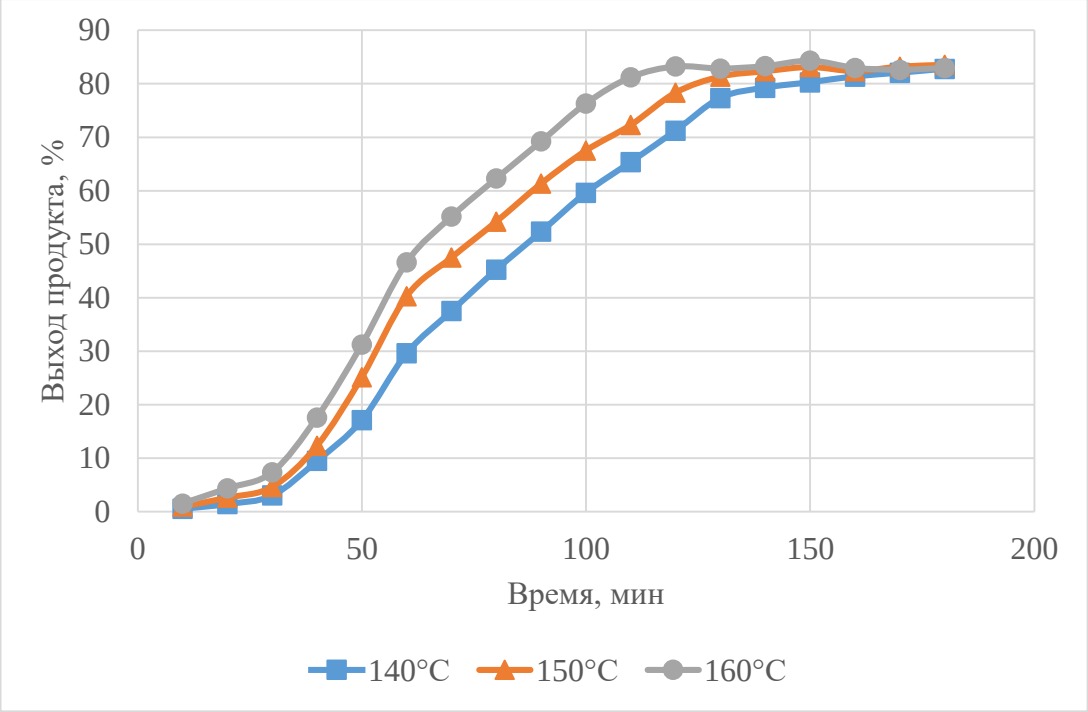



Рисунок 15 – Кинетика деструкции ПЭТ в инертной среде

Отсутствие кислорода в реакционной среде приводит к замедлению процесса деструкции, что заметно при сравнении кинетики деструкции с доступом кислорода (рисунок 9) и без доступа кислорода в инертной среде (рисунок 15) при одинаковых температурных и временных режимах проведения реакции, а также при одном соотношении компонентов.

Данный вид разложения ПЭТ позволяет многократно использовать аминоспирты (смесь аминоспиртов) для проведения данной реакции. После проведения самой реакции деструкции полученная смесь охлаждается и для очистки целевого продукта (диамида терефталевой кислоты) применяется двухкратная перекристаллизация с использованием горячей воды (выше 90 °C). После очистки диамида отделенные аминоспирты используются в данной реакции повторно с добавлением свежей порции. Таким образом, данный подход к проведению реакции аминолитической деструкции можно назвать циклическим с минимальным количеством отходов.

## 3.2 Микроволновая аминолитическая деструкция полиэтилентерефталата

Для проведения процесса аминолитической деструкции ПЭТ при микроволновом излучении был использовал лабораторная микроволновая установка (рисунок 16). За основу данной установки была взята бытовая микроволновая печь с возможностью регулирования мощности микроволнового

излучения, а также с присоединенный обратным холодильником для конденсации паров смеси аминоспиртов при больших мощностях излучения и длительном процессе.

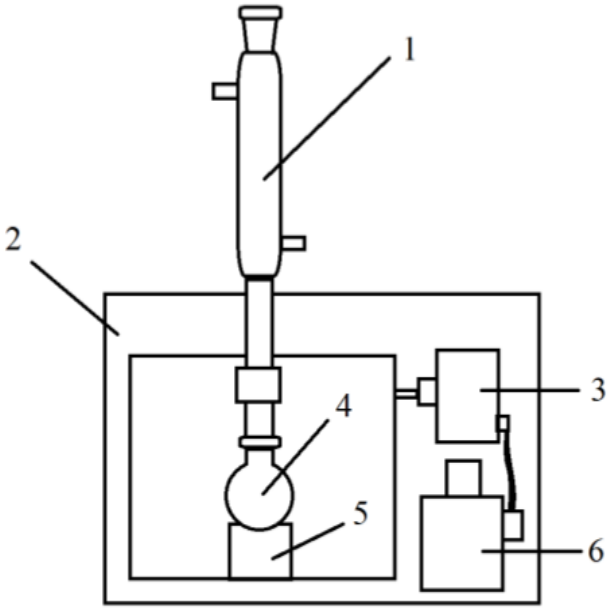



Рисунок 16 - Схема лабораторной установки для проведения деструкции ПЭТ при микроволновом излучении (1 – обратный холодильник; 2 – корпус установки; 3 - магнетрон; 4 – реакционная колба; 5 - подставка; 6 - трансформатор)

Аналогично конвективному нагреву взяты два соотношения аминоспиртов 1:4:5 и 1:3:4 соответственно для ПЭТ:МЭА:ТЭА. На рисунках 17 и 18 показана кинетика деструкции ПЭТ при данных соотношениях с использованием микроволнового излучения.

Микроволновое излучение позволяет сократить время реакции ПЭТ со смесью аминоспиртов до 4-6 минут, (соотношении используемых компонентов 1:4:5 для ПЭТ:МЭА:ТЭА, рисунок 17 целевого продукта 85-90%. Немаловажным фактором в данном случае является мощность самого микроволнового излучения: при слишком большой мощности излучения (700 Ватт) происходит быстрое испарение реакционной массы после её закипания, что негативно сказывается на выходе продукта, так как время контакта аминоспиртов с частицами ПЭТ уменьшается. При малой мощности микроволнового излучения также наблюдается увеличение необходимого времени для большего выхода продукта (до 8 минут). Наиболее оптимальной мощностью микроволнового излучения в данном случае можно считать 540 Ватт, при этом выход продукта в 85-90% достигается за 4-6 минут реакции.

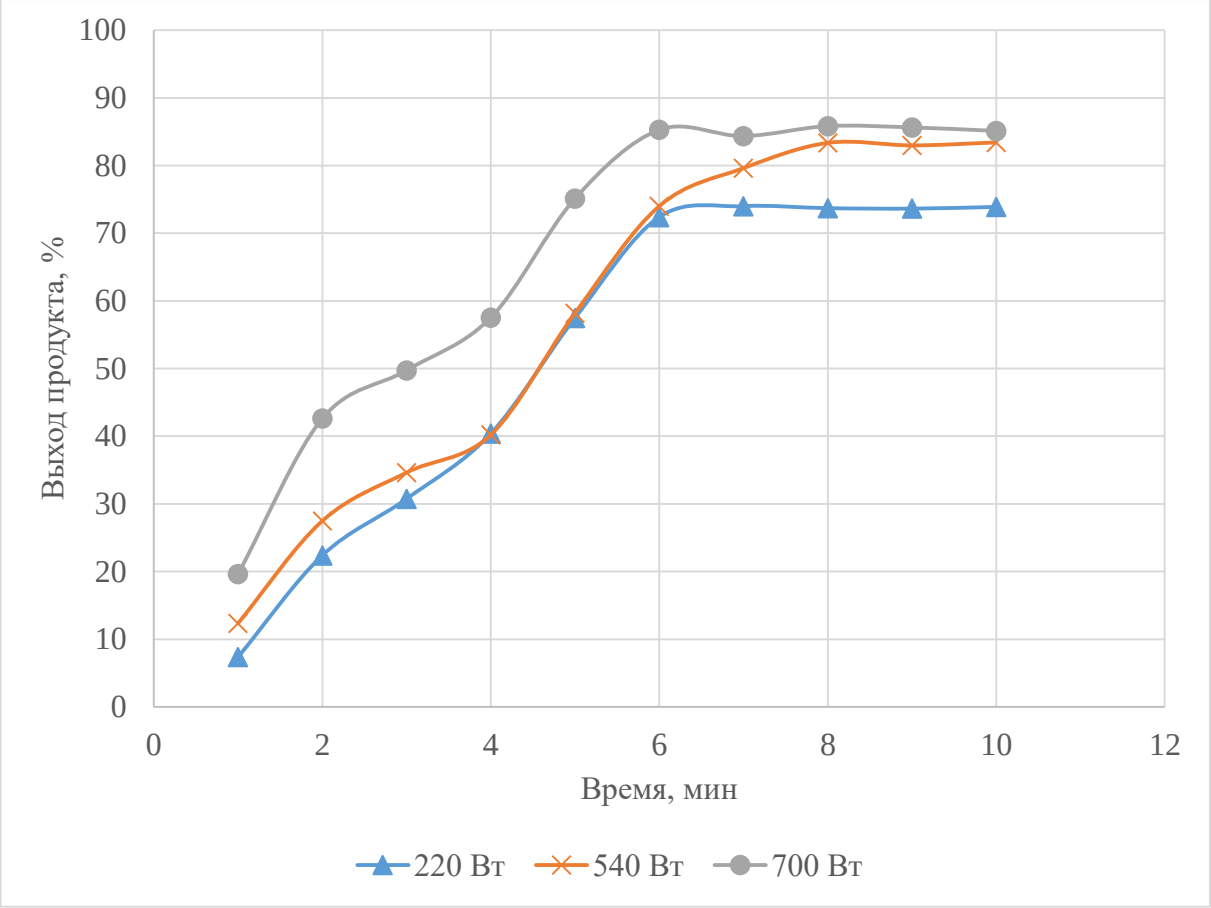



Рисунок 17 – Кинетика деструкции ПЭТ при соотношении компонентов ПЭТ:МЭА:ТЭА 1:4:5 и микроволновом излучении

Кинетика деструкции ПЭТ с микроволновым излучением при соотношении компонентов 1:3:4 (рисунок 18) показывает иные результаты, чем при соотношении компонентов 1:4:5. Выход продукта составляет только 75% при времени и мощности микроволнового излучения 8 минут 220 Ватт соответственно. Это также в первую очередь связано тем, что реакционная масса сильно испаряется при быстром нагреве микроволновым излучением, аналогично конвективному нагреву при таком же соотношении компонентов. Проведение реакции аминолитической деструкции ПЭТ более 8 минут нецелесообразно, ввиду того, что это не приводит к дальнейшему увеличению выхода продукта, но повышает энергетические затраты на процесс.

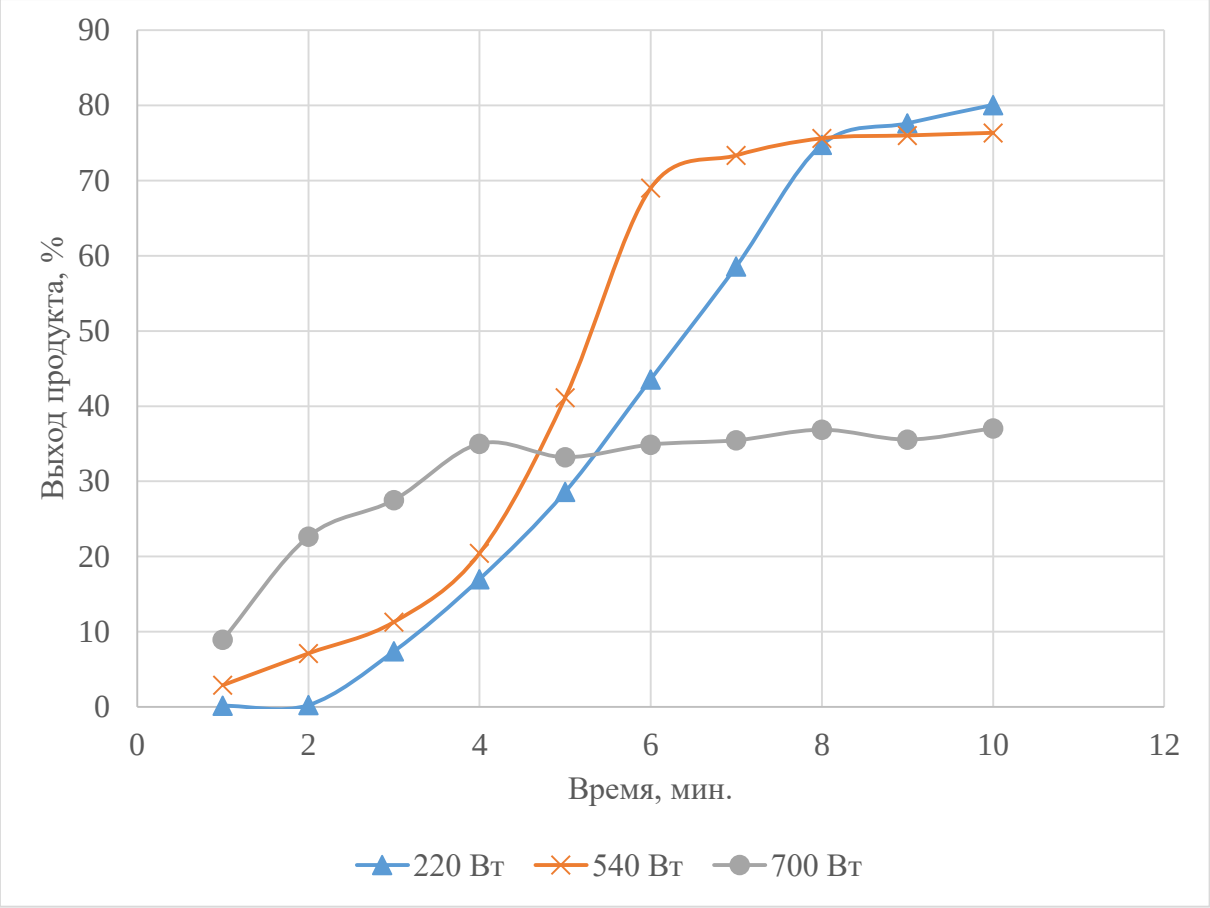



Рисунок 18 – Кинетика деструкции ПЭТ при соотношении компонентов ПЭТ:МЭА:ТЭА 1:3:4 и микроволновом излучении

В случае соотношения компонентов 1:4:5 (соответственно ПЭТ:МЭА:ТЭА) температура реакционной массы составляла 188-190 °С. При соотношении 1:3:4 (соответственно для ПЭТ:МЭА:ТЭА) – 186-188 °С. Наблюдалось кратковременное, периодическое закипание реакционной массы.

Также проводилась оценка необходимого количества электроэнергии для проведения процесса аминолитической деструкции (таблица 6).

Таблица 6 - Затраты электроэнергии на проведение процесса деструкции при микроволновом излучении

| Мощность излучения, Вт | Время реакции, мин. | Количество затраченной электроэнергии, кВт/ч |
|---|---|---|
| 220 | 2 | 0,01 |
| | 4 | 0,02 |
| | 6 | 0,03 |
| | 8 | 0,05 |
| 540 | 2 | 0,02 |
| | 4 | 0,05 |
| | 6 | 0,08 |
| | 8 | 0,10 |
| 700 | 2 | 0,04 |
| | 4 | 0,06 |
| | 6 | 0,10 |
| | 8 | 0,13 |

По аналогии с конвективным нагревом и кипячением оценивалось влияние размера частиц ПЭТ на кинетику деструкции при СВЧ-излучении разной мощности. На рисунках 19 и 20 представлены данные зависимости выхода продукту от мощности микроволнового излучения и времени воздействия данного излучения.

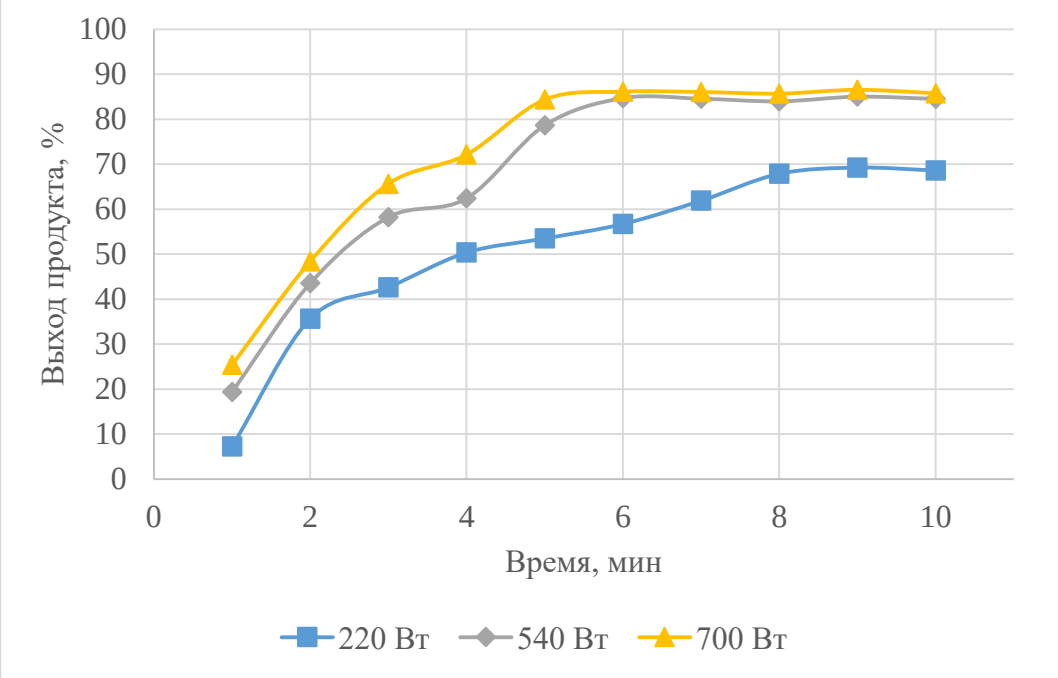



Рисунок 19 - Кинетика аминолитической деструкции ПЭТ при соотношении компонентов ПЭТ:МЭА 1:5 и микроволновом излучении (порошок)

Как можно заметить из рисунка 19 наибольший выход продукта наблюдается при использовании ПЭТ в виде порошка, при мощностях микроволнового излучения 540 и 700 Вт, времени реакции от 4 до 6 минут – выход продукта в данном случае достигает 85-86%. При меньшем времени реакции (2-3 минуты) выход продукта не превышает 82%, а более длительное воздействие микроволнового излучения нецелесообразно ввиду того, что не приводит к значительному увеличению выхода продукта реакции деструкции ПЭТ. Однако, стоит учитывать затраты энергии на «доизмельчение» ПЭТ флекса до частиц менее 1 мм, что делает использование такого ПЭТ нецелесообразным.

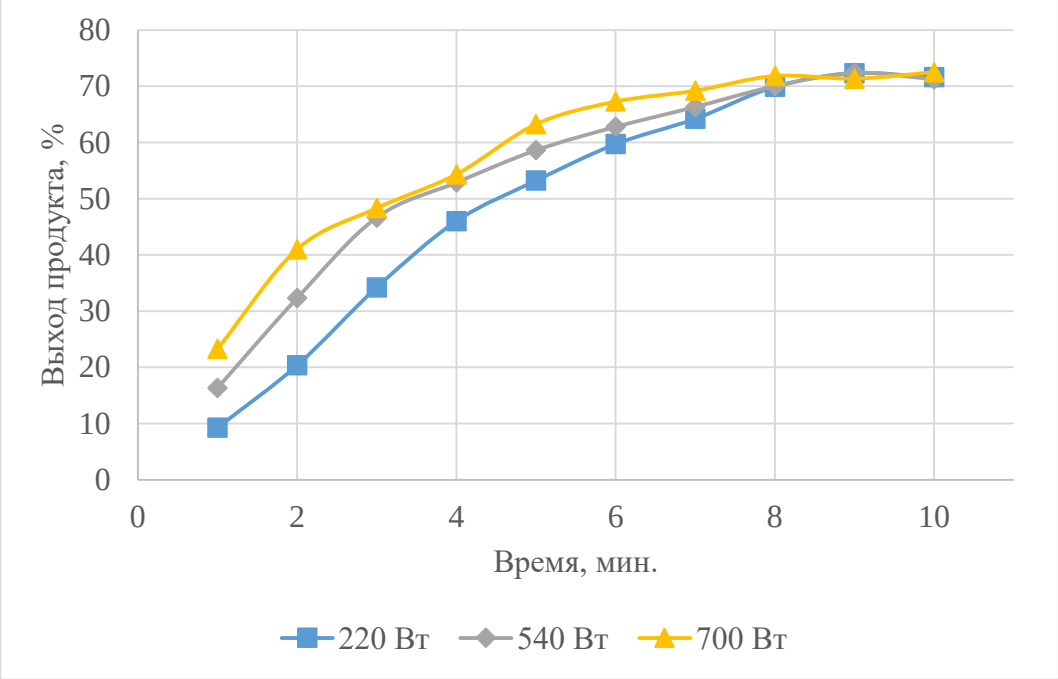



Рисунок 20 - Кинетика аминолитической деструкции ПЭТ при соотношении компонентов ПЭТ:МЭА 1:5 и микроволновом излучении (частицы)

При использовании ПЭТ в виде частиц размеров 5х5 мм и воздействии микроволнового излучения, выход продукта, даже при 8 минутах реакции, не превышает 71% (рисунок 20). Это обусловлено тем, что в данном случае площадь контакта аминоспирт-полиэтилентерефталат значительно меньше, нежели в случае использования ПЭТ-порошка.

Возможным решением проблемы слишком быстрого испарения реакционной массы может послужить периодическое воздействие микроволнового излучения, а не в постоянном режиме. Это снизит количество испаряемых аминоспиртов, а также увеличит время контакта смеси аминоспиртов с частицами ПЭТ, при этом микроволновое излучение также будет ускорять процесс за счет повышения частоты колебаний атомов полярных соединений.

Аналогично конвективному нагреву изучалось влияние катализаторов на процесс микроволновой аминолитической деструкции ПЭТ. Данные представлены на рисунках 21-23. Для сравнения выбрано соотношение компонентов 1:4:5, как более удачное.

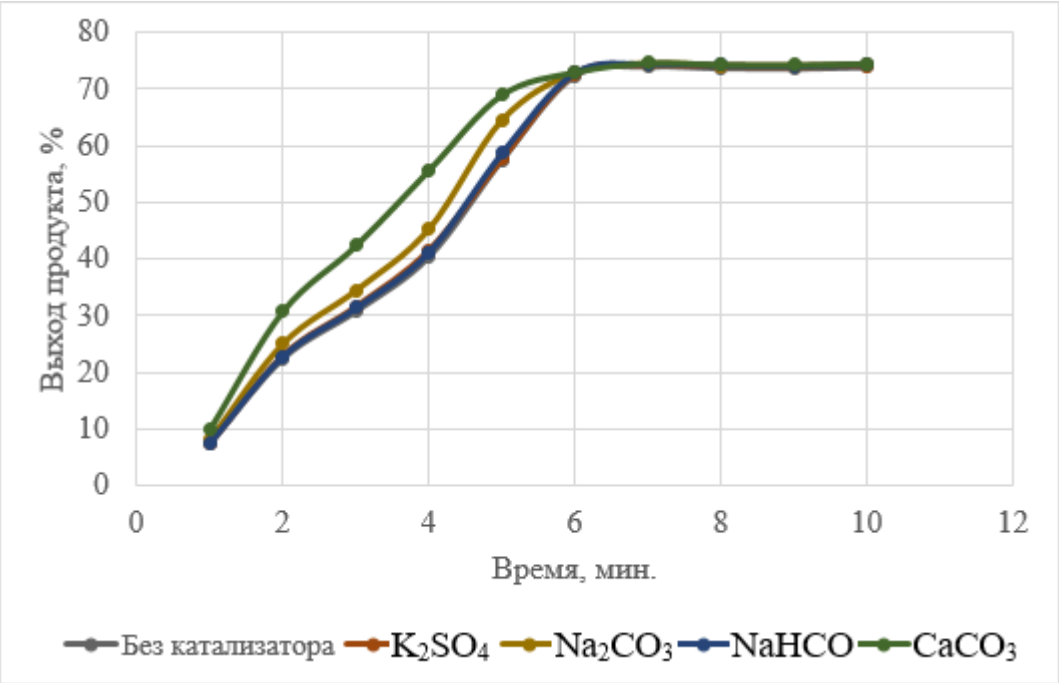



Рисунок 21 – Кинетика деструкции ПЭТ при мощности микроволнового излучения 220 Вт

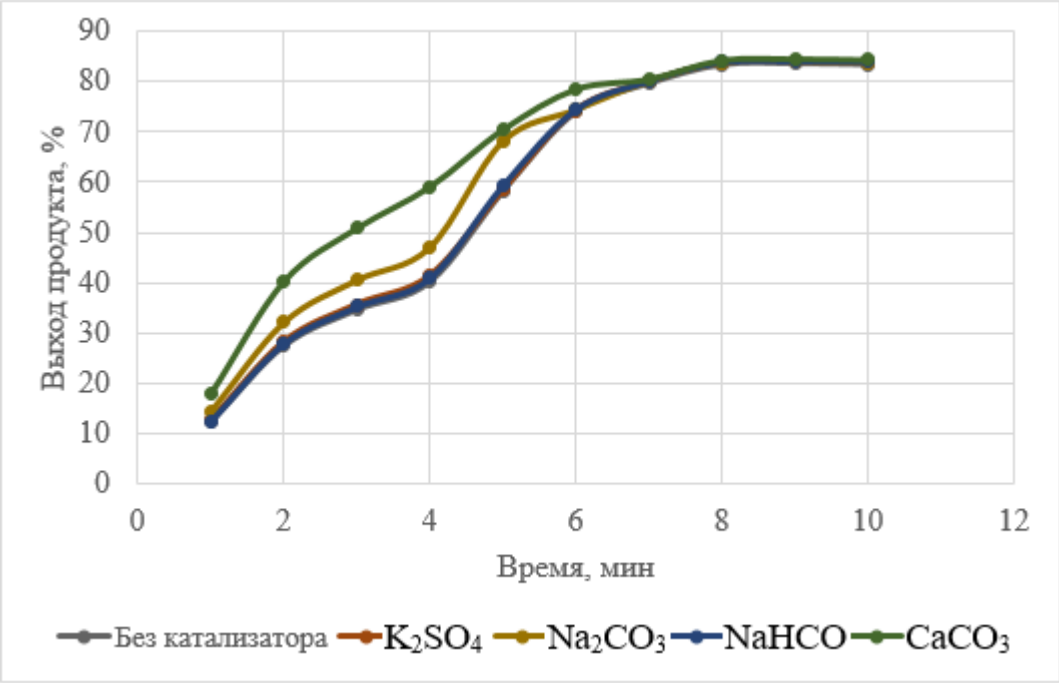



Рисунок 22 - Кинетика деструкции ПЭТ при мощности микроволнового излучения 540 Вт

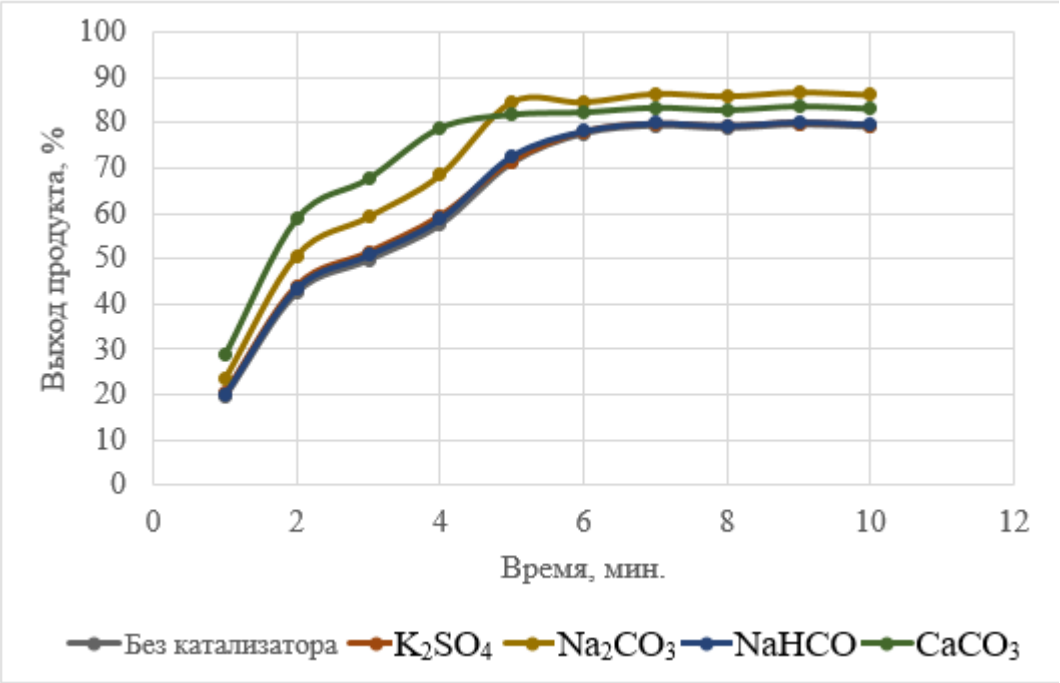



Рисунок 23 - Кинетика деструкции ПЭТ при мощности микроволнового излучения 700 Вт

Влияние катализаторов на процесс аминолитической деструкции ПЭТ при микроволновом излучении (рисунок 21-23) схож с конвективным нагревом – ускорение наблюдалось при использовании карбоната кальция.

В приложении А представлена технологическая схема процесса утилизации полиэтилентерефталата с получением диамида терефталевой кислоты (полупродукт) и олигоэфирамида.

## 3.3 Исследование продуктов деструкции полиэтилентерефталата

Для подтверждения структуры полученного диамида терефталевой кислоты, а также для изучения некоторых физико-химических свойств проводился анализ полученного диамида терефталевой кислоты.

На рисунках 24 и 25 приведены спектр $^{1}H$ и $^{13}C$ ЯМР анализа полученного диамида терефталевой кислоты.

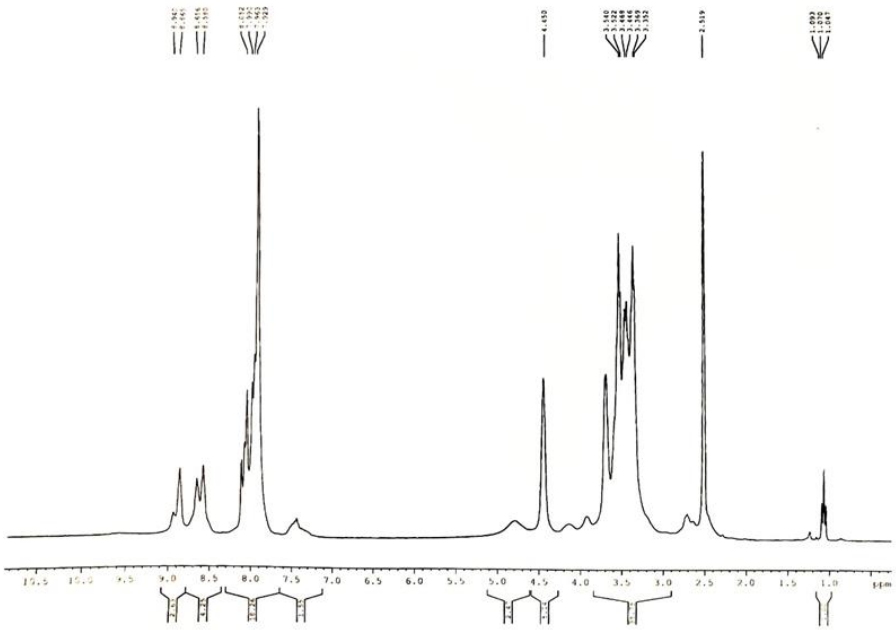


Рисунок 24 - $^{1}$H ЯМР-спектр продукта деструкции ПЭТ

Диамид показывает квинтет (4H) при значении 3,40 (среднее значение) из протонов -NH-$CH_2$-, однако очень тонкий триплет при 3,59 приписывается протонам -$CH_2$-OH (4H), указывая на то, что эти протоны не являются связан с соседним протоном OH. Пик при 3,3 (остаточная вода) отсутствует в спектре, поскольку протоны химически обмениваются на протоны OH соединения, поглощая при 4,67 дня (2H; синглет), не связанные с протонами $CH_2$. Типичный резонанс Ar-H (4H) находится при значении d=7,92, а протон NH- резонирует при 8,41 (2H; тонкий триплет).

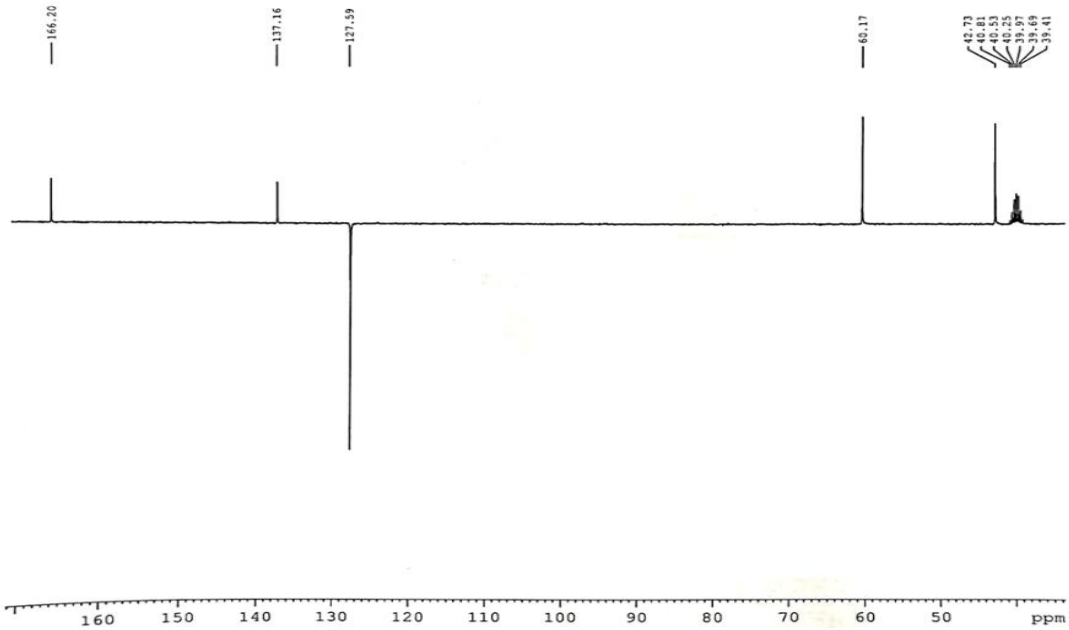



Рисунок 25 – $^{13}$C ЯМР-спектр продукта деструкции ПЭТ

Как можно видеть, картина сдвига и расщепления $^{13}C$ ЯМР при 165,7, 136,6, 127,1, 59,7 и 42,2 ppm, что соответствует атому углерода в структуре -COOH, ароматическое кольцо связано с -COOH, ароматическое кольцо не связано с -COOH, $CH_2$, связанный с -OH, и $CH_2$, связанный с $–NH_2$, соответственно.

ЯМР-спектры полученного продукта деструкции (диамида терефталевой кислоты) коррелируют с данными исследования [156]. Спектры ЯМР-анализа 1H и 13C (рисунок 24 и 25) идентичны спектрам зарубежных исследований (Индия), однако способ получения диамида терефталевой кислоты значительно отличается – отсутствие катализаторов, атмосферное давление и микроволновое излучение.

Помимо ЯМР анализа для подтверждения структуры были проведены высокоэффективная жидкостная хроматография с масс детектированием и газовая хромато-масс спектрометрия. На рисунках 26-98 представлены результаты данных методов анализа продукта деструкции ПЭТ.

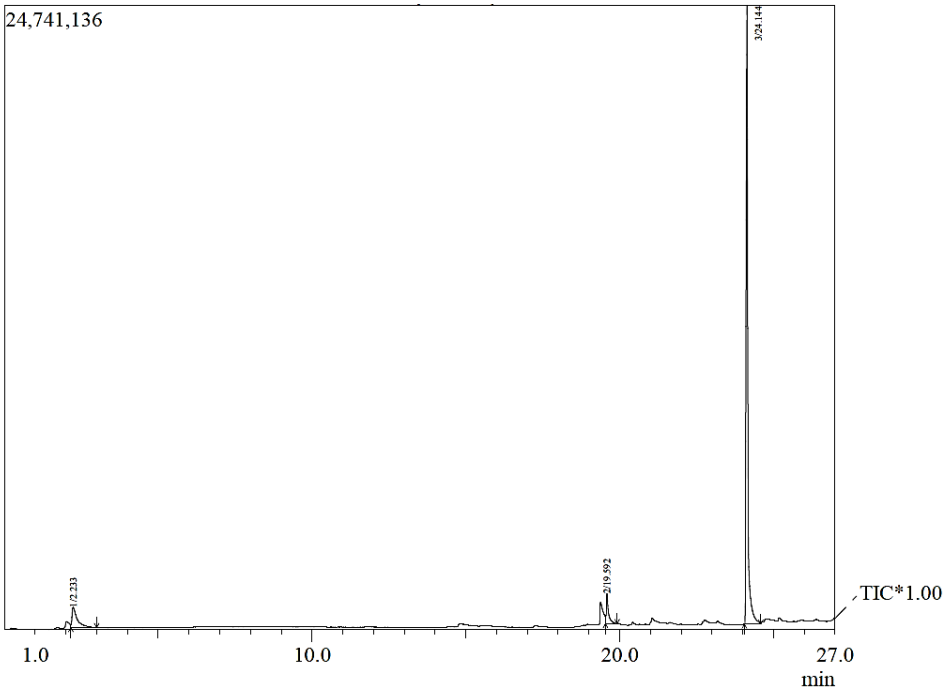



Рисунок 26 – Хроматограмма исследуемого образца (диамида терефталевой кислоты) методом газовой хромато-масс спектрометрии

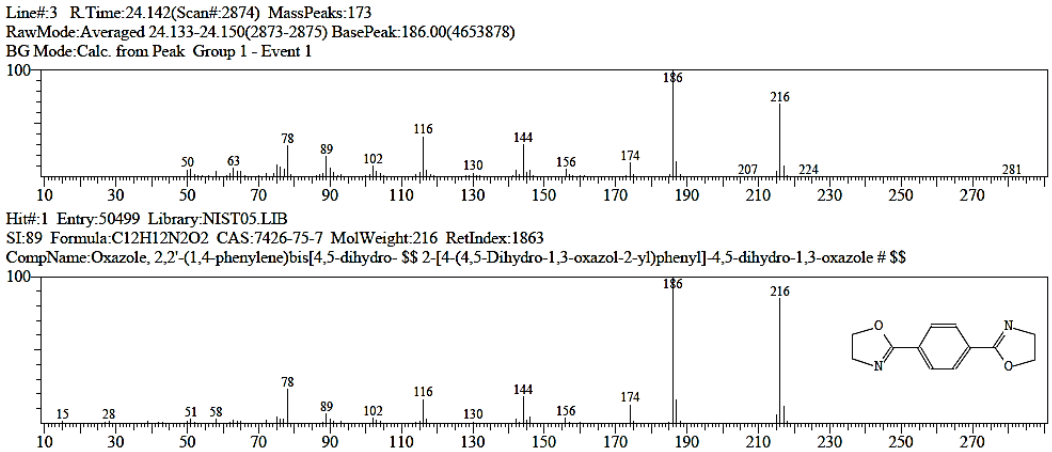



Рисунок 27 – Масс-спектр основного компонента по данным газовой хромато-масс спектрометрии в сравнении с библиотекой

При исследовании очищенного образца продукта аминолитической деструкции ПЭТ с помощью газовой хромато-масс спектрометрии, были получены данные, представленные на рисунках 26 и 27. Как видно из приведенной хроматограммы на рисунке время удержания основного компонента пробы было 24 минуты (самый большой пик на хроматограмме). Используя имеющиеся библиотеки масс спектром (рисунок 27), было определено, что данный пик отвечает соединению 2, 2’-(1,4-фенилен)-бис(2-оксазолин). Наличие в исследуемом образце данного соединения обусловлено режимом работы газового хромато-масс спектрометра: для того, чтобы проанализировать твердые образцы, они подвергаются пиролизу без доступа кислорода воздуха. Во время пиролиза происходит очень быстрый разогрев исследуемого образца, в результате чего отщепляются две молекулы воды и происходит замыкание оксазолиновых циклов, как показано на рисунке 11. Также стоит обратить внимание на молекулярную массу найденного соединения (2, 2’-(1,4-фенилен)-бис(2-оксазолин)) 216, в то время как молекулярная масса N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида составляет 252, что является подтверждением того, что в результате быстрого нагрева (пиролиза) отщепляются две молекулы воды.

Идентичные данные получаются при температуре пиролиза 400 и 550 °С.

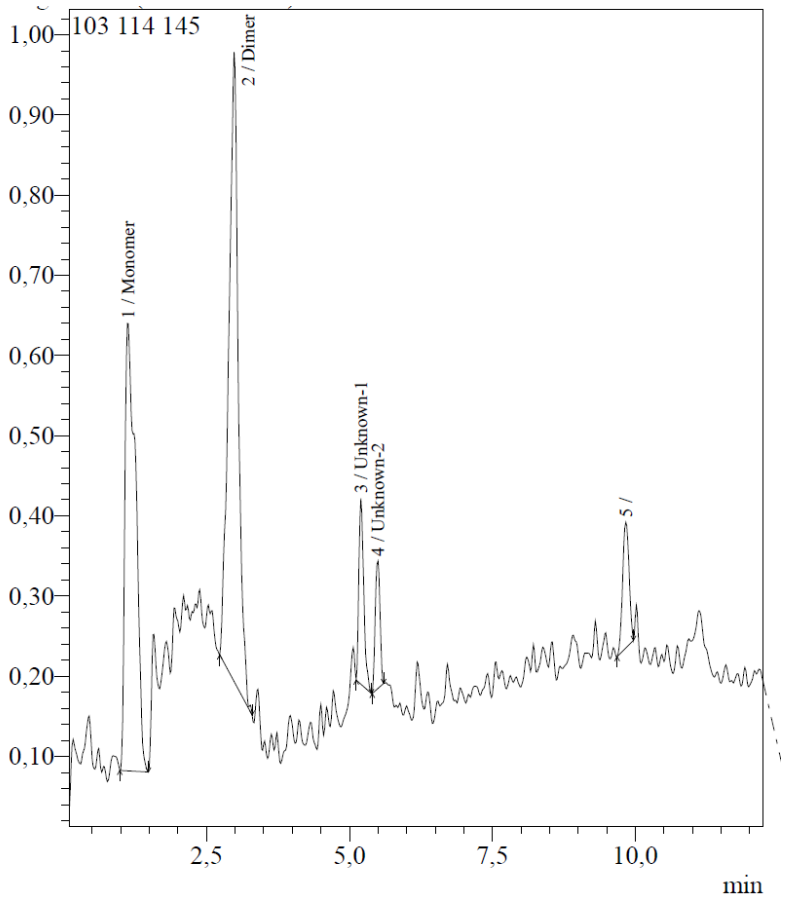



Рисунок 28 – Хроматограмма по полному ионному току (ВЭЖХ, образец продукт деструкции ПЭТ)

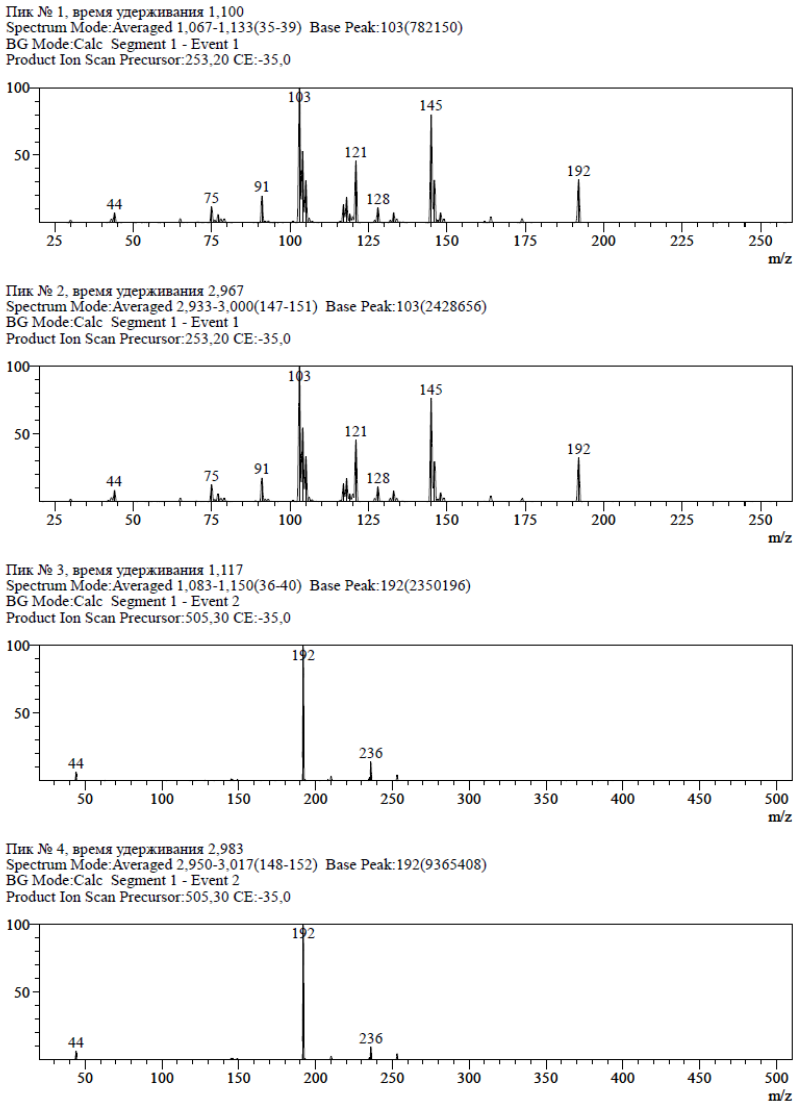



Рисунок 29 – Масс-спектры фрагментных (вторичных) ионов компонентов

Данные высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс детектированием также подтверждают, что в образце продуктов деструкции ПЭТ присутствует N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамид (рисунок 29), который удалось определить по библиотекам масс спектров. Однако, как можно заметить из рисунка 28, в образце продуктов деструкции ПЭТ также присутствуют димеры, которые могут получаться в результате неполной аминолитической деструкции ПЭТ.

Помимо хроматографических методов анализа и ЯМР-анализа, структура получаемого в результате аминолитической деструкции ПЭТ диамида терефталевой кислоты была подтверждена с помощью ИК-спектрометрии. На рисунке 30 представлен ИК-спектр полученного продукта деструкции, предварительно очищенного.

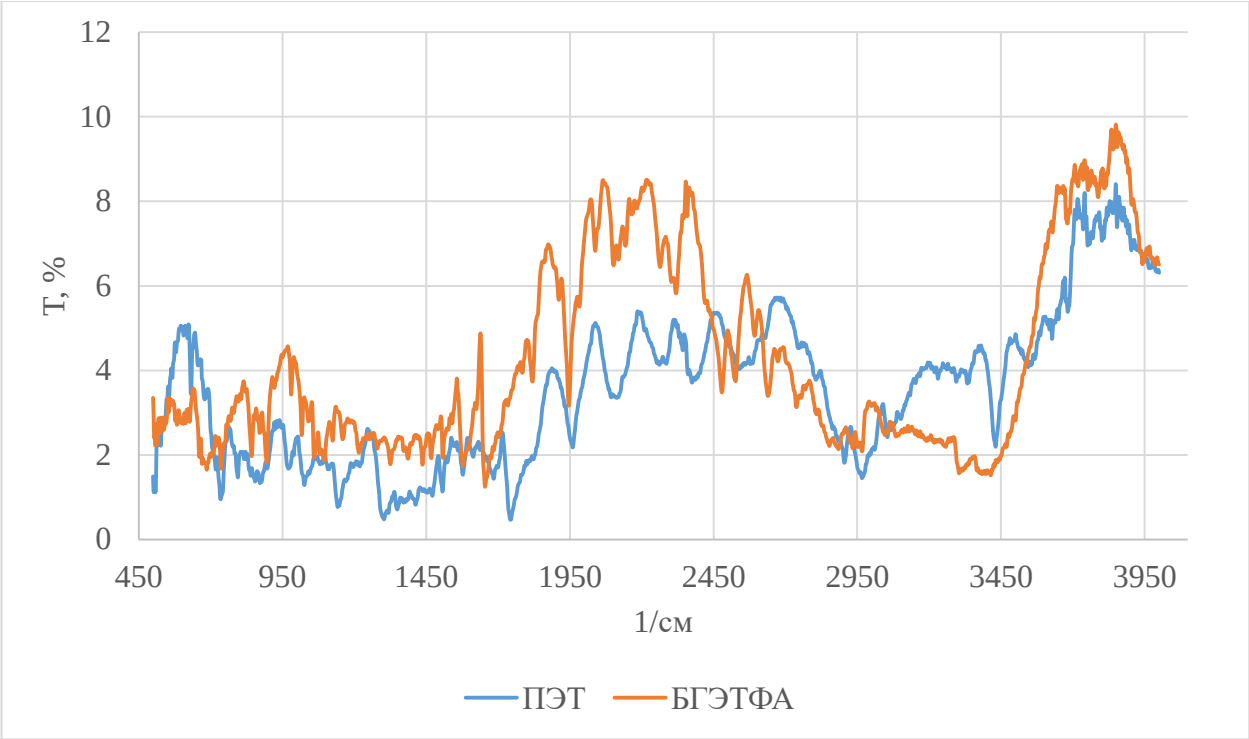



Рисунок 30 – ИК-спектр продукта деструкции ПЭТ (БГЭТФА) и чистого ПЭТ

Пик в области 3359,77 см$^{-1}$ – колебания связи N-H первичного амида, антисимметричные; наложение колебания гидроксильной группы;

Пик в области 3285,51 см$^{-1}$ – валентные колебания связи O-H водородной группы, образовывающей водородные связи;

Пик 3050 и 3100 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи C-H в ароматическом ядре;

Пик 2923,88 и 2853,49 см$^{-1}$ – валентные колебания C-H метиленовой группы;

Пик в области 1623,95 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи C=O в амидной группе (полоса Амид I);

Пик 1551,63 см$^{-1}$ – деформационные колебания связи N-H в амидной группе (полоса Амид II);

Пик 1475 и 1445 см$^{-1}$ – валентные колебания связи C-C в ароматическом ядре.

Пропускание гидроксильной группой составляет примерно 45%.

Проводя сравнительный анализ полученных ИК-спектров продукта аминолиза ПЭТ (рисунок 30) со спектром из литературного обзора [153], можно с уверенностью сказать об их соответствии. Результаты анализов указывают на достоверность определенной химической структуры полученного диамида терефталевой кислоты. Но стоит отметить значительную разницу в методике получения данного соединения (БГЭТДА) с точки зрения ресурсных и энергетических затрат.

Для того, чтобы определить степень очистки и температуру плавления полученного диамида терефталевой кислоты, был проведен термический анализ.

На рисунке 31 приведены данные термогравиметрии и дифференциально термического анализа.

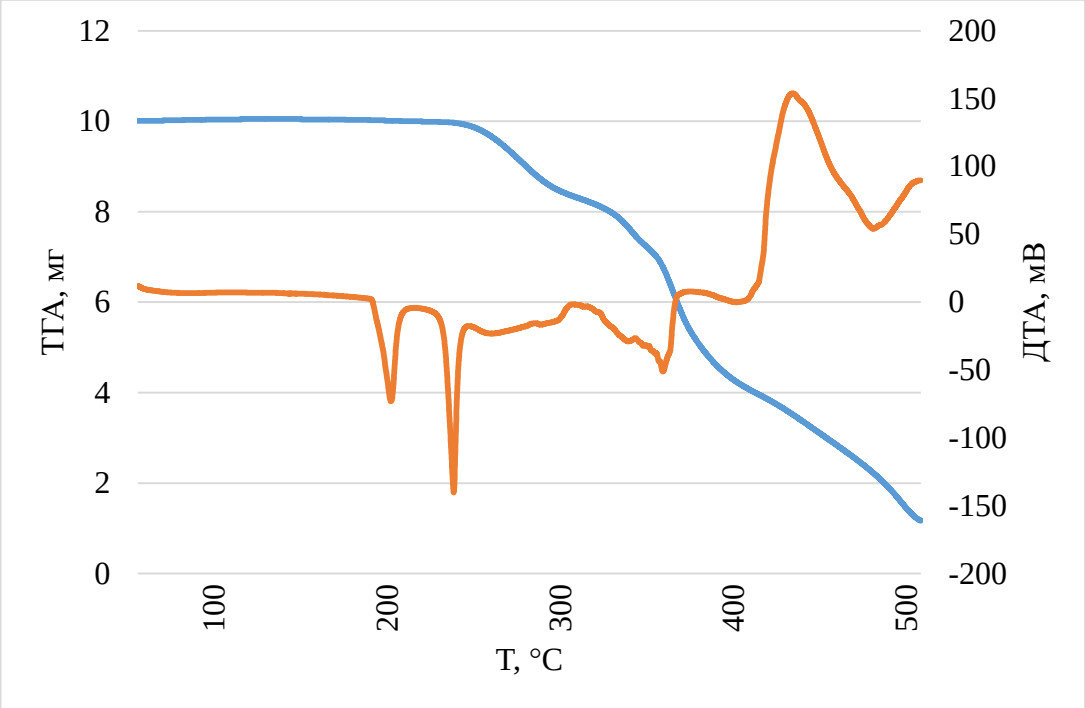



Рисунок 31 – Данные термогравиметрии и дифференциально термического анализа диамида терефталевой кислоты

Полученный диамид терефталевой кислоты (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамид) представляет собой белое кристаллическое соединение с температурой плавления 226 °С, что подтверждается данными термоанализа (рисунок 31). Данный диамид растворяется только в ДМСО и ДМФА, плохо растворим в горячей воде.

На кривой ДТА имеют место два эндотермических пика при 194,77 °С и 226,49 °С, что относится к разрушению водородных связей и сильных диполь-дипольных взаимодействий (плавление диамида терефталевой кислоты).

## 3.4 Получение олигоэфирамида на основе диамида терефталевой кислоты

На основании изученной структуры БГЭТДА, было выдвинуто предположение, что данное соединение может участвовать в процессе гомополиконденсации с образованием олигомера, либо, в оптимальных температурно-временных условиях, полимерного продукта. Придерживаясь основных принципов проведения процессов поликонденсации для получения сложных полиэфиров, проводилась данная реакция с диамидом терефталевой кислоты в качестве мономера.

Предположительная реакция поликонденсации диамида терефталевой кислоты представлена на рисунке 32.

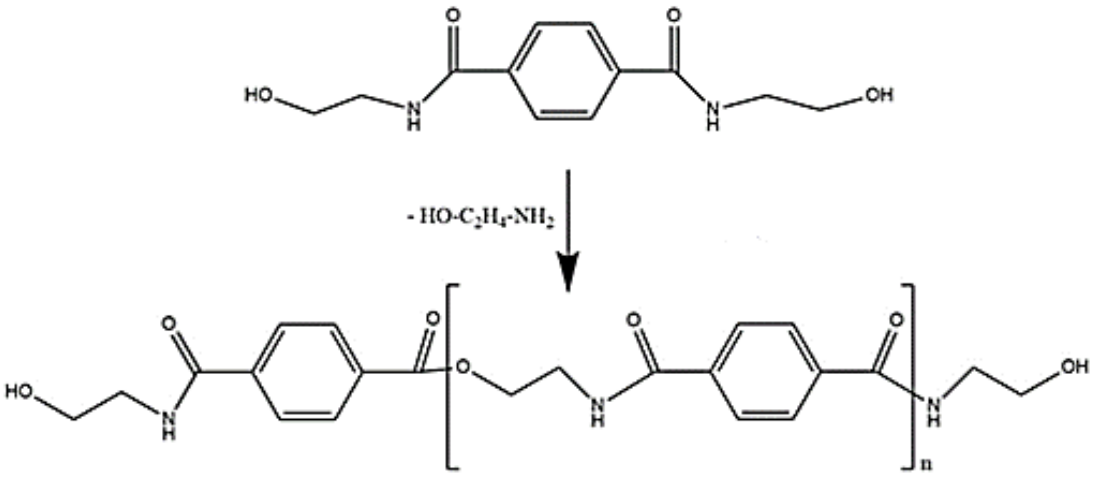



Рисунок 32 – Схема реакции поликонденсации диамида терефталевой кислоты

Реакция проводилась при вакуумирование, с остаточным давлением 30-50 мм рт. ст. В качестве катализатора использовалась фосфорная кислоты (до 1,5% по массе диамида). Время реакции от 10 до 30 минут. Начальная температура реакции 200 °С с плавным повышением до 215-220 °С.

При проведении процесса поликонденсации (схема реакции поликонденсации в общем виде представлена на рисунке 32) было получено новое соединение. При выливании из реакционной колбы продукт представляет собой вязкую смолоподобную массу, вытягивающуюся в волокна. После остывания продукт представляет собой твердое, кристаллическое соединение. Цвет продукта от соломенно-желтого до светло коричневого зависит от времени проведения реакции: чем дольше протекает реакция, тем темнее получается продукт. Это связано в первую очередь с тем, что в процессе поликонденсации выделяется побочный продукт (моноэтаноламин), который достаточно тяжело удаляется из реакционной массы, таким образов конечный продукт реакции (олигомер диамида терефталевой кислоты) частично загрязнен побочным продуктом. Это также подтверждается небольшим запахом аминоспирта у полученного олигомера.

Полученный олигоамид терефталевой кислоты, подобно своему мономеру, растворяется только в ДМСО и ДМФА, но только через стадию набухания – при растворении наблюдается сначала увеличение объема смолы, затем происходит её растворение. Температура плавления полученного олигомера лежит в диапазоне от 80 до 90 °С, что позволяет его вводить в эластомерные композиции.

Для определения молекулярной массы (ММ) полученного олигомера использовался визкозиметрический метод. Вычисление ММ производилось по уравнению Марка—Куна—Хаувинка. В случае полученного олигомера принято

допущение: константы К и α приняты приближенными к ПЭТ. На рисунке 33 приведена зависимость приведенной вязкости от концентрации олигомера в ДМСО.

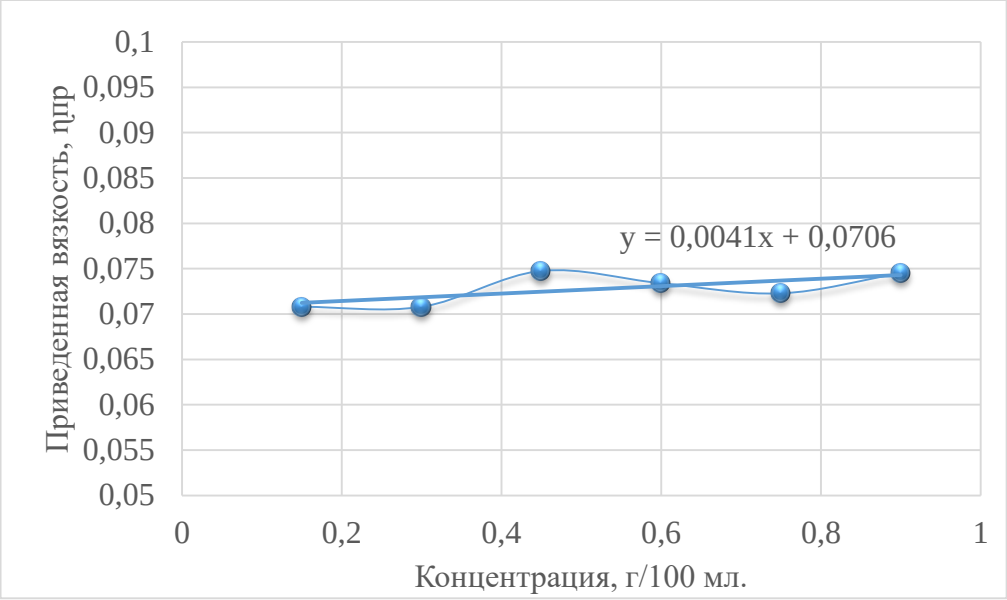



Рисунок 33 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора олигомера

Среднечисловая молекулярная масса, определенная вискозиметрическим методом (рисунок 33) с применением уравнения Марка—Куна—Хаувинка (формула 1), составляет 1700-2300±300 г/моль.

### 3.5 Исследование композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука

Прежде чем исследовать новые полученные ингредиенты, была определена возможная совместимость с полярными каучуками, в которые в дальнейшем вводились данные компоненты. В таблице 7 представлены расчетные данные параметров растворимости по Аскадскому бутадиен-нитрильного каучука, полученного продукта аминолитической деструкции ПЭТ, олигомера на его основе, а также для сравнения были взяты три распространенных и используемых в настоящее время пластификаторов.

Исследование влияния продукта аминолитической деструкции ПЭТ и полученного олигоэфирамида осуществлялось в резинах на основе БНКС. Выбор данного каучука обусловлен тем, что полученный диамид и олигомер на его основе являются очень полярными соединениями. Ввиду этого, осуществлялась оценка совместимости компонентов по параметру растворимости. Параметр растворимости для новых компонентов был рассчитан методов групповых вкладов (по методу Аскадского).

Таблица 7 – Параметры растворимости диамида терефталевой кислоты, его олигомера и бутадиен-нитрильного каучука

| Компонент резин | Параметр растворимости (по Аскадскому) |
|---|---|
| Бутадиен-нитрильный каучук | 10,2 |
| БГЭТДА | 15,8 |
| Олигоэфирамид | 14,6 |
| Дибутилфталат | 10,58 |
| Диоктилфталат | 10,88 |
| Дибутилсебацинат | 9,69 |

Совместимыми (неограниченно растворимыми) считаются компоненты, у которых разность параметров растворимости менее 2. Такие пластификаторы как ДОФ, ДОС и ДБФ достаточно хорошо совместимы с бутадиен-нитрильных каучуков, что подтверждается теоретическими расчетами параметров растворимости. Разность параметров растворимости между бутадиен-нитрильным каучуком и новыми полученными компонентами больше 2, следовательно, совместимость данных компонентов низкая, что может обеспечить только межструктурную пластификацию. Таким образом, в первую очередь олигомер на основе полученного диамида терефталевой кислоты можно рассматривать в качестве технологической добавки (мягчителя) в резинах на основе полярных каучуков, а именно БНКС. Исходя из плохой совместимости компонентов были составлены рецептуры резиновых смесей с несколькими дозировками новых компонентов. Кроме этого, для сравнения были взяты рецептуры с использованием распространенных пластификаторов – дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ) и диоктилсебацинат (ДОС).

Для того, чтобы оценить влияние новых вводимых компонентов на комплекс свойств эластомерных композиций на основе БНКС, были предложены несколько рецептур резиновых смесей (таблица 8). В данном случае смеси 6-8 выступали в качестве смесей сравнения с распространенными и ныне используемыми пластификаторами (ДОФ, ДОС, ДБФ).

Смесь 1 (М) является пустой смесью, без каких-либо добавок.

Таблица 8 – Рецептуры исследуемых резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука

| 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 PVI | - | - | - | - | - | - | - | - | 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 |

В смесях 6-8 использовались ДБФ, ДОФ и ДОС для сравнения с действием олигомера на основе продукта деструкции ПЭТ.

С целью оценки влияние новых введенных ингредиентов на комплекс эксплуатационных и технологических свойств полученных композиций, в первую очередь кинетика серной вулканизации композиций на основе БНКС. Оценивались ключевые параметры серной вулканизации $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ и $T_{90\%}$ (таблица 9).

В первую очередь оценивалась кинетика серной вулканизации резиновых смесей с добавлением диамида и олигомера на его основе. В таблице 9 представлены данные по параметрам кинетики серной вулканизации ($T_{10}$, $T_{50}$ и $T_{90}$) и крутящим моментам ($M_L$ и $M_H$) изучаемых эластомерных композиций в сравнении с пустой смесью и смесью 7-ИРП-1068-3С серийного производства.

Таблица 9 - Параметры кинетики вулканизации резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука

| Смесь | $T_{10\%}$, сек | $T_{50\%}$, сек | $T_{90\%}$, сек | $M_L$, дН·м | $M_H$, дН·м |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 (М) | 48 | 184 | 1023 | 0,88 | 17,00 |
| 2 (5ДА) | 48 | 167 | 982 | 1,04 | 20,49 |
| 3 (10ДА) | 50 | 162 | 949 | 1,00 | 20,16 |
| 4 (5оА) | 68 | 275 | 1098 | 0,75 | 15,50 |
| 5 (10оА) | 52 | 276 | 950 | 0,80 | 15,61 |
| 6 (10ДБФ) | 53 | 189 | 1034 | 0,60 | 14,76 |
| 7 (10ДОФ) | 55 | 187 | 1048 | 0,72 | 14,86 |
| 8 (10ДОС) | 54 | 190 | 1068 | 0,77 | 15,58 |
| 7-ИРП-1068-3С | 38 | - | 318 | 9,50 | 25,59 |

При введении в эластомерные композиции диамида терефталевой кислоты (таблица 9) наблюдается ускорение процесса серной вулканизации на 4-7% (смеси 2 и 3, таблица 9) относительно модельной смеси. При чем, стоит отметить, что основное влияние проявляется на параметре $T_{90\%}$, что приводит к снижению времени выхода на плато вулканизации. Влияние же диамида на параметры $T_{10\%}$ и $T_{50\%}$ в данном случае незначительны.

Введение в эластомерную композицию олигомера на основе продукта деструкции ПЭТ вызывает также некоторое ускорение процесса серной вулканизации – время $T_{90\%}$ сокращается на 7%, при введении 10 массовых частей олигоэфирамида, в сравнении с модельной смесью. Введение же 5 массовых частей олигоэфирамида наоборот, замедляет процесс вулканизации в пределах 1 минуты.

Помимо этого, производилась оценка вязкости сырых резиновых смесей и изучение влияния введенных компонентов на вязкость по Муни. В таблице 10 представлены результаты измерения вязкости приготовленных сырых резиновых смесей.

Таблица 10 – Вязкость сырых резиновых смесей (по Муни)

| Смесь | Вязкость, ед. Муни |
|---|---|
| БНКС-40АМН | 47 |
| 1 (М) | 55 |
| 2 (5ДА) | 62 |
| 3 (10ДА) | 59 |
| 4 (5оА) | 49 |
| 5 (10оА) | 55 |
| 6 (10ДБФ) | 38 |
| 7 (10ДОФ) | 40 |
| 8 (10ДОС) | 44 |
| 7-ИРП-1068-3С | 149 |

Смягчающий эффект в случае добавления олигомера на основе продукта деструкции ПЭТ также видно при измерении вязкости по Муни сырых резиновых смесей (таблица 10). При добавлении 5 массовых частей олигоамида вязкость сырой резиновой смеси сжинается на 10% относительно модельной смеси. Однако, при введении 10 массовых частей олигоамида вязкость остается на уровне смеси сравнения (55 единиц Муни). Такие данные могут свидетельствовать о частичной совместимости исследуемой пары каучук-олигомер, что и было показано благодаря параметрам растворимости. Кроме этого, при добавлении 10 массовых частей олигомера он мог недостаточно хорошо распределиться в матрице каучука, что не вызвало эффект смягчения (пластификации).

После получения вулканизатов оценивалась стойкость к действию жидкостей, а именно изучалась кинетика набухания вулканизованных резин в хлороформе. На рисунках 34 и 35 представлены кривые кинетики набухания вулканизатов в хлороформе в течение 160 часов.

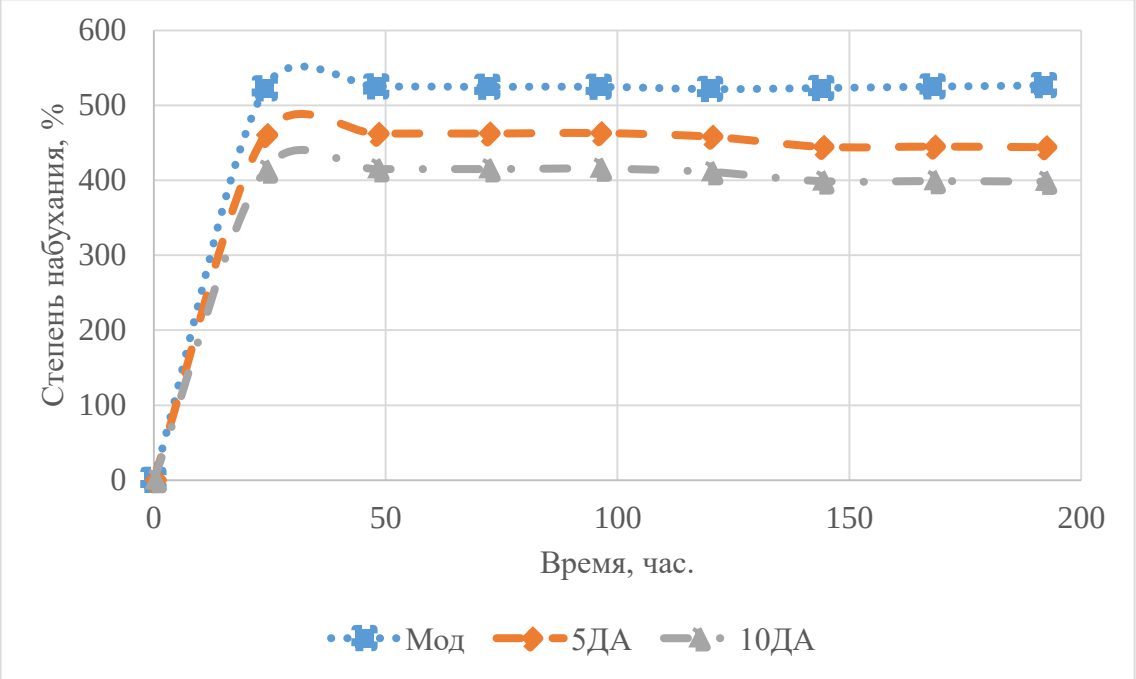



Рисунок 34 – Кинетика набухания эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука с добавлением продукта деструкции ПЭТ

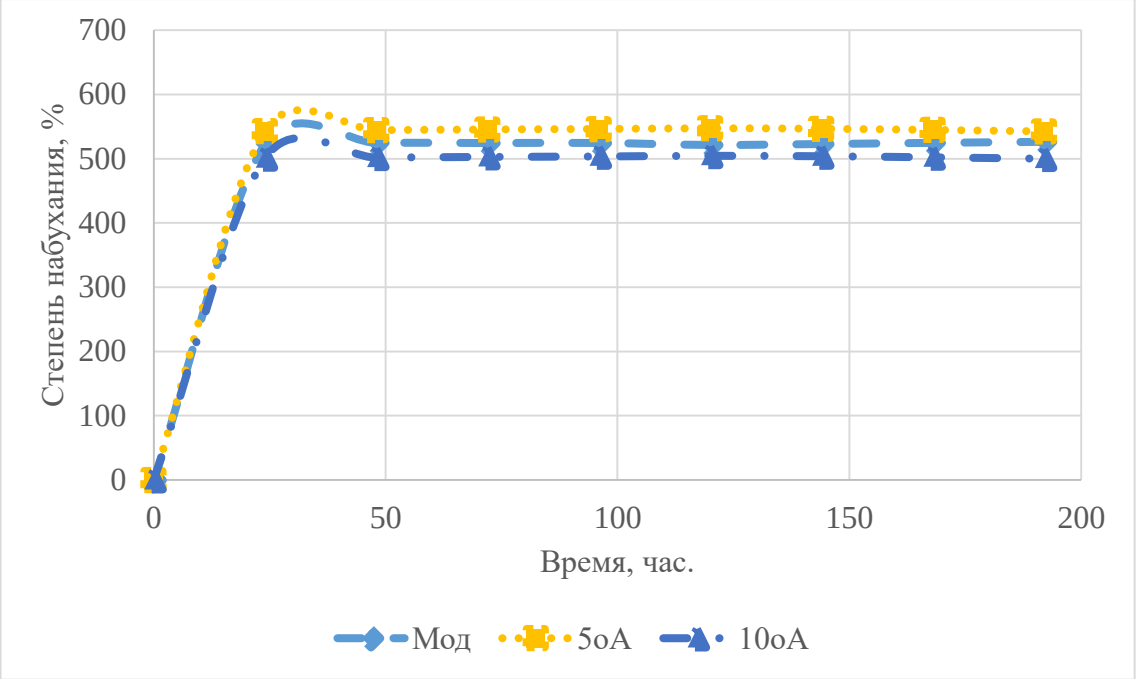



Рисунок 35 – Кинетика набухания эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука с олигомера на основе продукта деструкции ПЭТ

Кинетика набухания полученных композиций в хлороформе имеет схожий характер для всех приготовленных смесей, включая пустую (модельную) смесь (рисунок 34 и 35). Но стоит обратить внимание на некоторые детали.

Из рисунка 34 видно, что модельная смесь сравнения имеет большую равновесную степень набухания, относительно тех смесей, в которых присутствует диамид терефталевой кислоты. Другими словами, смеси, в которых присутствует продукт деструкции ПЭТ имеют большее количество поперечных связей, образовавшихся в процессе серной вулканизации. Это также подтверждается данными ко количественному расчету числа поперечных связей (таблица 11). Такое влияние диамида терефталевой кислоты может быть объяснено тем, что он имеет щелочной характер среды и ускоряет процесс серной вулканизации, способствуя образованию большего количества поперечных связей в единицу времени.

Используя данные по кинетике набухания резиновых смесей в хлороформе можно рассчитать количество образующихся в процессе вулканизации поперечных связей.

Таблица 11 – Средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя соседними связями и количество поперечных связей

| Смесь | Количество поперечных связей на 1 см$^3$ вулканизата ($n_c \cdot 10^{18}$) | Средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя соседними связями, г/моль, ($M_c \cdot 10^4$) |
|---|---|---|
| 1 (М) | 9,80±0,05 | 3,0711±0,018 |
| 2 (5ДА) | 13,12±0,04 | 2,2945±0,005 |
| 3 (10ДА) | 15,59±0,05 | 1,9307±0,005 |
| 4 (5оА) | 8,97±0,04 | 3,3564±0,008 |
| 5 (10оА) | 10,85±0,04 | 2,7736±0,006 |

Введение олигомера на основе продуктов деструкции ПЭТ также в некоторой степени увеличивает количество поперечных связей в образце (таблица 11) и равновесная степень набухания ниже, чем у смеси сравнения и смеси, в которой присутствует 5 массовых частей данного олигомера. Аналогично диамиду терефталевой кислоты в данном случае можно говорить об ускорении процесса серной вулканизации используемым олигомером.

Сравнивая кинетику набухания эластомерных композиций с добавлением олигоамида терефталевой кислоты и распространенных пластификаторов (ДОФ, ДОС, ДБФ) видно, что общие закономерности также одинаковы, однако степень набухания смеси с добавлением 5 массовых частей олигоамида выше, чем у других смесей, следовательно, в данном случае можно сказать о меньшем количестве поперечных связей.

В дальнейшем были изучены упруго-прочностные характеристики вулканизатов приготовленных композиций. В таблице 12 приведены результаты испытаний по определению условной прочности при разрыве ($f_p$), относительному удлинению при разрыве (е) и твердости по Шор А полученных вулканизатов, а также данные по смеси сравнения (серийного производства 7-ИРП-1068-3С).

Таблица 12 - Упруго-прочностные свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука с добавлением диамида терефталевой кислоты 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 |

Анализируя данные таблицы 12 можно заметить, что введение диамида терефталевой кислоты в композиции приводит к снижению показателя относительного удлинения при разрыве (е) на 40%, относительно смеси сравнения (модельной), что может быть обусловлено неравномерным распределением компонента в каучуковой матрице. Однако, введение полученного олигомера повышает относительное удлинение при разрыве на 50% и становится соизмеримым с показателями резин, в которых в качестве пластификаторов введены ДБФ и ДОФ, пластификаторы, которые используются в настоящее время. С другой стороны, введение пластификаторов уменьшает условную прочность (fp) (смеси 6-8, таблица 12) на 3-8% относительно смеси сравнения 1 (таблица 12). Смесь 5, с введенным олигомером на основе БГЭТДА в количестве 10 массовых частей, снижает условную прочность на 7%.

Нужно обратить внимание на строение полученного олигоэфирамида – в его строении имеется фрагмент (остаток) ТК, который также присутствует в эфирах ТК, используемых в качестве пластификаторов для полимерных композиций. Повышение значения ε (%) обуславливается пластифицирующим (смягчающим) действием введенного олигоэфирамида.

Такие данные могут быть обусловлены тем, что полученный олигоэфирамид имеет среднюю степень полимеризации от 7 до 11, но также в его структуре могут присутствовать и макромолекулы большей длины, которые менее совместимы с бутадиен-нитрильным каучуком и неравномерно в нем распределены. Кроме этого, стоит отметить, что ввиду плохой совместимости полученного олигомера с БНКС были видны частицы твердого непромешанного

олигомера при недостаточном времени смешения, либо низкой температуре, ниже температуры полного расплавления олигомера, что может требовать корректировки температурно-временных режимов приготовления эластомерных композиций подобного типа.

По данным таблицы 12 также стоит обратить внимание на сравнение с резиновой смесью серийного производства (7-ИРП-1068-3С): по показателям условной прочности и удлинения при разрыве данная резиновая смесь уступает всем остальным полученным смесям. Кроме этого, твердость по Шору А данной резиновой смеси больше, другими словами, данная смесь более жесткая, что может ограничить области её применения.

Условная прочность и удлинение при разрыве были так же оценены после термического старения в течение 24 часов при температуре 100 °С. В таблице 13 приведены результаты испытаний образцов после термического старения.

Таблица 13 – Условная прочность и относительное удлинение при разрыве образцов после 24-часового ускоренного старения

| Номер смеси | $f_p$, МПа | ε, % | Твердость (Шор А) |
|---|---|---|---|
| 1 (М) | 18,0±1,4 | 430±30 | 70 |
| 2 (5ДА) | 15,8±1,2 | 330±30 | 74 |
| 3 (10ДА) | 14,8±1,3 | 340±30 | 75 |
| 4 (5оА) | 15,2±0,4 | 400±20 | 71 |
| 5 (10оА) | 12,8±0,5 | 330±10 | 74 |
| 6 (10ДБФ) | 16,2±1,7 | 420±40 | 68 |
| 7 (10ДОФ) | 15,6±1,3 | 390±30 | 69 |
| 8 (10ДОС) | 14,2±0,9 | 360±30 | 73 |

Результаты, показанные в таблице 13 показывают, что введение БГЭТДА и олигомера на его основе в некоторой степени понижает скорость старения резин. Изменение твердости и условной прочности при разрыве произошли в меньшей степени по сравнению с модельной (пустой) смесью и смесями с добавлением иных пластификаторов (ДБФ, ДОФ и ДОС). В данном случае новые введенные компоненты показали себя в качестве противостарителей небольшой активности.

Подтверждением действия олигоэфира амида, как пластификатора, также могут послужить данные приложения В. Видно, что при добавлении 10 массовых частей олигоэфирамида наблюдается снижение температуры стеклования вулканизата на 3,5%, а в случае добавления ДБФ – на 38%.

Исходя из всех полученных данных по исследованию влияния новых ингредиентов на свойства эластомерных композиций на основе БНКС, можно заключить, что олигоэфирамид, полученный из продуктов аминолитической деструкции ПЭТ, может быть использовать в качестве мягчителя в данных композициях с учетом корректировки температурно-временных режимов смешения.

## 3.6 Исследование композиций на основе хлоропренового каучука

Аналогично исследованию эластомерных композиций на основе БНКС с добавлением диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида, исследовались резиновые смеси на основе трех марок хлоропреновых каучуков (ХК). Рецепты резиновых смесей представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Рецептуры резиновых смесей на основе хлоропренового каучука

| Ингредиенты | Резиновая смесь, масс. ч. | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 (CR232Б) | 2 (CR244Б) | 3 CR121Б) | 4 (CR232_1МЧДА) | 5 (CR244_1МЧДА) | 6 (CR121_1МЧДА) | 7 (CR232_1МЧоА) | 8 (CR244_1МЧоА) | 9 (CR121_1МЧоА) |
| 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 |

Смеси 1(CR232), 2(CR244) и 3(CR244) являются пустыми смесями без каких-либо добавок.

Выбор данного каучука аналогичен выбору бутадиен-нитрильного – полярность каучуков, а именно параметр растворимости. По оценке данного параметра, (у хлоропренового каучука он равен 10,93) новые полученные ингредиенты теоретически плохо совместимы с диамидом терефталевой кислоты и олигомером на его основе. Однако, несмотря на это, данные ингредиенты оказывают влияние на свойства полученных резин.

Также, как в случае исследования резин на основе БНКС, в первую очередь оценивалась кинетика серной вулканизации. В таблице 15 приведены данные по параметрам кинетики серной вулканизации ($T_{10\%}$, $T_{50\%}$ и $T_{90\%}$) исследуемых резиновых смесей сравнительно с пустой смесью.

Таблица 15 - Параметры кинетики серной вулканизации резиновых смесей на основе хлоропренового каучука

| Смесь | $T_{10\%}$, сек | $T_{50\%}$, сек | $T_{90\%}$, сек | $M_L$, дН·м | $M_H$, дН·м |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 (CR232Б) | 87 | 220 | 1107 | 2,61 | 23,20 |
| 2 (CR244Б) | 57 | 226 | 967 | 4,99 | 32,89 |
| 3 (CR121Б) | 74 | 148 | 833 | 1,37 | 31,78 |
| 4 (CR232_1МЧДА) | 91 | 265 | 1082 | 3,26 | 26,92 |
| 5 (CR244_1МЧДА) | 60 | 229 | 953 | 5,56 | 26,64 |
| 6 (CR121_1МЧДА) | 84 | 149 | 797 | 1,08 | 27,66 |
| 7 (CR232_1МЧоА) | 93 | 278 | 1094 | 2,28 | 24,74 |
| 8 (CR244_1МЧоА) | 84 | 242 | 961 | 4,92 | 27,37 |
| 9 (CR121_1МЧоА) | 69 | 158 | 723 | 0,71 | 26,97 |

По данным таблицы 15 видно, что ускоряющее действие на процесс серной вулканизации наблюдалось практически во всех случаях с добавлением продукта деструкции ПЭТ и олигоэфирамида, что особенно наглядно видно по параметру $T_{90\%}$. В смесях с добавлением продукта деструкции ПЭТ $T_{90\%}$ сократилось на 1,5-4%, а в смесях с добавлением олигомера на основе диамида терефталевой кислоты Т90 сократилось на 0,5-13%. Наиболее сильное сокращение $T_{90\%}$ наблюдалось в смеси 9 – на 13,2% (сокращение времени вулканизации на 2 минуты).

Такое ускоряющее влияние на процесс серной вулканизации может быть обусловлено тем, что вводимые ингредиенты (диамид терефталевой кислоты и олигомер на его основе) имеют щелочной характер.

В случае параметров $T_{10\%}$ и $T_{50\%}$ наблюдалось незначительное (в пределах 5%) замедление процесса, что приводит к увеличению индукционного периода вулканизации.

При оценке вязкости сырых резиновых смесей получились следующие результаты (таблица 16).

В соответствии с данными таблицы 16 можно также наблюдать то, что полученный олигоэфирамид снижает вязкость сырых резиновых смесей на 14 и 24% соответственно для смесей номер 7 и 9 в сравнении с модельными смесями, где не применялись никакие пластификаторы, либо мягчители.

Таблица 16 – Вязкость сырых резиновых смесей на основе хлоропренового каучука

| Смесь | Вязкость, ед. Муни |
|---|---|
| CR232 | 57,56 |
| CR244 | 128,75 |
| CR121 | 28,44 |
| 1 (CR232Б) | 88,86 |
| 2 (CR244Б) | - |
| 3 (CR121Б) | 51,05 |
| 4 (CR232_1МЧДА) | 102,5 |
| 5 (CR244_1МЧДА) | - |
| 6 (CR121_1МЧДА) | 32,05 |
| 7 (CR232_1МЧоА) | 76,7 |
| 8 (CR244_1МЧоА) | - |
| 9 (CR121_1МЧоА) | 38,89 |

После получения вулканизатов исследовалась кинетика набухания полученных образцов в хлороформе в течение двух недель. Полученные данные представлены на рисунках 36-38.

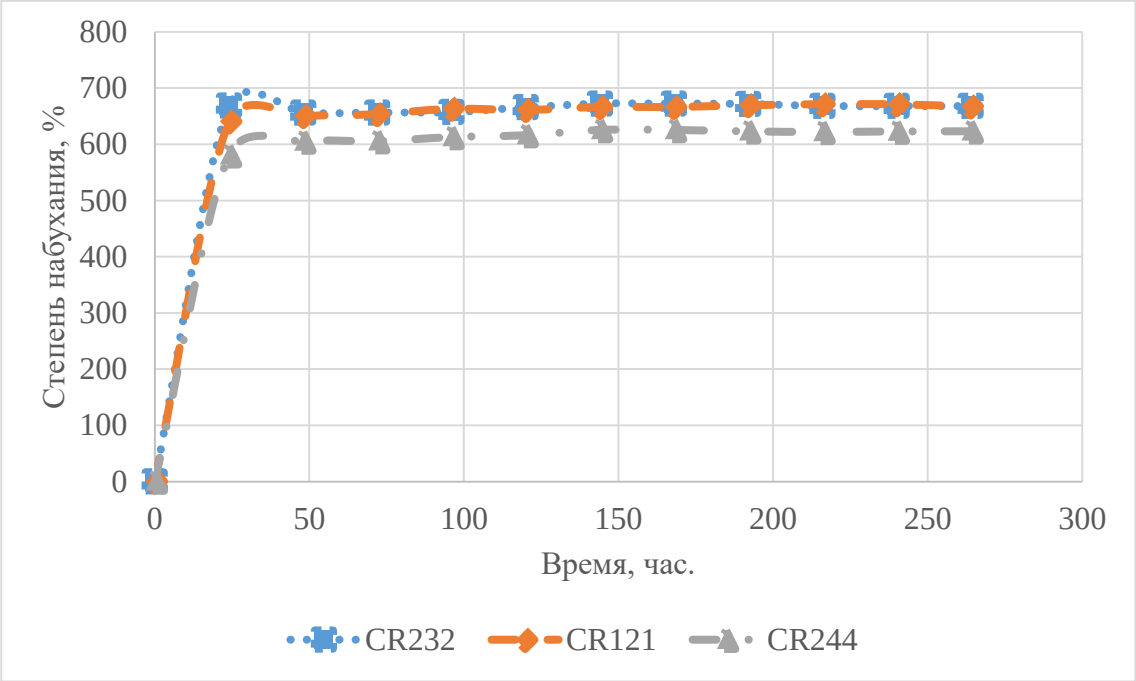



Рисунок 36 – Кинетика набухания вулканизатов на основе хлоропренового каучука: смеси сравнения (пустые)

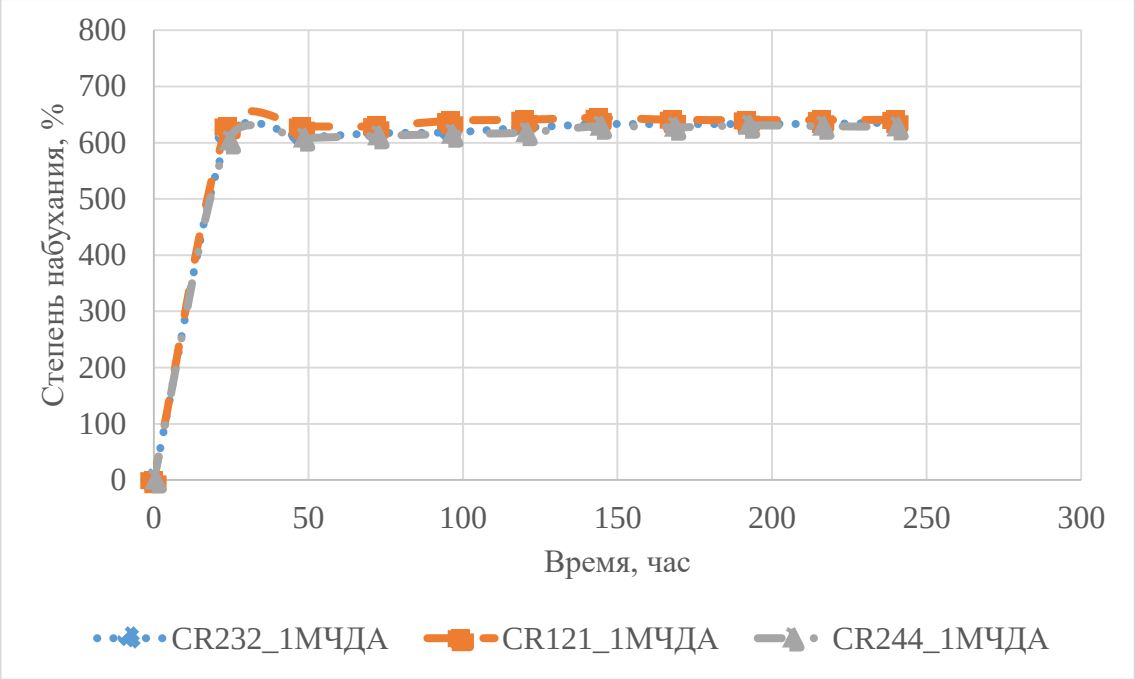



Рисунок 37 – Кинетика набухания вулканизатов на основе хлоропренового каучука: смеси с добавлением диамида терефталевой кислоты

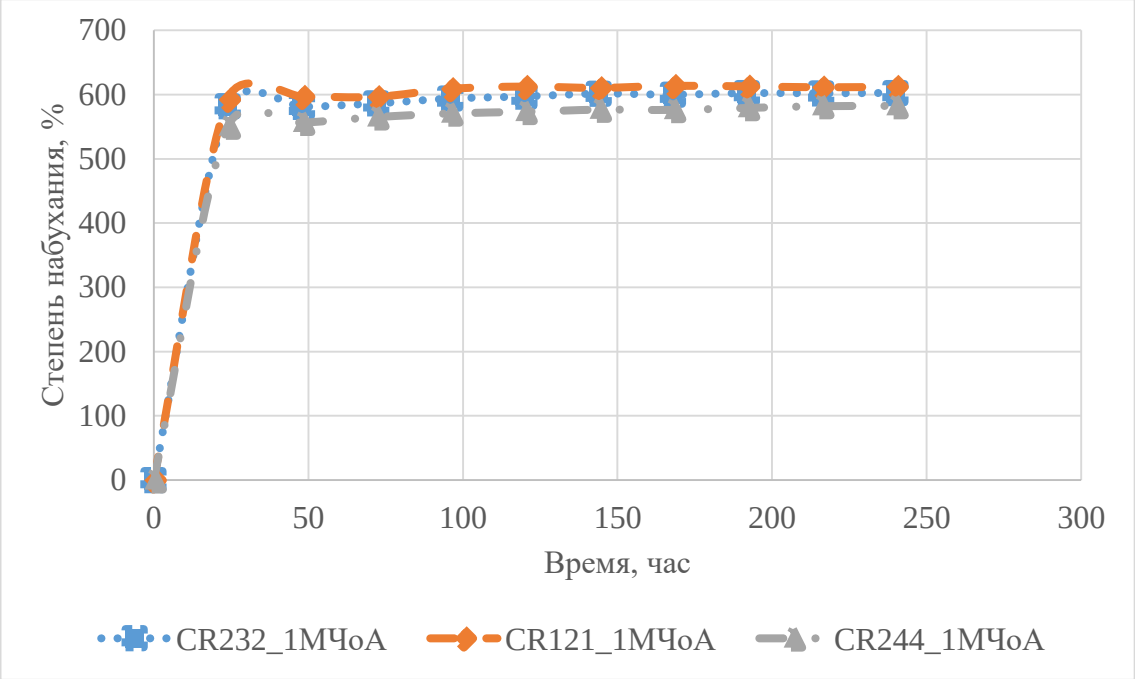



Рисунок 38 – Кинетика набухания вулканизатов на основе хлоропренового каучука: смеси с добавлением олигоэфирамида

При исследовании кинетики набухания в хлороформе (рисунок 36-38) отмечено, что общие закономерности для всех приготовленных резиновых смесей похожи. Однако наблюдалась разница в равновесной степени набухания некоторых образцов. Образцы на основе каучука CR244 во всех случаях имели наименьшую степень равновесного набухания ввиду того, что он является быстрокристаллизующимся каучуком, что также дополнительно подтверждается

данным по вязкости сырых резиновых смесей. Образцы на основе каучука CR121 имели наибольшую равновесную степень набухания также ввиду того, что данный каучук является медленнокристаллизующимся. Введение же БГЭТДА, либо олигомера на его основе не оказывает влияние на кинетику набухания вулканизатов в хлороформе, но по данным расчетов количества поперечных связей (таблица 17) можно заметить, что в смесях с добавлением олигомера на основе БГЭТДА количество поперечных связей на 1 см$^3$ вулканизата несколько больше, чем в смесях сравнения (без добавок), либо в смесях с добавлением чистого БГЭТДА. Это может говорить о том, что олигомер на основе БГЭТДА также в какой-то степени ускоряет процесс серной вулканизации, либо данный олигомер может образовывать дополнительную сетку связей между собой в матрице каучука.

На основе данных кинетики набухания резиновых смесей в хлороформе можно рассчитать количество образующихся в процессе вулканизации поперечных связей, а также среднюю ММ отрезка цепи между двумя соседними связями. В таблице 17 представлены расчеты количества поперечных связей, полученных вулканизатов.

Таблица 17 – Средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя соседними связями и количество поперечных связей

| Смесь | Количество поперечных связей на 1 см$^3$ вулканизата ($n_c \cdot 10^{19}$) | Средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя соседними связями, г/моль, ($M_c \cdot 10^4$) |
|---|---|---|
| 1 (CR232Б) | 0,911±0,07 | 4,03±0,02 |
| 2 (CR244Б) | 0,930±0,04 | 3,95±0,06 |
| 3 (CR121Б) | 1,079±0,09 | 3,40±0,02 |
| 4 (CR232_1МЧДА) | 1,019±0,04 | 3,60±0,01 |
| 5 (CR244_1МЧДА) | 1,097±0,04 | 3,35±0,04 |
| 6 (CR121_1МЧДА) | 1,035±0,01 | 3,54±0,11 |
| 7 (CR232_1МЧоА) | 1,084±0,05 | 3,38±0,04 |
| 8 (CR244_1МЧоА) | 1,054±0,02 | 3,48±0,02 |
| 9 (CR121_1МЧоА) | 1,171±0,05 | 3,14±0,02 |

В дальнейшем изучались упруго-прочностные характеристики эластомерных композиций на основе хлоропреновых каучуков. В таблице 18 представлены результаты испытаний по определению условной прочности при разрыве, относительному удлинению при разрыве и твердости по Шор А полученных вулканизатов.

Таблица 18 – Упруго-прочностные характеристики резин на основе хлоропренового каучука с добавлением диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида

| Смесь | $f_p$, МПа | $M_{100}$, МПа | $M_{300}$, МПа | ε, % | Твердость (Шор А) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 (CR232Б) | 20,6±1,1 | 4,3 | 17,8 | 340±10 | 70 |
| 2 (CR244Б) | 25,8±1,6 | 12,8 | - | 220±10 | 90 |
| 3 (CR121Б) | 19,1±0,7 | 7,2 | - | 240±10 | 79 |
| 4 (CR232_1МЧДА) | 20,6±1,0 | 5,2 | - | 310±20 | 71 |
| 5 (CR244_1МЧДА) | 24,2±1,5 | 10,7 | - | 250±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 | 360±10 | 70 |
| 8 (CR244_1МЧоА) | 26,7±0,8 | 9,8 | - | 290±10 | 79 |
| 9 (CR121_1МЧоА) | 19,4±0,8 | 5,1 | 18,3 | 330±20 | 73 |

Из данных таблицы 18 (исследование упруго-прочностных свойств) видно, что при добавлении диамида терефталевой кислоты значительных изменений в условной прочности при разрыве не наблюдалось, данный показатель остался на уровне базовых смесей сравнения. Однако, добавление данного компонента оказало влияние на удлинение при разрыве: увеличение данного показателя наблюдалось у смесей 5 и 6, особенно в случае последней смеси увеличение составило более 50%.

В случае использования олигомера на основе диамида терефталевой кислоты условная прочность смесей на основе хлоропреновых каучуков CR232 и CR244 увеличилась, а в случае каучука CR121 осталась соизмеримой с базовой смесью. Относительное удлинение при разрыве исследуемых смесей во всех трех случаях увеличилось на величину от 20 до 70%, что указывает на пластифицирующее действие полученного олигомера.

Кроме этого, пластифицирующее (смягчающее) действие полученного олигомера подтверждаются данными по вязкости резиновых смесей. Вязкость сырых резиновых смесей 7 и 9 снижается на 13 и 24% соответственно.

На основе данных из таблицы 18, отчетливо наблюдается пластифицирующее действие вводимого олигоэфирамида. Сравнивая базовые смеси со смесями, где был добавлен олигоамид терефталевой кислоты, можно заметить увеличение относительного удлинения при разрыве во всех 3-х образцах сравниваемых образцах.

Условная прочность и удлинение при разрыве были так же оценены после термического старения в течение 24 часов при температуре 100 °С. В таблице 19 приведены результаты испытаний образцов после термического старения.

Таблица 19 – Условная прочность и относительное удлинение при разрыве образцов после 24-часового ускоренного старения

| Смесь | $f_p$, МПа | ε, % | Твердость (Шор А) |
|---|---|---|---|
| 1 (CR232Б) | 20,9±0,8 | 300±10 | 78 |
| 2 (CR244Б) | 21,7±0,5 | 220±20 | 96 |
| 3 (CR121Б) | 16,6±0,7 | 260±20 | 78 |
| 4 (CR232_1МЧДА) | 20,2±0,7 | 360±30 | 75 |
| 5 (CR244_1МЧДА) | 24,0±0,6 | 300±20 | 94 |
| 6 (CR121_1МЧДА) | 17,7±0,5 | 260±10 | 75 |
| 7 (CR232_1МЧоА) | 20,1±0,3 | 310±30 | 78 |
| 8 (CR244_1МЧоА) | 21,5±0,5 | 270±10 | 90 |
| 9 (CR121_1МЧоА) | 17,8±06 | 270±10 | 79 |

Сравнивая упруго-прочностные параметры полученных вулканизатов до и после старения (таблицы 18 и 19), можно сказать, что в некоторых случаях (смесь 4 и 5 с добавлением диамида терефталевой кислоты) наблюдалось увеличение относительного удлинения при разрыве вулкнизатов после старения на 49 и 65% соответственно.

Условная прочность при разрыве после старения у вулканизатов с добавлением димида терефталевой кислоты снизилась в меньшей степени по сравнению с модельными смесями: снижение условной прочности при разрыве у модельных смесей порядка 13%, у смесей с добавлением диамида терефталевой кислоты 2%. Это может быть связано с тем, что диамид терефталевой кислоты выступает в качестве ингибитора термоокислительного процесса хлоропренового каучука за счет наличия амидной группы, а именно, за счет наличия в амидной группе подвижного атома водорода.

В связи с вышеизложенными данными по исследованию эластомерных композиций на основе ХК можно также заключить, что диамид терефталевой кислоты приводит к сокращению времени вулканизации резиновых смесей, а олигоэфирамид может выступать в качестве технологической добавки (мягчителя) с целью снижения вязкости сырых резиновых смесей и облегчения дальнейшей перерабатываемости.

## Выводы

1. Исследована реакция аминолитической деструкции ПЭТ под действием смеси аминоспиртов (моноэтаноламина и триэтаноламина) при обычном (конвективном нагреве) и микроволновом излучении. Выявлены температурные и временные условия проведения реакции аминолитического разложения ПЭТ, а также мощность СВЧ-излучения с выходом БГЭТДА до 86%. Проведено соотнесение выбранных методов нагрева с точки зрения энергозатрат на проведение процесса. Обоснована целесообразность использования микроволнового излучения.

2. Разработана технология утилизации пластиковых бытовых отходов полиэтилентерефталата наиболее оптимальным соотношением смеси аминоспиртов, без применения катализаторов и при атмосферном давлении, с выходом продукта 85-86% - температура реакции 150 °С.

3. Рассмотрено влияние продукта аминолиза ПЭТ и полученного олигоэфирамида на упруго-прочностные характеристики, а также на кинетику серной вулканизации эластомерных композиций на основе БНКС. Продемонстрировано ускоряющее действие продукта деструкции ПЭТ на процесс вулканизации бутадиен-нитрильного каучука – ускорение процесса вулканизации на 7%.

4. Показано, что олигоэфирамид может использоваться в качестве пластификатора (мягчителя) в композициях на основе БНКС, что приводит к снижения вязкости сырой резиновой смеси на 11%, а также увеличению относительного удлинения при разрыве на 90%.

5. Исследовано влияние диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида на упруго-прочностные характеристики резин на основе ХК. Показан ускоряющий эффект на серную вулканизацию диамида терефталевой кислоты - сокращение времени вулканизации на 13%.

6. Выявлено, что олигоэфирамид может выступать в качестве технологической добавки (мягчителя) в резинах на основе хлоропренового каучука, что обеспечивает снижение вязкости сырой резиновой смеси на 13-24%, а также увеличение относительного удлинения при разрыве на 100%, снижение твердости резин на 7-12%.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$NaOH$ – гидроксид натрия
$KOH$ – гидроксид калия
$O_2$ – кислород воздуха
$AsH_4^+$ - катион арсония
$R_1R_2R_3R_4N^+$ - четвертичный алкиламмоний
$PH_4$ – фосфоний
$NaHCO_3$ – двууглекислый натрий
$Na_2CO_3$ – углекислый натрий
$H_2O$ – вода
$HCl$ – соляная кислота
$Na_2SO_4$ – сульфат натрия
$Zn(O_2CCH_3)_2$ – ацетат цинка
$CaO$ – оксид кальция
$NH_3$ – аммиак
$-NH_2$ – аминогруппа
$C_2H_3O_2Na$ – ацетат натрия
KSF – монтмориллонит
$KBr$ – бромистый калий
$Al_2O_3$ – оксид алюминия
$SiC$ – карбид кремния
ПЭТ – полиэтилентерефталат
ПВХ – поливинилхлорид
ЭГ – этиленгликоль
ТФК – терефталевая кислота
КФП – катализатор фазового переноса
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМТ – диметилтерефталат
ТБА – тетрабутиламмоний
БГЭТ – бис 2-гидроксиэтилтерефталат
БГЭТФА - бис (2-гидроксиэтилен) терефталамид
ПГ – пропиленгликоль
ТЭГ – триэтиленгликоль
ДЭГ – диэтиленгликоль
МДИ – дифенилметандиизоцианат
ДОТФ – диоктилтерефталат
ММР –молекулярно-массовое распределение
ТФА – терефталамид
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
МЭА – моноэтаноламин
ТЭА – триэтаноламин
ТЭТА – триэтилентетрамин

ПЭПА – полиэтиленполиамин
БГЭТА - бис (2-гидроксиэтилен) терефталамид
МА – малеиновый ангидрид
ТДК - тетрадекандиовая кислота
ДДК - декандиовая кислота
ПУ – полиуретан
ПОМ - полиоксиметалл
ГМДИ – гексаметилендиизоцианата
TBD - 5,7-триазабицикло [4,4,0] дец-5-ен
БАЭТ – бис (2-аминоэтил) терефталамида
АОЕТ - α, ω-аминолиго-(этилентерефталамид)
БГПТФА - бис- (3-гидроксипропил) терефталамид
ДБОДЛ – дибутилоловодилаурат
ЭДА – этилендиамин
ТГЕТА – $N_1$,$N_1$,$N_4$,$N_4$-тетракис (2-гидроксиэтил) терефталамид
ИФД – изофорондиамин
ТДГ – терефталевый дигидразин
ПЛА – полилактид
ЯМР – ядерный магнитный резонанс
ГХ – газовый хроматограф
ГХ-МС – газовая хромато-масс спектрометрия
ХМС - хромато-масс-спектрометр
ВЭЖХ-МС – высокоэффективная жидкостная хромато-масс спектрометрия
ЖХ – жидкостная хроматография
МС – масс-спектрометрия
ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА – дифференциально термический анализ
ТГА - термогравиметрический анализ
БГЭТДА - N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдимид
оБГЭТДА (олигоэфирамид) – олигомер на основе N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдимида
ПАВ – поверхностно-активное вещество
ДМФА – диметилформамид
БНКС-40АМН – бутадиен-нитрильный каучук
ТМТД – тетраметилтиурамдисульфид
Гуанид Ф – дифенилгуанидин
ММ – молекулярная масса
ДБФ – дибутилфталат
ДОФ – диоктилфталат
ДОС – диоктилсебацинат
ХК – хлоропреновый каучук
СВЧ-излучение – сверхвысокочастотное излучение

$\tau_{10\%}$ - время достижения степени вулканизации 10% при заданной температуре

$\tau_{50\%}$ - время достижения степени вулканизации 50% при заданной температуре

$\tau_{90\%}$ - оптимальное время вулканизации, сек

$n_c$ – количество поперечных связей, приходящихся на 1 см3 вулканизата

$M_c$ - молекулярную массу участка цепи каучука между узлами пространственной сетки данного вулканизата, г/моль

$M_L$ - максимальный крутящий момент, дН·м

$M_H$ - минимальный крутящий момент, дН·м

$f_p$ - условная прочность при растяжении, МПа

ε - относительное удлинение при разрыве, %

$M_{100}$ – условное напряжение при 100% удлинения, МПа

$M_{300}$ - условное напряжение при 300% удлинения, МПа

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. Маркович Ю. Д., Харичкин А. С., Грехнева Е. В. Изучение кинетики щелочного гидролиза полиэтилентерефталата с использованием тонкослойной хроматографии с денситометрией //Научно-технический журнал. Выходит один раз в три месяца. – 2009. – С. 28.
2. Теряева Т. Н., Лядов С. С. Утилизация отходов полиэтилентерефталата //Управление качеством образования, продукции и окружающей среды. – 2015. – С. 260-262.
3. Лакеев С. Н., Ишалина О. В., Миннигулов Р. З. Способ щелочного гидролиза отходов ПЭТФ с получением терефталевой кислоты. – 2017.
4. Максимова У. В., Инкина Ю. С. Щелочной гидролиз как способ переработки вторичного полиэтилентерефталата //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора ЛП Кулёва студентов и молодых ученых, 20–23 мая 2019 г., г. Томск.—Томск, 2019. – 2019. – С. 601-602.
5. Богомазова А. А. и др. Исследование и анализ свойств полиэтилентерефталата и процессов его вторичной переработки //фундаментальные основы инновационного развития науки и образования. – 2019. – с. 26-28.
6. Калдашева Э. Н. Вторичная переработка полиэтилентерефталат (ПЭТ) //Вестник магистратуры. – 2017. – №. 7. – С. 35.
7. Launay A., Thominette F., Verdu J. Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate): a kinetic study //Polymer Degradation and Stability. – 1994. – Т. 46. – №. 3. – С. 319-324.
8. Ballara A., Verdu J. Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate //Polymer Degradation and Stability. – 1989. – Т. 26. – №. 4. – С. 361-374.
9. Karayannidis G. P., Chatziavgoustis A. P., Achilias D. S. Poly (ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis //Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute. – 2002. – Т. 21. – №. 4. – С. 250-259.
10. Kao C. Y., Cheng W. H., Wan B. Z. Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis //Journal of applied polymer science. – 1998. – Т. 70. – №. 10. – С. 1939-1945.
11. Carta D., Cao G., D'Angeli C. Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate)(PET) by hydrolysis and glycolysis //Environmental Science and Pollution Research. – 2003. – Т. 10. – №. 6. – С. 390-394.
12. Щур А. М. Высокомолекулярные соединения. – Высокомолекулярные соединения: Учебник для ун-тов.-3-е изд., перераб. и доп.-Высш. школа, 1981.-656 с., ил., 1981.
13. Феттес Е. М. (ред.). Химические реакции полимеров: Пер. с англ. – Мир, 1967.

14. Сирек М., Ирошек Я. Способ химической реутилизации отработанного полиэтилентерефталата. – 2005.

15. Hu L-C, Oku A, Yamada E, Tomari K. Alkali-decomposition of poly(ethylene terephthalate) in mixed Media of Nonaqueous Alcohol and Ether. Study on recycling of poly(ethylene terephthalate). Polym J. 1997;29(9):708-712.

16. Yoshioka T, Ota M, Okuwaki A. Conversion of a used poly(ethylene terephthalate) bottle into oxalic acid and Terephthalic acid by oxygen oxidation in alkaline solutions at elevated temperatures. Ind Eng Chem Res. 2003;42(4):675-679.

17. Mishra S, Goje AS. Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of alkaline Depolymerization of waste poly (ethylene terephthalate) (PET). Polym React Eng. 2003;11(4):963-987.

18. Харичкин А. С., Грехнева Е. В. Особенности межфазного катализа при щелочном гидролизе полиэтилентерефталата //Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – №. 3. – С. 81-83.

19. Харичкин А. С., Грехнёва Е. В., Маркович Ю. Д. Применение межфазных катализаторов для интенсификации гидролиза ПЭТФ //Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2013. – №. 3 (27).

20. Polk MB, Leboeuf LL, Shah M, Chee-Youb W, Hu X, Ding W. Nylon 66, nylon 46, and pet phase-transfer-catalyzed alkaline Depolymerization at atmospheric pressure. Polym Plast Technol Eng. 1999;38:459-470.

21. Kosmidis VA, Achilias DS, Karayannidis GP. Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure Terephthalic acid. Kinetics of a phase transfer catalyzed alkaline hydrolysis. Macromol Mater Eng. 2001;286(10):640-647.

22. López-Fonseca R, González-Marcos MP, González-Velasco JR, Gutiérrez-Ortiz JI. Chemical recycling of PET by alkaline hydrolysis in the presence of quaternary Phosphonium and ammonium salts as phase transfer catalysts. WIT Trans Ecol Environ. 2008;109:511-520.

23. López-Fonseca R, González-Velasco JR, Gutiérrez-Ortiz JI. A shrinking Core model for the alkaline hydrolysis of PET assisted by Tributylhexadecylphosphonium bromide. Chem Eng J. 2009;146(2): 287-294.

24. López-Fonseca R, González-Marcos MP, González-Velasco JR, Gutiérrez-Ortiz JI. A kinetic study of the Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) by phase transfer catalysed alkaline hydrolysis. J Chem Technol Biotechnol. 2009;84(1):92-99.

25. Sharma V, Parashar P, Srivastava P, Kumar S, Agarwal DD, Richharia N. Recycling of waste PET-bottles using dimethyl sulfoxide and Hydrotalcite catalyst. J Appl Polym Sci. 2013;129:1513-1519.

26. Paliwal NR, Mungray AK. Ultrasound assisted alkaline hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) in presence of phase transfer catalyst. Polym Degrad Stab. 2013;98(10):2094-2101.

27. Campanelli J. R., Cooper D. G., Kamal M. R. Catalyzed hydrolysis of polyethylene terephthalate melts //Journal of applied polymer science. – 1994. – Т. 53. – №. 8. – С. 985-991.

28. Oku A, Hu L-C, Yamada E. Alkali decomposition of poly(ethylene terephthalate) with sodium hydroxide in nonaqueous ethylene glycol: a study on recycling of Terephthalic acid and ethylene glycol. J Appl Polym Sci. 1997;63(5):595-601.

29. Goje AS, Thakur SA, Diware VR, Chauhan YP, Mishra S. Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with nonaqueous potassium hydroxide solution. Polym Plast Technol Eng. 2004;43(2):369-388.

30. Kumar S, Guria C. Alkaline hydrolysis of waste poly(ethylene terephthalate): a modified shrinking Core model. J Macromol Sci – Pure Appl Chem. 2005;42 A(3):237-251.

31. Харичкин А. С., Грехнёва Е. В., Маркович Ю. Д. Применение межфазных катализаторов для интенсификации гидролиза ПЭТФ //Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2013. – №. 3 (27).

32. Ikenaga K., Inoue T., Kusakabe K. Hydrolysis of PET by combining direct microwave heating with high pressure //Procedia engineering. – 2016. – Т. 148. – С. 314-318.

33. Mishra S., Goje A. S., Zope V. S. Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of poly (ethylene terephthalate)(PET) waste powder by nitric acid hydrolysis //Polymer Reaction Engineering. – 2003. – Т. 11. – №. 1. – С. 79-99.

34. Yoshioka T., Okayama N., Okuwaki A. Kinetics of hydrolysis of PET powder in nitric acid by a modified shrinking-core model //Industrial & engineering chemistry research. – 1998. – Т. 37. – №. 2. – С. 336-340.

35. Yoshioka T., Sato T., Okuwaki A. Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150 C for a chemical recycling //Journal of Applied Polymer Science. – 1994. – Т. 52. – №. 9. – С. 1353-1355.

36. Grause G., Kaminsky W., Fahrbach G. Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate) in a fluidised bed reactor //Polymer degradation and stability. – 2004. – Т. 85. – №. 1. – С. 571-575.

37. Siddiqui MN, Achilias DS, Redhwi HH, Bikiaris DN, Katsogiannis KG, Karayannidis GP. Hydrolytic Depolymerization of PET in a microwave reactor. Macromol Mater Eng. 2010;295(6):575-584.

38. Liu L, Zhang D, An L, Zhang H, Tian Y. Hydrolytic Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) under microwave irradiation. J Appl Polym Sci. 2004;95(3):719-723.

39. Zhang S, Song X, Zhang D, Tian Y. Kinetics of the hydrolytic Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) under microwave irradiation. Polym J. 2011;43(10):811-815.

40. Liu N. et al. Catalysis Investigation of PET Depolymerization with Brønsted Acidic Ionic Liquid under Microwave Irradiation //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2014. – Т. 893. – С. 23-26.

41. Khalaf HI, Hasan OA. Effect of quaternary ammonium salt as a phase transfer catalyst for the microwave Depolymerization of polyethylene terephthalate waste bottles. Chem Eng J. 2012;192:45-48.

42. Mohsin MA, Alnaqbi MA, Busheer RM, Haik Y. Sodium methoxide catalyzed Depolymerization of waste polyethylene terephthalate under microwave irradiation. Catal Ind. 2018;10 (1):41-48.

43. Пармухина Е. Л. Способы обращения с пластиковыми отходами //Экологический вестник России. – 2010. – №. 6. – С. 38.

44. Давыдова О. В., Гимранова Г. Г., Лакеев С. Н. Химический рециклинг полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с целью получения пластификатора на основе терефталевой кислоты и 2-этилгексанола //ББК 38: 85.11 Б 78. – 2012. – С. 62.

45. Сатбаева Н. С., Богачева Т. М., Рахматуллина А. П. Исследование деполимеризации отходов полиэтилентерефталата под воздействием микроволнового излучения //Химический журнал Казахстана. – 2015. – №. 2. – С. 170.

46. Chen J. W., Chen L. W., Cheng W. H. Kinetics of glycolysis of polyethylene terephthalate with zinc catalyst //Polymer international. – 1999. – Т. 48. – №. 9. – С. 885-888.

47. Морозов О. Г., Насыбуллин А. Р., Самигуллин Р. Р. Микроволновые технологии в процессах рециклинга полимерных бытовых отходов //Журнал экологии и промышленной безопасности. – 2010. – №. 3. – С. 64-65.

48. López-Fonseca R. et al. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts //Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Т. 95. – №. 6. – С. 1022-1028.

49. Güçlü G. et al. Glycolysis of poly (ethylene terephthalate) wastes in xylene //Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – Т. 69. – №. 12. – С. 2311-2319.

50. Colomines G., Robin J. J., Tersac G. Study of the glycolysis of PET by oligoesters //Polymer. – 2005. – Т. 46. – №. 10. – С. 3230-3247.

51. Abdelaal M. Y., Sobahi T. R., Makki M. S. I. Chemical transformation of pet waste through glycolysis //Construction and Building Materials. – 2011. – Т. 25. – №. 8. – С. 3267-3271.

52. Pardal F., Tersac G. Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis //Polymer degradation and stability. – 2006. – Т. 91. – №. 11. – С. 2567-2578.

53. López-Fonseca R. et al. Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate //Chemical engineering journal. – 2011. – Т. 168. – №. 1. – С. 312-320.

54. Viana M. E. et al. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction //Chemical Engineering Journal. – 2011. – Т. 173. – №. 1. – С. 210-219.

55. Karayannidis G. P. et al. Chemical recycling of PET by glycolysis: polymerization and characterization of the dimethacrylated glycolysate //Macromolecular Materials and Engineering. – 2006. – Т. 291. – №. 11. – С. 1338-1347.

56. Сатбаева Н. С. и др. Химическая переработка отходов полиэтилентерефталата //Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 2.

57. Yue Q. F. et al. Glycolysis of poly (ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts //Polymer Degradation and Stability. – 2011. – Т. 96. – №. 4. – С. 399-403.

58. Wang H. et al. Glycolysis of poly (ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids //European Polymer Journal. – 2009. – Т. 45. – №. 5. – С. 1535-1544.

59. Achilias DS, Karayannidis GP. The chemical recycling of PET in the framework of sustainable development. Water, Air Soil Pollut Focus. 2004;4(4):385-396.

60. George N, Kurian T. Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) waste. Ind Eng Chem Res. 2014;53(37):14185–14198.

61. Kawamura C. et al. Coating resins synthesized from recycled PET //Progress in Organic Coatings. – 2002. – Т. 45. – №. 2-3. – С. 185-191.

62. Аликин М. Б. и др. Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата //Пластические массы. – 2019. – №. 9-10. – С. 20-22.

63. Lee S. C., Sze Y. W., Lin C. C. Polyurethanes synthesized from polyester polyols derived from PET waste. II. Thermal properties //Journal of applied polymer science. – 1994. – Т. 52. – №. 7. – С. 869-873.

64. Saravari O., Vessabutr B., Pimpan V. Synthesis of urethane oils from waste poly (ethylene terephthalate) bottles //Journal of applied polymer science. – 2004. – Т. 92. – №. 5. – С. 3040-3045.

65. Farahat M. S., Nikles D. E. On the UV Curability and mechanical properties of novel binder systems derived from poly (ethylene terephthalate) (PET) waste for solventless magnetic tape manufacturing, 2. Methacrylated oligoesters //Macromolecular Materials and Engineering. – 2002. – Т. 287. – №. 5. – С. 353-362.

66. Nikles D. E., Farahat M. S. New motivation for the depolymerization products derived from poly (ethylene terephthalate) (PET) waste: A review //Macromolecular Materials and Engineering. – 2005. – Т. 290. – №. 1. – С. 13-30.

67. Atta A. M. et al. Compressive properties and curing behaviour of unsaturated polyester resins in the presence of vinyl ester resins derived from recycled poly (ethylene terephthalate) //Journal of Polymer Research. – 2005. – Т. 12. – №. 5. – С. 373-383.

68. Güçlü G, Kas¸göz A, Özbudak S, Özgümüs¸ S, Orbay M. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes in xylene. J Appl Polym Sci. 1998;69(12):2311-2319. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628 (19980919)69:12<2311::Aid-app2>3.0.Co;2-b.

69. Ikladious NE. Recycling of poly (ethylene terephthalate): identification of glycolysis products. J Elastomers Plast. 2000;32(2):140-151.

70. Chen C-H, Chen C-Y, Lo Y-W, Mao C-F, Liao W-T. Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. I. Influences of glycolysis conditions. J Appl Polym Sci. 2001;80(7):943-948.

71. Chen C-H, Chen C-Y, Lo Y-W, Mao C-F, Liao W-T. Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. II. Factorial experimental design. J Appl Polym Sci. 2001;80(7):956-962.

72. Troev K, Grancharov G, Tsevi R, Gitsov I. A novel catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). J Appl Polym Sci. 2003;90 (4):1148-1152.

73. Mishra S, Goje AS. Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste powder at moderate pressure and temperature. J Appl Polym Sci. 2003;87(10):1569-1573.

74. Öztürk Y, Güçlü G. Unsaturated polyester resins obtained from glycolysis products of waste PET. Polym - Plast Technol Eng. 2004;43 (5):1539-1552.

75. Ertas K, Güçlü G. Alkyd resins synthesized from glycolysis products of waste PET. Polym - Plast Technol Eng. 2005;44(5):783-794.

76. Karayannidis G. P., Achilias D. S. Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) //Macromolecular Materials and Engineering. – 2007. – Т. 292. – №. 2. – С. 128-146.

77. Hoseinabadi M, Naderi M, Najafi M, Motahari S, Shokri M. A study of rigid polyurethane foams: the effect of synthesized polyols and Nanoporous graphene. J Appl Polym Sci. 2017;134(26):1-6.

78. Guo Z., Lindqvist K., de la Motte H. An efficient recycling process of glycolysis of PET in the presence of a sustainable nanocatalyst //Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – Т. 135. – №. 21. – С. 46285.

79. Pardal F, Tersac G. Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. Part II: effect of temperature, catalyst and polymer morphology. Polym Degrad Stab. 2007;92(4):611-616.

80. Barboza ES, Lopez DR, Amico SC, Ferreira CA. Determination of a recyclability index for the PET glycolysis. Resour Conserv Recycl. 2009; 53(3):122-128.

81. Wang H, Liu Y, Li Z, Zhang X, Zhang S, Zhang Y. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids. Eur Polym J. 2009;45(5):1535-1544.

82. Wang Q, Geng Y, Lu X, Zhang S. First-row transition metalcontaining ionic liquids as highly active catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET). ACS Sustainable Chem Eng. 2015; 3(2):340-348.

83. Geng Y, Dong T, Fang P, Zhou Q, Lu X, Zhang S. Fast and effective glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by Polyoxometalate. Polym Degrad Stab. 2015;117:30-36.

84. Wang L. et al. Glycolysis of PET using 1, 3-dimethylimidazolium-2-carboxylate as an organocatalyst //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Т. 8. – №. 35. – С. 13362-13368.

85. Imran M, Kim B-K, Han M, Cho BG, Kim DH. Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer Bis (2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). Polym Degrad Stab. 2010;95(9): 1686-1693.

86. Duque-Ingunza I, López-Fonseca R, de Rivas B, Gutiérrez-Ortiz JI. Process optimization for catalytic glycolysis of post-consumer PET wastes. J Chem Technol Biotechnol. 2014;89(1):97-103.

87. Liu B, Lu X, Ju Z, et al. Ultrafast homogeneous glycolysis of waste polyethylene terephthalate via a dissolution-degradation strategy. Ind Eng Chem Res. 2018;57(48):16239–16245.

88. Veregue FR, Pereira Da Silva CT, Moisés MP, et al. Ultrasmall cobalt nanoparticles as a catalyst for PET glycolysis: a green protocol for pure hydroxyethyl terephthalate precipitation without water. ACS Sustainable Chem Eng. 2018;6(9):12017–12024.

89. Yunita I, Putisompon S, Chumkaeo P, Poonsawat T, Somsook E. Effective catalysts derived from waste ostrich eggshells for glycolysis of post-consumer PET bottles. Chem Pap. 2019;73(6):1547-1560.

90. Морозов О. Г., Самигуллин Р. Р., Насыбуллин А. Р. Микроволновые технологии в процессах переработки и утилизации бытовых полимерных отходов //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2010. – Т. 12. – №. 4-3.

91. Морозов О. Г., Насыбуллин А. Р., Самигуллин Р. Р. Микроволновые технологии в процессах рециклинга полимерных бытовых отходов //Журнал экологии и промышленной безопасности. – 2010. – №. 3. – С. 64-65.

92. Эркаева С. А., Вафаев О. Ш., Таджиходжаева У. Б. Исследования получения смазочных материалов на основе производственных и бытовых отходов //European research. – 2016. – №. 4 (15).

93. Жураев А. Б. и др. Пенополиуретаны из продуктов алкоголиза полиэтилентерефталат содержащих отходов //наука, образование, производство в решении экологических проблем (экология-2017). – с. 180.

94. Пилунов Г. А. и др. Способ получения алкидных олигомеров. – 2003.

95. Павлович Л. Б., Салтанов А. В., Алексеева Н. М. Способ получения порошковых композиций для покрытий с использованием стадии переработки полимерных отходов. – 2003.

96. Цейтлин Г. М. и др. Способ получения алкидных олигомеров и алкидный лак, содержащий алкидный олигомер. – 2006.

97. Pingale ND, Shukla SR. Microwave assisted ecofriendly recycling of poly (ethylene terephthalate) bottle waste. Eur Polym J. 2008; 44(12):4151-4156.

98. Achilias DS, Redhwi HH, Siddiqui MN, Nikolaidis AK, Bikiaris DN, Karayannidis GP. Glycolytic Depolymerization of PET waste in a microwave reactor. J Appl Polym Sci. 2010;118(5):3066-3073.

99. Chen F, Wang G, Shi C, et al. Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) under microwave irradiation. J Appl Polym Sci. 2013; 127(4):2809-2815.

100. Hoang CN, Le TTN, Hoang QD. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with diethyleneglycol under microwave irradiation and $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ catalyst. Polym Bull. 2019;76(1):23-34.

101. Hoang CN, Pham CT, Dang TM, et al. Novel oligo-Ester-ether-diol prepared by waste poly(ethylene terephthalate) glycolysis and its use in preparing thermally stable and flame retardant polyurethane foam. Polymers. 2019;11(2):236.

102. Scremin DM, Miyazaki DY, Lunelli CE, Silva SA, Zawadzki SF. PET recycling by Alcoholysis using a new heterogeneous catalyst: study and its use in polyurethane adhesives preparation. Macromol Symp. 2019;383(1):1800027.

103. De Castro REN, Vidotti GJ, Rubira AF, Muniz EC. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using ethanol and ethanol/water in supercritical conditions. J Appl Polym Sci. 2006;101 (3):2009-2016.

104. Liu F, Chen J, Li Z, Ni P, Ji Y, Meng Q. Alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) to produce Dioctyl terephthalate with sub- and super-critical Isooctyl alcohol. J Anal Appl Pyrolysis. 2013;99:16-22.

105. Ding J, Chen J, Ji Y, Ni P, Li Z, Xing L. Kinetics of Alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) in sub- and super-critical Isooctyl alcohol to produce Dioctyl terephthalate. J Anal Appl Pyrolysis. 2014;106:99-103.

106. Fávaro SL, Freitas AR, Ganzerli TA, et al. PET and aluminum recycling from multilayer food packaging using supercritical ethanol. J Supercrit Fluids. 2013;75:138-143.

107. Liu S, Wang Z, Li L, Yu S, Xie C, Liu F. Butanol alcoholysis reaction of polyethylene terephthalate using acidic ionic liquid as catalyst. J Appl Polym Sci. 2013;130(3):1840-1844.

108. Paszun D, Spychaj T. Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate). Ind Eng Chem Res. 1997;36(4):1373-1383.

109. Kurokawa H, Ohshima M, Sugiyama K, Miura H. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of Aluminium Tiisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol. Polym Degrad Stab. 2003;79(3):529-533.

110. Mishra S, Goje AS. Kinetic and thermodynamic study of Methanolysis of poly(ethylene terephthalate) waste powder. Polym Int. 2003;52(3):337-342.

111. Kim B, Kim D, Cho Y, Han M. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) using a new hybrid process. J Chem Eng Japan. 2008; 41(9):923-928.

112. Sako T, Sugeta T. Application of supercritical fluids to earth environment protection technology. Busshitu Kogaku Kogyo Gijutsu Kenkyusho Hokoku/Journal Natl Inst Mater Chem Res. 1997;5(4):175-183.

113. Sako T, Sugeta T, Otake K, et al. Depolymerization of polyethylene terephthalate to monomers with supercritical methanol. J Chem Eng Japan. 1997;30(2):342-346.

114. Sako T, Okajima I, Sugeta T, et al. Recovery of constituent monomers from polyethylene terephthalate with supercritical methanol. Polym J. 2000;32:178-181.

115. Kim B-K, Hwang G-C, Bae S-Y, Yi S-C, Kumazawa H. Depolymerization of Polyethyleneterephthalate in supercritical methanol. J Appl Polym Sci. 2001;81(9):2102-2108.

116. Goto M, Koyamoto H, Kodama A, Hirose T, Nagaoka S, McCoy BJ. Degradation kinetics of polyethylene terephthalate in supercritical methanol. AIChE J. 2002;48(1):136-144.

117. Yang Y, Lu Y, Xiang H, Xu Y, Li Y. Study on Methanolytic Depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling. Polym Degrad Stab. 2002;75(1):185-191.

118. Genta M, Iwaya T, Sasaki M, Goto M, Hirose T. Depolymerization mechanism of poly(ethylene terephthalate) in supercritical methanol. Ind Eng Chem Res. 2005;44(11):3894-3900.

119. Genta M, Iwaya T, Sasaki M, Goto M. Supercritical methanol for polyethylene terephthalate Depolymerization: observation using simulator. Waste Manage. 2007;27(9):1167-1177.

120. Genta M, Goto M, Sasaki M. Heterogeneous continuous kinetics modeling of PET Depolymerization in supercritical methanol. J Supercrit Fluids. 2010;52(3):266-275.

121. Liu Q, Li R, Fang T. Investigating and modeling PET Methanolysis under supercritical conditions by response surface methodology approach. Chem Eng J. 2015;270:535-541.

122. Huang J, Yang J, Chyu MK, Wang Q, Zhu Z. Continuous-distribution kinetics for degradation of polybutylene terephthalate (PBT) in supercritical methanol. Polym Degrad Stab. 2009;94(12):2142-2148.

123. Genta M, Yano F, Kondo Y, Matsubara W, Oomoto S. Development of chemical recycling process for post-consumer PET bottles by Methanolysis in supercritical methanol. Tech Rev. 2003;40:1-4.

124. Левашова В. И., Шаяхметов А. И. Пути химической переработки полиэтилентерефталата //ББК 10 Научно-издательский центр «Открытие» otkritieinfo.ru «Наука XXI века: новый подход»: Материалы IX молодѐжной международной научно-практической конференции студентов. – С. 58.

125. Пушкарёв Ю. Н., Унрод В. И., Сайтарлы С. В. Исследование продуктов переработки полимерной тары для разработки новых композиционных материалов //Редакційна колегія. – 2019. – С. 162.

126. Гринвальд В. А., Пушкарёв Ю. Н., Унрод В. И. Свойства вулканизатов из композиций, наполненных продуктами химической деструкции емкостной тары из полиэтилентерефталата //Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки. – 2017. – №. 2. – С. 80-85.

127. Jain A., Soni R. K. Spectroscopic investigation of end products obtained by ammonolysis of poly (ethylene terephthalate) waste in the presence of zinc acetate as a catalyst //Journal of polymer research. – 2007. – Т. 14. – №. 6. – С. 475-481.

128. Gupta P., Bhandari S. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Ammonolysis and Aminolysis //Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles. – William Andrew Publishing, 2019. – С. 109-134.

129. Alonso JA, Villalba JA, Aguado J, et al. RSC clean technology monographs. Feedstock Recycling of Plastic Wastes. Great Britain: Royal Society of Chemistry; 1999.

130. Lorenzetti C, Manaresi P, Berti C, Barbiroli G. Chemical recovery of useful chemicals from polyester (PET) waste for resource conservation: a survey of state of the art. J Polym Environ. 2006;14(1):89-101.

131. Jain A, Soni RK. Spectroscopic investigation of end products obtained by Ammonolysis of poly (ethylene terephthalate) waste in the presence of zinc acetate as a catalyst. J Polym Res. 2007;14:475-481.

132. Mittal A, Soni RK, Dutt K, Singh S. Scanning electron microscopic study of hazardous waste flakes of polyethylene terephthalate (PET) by Aminolysis and Ammonolysis. J Hazard Mater. 2010;178(1):390-396.

133. Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. - М.: Наука, 1968

134. Коршак В. В., Виноградова С. В. Гетероцепные полиэфиры. – АН СССР, 1958.

135. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. – Издательство Лань, 2014. – С. 368-368.

136. Коршак В. В. Синтетические гетероцепные полиамиды. – Изд-во Академии наук СССР, 1962.

137. Барг Э. И. Технология синтетических пластических масс. – Госхимиздат, 1954.

138. Гордон Г. Я. Стабилизация синтетических полимеров. – Госхимиздат, 1963.

139. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. – Химия, 1972.

140. Федтке М., Сорокин В. И., Цейтлин Г. М. Химические реакции полимеров: Пер. с нем. – Химия, 1990.

141. Хопфф Г., Мюллер А., Венгер Ф. Полиамиды. - М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1958.

142. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Сломинский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. - 3 изд. - М.: Химия, 1976.

143. М. Бендер Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. Издательство «Мир». Москва. 1964.

144. Бухкало С.И. энергосбережение на рынке полиэтилентерефталата

145. Химические методы утилизации отходов полиэтилентерефталата В.М. Балакин, М.А. Красильникова, А.В. Стародубцев

146. Rikhil V. Shah, Sanjeev R. Shukla Effective Aminolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste and Synthesis of Bisoxazoline Therefrom // Journal of Applied Polymer Science. 2012. №5.

147. В.И. Керницкий, Н.А. Жир Переработка отходов полиэтилентерефталата // Полимерные материалы. 2008. №8.

148. Huang Ch., Xu S., Zhaoz J., Jiang S., Yang W. Synthesis of polyesteramides from N, N'-bis(2-hydroxyethyl)-terephthalamide and chain extension

reaction. Acta Polym. Sinica. 2010. N 2. P. 237-244. DOI: 10.3724/SP.J.1105.2010.00237.

149. Depolymerization Study of PET Waste Using Aminoethylethanolamine and Recycled Product Application as Polyesteramide Synthesis Vandana Jamdar · Mukesh Kathalewar · Anagha Sabnis

150. Fukushima K, Lecuyer JM, Wei DS, et al. Advanced chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) through Organocatalytic Aminolysis. Polym Chem. 2013;4(5):1610-1616.

151. Teotia M, Tarannum N, Soni RK. Depolymerization of PET waste to potentially applicable aromatic amides: their characterization and DFT study. J Appl Polym Sci. 2017;134:45153.

152. Karayannidis GP, Achilias DS. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). Macromol Mater Eng. 2007;292(2):128-146.

153. More A., Mhaske S. Epoxy-based anticorrosive coating developed with modified poly (o-anisidine) and depolymerized product of PET waste //Iranian Polymer Journal. – 2018. – Т. 27. – №. 6. – С. 359-370.

154. Elsaeed S. M. Synthesis of some nonionic polymeric surfactants based on aminolized PET as corrosion inhibitors //International Journal of Polymeric Materials. – 2008. – Т. 57. – №. 6. – С. 615-634.

155. Tawfik M. E., Ahmed N. M., Eskander S. B. Aminolysis of poly (ethylene terephthalate) wastes based on sunlight and utilization of the end product [bis (2-hydroxyethylene) terephthalamide] as an ingredient in the anticorrosive paints for the protection of steel structures //Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Т. 120. – №. 5. – С. 2842-2855.

156. Rane P. C., More A. P., Mhaske S. T. Synthesis of tetra (2, 2-hydroxyethylene) terephthalamide from PET waste and its application in synthesis of polyesteramide coating //Pigment & Resin Technology. – 2017

157. More A. P. et al. Synthesis of a novel polyetheramide-polyaniline composite anticorrosive coating from PET waste and jatropha oil //Indian Journal of Chemical Technology (IJCT). – 2019. – Т. 25. – №. 6. – С. 539-545.

158. Hameed R. S. A. Aminolysis of polyethylene terephthalate waste as corrosion inhibitor for carbon steel in HCl corrosive medium //Adv Appl Sci Res. – 2011. – Т. 2. – №. 3. – С. 483-499.

159. Spychaj T, Fabrycy E, Spychaj S, Kacperski M. Aminolysis and aminoglycolysis of waste poly(ethylene terephthalate). J Mater Cycles Waste Manage. 2001;3(1):24-31.

160. Aslzadeh M. M., Sadeghi G. M. M., Abdouss M. Synthesis and characterization of BHETA based new polyurethanes //Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 2010. – Т. 41. – №. 8. – С. 682-688.

161. Li M. et al. Recycling of waste poly (ethylene terephthalate) into flame-retardant rigid polyurethane foams //Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Т. 131. – №. 19.

162. Mazurek M. M., Tomczyk K., Rokicki G. PET wastes utilization in the synthesis of aliphatic–aromatic polyurethane elastomers //Polymers for advanced technologies. – 2014. – Т. 25. – №. 11. – С. 1273-1284.

163. Sadeghi G. M. M., Shamsi R., Sayaf M. From aminolysis product of PET waste to novel biodegradable polyurethanes //Journal of Polymers and the Environment. – 2011. – Т. 19. – №. 2. – С. 522-534.

164. Parab Y. S., Shukla S. R. Novel synthesis, characterization of N1, N1, N4, N4-tetrakis (2-hydroxyethyl) terephthalamide (THETA) and terephthalic Acid (TPA) by depolymerization of PET bottle waste using diethanolamine //Journal of Macromolecular Science, Part A. – 2013. – Т. 50. – №. 11. – С. 1149-1156.

165. Goje AS, Thakur SA, Diware VR, Chauhan YP, Mishra S. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste for recovery of value added Comonomeric product. Polym Plast Technol Eng. 2004;43(2):407-426.

166. Shukla SR, Harad AM. Aminolysis of polyethylene terephthalate waste. Polym Degrad Stab. 2006;91(8):1850-1854.

167. Elsaeed SM, Farag RK. Synthesis and characterization of unsaturated polyesters based on the Aminolysis of poly(ethylene terephthalate). J Appl Polym Sci. 2009;112:3327-3336.

168. Shamsi R, Abdouss M, Sadeghi GMM, Taromi FA. Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes, and evaluation of their thermal and mechanical properties. Polym Int. 2009;58(1):22-30.

169. Soni RK, Teotia M, Dutt K. Studies on synthesis and characterization of a novel acrylic aromatic amide oligomer of Aminolysed Endproducts generated from pet waste with hydrazine monohydrate and its Photocuring with acrylate monomers. J Appl Polym Sci. 2010;118(2):638-645.

170. Dutt D. et al. Degradation (SEM) study of hazardous PET waste flakes during aminolysis with hydrazine monohydrate //International Journal of Advanced Engineering Applications. – 2011. – Т. 4. – №. 6. – С. 5-9.

171. Tawfik ME, Ahmed NM, Eskander SB. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes based on sunlight and utilization of the end product [Bis(2-Hydroxyethylene) Terephthalamide] as an ingredient in the anticorrosive paints for the protection of steel structures. J Appl Polym Sci. 2011;120(5):2842-2855.

172. Palekar VS, Shah RV, Shukla SR. Ionic liquid-catalyzed Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste. J Appl Polym Sci. 2012;126: 1174-1181.

173. Fukushima K, Lecuyer JM, Wei DS, et al. Advanced chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) through Organocatalytic Aminolysis. Polym Chem. 2013;4(5):1610-1616.

174. Hoang CN, Dang YH. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with Ethylenediamine and characterization of α,ω-diamine products. Polym Degrad Stab. 2013;98(3):697-708.

175. More AP, Kute RA, Mhaske ST. Chemical conversion of PET waste using ethanolamine to Bis (2-hydroxyethyl) Terephthalamide (BHETA) through Aminolysis and a novel plasticizer for PVC. Iran Polym J. 2014;23(1):59-67.

176. Kapadi PU, Shukla SR, Mhaske ST, More A, Mali MN. Development of corrosion resistant polyurethane coating from Aminolytic Depolymerization of PET bottle waste. J Mater Environ Sci. 2015;6(1):119-128.

177. Musale RM, Shukla SR. Deep eutectic solvent as effective catalyst for Aminolysis of polyethylene terephthalate (PET) waste. Int J Plast Technol. 2016;20:106-120.

178. Li R. et al. Innovative application of waste polyethylene terephthalate (PET) derived additive as an antistripping agent for asphalt mixture: Experimental investigation and molecular dynamics simulation //Fuel. – 2021. – Т. 300. – С. 121015.

179. Merkel D. R. et al. Waste PET chemical processing to terephthalic amides and their effect on asphalt performance //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Т. 8. – №. 14. – С. 5615-5625.

180. Sreeram A. et al. Eco-friendly paving materials using waste PET and reclaimed asphalt pavement //HKIE Transactions. – 2018. – Т. 25. – №. 4. – С. 237-247.

181. Leng Z, Padhan RK, Sreeram A. Production of a sustainable paving material through chemical recycling of waste PET into crumb rubber modified asphalt. J Clean Prod. 2018;180:682-688.

182. Leng Z, Sreeram A, Padhan RK, Tan Z. Value-added application of waste PET based additives in bituminous mixtures containing high percentage of reclaimed asphalt pavement (RAP). J Clean Prod. 2018;196:615-625.

183. Балакин В. М. и др. Структура и свойства продуктов аминолиза ПЭТФ алифатическими аминами //Леса России и хозяйство в них. – 2013. – №. 1 (44).

184. Балакин В. М. и др. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолиза ПЭТФ диаминами и полиаминами //Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21. – №. 2.

185. Балакин В. М. и др. Азотфосфорсодержащие антипирены на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата этаноламинами //Известия Южного федерального университета. Технические науки. – 2013. – №. 8 (145).

186. Delle Chiaie K. R. et al. Dual-catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) //Polymer Chemistry. – 2020. – Т. 11. – №. 8. – С. 1450-1453.

187. Kárpáti L, Fejér M, Kalocsai D, Molnár J, Vargha V. Synthesis and characterization of Isophorondiamine based epoxy hardeners from Aminolysis of PET. Express Polym Lett. 2019;13(7):618-631.

188. Meawad A, Ibrahim S. Novel bifunctional dispersing agents from waste PET packaging materials and interaction with cement. Waste Manage. 2019;85:563-573.

189. Pingale ND, Shukla SR. Microwave assisted ecofriendly recycling of poly (ethylene terephthalate) bottle waste. Eur Polym J. 2008;44(12):4151-4156.

190. Achilias D. S. et al. Aminolytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) waste in a microwave reactor //Polymer International. – 2011. – Т. 60. – №. 3. – С. 500-506.

191. Ohmura S. D. et al. Depolymerization of Waste PET with Phosphoric Acid–Modified Silica Gel Under Microwave Irradiation //Journal of Polymers and the Environment. – 2017. – Т. 25. – №. 2. – С. 250-257.

192. Parab Y. S., Pingale N. D., Shukla S. R. Aminolytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) bottle waste by conventional and microwave irradiation heating //Journal of applied polymer science. – 2012. – Т. 125. – №. 2. – С. 1103-1107.

193. Pingale N. D., Shukla S. R. Microwave-assisted aminolytic depolymerization of PET waste //European Polymer Journal. – 2009. – Т. 45. – №. 9. – С. 2695-2700.

194. Shamsi R. et al. Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on aminolysis of poly (ethylene terephthalate) wastes, and evaluation of their thermal and mechanical properties //Polymer international. – 2009. – Т. 58. – №. 1. – С. 22-30.

195. Pingale ND, Shukla SR. Microwave-assisted Aminolytic Depolymerization of PET waste. Eur Polym J. 2009;45(9):2695-2700. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.05.028

196. Achilias DS, Tsintzou GP, Nikolaidis AK, Bikiaris DN, Karayannidis GP. Aminolytic Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste in a microwave reactor. Polym Int. 2011;60(3):500-506.

197. Shah RV, Shukla SR. Effective Aminolytic Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste and synthesis of Bisoxazoline therefrom. J Appl Polym Sci. 2012;125:3666-3675.

198. Parab Y., Shukla S., Shah R. Microwave irradiated synthesis and characterization of 1, 4-phenylene bis-oxazoline form bis-(2-hydroxyethyl) terephthalamide obtained by depolymerization of poly (ethylene terephthalate)(PET) bottle //Current Chemistry Letters. – 2012. – Т. 1. – №. 2. – С. 81-90.

199. Yun X. et al. Preparation and characterization of waterborne alkyd-amino baking coatings based on waste polyethylene terephthalate //Royal Society open science. – 2020. – Т. 7. – №. 1. – С. 191447.

200. Parab YS, Pingale ND, Shukla SR. Aminolytic Depolymerization of poly (ethylene terephthalate) bottle waste by conventional and microwave irradiation heating. J Appl Polym Sci. 2012;125(2):1103-1107.

201. Sun H. et al. Synthesis and characterization of biodegradable polyesteramides constructed mainly by alternating diesterdiamide units from N, N′-bis (2-hydroxyethyl)-adipamide and diacids //Chinese Journal of Polymer Science. – 2013. – Т. 31. – №. 3. – С. 452-461.

202. Dębska B. Modification of polymer composites by polyethylene terephthalate waste //Poly (Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites. – William Andrew Publishing, 2015. – С. 195-212.

203. Padhan R. K. et al. Rheological evaluation of bitumen modified using antistripping additives synthesised from waste polyethylene terephthalate (PET) //International Journal of Pavement Engineering. – 2020. – Т. 21. – №. 9. – С. 1083-1091.

204. Shah RV, Borude VS, Shukla SR. Recycling of PET waste using 3-Amino-1-propanol by conventional or microwave irradiation and synthesis of Bis-Oxazin there from. J Appl Polym Sci. 2013;127:323-328.

205. More AP, Kokate SR, Rane PC, Mhaske ST. Studies of different techniques of Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) with Ethylenediamine. Polym Bull. 2017;74:3269-3282.

206. Fukushima K. et al. Formation of bis-benzimidazole and bis-benzoxazole through organocatalytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) and its mechanism //Polymer Chemistry. – 2020. – Т. 11. – №. 30. – С. 4904-4913.

207. Bäckström E., Odelius K., Hakkarainen M. Ultrafast microwave assisted recycling of PET to a family of functional precursors and materials //European Polymer Journal. – 2021. – Т. 151. – С. 110441.

208. More A. P., Kute R. A., Mhaske S. T. Chemical conversion of PET waste using ethanolamine to bis (2-hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA) through aminolysis and a novel plasticizer for PVC //Iranian Polymer Journal. – 2014. – Т. 23. – №. 1. – С. 59-67.

209. Shukla S. R. et al. Synthesis of a secondary plasticizer for poly (vinyl chloride) by recycling of poly (ethylene terephthalate) bottle waste through aminolytic depolymerization //Journal of Vinyl and Additive Technology. – 2017. – Т. 23. – №. 2. – С. 152-160.

210. Долгушева М. А., Черезова Е. Н. Использование продуктов химического рециклинга полиэтилентерефталата в качестве пластификаторов для поливинилхлорида //Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения. – 2020. – С. 42-45.

211. Гринвальд В. А., Пушкарёв Ю. Н., Унрод В. И. Свойства вулканизатов из композиций, наполненных продуктами химической деструкции емкостной тары из полиэтилентерефталата //Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки. – 2017. – №. 2. – С. 80-85.

212. Казицина Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. – Рипол Классик, 2013.

213. Нифантьев И. Э., Ивченко П. В. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса //Москва. – 2006.

214. Кудякова В., Чазов А. Полноценный ЯМР-анализ на лабораторном столе: ЯМР-спектрометры Spinsolve компании Magritek //Аналитика. – 2017. – №. 2. – С. 80-83.

215. Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С, Хромато-масс-спектрометрия, М., 1984/

216. Заикин В. Г, Микая А.И., Химические методы в масс-спектрометрии органических соединений, М., 1987/

217. Карасек Ф., Клемент Р., Введение в хромато-масс-спектрометрию, пер. с англ., М., 1993.

218. Хацаюк А. С., Павлова О. Е., Эхова М. Э. Роль и значение высокоэффективной жидкостной хроматографии в практике

высокотехнологичных лабораторных исследований //Здоровье. Медицинская экология. Наука. – 2016. – №. 3 (66).

219. Хенке Х. Жидкостная хроматография. – Litres, 2017.

220. Яшин Я. И., Яшин А. Я. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Состояние и перспективы //Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47. – №. 1. – С. 64-79.

221. Сычев С. Н., Гаврилина В. А. Высокоэффективная жидкостная хроматография: аналитика, физическая химия, распознавание многокомпонентных систем. – 2013.

222. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений //М.: МГУ. – 2012. – Т. 6.

223. Тарасевич Б. Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии //М.: МГУ. – 2012.

224. Introduction to spectroscopy / D.L.Pavia, G.M.Lampman, G.S.Kriz, J.R.Vyvyan. - Stamford:Cengage Learning, 2015. - 786 с.

225. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. –М.: Мир, 1989. – 608 с.

226. Brown M.E. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications 2nd ed. – Kluwer, 2001. – 310 p.

227. А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. Физическая химия – М.: Высшая школа, 1999. – С. 162–166.

228. Аскадский А. А. Современные представления о механическом разрушении полимеров. В кн.; Успехи химии и физики полимеров. М., «Химия», 1970, с. 139—172.

229. Керницкий В.И., Микитаев А.К. Производство и переработка полиэтилентерефталата. – М.: изд. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 282 с

230. Справочник нефтехимика, т. 2, Л., 1978, с. 294

231. Карапетьянц М. Х. Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия. 1994

Кукушкин Ю. Н. Диметилсульфоксид — важнейший апротонный растворитель // Соросовский образовательный журнал, 1997, 9, С. 54-59

Приложение А

Принципиальная схема процесса химической утилизации отходов полиэтилентерефталата

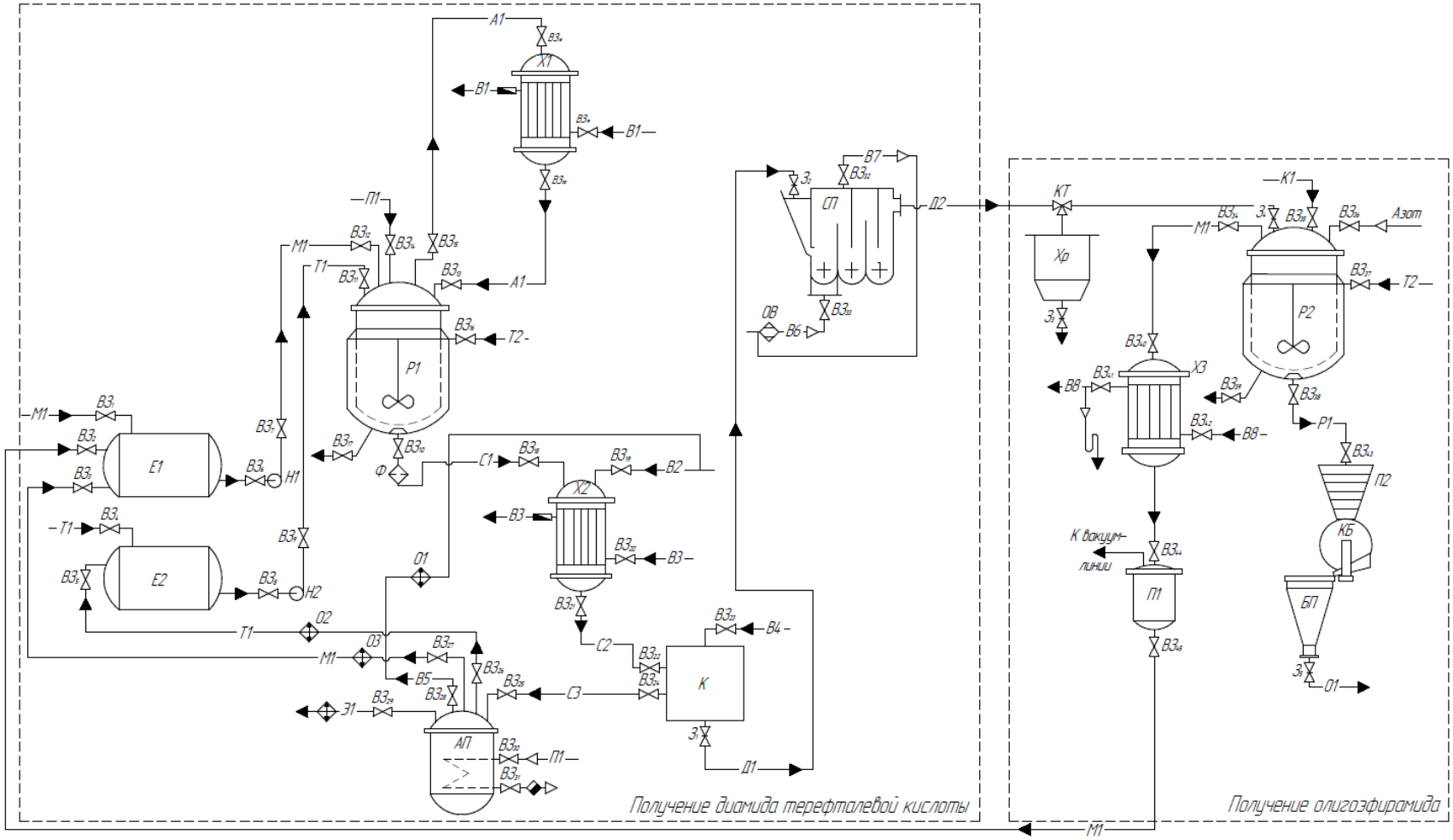



Рисунок А.1 – Принципиальная схема процесса аминолитической деструкции полиэтилентерефталата с получением диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида

Таблица А.1 – Условное обозначение материальных потоков к технологической схема

| Условное обозначение (графическое) | Наименование среды в трубопроводе |
|---|---|
| -М1-М1- | Моноэтаноламин |
| -Т1-Т1- | Триэтиноламин |
| -А1-А1- | Смесиь аминоспиртов (МЭА и ТЭА) |
| -Э1-Э1- | Этиленгликоль |
| -П1-П1- | ПЭТ-флекс |
| -Т2-Т2- | Теплоноситель |
| -В1-В1- | Вода оборотная |
| -С1-С1- | Смесь БГЭТФА, МЭА, ТЭА, ЭГ |
| -В2-В2- | Вода (разбавление С1) |
| -В3-В3- | Вода (перекристаллизация) |
| -С2-С2- | Смесь БГЭТФА, МЭА, ТЭА, ЭГ и вода |
| -В4-В4- | Вода |
| -С3-С3- | Смесь МЭА, ТЭА, ЭГ и вода |
| -П1-П1- | Пар |
| -Д1-Д1- | Диамид терефталевой кислоты |
| -В5-В5- | Воздух сухой |
| -В6-В6- | Воздух влажный |
| -Д2-Д2- | Диамид терефталевой кислоты (сухой) |
| -К1-К1- | Катализатор (фосфорная кислота) |
| -Р1-Р1- | Расплав олигоэфирамида |
| -О1-О1- | Олигоэфирамид кристаллический |

Таблица А.2 – Обозначение узлов технологической схемы

| Обозначение | Наименование | Кол. |
|---|---|---|
| Н 1-2 | Насос | 2 |
| Е1 | Емкость моноэтаноламина | 1 |
| Е2 | Емкость триэтаноламина | 1 |
| Р1 | Реактор аминолиза | 1 |
| Р2 | Реактор поликонденсации | 1 |
| Хр | Хранилище диамида терефталевой кислоты | 1 |
| Х 1-3 | Холодильник | 3 |
| СП | Сушилка с псевдосжиженным слоем | 1 |
| ВЗ 1-45 | Вентиль затворный | 45 |
| КТ | Клапан трехходовой | 1 |
| З 1-5 | Задвижка | 5 |
| Ф | Фильтр | 1 |
| П1 | Приемник моноэтаноламина | 1 |
| П2 | Приемник олигоэфирамида | 1 |
| АП | Аппарат перегонный | 1 |
| БП | Бункер приемный | 1 |
| КБ | Кристаллизатор барабанный | 1 |
| О 1-3 | Охладитель | 3 |
| ОВ | Осушитель воздуха | 1 |

Приложение Б
Протоколы испытаний дифференциально сканирующей калориметрии вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука

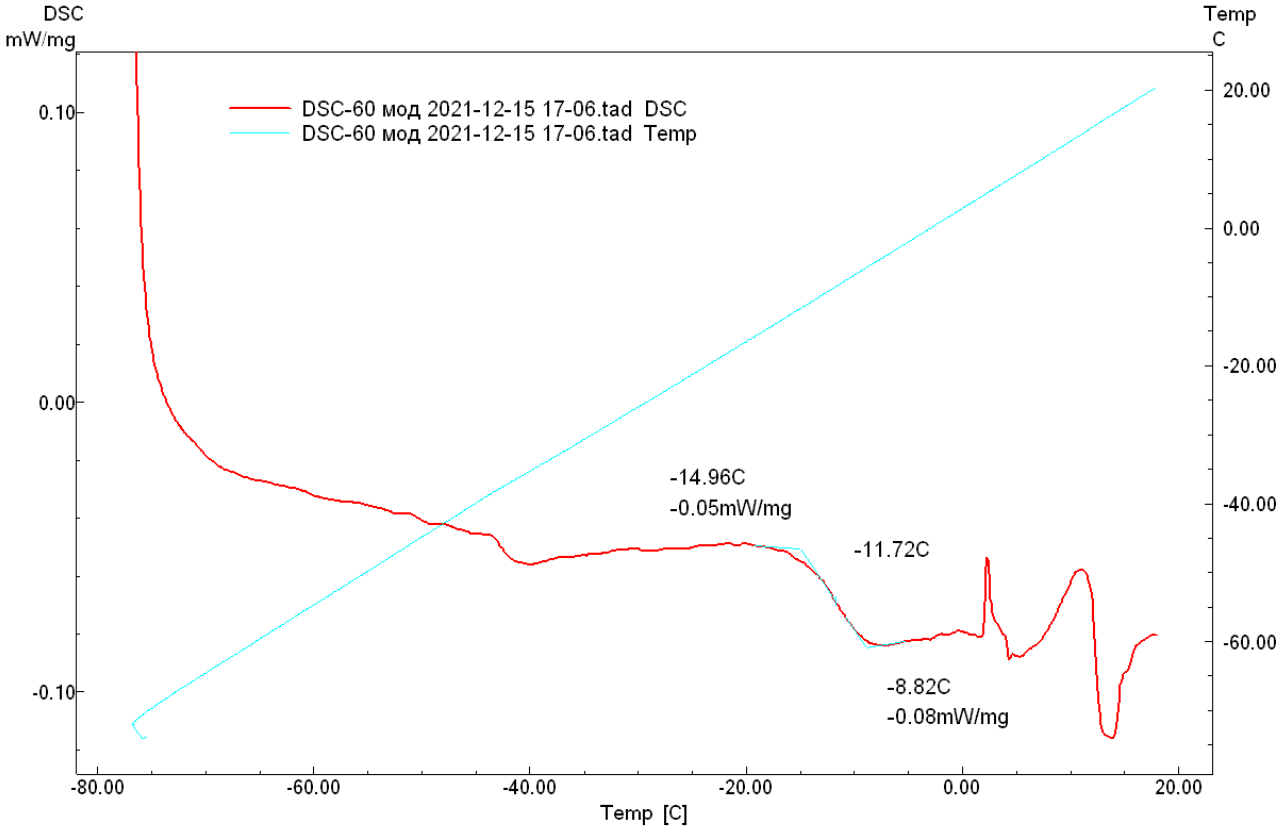



Рисунок Б.1 – Протокол испытаний вулканизата смеси 1 (М)

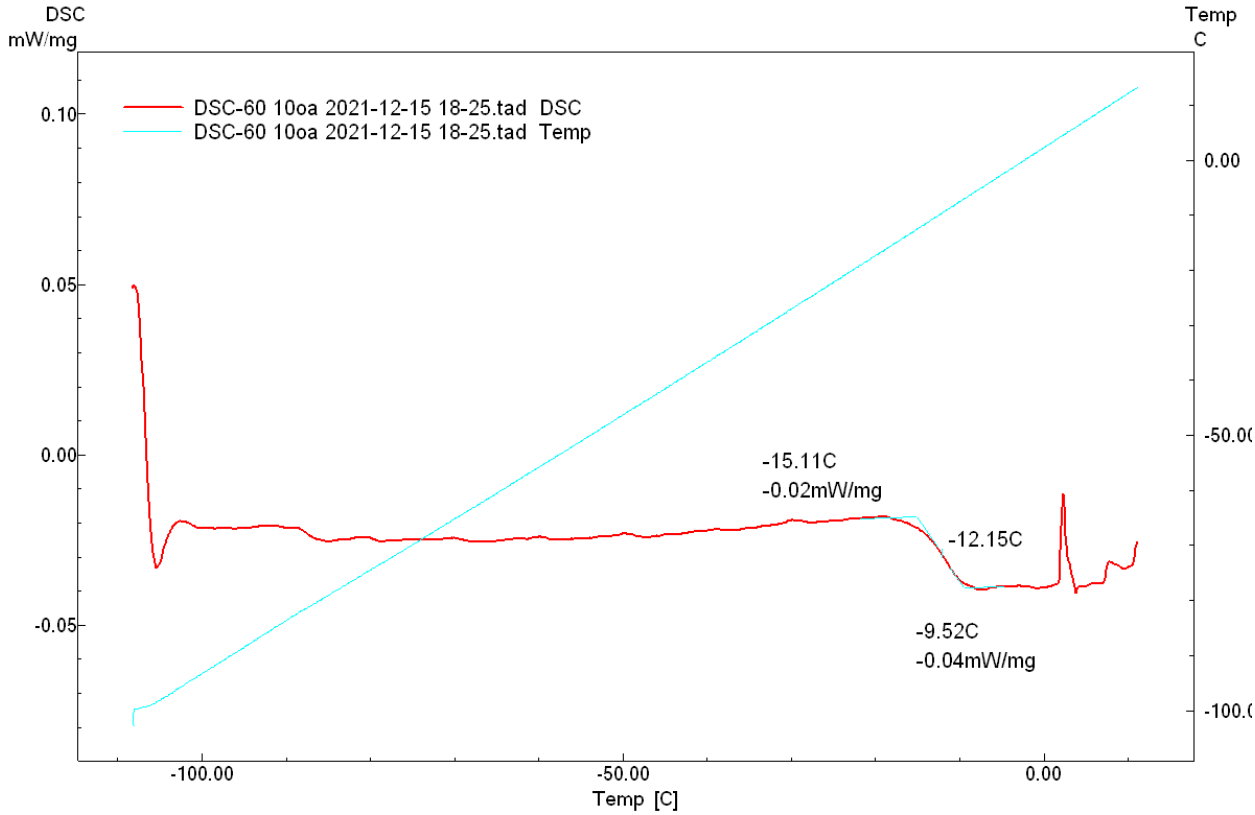



Рисунок Б.2 - Протокол испытаний вулканизата смеси 5 (10оА)

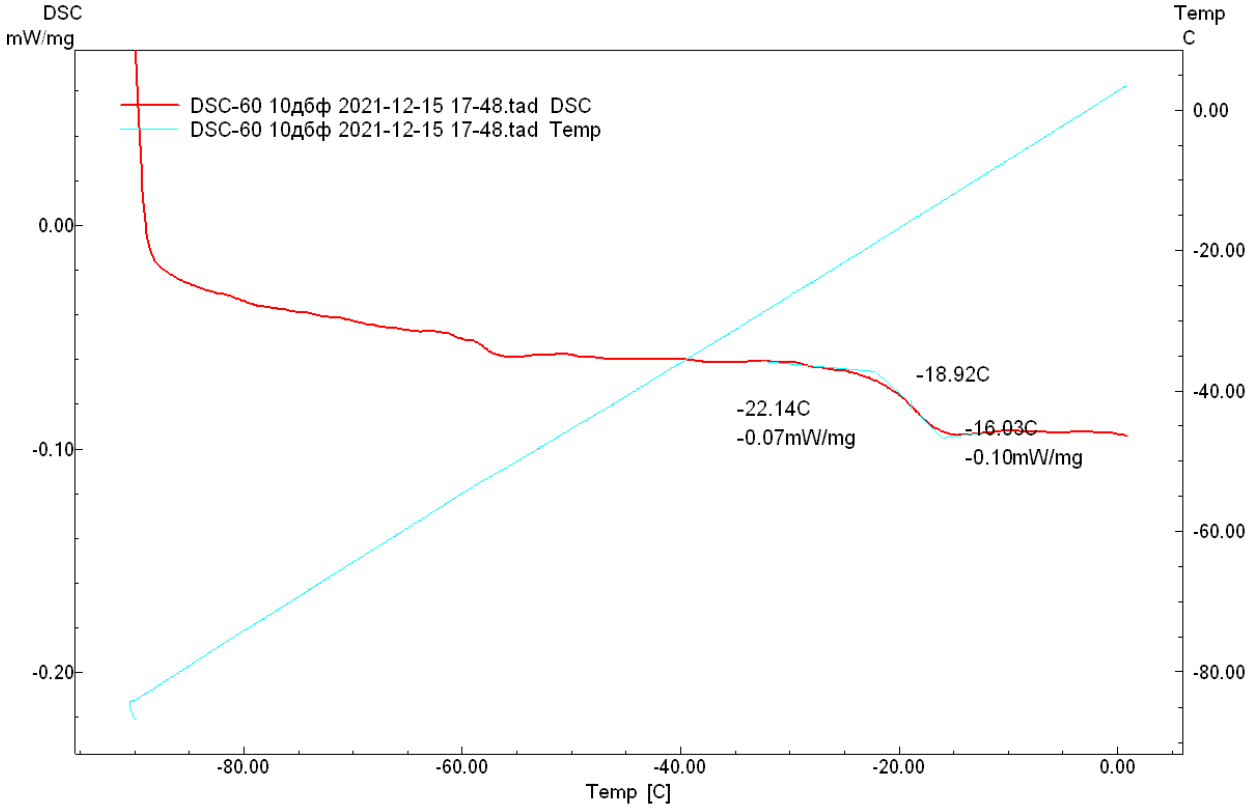



Рисунок Б.2 - Протокол испытаний вулканизата смеси 6 (10ДБФ)

Приложение В

**Акционерное общество**
**«Чайковский завод РТД»**
**(АО «Чз РТД»)**

617742, Пермский край, г. Чайковский,
территория ОАО «Уралоргсинтез»
Телефон (34241) 6-55-70, факс (34241) 6-55-67
Электронный адрес: mail@zavodrtd.ru, сайт: www. zavodrtd.ru

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор АО «Чз РТД»
_____ Ли В.А.
«20» марта 2022 г.

Акт
о проведении промышленных испытаний эластомерных композиций с добавлением диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида

В марте 2022 года на АО «Чз РТД» (Чайковский завод резинотехнических деталей) проведены испытания резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 и БНКС-40 с добавлением N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида и олигомера, полученного на его основе (олигоэфирамид). Указанные добавки были получены сотрудниками кафедры химии и технологии переработки полимеров (ХТПП) ВятГУ (заведующий кафедрой ХТПП, к.т.н. Веснин Р.Л., аспирант кафедры ХТПП Вохмянин М.А.). Диамид терефталевой кислоты и олигомер на его основе вводились в резиновую смесь в количестве 5 и 10 массовых частей на 100 массовых частей каучука.

При изготовлении резиновой смеси с добавлением 10 массовых частей олигоэфирамида наблюдалось незначительное количество непромешанных частиц олигоэфирамида, что может указывать на необходимость регулировки температурного режима смешения, либо уменьшение количества вводимого ингредиента.

Выводы:

- введение в резиновую смесь N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида ускоряет процесс серной вулканизации, снижая оптимальное время вулканизации $t_{90}$;
- введение олигоэфирамида в количестве 5 и 10 массовых частей снижает вязкость сырых резиновых смесей;
- олигоэфирамид может быть рекомендован в качестве технологической добавки (мягчителя), в количестве не более 10 массовых частей при производстве маслобензостойких изделий для нефтегазовой промышленности - уплотнитель, манжета.

От ФГБОУ ВО «ВятГУ»

К.т.н., зав. каф. ХТПП
_____ Веснин Р.Л.

Аспирант каф. ХТПП
_____ Вохмянин М.А.

От АО «Чз РТД»

Главный технолог
_____ Колотушкин В.А.

Приложение Г

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

**«РЭМ Синтез»**

610030, г. Киров, ул. П. Корчагина,88, корп.18 ( цех № 7), тел/ф. 8(8332) 40-23-03 , 40-23-04
ИНН 4345095836 КПП 434501001 р/с 40702810527000005956 в Кировском отделении №8612 ПАО Сбербанк
БИК 043304609 к/с 30101810500000000609
E-mail : info@remsintez43.ru http://www. remsintez43.ru

**УТВЕРЖДАЮ:**

Директор ООО «РЭМ Синтез»

_____ Рычков С.В.

08 апреля 2022 г.

**АКТ**
**промышленной апробации клеевых композиций с продуктов переработки полиэтилентерефталата**

В апреле 2022 года на ООО «РЭМ Синтез» проведены промышленные испытания добавки олигоэфирамида, который разработали сотрудники кафедры химии и технологии переработки полимеров Вятского Государственного университета к.т.н. Веснин Р.Л., аспирант Вохмянин М.А. Добавка исследовалась в рецептурах клея 88 СА на основе хлоропренового каучука, применяемого для склеивания резин с резинами и металлами.

Отмечено, что добавление олигоэфирамида в количестве 1, 3 и 5 массовых % привело к повышению прочности клеевого соединения (ГОСТ 6768-75 «Резина и прорезиненная ткань. Методы определения прочности связи между слоями при расслоении») на 5, 14 и 24% соответственно.

Заключение:

Применение олигоэфирамида в рецептурах клеевых композиций на основе хлоропренового каучука рекомендовано к использованию в качестве повысителя клейкости.

Акт подписали

| | |
|---|---|
| От ФГБОУ ВО «ВятГУ» | ООО «РЭМ Синтез» |
| К.т.н., зав. каф. ХТПП | Инженер-технолог |
| _____ Веснин Р.Л. | _____ Русинова М.С. |
| Аспирант каф. ХТПП | Зам. Директора – главный технолог |
| _____ Вохмянин М.А. | _____ Меркушев О.И. |

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.