

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии и технологии переработки полимеров

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему

Разработка технологии утилизации
отходов полиэтилентерефталата с
получением ценных компонентов

Пояснительная записка

Киров 2021

Содержание

Введение	3
1 Литературный обзор	4
1.1 Технологии утилизации пластиковых бытовых отходов	4
1.2 Аминолиз полиэтилентерефталата	9
1.3 Пластификаторы	13
2 Объекты и методы исследования	23
2.1 Объекты исследования	23
2.2 Методы исследования	29
3 Экспериментальный раздел	36
3.1 Исследование процесса аминолитической деструкции полиэтилентерефталата смесью аминоспиртов	36
3.2 Синтез олигомера на основе продукта деструкции полиэтилентерефталата	41
3.3 Приготовление и исследование смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука	44
Выводы	51
Приложение А (справочное) Результаты анализа газовой хромато-масс спектрометрии	52
Приложение Б (обязательное) Авторская справка	54
Приложение В (обязательное) Библиографический список	55

					<i>ТПЖА 6284 77.286 ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Пятина</i>				<i>Разработка технологии утилизации отходов полиэтилентерефталата с получением ценных компонентов</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Веснин</i>						2	58
<i>Т. контр.</i>						<i>Кафедра ХТПП ХТМ-2501-01-00</i>		
<i>Н. контр.</i>	<i>Ермолин</i>							
<i>Утв.</i>	<i>Веснин</i>							

Введение

С каждым годом всё острее встает проблема загрязнения окружающей среды твердыми бытовыми отходами, в частности отходами пластиковой упаковочной тары (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат). Учеными со всего мира уделяется большое внимание разработке технологий экономически выгодных методов и подходов утилизации данных видов отходов с извлечением или получением ценного вторичного сырья, в том числе, разрабатываются технологии рециклинга с получением новых ингредиентов для резин и термопластов. Пластиковые отходы можно рассматривать, как потенциальный источник ценного сырья для химической промышленности.

Особое внимание в вопросе разработки технологий утилизации пластиковых отходов уделяется химическим методам рециклинга твердых бытовых отходов пластмасс, в частности отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ), как одного из самых распространенных. Химические методы утилизации полиэтилентерефталата позволяют получать целый спектр соединений, которые могут использоваться как повторно для получения самого ПЭТ, так и для синтеза новых олигомерных, или полимерных продуктов. Одним из наиболее перспективных методов химического рециклинга отходов полиэтилентерефталата является процесс аминолиза ввиду большого разнообразия получаемых продуктов аминолитической деструкции ПЭТ.

					<i>ТПЖА 628477.286 ПЗ</i>	Лист
						3
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		

1 Литературный обзор

1.1 Технологии утилизации пластиковых бытовых отходов

Пластиковые отходы, с одной стороны, являются загрязнителями окружающей среды, но также играют роль ценных ресурсов, потенциально пригодными для вторичного использования и переработки. Следует отметить, что рынок испытывает дефицит полимерного сырья, так как объем потребления пластмасс ежедневно возрастает. В связи с этим проблема бесконтрольного и нерационального обращения с отходами стоит особенно остро. Классифицировать отходы термопластичных пластмасс можно следующим образом:

– технологические отходы производства, к технологическим отходам относятся остатки исходного сырья, образовавшиеся в процессе производства и частично или полностью утратившие показатели качества. Часть из них (возвратные отходы) – литники, отходы при выходе на режим, бракованные детали – используются после предварительной подготовки в том же или другом процессе. Технологические отходы, безвозвратно утратившие свои основные свойства, не могут быть переработаны в изделия и подлежат сжиганию либо захоронению;

– отходы производственного потребления, накапливающиеся в результате выхода из строя изделий из полимерных материалов, используемых в различных отраслях экономики (детали машин, тара, отходы пленочных материалов сельскохозяйственного назначения и другие);

– отходы общественного потребления, накапливающиеся на свалках в результате морального или физического износа полимерных деталей или изделий, в которых они использовались. К таким отходам относятся: одноразовая посуда, пленочная упаковка, пластиковые бутылки, бывшие в употреблении пластмассовые изделия, корпуса бытовой техники [1].

Такой процесс, как утилизация полимерных отходов, подразумевает несколько ступеней. Первой из них является сортировка пластика по видам, так как каждый из них перерабатывается отдельно, по своей технологии [1-3].

1) ПЭТ (полиэтилентерефталат) – производится прием тары любых разновидностей: цветной и прозрачной, большого и маленького объема, россыпью и в прессованном состоянии. Как правило, исключением является только прием бутылок из-под молока и кефира: белых, непрозрачных;

2) ПП (полипропилен) – организуется прием полиэтиленовой пленки и мешков, ящиков и биг-бэгов, труб, одноразовой посуды;

3) ПНД (полиэтилен низкого давления) – на пункт приема пластика можно принести ящики и канистры, бутылки, упаковки из-под различных товаров;

4) ПВД (полиэтилен высокого давления) – к данной категории относится пленка разных видов, в том числе воздушно-пузырчатая и стрейч-пленка, мешки и пакеты, флаконы от некоторых косметических средств и бытовой химии [1, 2].

В 1988 г. в США, Общество пластмассовой промышленности (Society of the Plastics Industry) для обеспечения утилизации одноразовых предметов разработало систему маркировки (коды переработки) для всех видов пластика и идентификационные коды, представленные в таблице 1 [2-4].

					<i>ТПЖА 628477.286 ПЗ</i>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		4

Таблица 1 – Коды переработки всех видов пластика

Класс	Пример	Название	ГОСТ 33366.1-2015 (ISO 1043-1:2011)	ГОСТ 24888-81	Знак кода переработки
1	Бутылки для напитков, упаковки для порошков и сыпучих пищевых продуктов, полиэстер	Полиэтилентерефталат (лавсан)	PET	ПЭТФ	
2	Пакеты фасовочные, для соков и молока, контейнеры для продуктов, бутылки для шампуней, отбеливателей	Полиэтилен высокой плотности (низкого давления)	PEHD (HDPE)	ПЭНД (ПНД, ПЭВП)	
3	Окна, двери, мебель, напольные покрытия, банки для пищевых жиров	Поливинилхлорид	PVC	ПВХ	
4	Пакеты, пищевая пленка, ведра, трубы, крышки, гибкие пластиковые упаковки	Полиэтилен низкой плотности (высокого давления)	PELD (LDPE)	ПЭВД (ПВД, ПЭНП)	
5	Посуда для горячих блюд, одноразовые шприцы, мешки для упаковки круп, сахара, контейнеры для замораживания продуктов, бутылочные крышки, бутылки для кетчупов и сиропов, стаканчики для йогурта, детали автомобилей	Полипропилен	PP	ПП	
6	Игрушки, упаковочные подносы для продуктов, одноразовая посуда, подложки, цветочные горшки, чемоданы, баночки для лекарств	Полистирол	PS	ПС	

Существует также седьмой класс для других видов пластика. Маркированное этой цифрой изделие не может быть переработано [2].

Среди основных направлений утилизации отходов пластмасс нашли применение:

- переработка отходов в полимерное сырье и повторное его использование;
- сжигание вместе с бытовыми отходами;
- пиролиз и получение жидкого и газообразного топлива;

– захоронение на полигонах и свалках.

Захоронение отходов ведет к загрязнению окружающей среды и нерациональному использованию ресурсов. Сжигание также наносит ущерб природе, но при этом хотя бы возможно использовать выделяющееся при горении тепло [1].

Значительное место в утилизации вторичного полимерного сырья уделяется термическому разложению – пиролизу. При более низких температурах (до 600°C) образуются в основном жидкие продукты, а выше 600 °С – газообразные, вплоть до технического углерода. Несмотря на ряд недостатков, пиролиз, в отличие от процессов сжигания, дает возможность получения промышленных продуктов, используемых для дальнейшей переработки. Еще одним способом термической трансформации вторичного полимерного сырья является каталитический термолиз, который предусматривает применение более низких температур. В некоторых случаях щадящие режимы позволяют получать мономеры, например, при термолизе полиэтилентерефталата [3].

Наиболее предпочтительными способами утилизации вторичного полимерного сырья с экономической и экологической точек зрения представляется повторное использование и вторичная переработка в новые виды материалов и изделий [4].

При всём многообразии способов утилизации промышленных отходов пластмасс и применяемого при этом оборудования общая схема процесса может быть представлена следующим образом: сортировка – измельчение – отмывка – классификация – сушка – конвекционирование – переработка [4].

Первая стадия обычно включает сортировку отходов по внешнему виду, отделение непластмассовых компонентов, таких, как ветошь, остатки бумажной или деревянной тары, металлических предметов и т. д. Вторая стадия – одна из наиболее ответственных в процессе. В результате одно– или двух стадийного измельчения материал достигает размеров, достаточных для того, чтобы можно было осуществлять его дальнейшую переработку [4].

На следующем этапе дробленый материал подвергают отмывке от загрязнений органического и неорганического характера различными растворителями, моющими средствами и водой, а также отделяют от неметаллических примесей [4].

Четвертая стадия зависит от выбранного способа разделения отходов по видам пластмасс. В том случае, если отдается предпочтение мокрому способу, сначала производят разделение, а затем сушку. При использовании сухих способов вначале дробленые отходы сушат, а затем уже классифицируют. После этих операций высушенные дробленые отходы смешивают при необходимости со стабилизаторами, красителями, наполнителями и другими ингредиентами и гранулируют. Часто на этой же стадии отходы смешивают с товарным продуктом [4].

Заключительной стадией процесса использования отходов является переработка гранулята в изделия. Эта стадия практически мало, чем отличается от процессов переработки товарного продукта с точки зрения оборудования, но часто требует специфического подхода к выбору режимов переработки [4].

Химические способы переработки пластиковых отходов в основном направлены на использование пластиковых отходов, потерявших первичные свойства и которые сложно переработать механическими способами.

Направление охватывает наиболее распространенный, экономичный, непрерывный и безопасный для окружающей среды способ переработки отходов полиэтилентерефталата – деполимеризацию [4].

Полиэтилентерефталат подвергается деполимеризации при взаимодействии с химическими веществами, такими как метанол (метанолиз с получением мономера – диметилтерефталата), этиленгликоль (гликолиз с получением бисгидроэтилтерефталата), кислоты (гидролиз с получением терефталевой кислоты) или щелочи (омыление). Эти методы достаточно энергоемки, требуют высокотехнологичного оборудования, однако дают возможность использовать сырье (отходы полиэтилентерефталата) более низкого качества, поскольку такие химические процессы позволяют производить дополнительную очистку. Данное направление предполагает,

					<i>ТПЖА 628477.286 ПЗ</i>	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		6

например, проведение процесса деполимеризации отходов полиэтилентерефталата нейтральным гидролизом до терефталевой кислоты и этиленгликоля, снова идущих на синтез полиэтилентерефталата. Чаще всего при этом используются непрерывные процессы. Это относительно экономичные (при больших объемах) и безопасные для окружающей среды способы переработки отходов полиэтилентерефталата. Известен способ химической переработки отходов полиэтилентерефталата с использованием гликолиза и последующей поликонденсации вторичного полиэтилентерефталата с добавлением ненасыщенных многоосновных кислот или их ангидридов в целях получения сравнительно недорогих ненасыщенных полиэфирных смол. Продукты деструкции отходов полиэтилентерефталата используют вновь в синтезе низкомолекулярного полиэтилентерефталата для получения пластификаторов, лаков, материалов для покрытий и др. [5].

Рассмотрим химизм переработки полиэтилентерефталата различными агентами. Полиэтилентерефталат и другие полиэфиры – полимеры, полученные в ходе обратимых реакций. В прямом направлении происходит полимеризация, в обратном – деструкция (деполимеризация) вследствие сольволитических реакций. На рисунке 1 представлена реакция получения полиэтилентерефталата в общем виде [5].

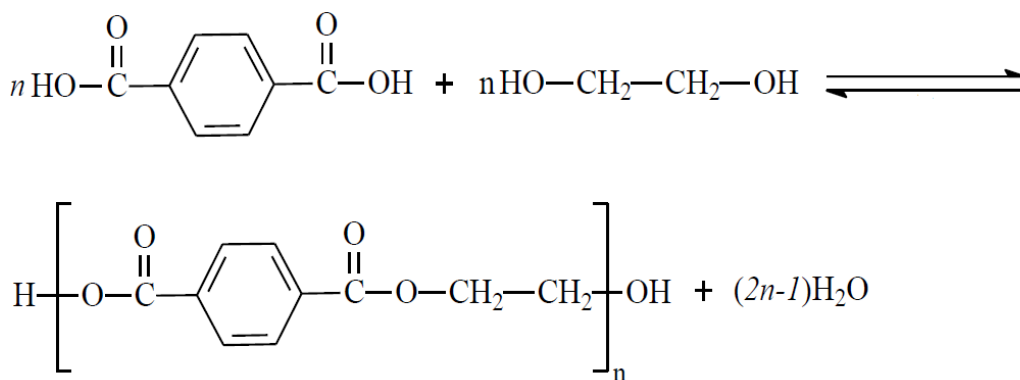


Рисунок 1 - Реакция получения полиэтилентерефталата в общем виде

Сольволитические реакции полиэфиров состоят из расщепления С-О связей в основной цепи полимера. Полимерная цепь реагирует согласно следующей схеме, показанной на рисунке 2, где YZ – молекула сольволизирующего агента, например, воды, спирта, кислоты, щелочи, амина [5].

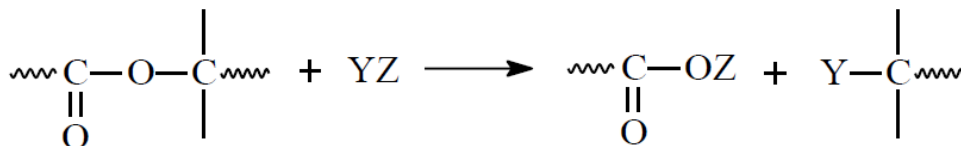


Рисунок 2 – Схема взаимодействия полимерной цепи с сольволизирующим агентом

Полиэтилентерефталат достаточно склонен к химической деградации. На рисунках 3 – 8 представлены реакции деградации полиэтилентерефталата в общем виде, в зависимости от сольволизирующего агента [7].

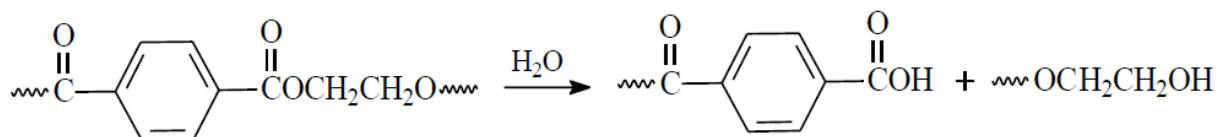


Рисунок 3 – Гидролиз полиэтилентерефталата (щелочной, кислотный, нейтральный)

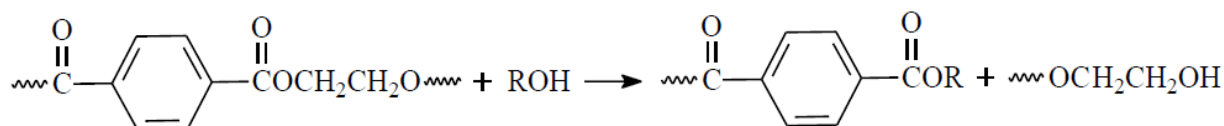


Рисунок 4 – Алкоголиз полиэтилентерефталата (щелочной, кислотный, нейтральный) моногидроксильными соединениями

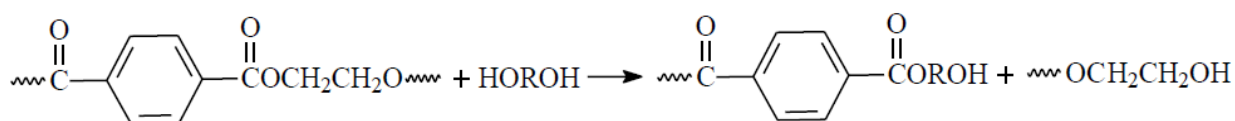


Рисунок 5 – Гликолиз полиэтилентерефталата гликолями или полигидроксильными соединениями

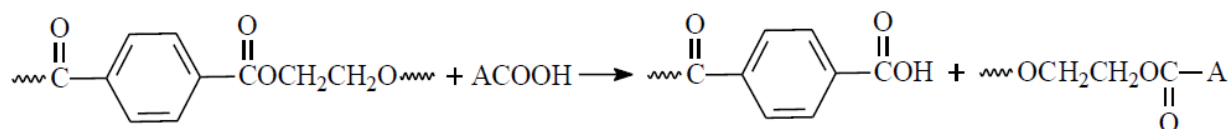


Рисунок 6 – Ацидолиз полиэтилентерефталата моно- или поликарбоксильными соединениями

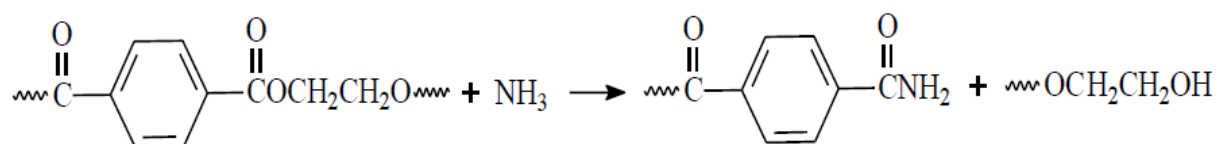


Рисунок 7 – Аммонолиз полиэтилентерефталата аммиаком в безводной среде

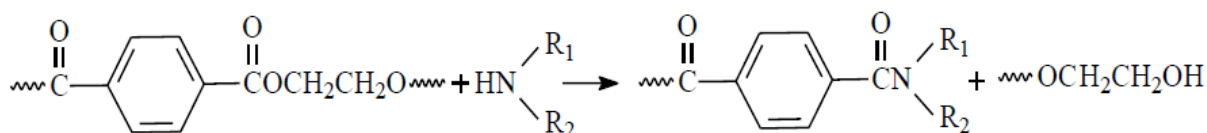


Рисунок 8 – Аминолиз полиэтилентерефталата первичными и вторичными аминами

1.2 Аминолиз полиэтилентерефталата

Остановимся более подробно на реакции аминолитической деструкции полиэтилентерефталата. Реакция не требует экстремальных условий, таких как высокие температуры или давления, не потребует много места или сложное оборудование [8].

Реакцию обычно проводят с использованием водного раствора таких соединений как метиламин, этиламин, этаноламин и безводный н-бутиламин в интервале температур от 20 до 100°C. Рассмотрим некоторые известные способы аминолиза [8].

1) Аминолиз без катализаторов

Был изучен [9] аминолиз полиэтилентерефталата при температуре и давлении окружающей среды. Рассматривалась реакция разложения отходов полиэтилентерефталата с различными аминами, а именно метиламин, этиламин и н-бутиламин при температуре и давлении окружающей среды, в результате чего был получен N, N'-диалкилтерефталамид. Полная деградация отходов полиэтилентерефталата была достигнута через 45 дней в случае отношения массы / объема 1 к 10 полиэтилентерефталата к амину, но при соотношении массы / объема 1 к 2 полиэтилентерефталата к диамину время разложения было значительно сокращено до 24 часов в условиях окружающей среды.

Хоанг и Данг получили бис (2-аминоэтил) терефталамид (БАЭТ, или тример) и α , ω -аминолиго (этилентерефталамид) (АОЭТ, или олигомер) в результате реакции отходов полиэтилентерефталата с избыточным количеством этилендиамина (ЭДА).

2) Аминолиз в присутствии катализаторов [10]

Шукла и Харад подвергали аминолитической деструкции отходы волокон полиэтилентерефталата с избытком этаноламина (ЭА), чтобы получить бис (2-гидроксиэтилен) терефталамид (ВНЕТА) с выходом продукта 91процентов. Ими так же проводилось сравнение каталитической активности ледяной уксусной кислоты, ацетата натрия и сульфата калия [11].

Тауфик и Эскандер исследовали каталитическую активность оксида дибутилолова при аминолитическом разложении отходов полиэтилентерефталата с помощью этаноламина при 190°C и атмосферном давлении. В следующем году Тауфик придумал экологически безопасный способ аминолитического разложения хлопьев полиэтилентерефталата с этаноламином при использовании солнечного света. В качестве катализаторов использовали оксид дибутилолова, ацетат натрия и бромид цетилтриметиламмония. Полная деградация полиэтилентерефталата была достигнута спустя 60 дней воздействия солнечного света [12, 13].

Фукушима изучал органическую аминолитическую деполимеризацию отработанного полиэтилентерефталата с использованием 1,5,7-триазабицикло-дек-5-ена (ТВД) в качестве катализатора, в результате чего был получен широкий спектр кристаллических терефталамидов, имеющих большой потенциал в качестве «строительного материала» для синтеза соединений с привлекательными термическими и механическими свойствами. Компьютерный анализ выявил наличие самокаталитического и органокаталитического аминолиза эфиров терефталевой кислоты, предполагая, что бифункциональность ТВД способна активировать карбонильную группу полиэтилентерефталата. Это отличает ТВД от других органических соединений. На рисунке 9 представлен механизм органокаталитической реакции аминолитической деструкции полиэтилентерефталата под действием ТВД [14].

					ТПЖА 628477.286 ПЗ	Лист
						9
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1.3 Пластификаторы

Пластификаторы – органические соединения, вводимые в полимерные композиционные материалы для придания эластичности и пластичности во время переработки и при эксплуатации. Они облегчают распределение в полимерах дисперсных компонентов, снижают температуры текучести (переработки), хрупкости (морозостойкости) и стеклования полимерных материалов, понижают теплостойкость. Некоторые пластификаторы могут повышать огне-, свето- и термостойкость полимеров [26, 27].

Введение пластификаторов в каучуки снижает опасность, понижает твердость, гистерезисные потери и теплообразование при многократных деформациях резин. Различают несколько основных типов пластификаторов. Пластификаторы, облегчающие переработку каучуков, но не улучшающие морозостойкость вулканизата, называются мягчителями. К ним относятся парафинонафтяные и ароматические нефтяные масла, парафины, канифоль, продукты взаимодействия масел растительного происхождения с серой (фактисы), нефтяные битумы (рубраксы), кумароноинденовые смолы [27].

Требования, выдвигаемые пластификаторам: термодинамическая совместимость с полимером, низкая летучесть, отсутствие запаха, химическая инертность, устойчивость к экстракции из полимера жидкими средами [26].

Пластифицировать можно практически все полимеры, однако эффективность пластифицирующего действия определяется главным образом химическим составом и молекулярной массой пластификаторов. Содержание пластификаторов в полимерной композиции может составлять от 1 до 100 процентов и более от массы полимера, в резиновых смесях до 100 процентов от массы каучука [27].

Классификация пластификаторов: по химической природе и степени совместимости с полимером. Самые распространенные пластификаторы-сложные эфиры фталевой кислоты (фталаты составляют примерно 80 процентов всего объема выпускаемых пластификаторов), алифатические, дикарбоновых кислот, фосфорной кислоты (фосфаты) и низкомолекулярные полиэфиры. Применяют также хлорированные парафины, жидкие кремнийорганические соединения, эпоксицированное соевое масло, парафины, продукты лесохимического производства и другие. В промышленности широко используют производные фталевой и терефталевой кислоты и среди них ди (2-этилгексил) фталат, который применяют для пластификации ПВХ и эфиров целлюлозы [28].

Для получения морозостойких полимерных композиций используют эфиры алифатических дикарбоновых кислот, преимущественно адипиновой, себаценовой и 1,10-декадикарбоновой [27].

Фосфатные пластификаторы придают полимерным композициям также огнестойкость (например, галогенфосфорсодержащие пластификаторы и триарилфосфаты) или морозостойкость и огнестойкость (триалкил- и алкиларилфосфаты) [27, 28].

Сложноэфирные пластификаторы медленно разлагаются под действием влаги с образованием кислоты и спирта, реакция ускоряется основаниями и кислотами. В обычных условиях устойчивы к действию O₂, однако при повышенных температурах в них протекают термоокислительные процессы, приводящие к деструкции [28].

Радиационная стойкость сложноэфирных пластификаторов зависит от их химического состава. Так, стойкость к гамма-излучению уменьшается в ряду: диметилфталат, диэтилфталат, дибутилфталат, диоктилфталат [28-30].

К действию микроорганизмов устойчивы эфиры фталевой и фосфорной кислот, стойкость эфиров алифатических дикарбоновых кислот снижается с увеличением общего числа атомов углерода в молекуле (в остатках как спирта, так и кислоты). Растворимость фталатов в воде напрямую влияет на их биологическую активность [29].

Полиэфирные пластификаторы (молярная масса которых равна 1000-6000) - продукты взаимодействия дикарбоновых кислот с гликолями, этерифицированные по концевым группам

					<i>ТПЖА 628477.286 ПЗ</i>	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		13

реакцией с монокарбоновой кислотой или спиртом. Эти пластификаторы не растворяются или ограниченно растворимы во многих органических средах, незначительно мигрируют из пластифицируемой композиции при контакте в другие полимеры, содержат низкий процент летучих веществ. Полиэфирные пластификаторы на основе 1,2-пропиленгликоля относятся к малотоксичным пластификаторам. Свойства наиболее распространенных пластификаторов представлены в таблице 2 [30].

Таблица 2 - Свойства наиболее важных пластификаторов

Пластификатор	Плотность при 26°C, г/см ³	Вязкость при 20°C, мПа·с	Температура вспышки, °C	Температура плавления, °C
Эфиры ароматических кислот и алифатических спиртов				
Диметилфталат	1,190	16	146	0-2
Диэтилфталат	1,118	10	125	-3
Дибутилфталат	1,042	19	175	-40
	- 1,049	- 23		
Диоктилфталат	0,988	77	206	-46
		- 82		
Динонилфталат	0,980	113	-	-28
		- 123		- -35
Диизодецилфталат	0,954	113	232	-6
		- 123		
Дидодецилфталат	0,950	297	226	-35
Триоктилтримеллитат	0,987	286	260	-46
Эфиры алифатических кислот и алифатических спиртов				
Диизооктиладипинат	0,922	13	188	-40
		- 15		
Дибутилсебацат	0,934	7	183	-10
		- 11		
Диоктилсебацат	0,912	18	215	-40
		- 24		
Эфиры фосфорной кислоты				
Трикрезилфосфат	1,165	110	276	-36
		- 120		
Трифенилфосфат	1,201	9	223	51
Три(2-этилгексил)фосфат	0,926	14	210	-90

1.3.1 Механизм пластификации

Физико-химическая сущность пластификации состоит в снижении вязкости системы, увеличении гибкости молекул и подвижности надмолекулярных структур, что и приводит к снижению температур стеклования и текучести, а также к изменению всех свойств материалов - прочности, диэлектрических потерь, хрупкости и так далее. [27].

Рассмотрим результаты изучения свойств пластифицированного ПВХ термомеханическим методом. На рисунке 11 представлены термомеханические кривые пластифицированного и непластифицированного поливинилхлорида (числа у кривых – процентное содержание пластификатора) [27].

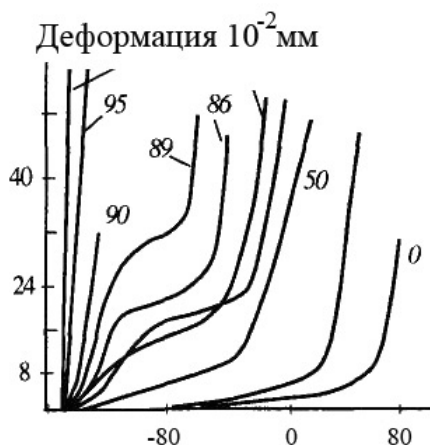


Рисунок 11 - Термомеханические кривые пластифицированного и непластифицированного поливинилхлорида

Из приведенных данных следует, что по мере увеличения содержания пластификатора температура стеклования ($T_{ст}$) закономерно понижается. Это означает, что в присутствии пластификаторов материал сохраняет высокоэластические свойства при более низких температурах, чем без добавления пластификатора в полимер [27].

Введение пластификатора вызывает снижение температуры текучести (T_T), т.е. вся термомеханическая кривая смещается влево. Это понятно, так как вязкость полимера при введении в него менее вязкого компонента, как правило, понижается и, следовательно, система способна течь при более низкой температуре [27].

Изменение $T_{ст}$ и T_T в зависимости от концентрации введенного пластификатора представлено на рисунке 12 [30].

- внутримолекулярная (внутрипачечная), при которой молекулы пластификатора, проникают в фазу полимера и изменяют его структуру.

Степень такого изменения зависит от термодинамического (изменение энергии Гиббса) сродства пластификатора к полимеру. Если сродство велико (пластификатор является хорошим растворителем для данного полимера), то его молекулы проникают внутрь любых полимерных структур, постепенно их разрушая [27, 30].

При внутримолекулярной пластификации пластификатор истинно растворяется в полимере неограниченно и влияет на конформацию и гибкость макромолекул. На рисунке 13 показано изменение $T_{ст}$ при внутримолекулярной (1) и межструктурной (2,3) пластификации [27, 30].

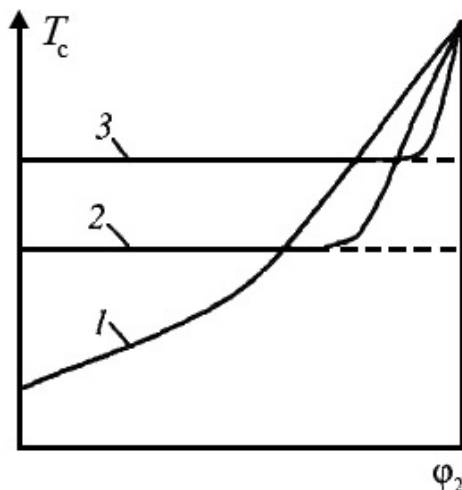


Рисунок 13 - Изменение $T_{ст}$ при внутримолекулярной и межструктурной пластификации

При увеличении объемной доли пластификатора $T_{ст}$ системы непрерывно уменьшается до температуры стеклования самого пластификатора. То же самое происходит и с вязкостью полимерной системы. Чем лучше пластификатор как растворитель, чем ниже его вязкость, тем меньше вязкость системы и ниже $T_{ст}$ [27, 30].

Следовательно, вещество, представляющее собою более хороший растворитель данного полимера, одновременно является и его более хорошим пластификатором. По мере ухудшения сродства между компонентами пластифицирующее действие снижается.

- межструктурная (межпачечная), если пластификатор является плохим растворителем для данного полимера и смешивается с ним в очень небольших количествах. При этом его молекулы проникают только в межструктурные пространства [27, 30].

При межструктурной пластификации истинно растворяется (или совмещается) с полимером ничтожное количество пластификатора, молекулы которого адсорбируются на межструктурной поверхности раздела фаз, образуя тончайшие мономолекулярные слои так называемой граничной смазки, облегчающей подвижность надмолекулярных структур. Возникает коллоидная система, в которой пластификатор играет роль поверхностно-активного вещества (ПАВ) [27, 30].

Ввиду увеличения подвижности надмолекулярных структур, $T_{ст}$ полимера снижается, но до определенного предела. При значительном содержании пластификатора он уже не оказывает пластифицирующего действия. Следовательно, и при межструктурной пластификации необходима термодинамическая совместимость пластификатора и полимера [27, 30].

Как следует из рисунка 13, в области малых содержаний пластификатора при межструктурной пластификации $T_{ст}$ может быть снижена значительно больше, чем при внутримолекулярной [27, 30].

Это имеет большое практическое значение, так как можно получить необходимый эффект снижения $T_{ст}$, не вводя больших количеств пластификаторов, которые могут ухудшать другие свойства материала [27, 30].

Адсорбция всегда выражена тем больше, чем меньше взаиморастворимость компонентов. Поэтому при межструктурной пластификации (в отличие от внутрискруктурной) по мере ухудшения сродства пластификатора к полимеру пластифицирующее действие увеличивается [27].

1.3.2 Анализ рынка пластификаторов

В современной промышленности большое значение имеет модифицирование свойств полимеров и изделий на их основе. Для повышения эксплуатационных и экономических характеристик готовых изделий на основе полимеров в их состав вводят различные добавки, в том числе регуляторы вязкости и пластификаторы.

Существуют две основные технологии создания эластичного готового продукта: добавление “мягчителя” или пластификатора (внешнего пластификатора) к полимеру или химическая модификация молекул. Для разработчика композиций предпочтительно добавление внешнего пластификатора. Внешняя пластикация – это добавление пластификатора к жесткому полимеру, причем уровень эластичности можно регулировать типом и количеством пластификатора. Выбор пластификатора может оказаться сложным из-за многообразия имеющихся продуктов и различных эффектов, достигаемых при их введении [31, 32].

Основным пластификатором в России был и остается диоктилфталат (ДОФ), занимающий значительную часть всего рынка. Вторым игроком на рынке является диизононилфталат (ДИНФ), который займет лидирующую позицию в 2021 году благодаря запуску производственной площадки ПАО “Сибур” [32, 33].

На рисунке 14 представлены объемы производства пластификаторов в России на 2020 год.



Рисунок 14 – Объем производства пластификаторов в России, тыс. тонн

Основными производителями пластификаторов в России в 2019 году стали «Рошальский завод пластификаторов» (29 процентов), «Уральский завод пластификаторов» (22 процента), «Газпром нефтехим Салават» (28 процентов) и «КамтексХимпром» (21 процент). Учитывая, что первые два завода входят в холдинг «Нефтехимпром», то можно утверждать, что на

данное объединение приходится чуть менее половины производства пластификаторов в стране (49 процентов) [33].

Основным ввозимым в Россию пластификатором является ДИНФ – в 2019 году было импортировано 42,4 тыс. тонны на сумму около 51,5 млн. долл. Более половины всех ввозимых в Россию пластификаторов производятся в Германии фирмой «Evonik Industries AG» (53 процента). За ними следует «Exxonmobil Chemical» (16 процентов) и «BASF SE» (15 процентов).

Ключевыми импортерами ДИНФ в Россию в 2017 и 2018 являются АО «Таркетт» (77 процентов доли), ООО «КОФ «Палитра», ООО «Пеноплэкс СПб» и ООО «Ютекс Ру». (Компания «Таркетт» является крупнейшим мировым производителем напольных покрытий). Одним из возможных направлений развития отечественной отрасли производства пластификаторов является вытеснение иностранных производителей с отечественного рынка в данном сегменте [31-33].

Основным фактором, влияющим на состояние рынка пластификаторов, является динамика потребления ПВХ в РФ, в общих чертах совпадающая с тенденциями в экономике. Данная ситуация обусловлена тем, что именно производство ПВХ-изделий поглощает около 85 процентов всего объема пластификаторов. Емкость внутреннего рынка поливинилхлорида определяется, в первую очередь, за счет использования этой продукции в производстве линолеумов, пластификатов ПВХ, кабельных пластикаторов и пленок. Также ПВХ применяется в производстве пластизолей, листов, продукции строительного назначения. В производстве полимерных труб и деталей трубопроводов благодаря своим техническим характеристикам ПВХ остается одним из самых распространенных видов сырья [33, 34].

Отмечается высокий спрос на ПВХ со стороны российских производителей обувной промышленности, ПВХ линолеума, кабельного пластиката, пластизолей, которые используются в автомобильной промышленности, фурнитуры - в мебельной промышленности, а также производителей оконных профилей, продукция которых сейчас пользуется очень высоким спросом на российском рынке. Высокое потребление наблюдается на поливинилхлоридные материалы, применяемые в строительстве [33, 34].

Для оценки перспектив развития рынка пластификаторов необходимо принять во внимание, что основной сферой применения пластификаторов является производство гибкого поливинилхлорида – на данные цели уходит до 85 процентов от всего объема потребления (кроме производства ПВХ пластификаторы так же используются для получения поливинилацетата - 4,5 процента, целлюлозы - 4 процента и синтетического каучука - 2 процента) [35].

Таким образом, динамика рынка пластификаторов в целом будет следовать тенденциям в сфере производства и потребления ПВХ в России. Характерной особенностью динамики производства пластиката ПВХ является высокая чувствительность к темпам роста экономики в целом [35].

Так, при восстановительном росте экономики после кризиса 2008 года производство пластиката ПВХ так же показывало значительные темпы роста, однако в условиях замедления и стагнации ВВП в настоящее время темпы роста производства ПВХ стали отрицательными [35].

1.3.4 Анализ патентной информации по пластификаторам

Для лучшего понимания, какие исследования проводились в области получения синтетических пластификаторов и композициях на их основе, были изучены патентные базы. В таблице 3 представлен анализ патентной информации по синтетическим пластификаторам.

					<i>ТПЖА 628477.286 ПЗ</i>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		19

Таблица 3 – список патентов, посвященных разработке синтетических пластификаторов и композициям на их основе

Номер патента	Состав	Примечание (модификация)
104737	Адипиновая кислота Пропиленгликоль, концевые кислотные группы которого этерифицированы с помощью 2-этилгексанола.	Пластификатор из сложных полиэфиров Эти сложные отличаются, в частности, хорошей устойчивостью при хранении.
1113034	Алифатическая дикарбоновая кислота Неопентиловый спирт Дополнительный диол Изомерный нонанол	Эти сложные полиэфиры, прежде всего, должны отличаться низкой склонностью к миграции, особенно по отношению к сополимерам акрилонитрила, бутадиена и стирола, полистиролу и полиметилметакрилату.
2699617	Адипиновая кислота 1,2-пропандиол Н-октанол	Пластифицирующая композиция, которая обладает высокой совместимостью с подлежащим пластифицированию полимером и в результате этого в процессе использования имеет лишь в незначительной степени склонность к выпотеванию, благодаря чему эластичные свойства изготовленных с применением этого пластификатора пластифицированных синтетических веществ также сохраняются на протяжении более длительного промежутка времени.
5281647	Адипиновая кислота, Триметилпентандиол Пропиленгликоль, концевые кислотные группы которого этерифицированы с помощью 2-этилгексанола.	Получение пластификатора из сложных полиэфиров. Эти сложные полиэфиры отличаются высокой устойчивостью к экстракции по отношению к маслам и мыльному раствору.
03/029339	Сложные эфиры терефталевой кислоты Сложные эфиры фталевой кислоты Сложные эфиры изофталевой кислоты Сложные эфиры адипиновой кислоты	Не обладают достаточно хорошей совместимостью с синтетическими материалами, выпотевают.
2531271	Экстракт полициклических ароматических углеводородов, предварительно разбавленный ацетоном Водный раствор гидроксида натрия 25процентов-ный Ацетон содержащий 10процентов мас. н-метилпирролидона	Технический результат - получение экологически безопасного пластификатора с низким содержанием полициклических аренов (ПЦА) и общей серы.
2313562	Экстракт полициклических ароматических углеводородов Диметилсульфоксид Нефрас	Технический результат - получение экологически безопасного пластификатора за счет снижения содержания канцерогенных полициклических ароматических соединений

1.3.4 Пластификаторы на основе переработанного пластика

Возможность использовать переработанный полиэтилентерефталат в качестве пластификатора была рассмотрена Р.К. Сони в 2013 году. В качестве способа переработки полиэтилентерефталата был выбран алкоголиз [36].

Полиэфирный пластификатор для полиакрилонитрилбутадиенового каучука (СКН) и смеси полиакрилонитрилбутадиен-поливинилхлоридного каучука (СКН-ПВХ) был получен деполимеризацией отходов ПЭТ с 2-этил-1-гексанолам. Отходы ПЭТ деполимеризовали до получения полимерного пластификатора со средней молекулярной массой в диапазоне от 450 до 900 г / моль. Полимерный пластификатор характеризовали по кислотному и гидроксильному числам, вязкости, плотности, термограмме ГХМС, ЯМР и ТГА. Приготовленный полимерный пластификатор был использован при изготовлении листов из нитрильного каучука и смеси нитрил-ПВХ-каучука, где эти листы были испытаны на совместимость, прочность на разрыв, относительное удлинение при разрыве, твердость и свойства старения. Листы из нитрильного каучука и смеси нитрил-ПВХ также были приготовлены с использованием диоктилфталата в качестве пластификатора, и было проведено сравнительное исследование с синтезированным полимерным пластификатором. Было замечено, что синтезированный полимерный пластификатор обеспечивает превосходные свойства при растяжении и сопротивление старению для высокоэффективных применений по сравнению с пластификатором, полученным из диоктилфталата. Конечные области применения нитрильного каучука и смесей нитрил-ПВХ-каучука весьма разнообразны, но их можно условно разделить на общие или более эффективные применения. Каждая из этих категорий характеристик требует особого подхода к смешиванию с пластификаторами [36].

Отходы полиэтилентерефталата, использованные в этом исследовании, были получены из использованных бутылок из полиэтилентерефталата. Они были нарезаны на мелкие хлопья (длиной от 5 до 20 мм и толщиной от 1 до 2 мм) и тщательно промыты мыльной водой, а затем дистиллированной водой. Очищенные хлопья отработанного полиэтилентерефталата сушили при температуре 80°C в течение 5 часов [36-38].

Отходы полиэтилентерефталата деполимеризовали алкоголизом с помощью октилового спирта, например, 2-этил-1-гексанола, в мольном соотношении 1 к 2. Отходы полиэтилентерефталата (192 г) и 2-этил-1-гексанола (260 г) помещали в трехгорлую круглодонную колбу (1000 мл). В одной из боковых горловин был установлен длинный вертикальный водяной конденсатор; в центральную горловину вставляли мешалку, а в третью - термометр. Реакцию проводили в интервале температур от 170 до 190°C в течение 12 часов. Реакционную смесь непрерывно перемешивали со скоростью 200 об / мин [36-38].

Последовательные образцы удаляли из реакционной смеси каждый час, охлаждали, затем определяли кислотное и гидроксильное числа и плотность отобранных образцов в соответствии с процедурой, описанной в следующем разделе. По прошествии необходимого времени полученный продукт стал прозрачным по цвету и вязким. Полученный таким образом конечный продукт охарактеризовали по кислотному и гидроксильному числам, плотности, удельному весу, а также с помощью других аналитических методов, таких как ГХМС, ЯМР и ТГА [36-38].

Компаундирование осуществлялось путем добавления различных добавок, таких как пластификатор (диоктилфталат), наполнитель (углерод N-550) и активатор, такой как оксид цинка и стеариновая кислота. Компаундирование нитрильного каучука производилось на вальцах. Во-первых, перемешивание сырого каучука производилось, чтобы разбить длинные цепи на маленькие цепи для облегчения компаундирования. Затем мы добавляем различные добавки, такие как технический углерод, оксид цинка, стеариновую кислоту, антиоксидант, серу и пластификатор, чтобы приготовить маточную смесь. Все ингредиенты непрерывно перемешивали при 80°C с помощью вальцев со скоростью от 20 до 25 об/мин для лучшего диспергирования ингредиентов [36-38].

После приготовления маточной смеси было произведено соответствующее охлаждение путем погружения в воду. После охлаждения ускоритель смешивался с маточной смесью на

					<i>ТПЖА 628477.286 ПЗ</i>	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		21

2 Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Полиэтилентерефталат (ПЭТ), кристаллизующийся полиэфир (рисунок 15), с молекулярной массой от 20 до 50 тысяч. Степень кристалличности ПЭТ зависит от способа получения. Аморфный ПЭТ – прозрачный твердый с серовато-желтоватым оттенком, кристаллический – непрозрачный, твердый, бесцветный. На рисунке 16 приведены некоторые свойства полиэтилентерефталата [41].

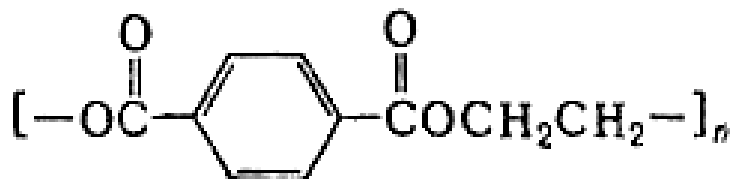


Рисунок 15 - Структурная формула полиэтилентерефталата

Плотн., г/см ³	
аморфный	1,33
кристаллич.	1,45
аморфно-кристаллич.	1,38–1,40
Т. стекл., °С	70
Т. пл., °С	260
Т. размягч., °С	245
Т. разл., °С	350
$\Delta H_{пл}^0$, кДж/кг	46–67
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,14
C_p^0 , кДж/(кг·К)	
в твердом состоянии	1,257
в расплаве	2,095
Температурный коэф. объемного расширения, °С ⁻¹	
от –30 до 60 °С	$1,6 \cdot 10^{-4}$
от 90 до 190 °С	$3,7 \cdot 10^{-4}$
$\sigma_{разг.}$, МПа	175,0
Модуль упругости, МПа	3520
Прочность при ударе, МПа	9,0
ρ_{20} , Ом·см	$1 \cdot 10^{17}$
ρ_{25} , Ом	$1 \cdot 10^{14}$
ϵ (25 °С, 50–10 ⁶ Гц)	2,8 3,2
$\text{tg } \delta$ (25 °С, 50–10 ⁶ Гц)	$(3,5-18) \cdot 10^{-3}$

Рисунок 16 – Свойства полиэтилентерефталата

Электрические свойства ПЭТ при температурах до 180°С и в присутствии влаги изменяются незначительно. Механические свойства определяются способом переработки (например, волокна или пленки) [41].

Полиэтилентерефталат нерастворим в воде и многих органических растворителях, растворяется лишь при температурах от 40 до 150°С в фенолах и их хлор- и алкилзамещенных, анилине, бензиловом спирте, хлороформе, пиридине, дихлоруксусной и хлорсульфоновой кислотах, циклогексаноне и т.д. Для оценки молекулярной массы методом вискозиметрии используют растворы ПЭТ в технической смеси крезолов, о-хлорфеноле, смеси фенолтетрахлорэтана (1 к 1). Обладает низкой гигроскопичностью (водопоглощение обычно 0,4-0,5 процента), которая зависит от фазового состояния полимера и относительной влажности воздуха. В УФ области практически непрозрачен. Подвергается фотохимической деструкции, но в меньшей степени, чем поли-ε-капроамид [41-43].

Характеризуется высокой термостойкостью расплава (примерно 290°C); деструкция на воздухе начинается при температуре на 50°C ниже, чем в инертной среде. Эксплуатационные свойства сохраняются в диапазоне от минус 60 до плюс 170°C [41-43].

Различные добавки вводятся в ПЭТ для повышения термо-, свето-, огнестойкости, для изменения цвета, фрикционных и других свойств, используют также методы химического модифицирования (различными дикарбоновыми кислотами и гликолями, которые вводят при синтезе полиэтилентерефталата в реакционную смесь) [42].

Получают полиэтилентерефталат поликонденсацией терефталевой кислоты (рисунок 17) или ее диметилового эфира с этиленгликолем по периодической или непрерывной схеме в две стадии [42].

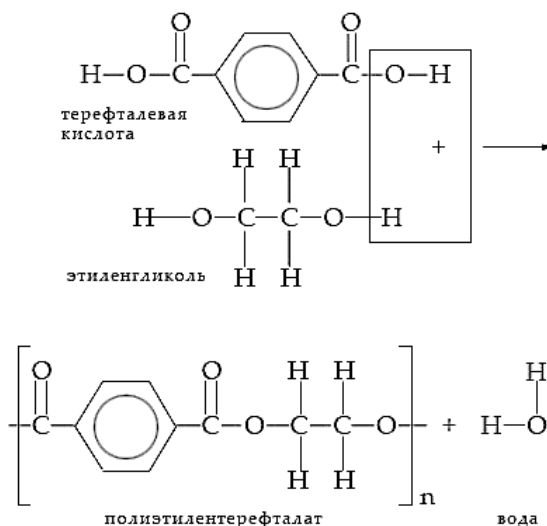


Рисунок 17 – схема получения ПЭТ из терефталевой кислоты и этиленгликоля

По технико-экономическим показателям преимущества имеет непрерывный процесс получения полиэтилентерефталата из кислоты и этиленгликоля. Этерификацию кислоты этиленгликолем (при молярном соотношении компонентов от 1 к 1,2 до 1 к 1,5) проводят при температуре от 240 до 270°C и давлении от 0,1 до 0,2 МПа. Полученную смесь бис-(2-гидроксиэтил) терефталата с его олигомерами подвергают поликонденсации в нескольких последовательно расположенных аппаратах, снабженных мешалками, при постепенном повышении температуры от 270 до 300°C и при вакуумировании. После завершения процесса расплав ПЭТ выжимают из аппарата, охлаждают и гранулируют или направляют на формование волокна. Матирующие агенты (TiO₂), инертные наполнители (каолин, тальк), красители, антипирены, термо- и светостабилизаторы и иные добавки вводят во время синтеза или в полученный расплав полиэтилентерефталата. ПЭТ чаще всего перерабатывают экструзией [44].

ПЭТ обладает высокой механической прочностью, низким коэффициентом трения и гигроскопичности, а также устойчив к многократным деформациям при изгибе или растяжении. ПЭТ сохраняет свои высокие ударостойкие свойства в рабочем диапазоне температур от минус 40°C до плюс 60°C. Материал имеет высокую химическую стойкость к воздействию кислот, щелочей, солей, спиртов, парафинов, минеральных масел, бензина, жиров и эфиров. ПЭТ обладает значительной пластичностью в нагретом и холодном состоянии. Электрические свойства ПЭТ при температурах до 180°C изменяются незначительно (даже при присутствии влаги). Листы из ПЭТ по светопропусканию (90 процентов) аналогичны прозрачному оргстеклу (акрилу) или поликарбонату, но при этом в сравнении с ними обладает в 10 раз большей ударопрочностью [45].

Значительными недостатками тары из ПЭТ являются её относительно низкие барьерные свойства. Она пропускает в тару УФ лучи и O₂, а наружу — углекислоту, что ухудшает качество и приводит к сокращению срока хранения продукта. Это связано с тем, что высокомолекулярная структура ПЭТ не является препятствием для газов, имеющих небольшие размеры макромолекул относительно цепочек полимера [45, 46].

В России ПЭТ используют для изготовления пластиковых ёмкостей различного назначения и вида (в первую очередь, пластиковых бутылок). В меньшей степени применяется для переработки в волокна, плёнки, а также литьём под давлением в различные изделия. В мире ситуация обратная: большая часть ПЭТ идёт на производство волокон и нитей. Многообразно применение ПЭТ в машиностроении, химической промышленности, пищевой отрасли, транспортных и конвейерных технологиях, медицинской промышленности, приборостроении и бытовой технике. Для обеспечения лучших механических, физических, электрических свойств ПЭТ наполняется различными добавками (стекловолокно, дисульфид молибдена, фторопласт) [45].

ПЭТ относится к группе алифатически-ароматических полиэфиров, которые применяются для производства волокон, пищевых плёнок и пластиков, представляющих одно из важнейших направлений в полимерной индустрии и смежных отраслях [45].

Область применения полиэфиров:

- самое массовое из всех видов химических волокон для бытовых целей (одежда) и техники;
- ёмкости для жидких продуктов питания, особенно ёмкости (бутылки) для различных напитков;
- основной материал для армирования автомобильных шин, транспортёрных лент, шлангов высокого давления и других резинотехнических изделий;
- основа некоторых современных фото-, кино- и рентгеновских плёнок (в качестве подложки фото-киноматериалов большей частью используется триацетат целлюлозы); основа носителей информации в компьютерной технике (гибкие диски — дискеты), основа магнитных лент для аудио-, видео- и другой записывающей техники;
- материал для ответственных видов изделий в различных отраслях машиностроения, электро- и радиотехнике, например, применяется в качестве изолятора в электрических конденсаторах;
- листовой материал, прозрачный для солнечных лучей (в том числе и УФ) и устойчивый к воздействиям окружающей среды, используемый в сельском хозяйстве и строительстве;
- металлизированная плёнка широко используется в качестве декоративного, термоизоляционного, светоотражающего, архитектурно-строительного материала;
- применяется в качестве материала для вкладышей подшипников и втулок скольжения;
- электроизоляционные материалы, в частности в композициях обмоточных изоляционных лент для электрических машин;
- в пищевой индустрии, скребки, направляющие;
- в производстве тетивы для луков.

Впервые волокнообразующий полиэтилентерефталат был синтезирован в Великобритании в 1941 году [46, 47].

Бутадиен-нитрильные каучуки (бутадиен-акрилонитрильные каучуки, дивинил-нитрильные каучуки, нитрильные каучуки, БНК, СКН), сополимеры бутадиена с акрилонитрилом (рисунок 18) [48].

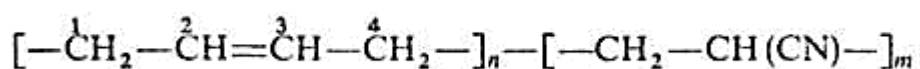


Рисунок 18 – Структурная формула бутадиен-нитрильного каучука

					ТПЖА 628477.286 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		25

возрастающую с увеличением содержания акрилонитрильных звеньев; например, для ненаполненных резин на основе каучуков с процентом этих звеньев от 17 до 20 и от 36 до 40 составляет соответственно 650 и 10 МОм-м [55, 56].

Бутадиен-нитрильные каучуки и резины на их основе относятся к сгораемым материалам со сравнительно низким кислородным индексом: для каучуков он не превышает 0,2, для резин составляет от 0,2 до 0,3 [56].

Бутадиен-нитрильные каучуки используют в производстве разнообразных изделий и деталей, используемых в контакте с агрессивными средами, например, уплотнителей, сальников, шлангов, приводных ремней, топливных баков для автомобильной, авиационной, нефтяной промышленности, полиграфических офсетных пластин, подошвы маслостойкой обуви и др. Каучуки применяют также как основу для адгезивов, в качестве нелетучих и невымываемых пластификаторов пластмасс, бутадиен-нитрильные каучуки некоторых типов - для изготовления оболочек электрических кабелей, эбонита и др. [55].

Крепление бутадиен-нитрильных резин к металлам осуществляется при помощи изоцианатных клеев (лейконат, десмодур К и др.), продуктов совмещения бутадиен-нитрильных каучуков с терморезактивными смолами фенолформальдегидного типа, а также с помощью различных комбинированных клеев, которые содержат, например, такие вещества, как полиизоцианаты, хлоркаучук, обладающие хорошими адгезионными свойствами [56].

Резины из бутадиен-нитрильных каучуков хорошо прикрепляются к латунированному металлу. Однако в них не следует вводить мягчители типа стеариновой кислоты. Выявлено, что введение небольших количеств (от 1 до 3 весовые части) стеариновой кислоты в резиновые смеси из бутадиен-нитрильных каучуков ухудшает прочность крепления их к латуни. При добавлении 5 весовых частей стеариновой кислоты резиновые смеси из бутадиен-нитрильных каучуков совершенно не прикрепляются к латуни [56].

В исследуемых рецептурах на основе бутадиен-нитрильного каучука были использованы следующие компоненты:

- Сера кристаллическая. ГОСТ 127.1-93;
- Каптакс (2-Меркаптобензтиазол). ГОСТ 739-74;
- Цинка окись. ГОСТ 10262-73;
- Кислота стеариновая техническая (стеарин). ГОСТ 6484-96;
- Углерод технический для производства резины. ГОСТ 7885-86;
- Диоктилфталат. ГОСТ 8728-88;
- Дибутилфталат. ГОСТ 8728-88;
- Дибутилсебацат. ГОСТ 8728-88.

2.2 Методы исследования

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса, ЯМР-спектроскопия — спектроскопический метод анализа химических объектов, использующий явление ядерного магнитного резонанса. Явление ЯМР было открыто в 1946 году американскими физиками Ф. Блох и Е. Персел. Наиболее важными для химии и практических применений являются спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР-спектроскопия), а также спектроскопия ЯМР на ядрах углерода-13 (^{13}C ЯМР-спектроскопия), фтора-19 (^{19}F ЯМР-спектроскопия), фосфора-31 (^{31}P ЯМР-спектроскопия). Если элемент обладает нечетным порядковым номером или изотоп какого-либо (даже четного) элемента имеет нечетное массовое число, ядро такого элемента обладает спином, отличным от нуля. При переходе из возбужденного состояния в нормальное, ядра могут возвращаться, передавая энергию возбуждения окружающей среде-«решетке», под которой в данном случае понимаются электроны или атомы другого сорта, чем анализируемые. Этот механизм передачи энергии называют спин-решеточной релаксацией, его эффективность может быть охарактеризована постоянной T_1 , называемой временем спин-решеточной релаксации [57, 58].

Подобно ИК-спектроскопии, ЯМР выявляет информацию о молекулярном строении химических веществ. Однако, он обеспечивает более подробную информацию, чем ИК-спектроскопия, позволяя изучать динамические процессы в образце — определять константы скорости химических реакций, величину энергетических барьеров внутримолекулярного вращения. Также ЯМР позволяет записывать спектры промежуточных соединений химических реакций [58].

Эти особенности делают ЯМР-спектроскопию наиболее удобным средством как в теоретической органической химии, так и для анализа биологических объектов [58].

Образец вещества для ЯМР помещается в тонкостенную стеклянную трубку (ампулу). Когда её помещают в магнитное поле, ЯМР активные ядра (такие как ^1H или ^{13}C) поглощают электромагнитную энергию. Резонансная частота, энергия абсорбции и интенсивность испущенного сигнала пропорциональны силе магнитного поля. Так, в поле в 21 Тесла протон резонирует при частоте 900 МГц [59].

Выбор растворителя.

Идеальный растворитель не должен содержать протонов. Кроме того, желательно, чтобы растворитель был инертным, низкокипящим и недорогим. Для современных приборов нужны дейтерированные растворители, поскольку стабилизация поля магнита осуществляется с помощью сигнала дейтерия растворителя. Прибор имеет дейтериевый "канал", который постоянно меняет и подстраивает поле к частоте дейтерированного растворителя [59].

Сигнал дейтерия используется для шиммирования поля. Шиммированием называется процедура улучшения однородности магнитного поля, которую осуществляют с помощью специальных встроенных в прибор маленьких электромагнитных катушек (которые называются шиммами), которые корректируют главное магнитное поле так, чтобы однородность его была наивысшей точно в центре образца [59].

Следы ферромагнитных примесей приводят к катастрофическому уширению сигналов поглощения вследствие сильного уменьшения времени релаксации. Обычными источниками ухудшения однородности являются частички загрязнений из водопроводной воды, стальных волокон, никеля Ренея, и частички от металлических шпателей и наполнителей колонок. Эти загрязнения можно удалить фильтрованием [59].

На рисунке 20 представлена общая схема спектрометра ЯМР с преобразованиями Фурье [59].

					<i>ТПЖА 628477.286 ПЗ</i>	Лист
						29
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		

атомами водорода молекул воды, которая содержится в органах и тканях организма. В фармацевтике ЯМР-спектроскопия помогает не только выяснять структуру соединений при разработке новых фармацевтических субстанций, но и контролировать качество субстанций и готовых лекарственных форм. С помощью метода ЯМР также выявляют фальшивки среди фармацевтических препаратов. Разработаны специальные устройства для контроля качества пищевых продуктов по принципу «отпечатков пальцев», когда экспериментальный спектр исследуемого объекта автоматически сравнивается с эталоном [61].

Спектроскопия ЯМР позволяет получить прямую информацию о строении изучаемого объекта, и ее применение на практике ограничивается только высокой стоимостью приборов и их частей, например, электромагнитов. При их эксплуатации необходимо постоянное охлаждение жидкими N_2 и He, что весьма дорого и требует наличия определенной инфраструктуры [61].

Газовая хроматомасс-спектрометрия.

Исследования проводили на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010 Plus компании «Shimadzu» (Япония), внешний вид представлен на рисунке 21. Уникальные технические характеристики обусловили исключительное положение прибора на современном мировом рынке квадрупольных хроматомасс-спектрометров. Новая конструкция ионного источника и мощная дифференциальная система вакуумирования обеспечивают высокую чувствительность. Широкий массовый диапазон и увеличенная максимальная температура ионного источника открывает дополнительные возможности для анализа высококипящих образцов. Единый ионный источник используется для трех типов ионизации: электронного удара, положительной и отрицательной химической ионизации [63].

Квадруполь с высокой скоростью сканирования и частотой сбора данных является одним из самых быстрых в работе на современном рынке [63].



Рисунок 21 - Внешний вид газового хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010Plus

Входящий в систему хроматограф GC-2010, позволяет проводить разделения при высоких давлениях и высоких скоростях потока газа-носителя. В сочетании с высокоэффективной системой вакуумирования и «быстрым» квадруполем это обеспечивает проведение анализа в режиме быстрой хроматомасс-спектрометрии [64].

Основные технические характеристики газового хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010 Plus приведены ниже (таблица 4).

Таблица 4 - Технические характеристики газового хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010 Plus

Параметр	Значение
Масс-спектрометр	
Диапазон регистрируемых масс	m/z 1,5-1090
Максимальная скорость сканирования	10000 amu/s
Источник ионов	Двойной филамент
Температура ионного источника	100-300°C
Энергия ионизации	10-200 эВ
Способы ионизации	Электронный удар, положительная и отрицательная химическая ионизация
Система вакуумирования	Дифференциальная, два турбомолекулярных насоса (179 и 185 л / с)
Максимальная скорость потока газа-носителя через колонку	15 мл/мин.
Масс-спектрометр	Квадрупольный с системой «pre-rod», препятствующей загрязнению квадруполья и уменьшающей шум
Чувствительность	В режиме Scan: - EI 1 пг ортофторнафталена (S/N ≥ 160) - NCI 100 фг ортофторнафталена (S/N ≥ 300)
Библиотеки спектров	Универсальные: NIST, WILEY.
Газовый хроматограф	
Хроматограф	GC-2010, полный электронный контроль потоков.
Инжектор	split / splitless, PTV, Wide bore

Для управления прибором и обработки данных анализа используется штатное программное обеспечение GCMS solution версии 2.5.

Важной особенностью применяемого прибора является оснащение его пиролизером, позволяющего анализировать продукты пиролиза веществ, перевод которых в газовую фазу по тем или иным причинам затруднено. К таким веществам, в том числе, относятся и резины. Пиролизер PY-2020iD предназначен для проведения термического разложения (пиролиза) исследуемых образцов в различных режимах с целью последующего анализа смеси образующихся при этом летучих продуктов [64].

В комбинации с газовым хроматомасс-спектрометром пиролизер незаменим при изучении технических характеристик полимерных композиций: их количественного и качественного состава, изучения деструкции различных материалов [65].

Термический анализ.

Термогравиметрия (ТГ) - метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от изменения температуры. Получаемая зависимость позволяет судить о термической устойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка. Метод эффективен при условии, что образец выделяет летучие вещества в результате физических или химических процессов в нем. В конструкцию приборов термогравиметрии входят термовесы, с помощью которых непрерывно измеряется масса образца, при этом образец нагревается или охлаждается в зависимости от поставленной задачи [66].

Графически изображенные результаты измерения дают термогравиметрическую кривую (рисунок 22). Если изменение массы регистрируется автоматически, кривая ТГ строится в зависимости не от температуры, а от времени, однако такая замена оси абсцисс обратима, если одновременно фиксируется и зависимость температуры в печи от времени. Наиболее просто

					ТПЖА 628477.286 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		32

замена оси абсцисс осуществляется тогда, когда повышение температуры в печи происходит равномерно по времени [66].

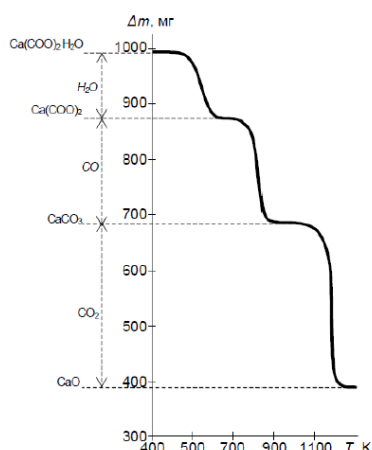


Рисунок 22 - Термогравиметрическая кривая на примере оксалата кальция

Простейшим образом кривую изменения веса изучаемого вещества можно получить методом так называемого изотермического ступенчатого нагрева. С этой целью одну и ту же навеску исследуемой пробы последовательно доводят до постоянного веса при различных возрастающих температурах (100 °С, 200 °С, 300 °С и т.д.), при которых проводят взвешивание. На основании полученных данных строят кривую изменения веса (рисунок 22) в координатах: абсцисса-температура, ордината-вес пробы (или потеря веса в процентах). В практике термического анализа предусмотрена возможность получения подобных кривых в процессе непрерывного нагрева при помощи динамического взвешивания. Непрерывная фиксация изменения массы позволяет с высокой степенью точности устанавливать характер большинства физических, химических или физико-химических процессов, протекающих в исследуемом образце [67].

Такая ТГ кривая называется нормальной или интегральной и показывает изменение (потерю) массы исследуемого вещества от начала и до конца нагрева, нередко ее называют также кривой потери веса (массы). Примечательно, что термовесовая кривая регистрируется параллельно с дифференциальной кривой нагревания в одном опыте в аналогичных условиях режима нагрева печи. Внешняя форма интегральной ТГ кривой дает возможность судить о термической стабильности или неустойчивости изучаемого вещества; об образовании промежуточных продуктов разложения, а также о химизме и кинетике термических реакций по стадиям процесса или в целом [66, 67].

Факторы, влияющие на характер ТГ кривых. Воспроизводимость и точность результатов эксперимента определяется набором нескольких факторов. Этот набор можно разделить на две основные группы [67].

- а. Факторы, связанные с измерительным прибором:
 - Скорость нагревания печи;
 - Скорость записи;
 - Форма держателя образца и печи;
 - Атмосфера печи;
 - Чувствительность записывающего устройства;
 - Химический состав материала контейнера для образца.
- б. Характеристики образца:
 - Масса образца;
 - Растворимость газов в образце;

- Размер частиц образца;
- Теплота реакции;
- Плотность упаковки частиц образца;
- Состав образца;
- Теплопроводность.

Термическими методами называется группа методов физико-химического анализа, в которых измеряется какой-либо физическое свойство системы в зависимости от температуры. Калориметрия и термогравиметрия относятся к термическим методам анализа. В термогравиметрии измеряемым параметром является масса вещества, в калориметрии - теплота. Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на измерении разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидратации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла (экзо- или эндотермические), благодаря этому температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удастся зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать образцы малого веса (до нескольких мг). Экспериментальный сигнал от двух ячеек (S и R, рисунок. 23) измеряется параллельно и одновременно. Поскольку ячейки сконструированы максимально симметрично, все, не относящиеся непосредственно к образцу связанные с переносом тепла процессы, действуют на них одинаково, и могут быть исключены из рассмотрения путем вычитания сигнала от ячейки сравнения из сигнала от ячейки с исследуемым образцом [68].

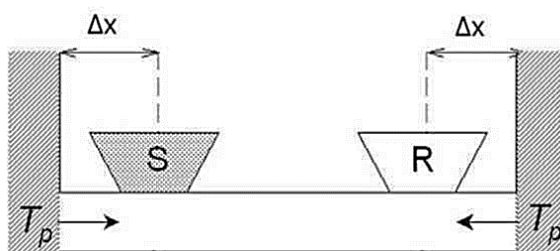


Рисунок 23 - Схема измерительной ячейки дифференциального термического анализа.
 T_p — температура нагревателя

Площадь пика кривой ДТА пропорциональна изменению энтальпии при различных процессах в образце и его массе. Таким образом, ДТА может использоваться как полуколичественный или количественный метод определения теплоты реакции, или иного процесса в образце [68].

Метод ДТА является очень востребованным как в фундаментальной, так и в прикладной науке. Ниже перечислены основные достоинства данного метода [68].

Обширная область применения. С помощью метода ДТА можно проводить термодинамические и кинетические исследования. Непосредственно данным методом измеряются теплоты химических и фазовых превращений, а также теплоемкости веществ. Данные ДТА могут послужить для построения фазовых диаграмм: с их помощью определяют, как правило, вид изобарных сечений в области равновесий кристаллическая фаза - расплав. В некоторых случаях ДТА измерения позволяют проводить кинетический анализ химических реакций: определять число, последовательность и кинетические параметры стадий реакции. По пикам плавления,

полученным методом ДТА, можно определять количественное содержание примесей в образце [69].

Широкий диапазон экспериментальных условий. Конструкция приборов позволяет проводить измерения как при низких (от жидкого N₂), так и при достаточно высоких температурах. Имеется возможность варьирования скоростей нагревания (охлаждения) от 1 до 50 и выше град/мин, проводить измерения в изотермическом режиме, при высоких давлениях, использовать различную по природе газовую атмосферу (статическую или поток различной скорости). ДТА является экспресс-методом. Этот калориметрический метод достаточно быстрый и, в сравнении со многими другими калориметрическими методами, недорогой. Несмотря на значительные достоинства ДТА, существует ряд проблем, связанных как с конструктивными особенностями приборов, так и с методикой постановки экспериментов. Основной проблемой данного метода являются неизбежно возникающие «утечки тепла». Наличие «тепловых утечек» не только вносит погрешность в экспериментальные данные, но и приводит к необходимости многократной калибровки прибора, что также можно отнести к недостаткам метода, поскольку проведение калибровки связано с дополнительными временными и материальными затратами. Калибровка прибора в конкретных условиях эксперимента необходима для определения теплового потока из экспериментальных данных [69].

Экспериментально измеряемый сигнал является искаженным отражением вызвавшего его события. Экспериментальный сигнал - это результат наложения истинного сигнала и различных приборных функций. Более того, форма кривой ДТА существенно зависит не только от конструкции прибора, но и от некоторых условий эксперимента [69].

Факторы, влияющие на характер ДТА-кривых. Дифференциальный термический анализ (ДТА) представляет собой динамический метод, в связи с этим число факторов, влияющих на вид кривых, довольно большое [68, 69].

Можно выделить группы факторов, оказывающих влияние на результаты ДСК результатов [68, 69].

а. Факторы, связанные с измерительным прибором:

- Атмосфера печи;
- Размер и форма печи;
- Материал держателя образца;
- Геометрия держателя образца;
- Скорость нагрева;
- Размещение термопары относительно образца.

б. Характеристики образца:

- Размер частиц образца;
- Масса образца;
- Теплопроводность;
- Теплоемкость;
- Плотность упаковки частиц образца;
- Усадка образца.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли на виброреометре Rheo-Line MDR фирмы Prescott Instruments в соответствии с ГОСТ 12535-84 при температуре 160 °С в течении 30 минут.

Определение упруго-прочностных свойств осуществилось в соответствии с ГОСТ 270-75. Резина. «Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении».

Определение вязкости резиновых смесей проводилось в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011 «Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни». Испытания проводились на вискозиметре Mooney-Line фирмы Prescott Instruments.

					<i>ТПЖА 628477.286 ПЗ</i>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		35

3 Экспериментальный раздел

3.1 Исследование процесса аминолитической деструкции полиэтилентерефталата смесью аминоспиртов

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

На рисунке 24 представлена реакция разложения ПЭТ в общем виде.

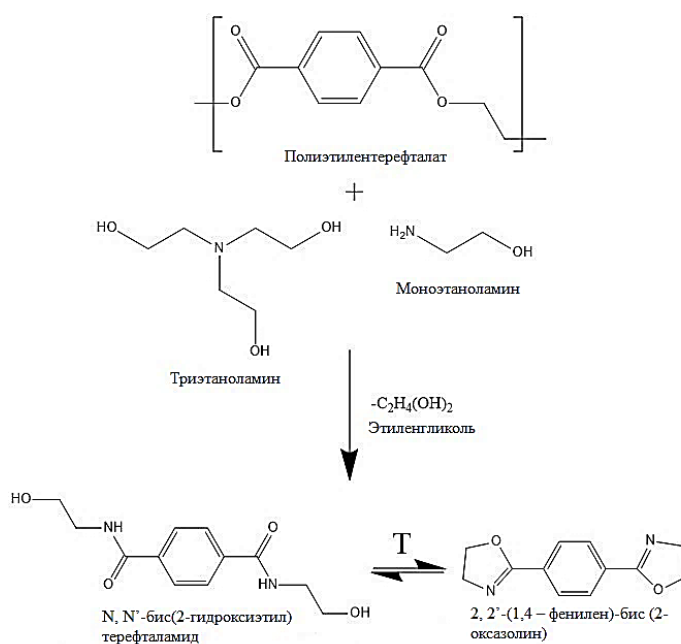


Рисунок 24 – Реакция деструкции полиэтилентерефталата смесью аминоспиртов (моноэтаноламин и триэтаноламин).

Из рисунка 24 видно, что помимо целевого продукта N, N' -бис(2-гидроксиэтил)терефталдиамида во время протекания процесса деструкции в качестве побочного продукта образуется этиленгликоль, который в дальнейшем также может быть выделен и использован. Кроме этого, стоит отметить наличие 2,2'-(1,4-фенилен)-бис(2-оксазолина), который был обнаружен при анализе продукта деструкции ПЭТ методом газовой хромато-масс спектрометрии при температуре анализа $400^\circ C$ (приложение А). Наличие данного соединения обусловлено тем, что при быстром нагреве до высоких температур ($400^\circ C$) целевой продукт деструкции (N, N' -бис(2-гидроксиэтил)терефталдиамид) отщепляет от себя две молекулы воды с замыканием двух оксазолиновых колец.

Предложенная схема реакции деструкции (рисунок 24) коррелирует с данными других исследований, которые были рассмотрены в первой главе данной работы. Основными отличиями в данном случае являются отсутствие катализаторов процесса и использование смеси аминоспиртов в меньшем количестве.

					ТПЖА 628477.286 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		36

На рисунках 25 и 26 показаны зависимости выхода целевого продукта деструкции (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида) от таких условий, как температура (140, 150 и 160°C) и время реакции (от 30 до 240 минут). Реакция проводилась при конвективном нагреве, атмосферном давлении и без применения катализаторов, что обосновано снижением энергетических затрат на проведение данной реакции в заданных условиях.

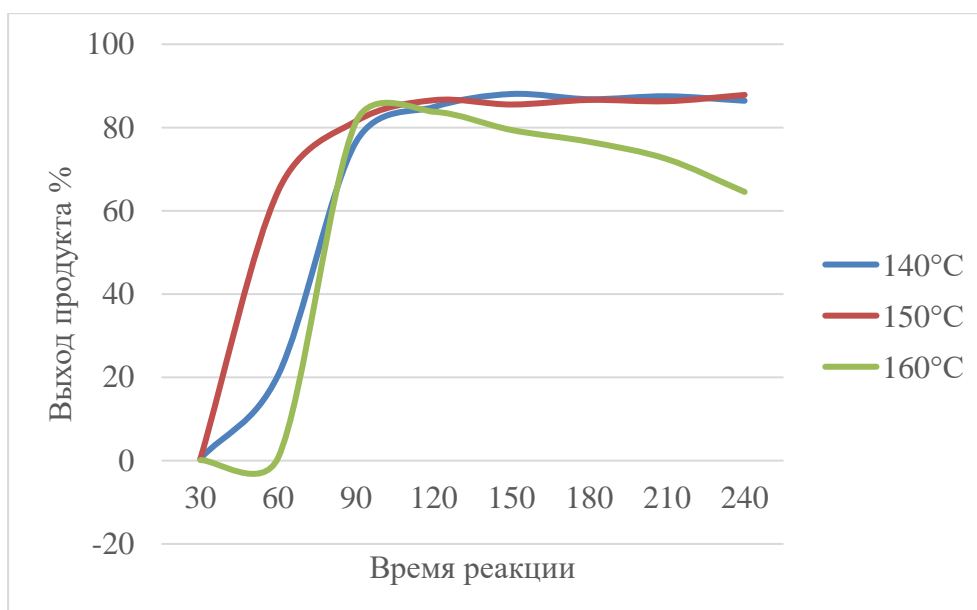


Рисунок 25 – Кинетика деструкции ПЭТ при соотношении компонентов 1:4:5 (ПЭТ:МЭА:ТЭА) при различных температурах

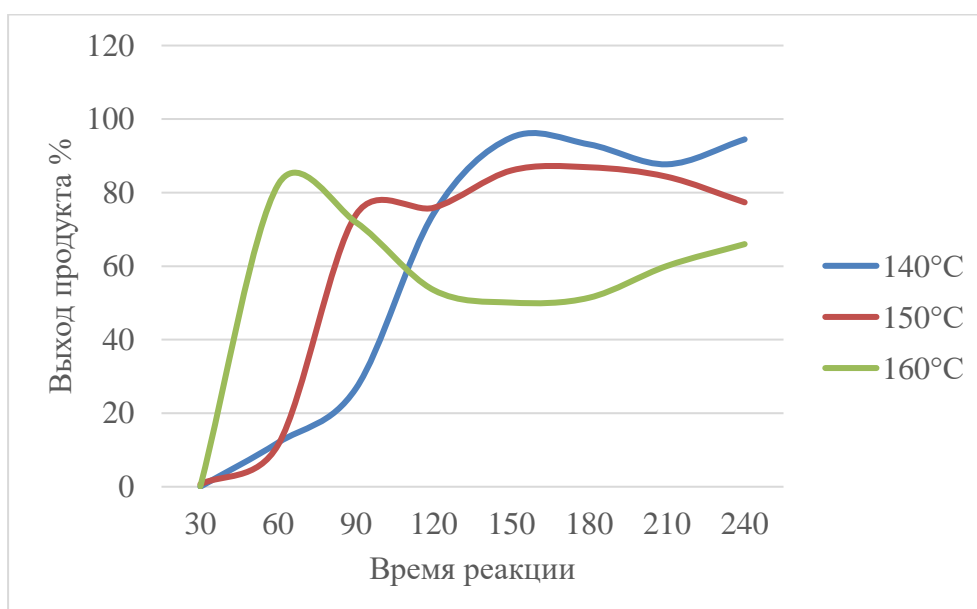


Рисунок 26 – Кинетика деструкции ПЭТ при соотношении компонентов 1:3:4 (ПЭТ:МЭА:ТЭА) при различных температурах

Как видно из рисунка 25 максимальный выход продукта для всех трех температур достигается в диапазоне времени от 90 до 120 минут. При данном времени реакции выход продукта составляет от 80 до 85 процентов. Можно также отменить незначительное увеличение выхода продукта при температуре 140°C при более длительном времени реакции (более 120 минут). В данном случае прирост выхода продукта составляет от 1 до 3 процента.

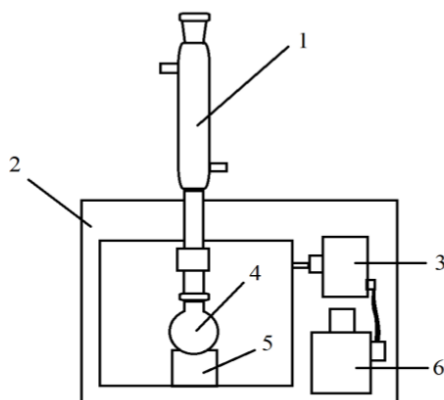
Стоит обратить внимание на кривую, соответствующую 160°C (рисунок 25): после 120 минут реакции выход продукта начинает уменьшаться, ввиду частичного испарения смеси аминоспиртов, в особенности испарения МЭА ($T_{\text{кип}}$ равна 170 °C). Ввиду этого, проведение данной реакции при заданной температуре нецелесообразно.

При соотношении компонентов 1:3:4 наблюдается иная картина (рисунок 26). В данном случае максимальный выход продукта 87-88 процентов достигается при более длительном времени реакции – более 150 минут. В целом при данном соотношении достигается меньший выход продукта ввиду меньшего количества смеси аминоспиртов, который при высокой температуре (160°C) и продолжительности процесса более 60 минут также обусловлен испарением аминоспиртов и их недостатков для разложения частиц ПЭТ.

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

Интерес к проведению реакции деструкции ПЭТ при микроволновом излучении обусловлен тем, что реагирующие в данном случае вещества являются полярными и механизм ускорения процесса будет сводиться к ускоренному колебанию реагирующих молекул и их взаимодействию в реакционной массе. Также за счет более быстрого движения молекул будет ускоряться процесс равномерного прогрева реакционной массы.

На рисунке 27 представлена схема разработанной лабораторной установки для разложения измельченных отходов ПЭТ.



1 – обратный холодильник; 2 – корпус установки; 3 – магнетрон; 4 – круглодонная колба;
5 – подставка для колб; 6 – трансформатор

Рисунок 27 – Схема лабораторной микроволновой установки для разложение измельченных отходов ПЭТ

В данном случае обратный холодильник (позиция 1 рисунок 27) необходим для конденсации паров смеси аминоспиртов, ввиду быстрого разогрева до температуры кипения реакционной массы.

Реакция деструкции измельченных частиц отходов ПЭТ при микроволновом излучении проводилась при разных соотношениях компонентов и различной мощности микроволнового излучения.

Ни рисунках 28 и 29 представлены зависимости выхода продукта при реакции деструкции ПЭТ от соотношения компонентов, времени реакции и мощности микроволнового излучения.

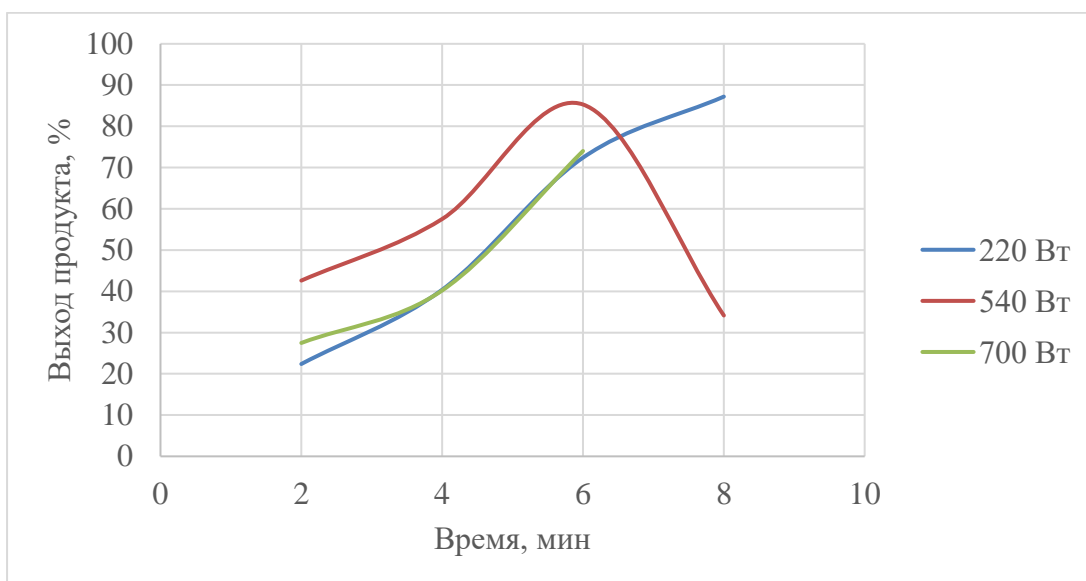


Рисунок 28 – Кинетика деструкции отходов ПЭТ при соотношении компонентов 1:4:5 (соответственно для ПЭТ:МЭА:ТЭА) и различной мощности излучения

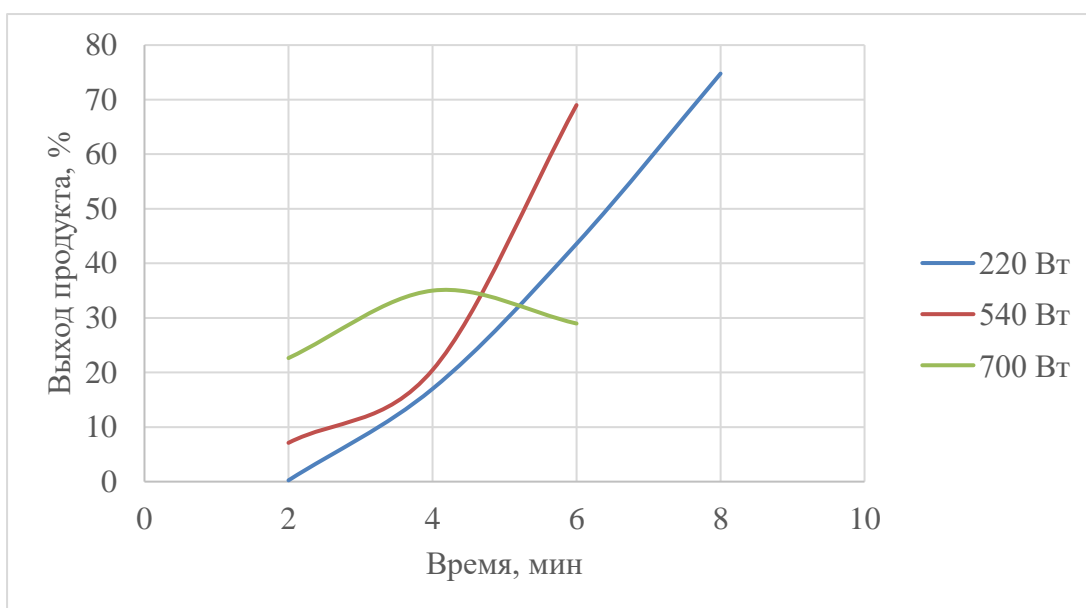


Рисунок 29 – Кинетика деструкции отходов ПЭТ при соотношении компонентов 1:3:4 (соответственно для ПЭТ:МЭА:ТЭА) и различной мощности излучения

Из данных, представленных на рисунке 28, видно, что максимальный выход продукта, 85 процентов, достигается при времени реакции в 6 минут и мощности излучения 540 Ватт. При более длительном протекании процесса в данных условиях выход продукта снижается ввиду испарения реакционной массы (смеси аминспиртов) и нахождение её в месте соединения колбы с обратным холодильником (позиция 4 и 1 рисунок 28).

При использовании мощности в 220 Вт наибольший выход продукта (от 84 до 86 процентов) достигается при 8 минутах реакции, что связано с медленным разогревом реакционной массы.

Использование в данном случае мощности излучения 700 Вт нецелесообразно ввиду очень быстрого разогрева и испарения реакционной массы. Время контакта смеси аминспиртов с частицами ПЭТ мало, что приводит к выходу продукта до 74 процентов.

При соотношении компонентов 1:3:4 наблюдается общее снижение выхода целевого продукта при всех используемых мощностях (рисунок 29). В данном случае максимальный выход продукта составляет 74 процента. Как и в случае конвективного нагрева (рисунок 26) снижение выхода продукта обусловлено недостатком смеси аминспиртов, которая при микроволновом излучении, в особенности при мощности в 700 Вт, очень быстро испаряется и не успевает полностью конденсироваться, при попадании в обратный холодильник.

Из приведенных данных на рисунках 28 и 29 стоит сделать вывод о том, что использование микроволнового излучения в значительной степени сокращает время протекания процесса деструкции ПЭТ смесью аминспиртов – со 120 минут при конвективном нагреве до 6 минут при использовании микроволнового излучения. Но также стоит отметить, что при использовании микроволнового излучения необходимо увеличенное содержание смеси аминспиртов из-за значительного ускорения процесса разогрева и испарения реакционной массы.

После проведения аминолитической деструкции ПЭТ продукты очищались двукратной перекристаллизацией из горячей воды. Чистый продукт деструкции (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамид) представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 226 °С (рисунок 30).

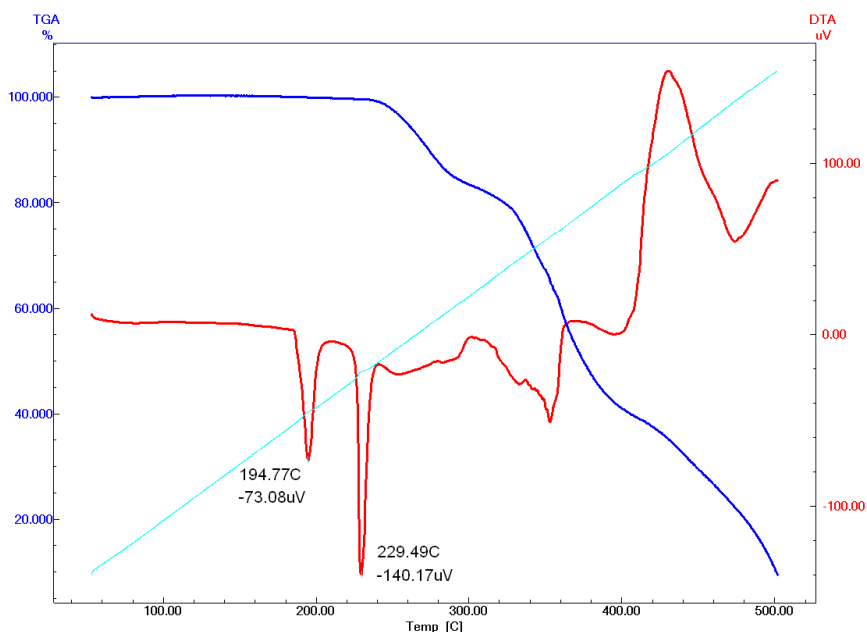


Рисунок 30 – Данные дифференциально термического анализа

Растворимость продукта деструкции наблюдалась только в горячей воде (от 90 до 95 градусов Цельсия), диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО).

Для подтверждения структуры полученного продукта деструкции ПЭТ использовался метод ЯМР-анализа. На рисунке 31 приведен ЯМР спектр ¹H полученного продукта деструкции ПЭТ.

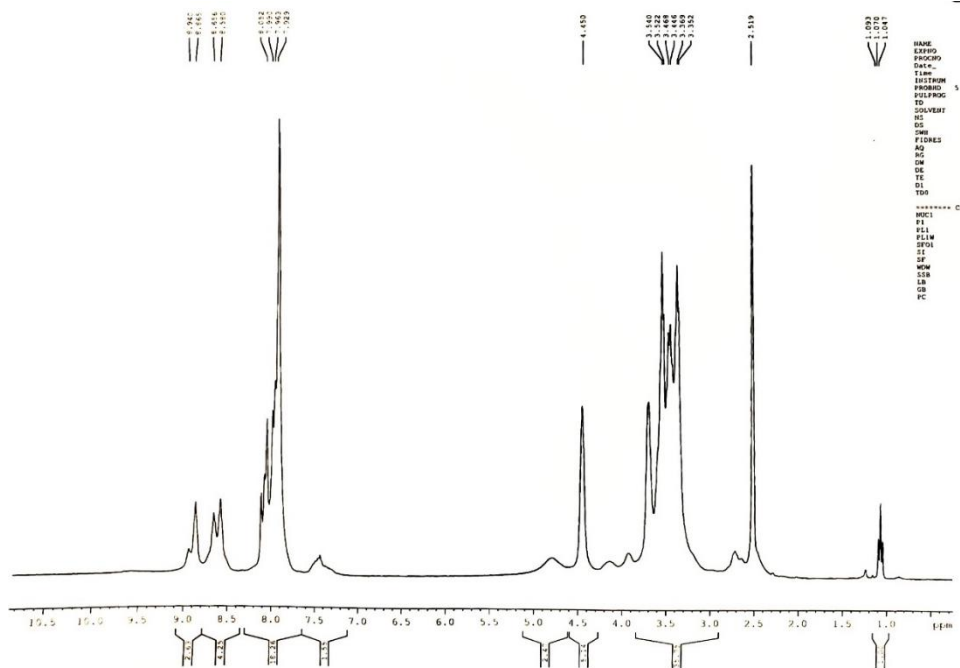


Рисунок 31 – ^1H ЯМР-спектр продукта деструкции ПЭТ

Полученные данные ЯМР спектра коррелируют с данными из литературного обзора по аминолиту ПЭТ. ЯМР спектр идентичен спектру зарубежных исследований [70]. Однако в данном случае для получения N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида использовались более мягкие условия, микроволновое излучение, без применения катализаторов.

3.2 Синтез олигомера на основе продукта деструкции полиэтилентерефталата

После подтверждения структуры полученного продукта аминолитической деструкции ПЭТ проводились исследования возможности проведения процесса поликонденсации с получением нового олигомера. Схема реакция поликонденсации N, N'-бис(2-гидроксиэтил) терефталдиамида приведена на рисунке 32.

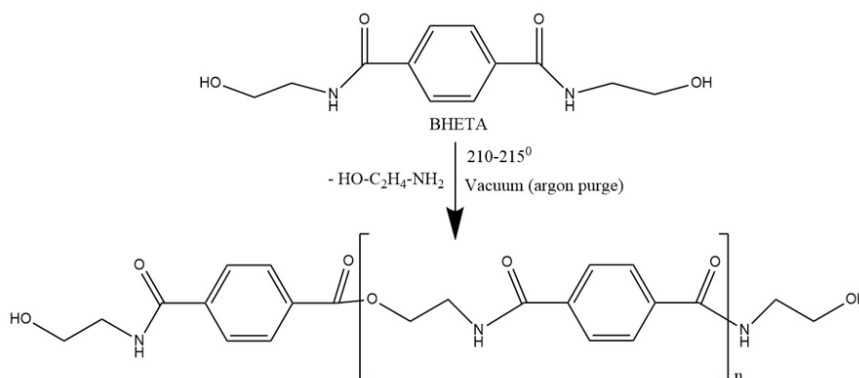


Рисунок 32 – Поликонденсация N, N'-бис(2-гидроксиэтил) терефталдиамида

В ходе реакции поликонденсации образуется смола от светло-желтого до бледно-коричневого цвета. Полученный олигомер растворяется в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА).

В таблице 5 приведены наиболее удачные условия и результаты синтеза олигоамида терефталевой кислоты. Реакции синтеза проводились в колбе Вюрца с постоянным вакуумированием.

Таблица 5 – Условия и результаты поликонденсации N, N'-бис(2-гидроксиэтил) терефталамида

Номер синтеза	Компоненты, соотношения,	Условия синтеза	Наблюдения и результаты
1	2	3	4
3(С3)	БГЭТА ¹ – 20 г Катализатор: Фосфорная кислота - 0,4 мл Ацетат цинка - 0,1 г	T=200-215°C. Время синтеза 25 минут. Вакуумирование.	Начало плавления при 80°C. Светлый расплав. Образование загрязнения на стенках колбы. Небольшое образование конденсата в отводной трубке. Щелочная реакция среды в конденсате. Полученное соединение проявляет способность к волокнообразованию. Вытянутые волокна эластичные. Цвет – темно-карамельный.
4(С4)	БГЭТА – 20 г Катализатор: Фосфорная кислота - 0,4 мл Сульфат цинка - 0,1 г	T=200-220 °C. Время синтеза 30 минут. Вакуумирование.	Во время синтеза светлый расплав с дальнейшим потемнением. Малое содержание конденсата в отводной трубке. Полученное соединение проявляет способность к волокнообразованию. Вытянутые волокна хрупкие. Щелочная реакция среды в конденсате. Цвет - карамельный.
5(С5)	БГЭТА – 30 г Катализатор: Фосфорная кислота - 0,6 мл Ацетат цинка - 0,15 г	Время синтеза 60 минут. T=150-200 °C. Вакуумирование.	Не весь мономер перешел в расплав. Полученное соединение проявляет способность к волокнообразованию. Вытянутые волокна липкие Нейтральная реакция среды в конденсате.

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4
7(С7)	БГЭТА – 10 г Катализатор: Фосфорная кислота - 0,4 мл Ацетат цинка - 0,1 г	T=200-215°C. Время синтеза 15 минут. Вакуумирование.	Быстрый переход всего мономера в расплав. Полученное соединение проявляет способность к волокнообразованию.
8(С8)	БГЭТА – 20 г Катализатор: Фосфорная кислота- 0,4 мл Ацетат цинка - 1,4 г	T=190 °С. Время синтеза 35 минут. Вакуумирование.	Изменение цвета расплава от прозрачного до светло-коричневого в ходе реакции. Полученное соединение проявляет хорошую способность к волокнообразованию.
10(С10)	БГЭТА – 20 г Катализатор: Фосфорная кислота - 1,5 мл Ацетат цинка - 0,2 г	T=200-250°C. Время синтеза 30 минут. Вакуумирование.	Изменение цвета расплава от прозрачного до светло-коричневого в ходе реакции. Полученное соединение проявляет хорошую способность к волокнообразованию. Эластичность волокон. Данная смола образовала гель в растворителе.
11(С11)	БГЭТА – 20 г Катализатор: Фосфорная кислота - 1,13 мл Ацетат цинка - 0,4 г	T=200-220°C. Время синтеза 40 минут. Вакуумирование.	Во время синтеза образовался светлый расплав, который в последствие перешел в расплав карамельного цвета. В результате синтеза получилась смола с длинными волокнами.
Примечание - ¹ - БГЭТА - N, N'-бис(2-гидроксиэтил) терефталамид			

Исходя из данных таблица X можно сделать несколько основных выводов по проведению процесса поликонденсации БГЭТА и его оптимальных условий:

- необходим ступенчатый нагрев после перехода всех реакционной массы в расплав, начиная от 190°C, с постепенным увеличением до 220 °C и выше;
- в качестве катализаторов наиболее оптимальным является смесь фосфорной кислоты и ацетата цинка;
- для более глубокого протекания процесса поликонденсации необходим глубокий вакуум для удаления побочного продукта реакции, а именно моноэтаноламина. При недостаточно глубоком вакууме МЭА сильно мешает получению соединения с более высокой молекулярной массой;
- для интенсификации удаления побочного продукта необходимо перемешивание – постоянное, либо периодическое.

Для того, чтобы примерно оценить степень полимеризации и молекулярную массу образовавшегося олигомера использовались приблизительные вычисления через определение аминного числа.

Аминное число (АЧ) характеризуется количеством HCl (в мг), необходимым для связывания аминогрупп, которые содержатся в 1 г вещества. Иногда аминное число выражают количеством KOH (в мг), эквивалентным количеству HCl (в мг). Для определения аминного числа полиамида его обрабатывают кислотой. Избыток кислоты затем оттитровывают щелочью.

Аминное число полиамида рассчитывают по следующей формуле

$$АЧ = ((V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,000365 \cdot 1000) / g, \quad (1)$$

где V_1 - объем 0,01 н. раствора KOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

V_2 - объем 0,01 н. раствора KOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

F – поправочный коэффициент 0,01 н. раствора HCl;

g - навеска полиамида, г.;

0,000365 – титр 0,01 н. раствора HCl, г/мл.

Нужно отметить, что перед титрованием индикатор показал наличие щелочной среды в колбе, поэтому дальнейшее титрование велось по HCl.

Ввиду достаточно сильной загрязненности получаемой смолы побочным продуктом поликонденсации МЭА необходимо определение количества МЭА в исследуемой смоле и внесение поправочных коэффициентов при дальнейшем определении аминного числа и молекулярной массы получаемого продукта.

Степень загрязнения смолы моноэтаноламином определялась методом экстракции МЭА из смолы теплой водой в течение 24 часов и дальнейшим его количественным определением. В результате в смоле присутствует 24,388 массовых процента МЭА. С учетом такого содержания МЭА в дальнейшем рассчитывалось аминное число полученного олигомера. В результате расчетов значение аминного числа оно равно 21,3709.

Молекулярный вес полиамидов по аминному числу рассчитывают по формуле

$$M = 36,5 \cdot 1000 / АЧ \quad (2)$$

В результате расчетов значение молекулярной массы равно 1707,92994, что соответствует степени полимеризации 9, таким образом в результате синтеза присоединяются только 9 звеньев смолы.

3.3 Приготовление и исследование смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука

В дальнейшем исследовалось влияние полученных продуктов химической деструкции ПЭТ на кинетику серной вулканизации резин на основе бутадиен-нитрильного каучука и упруго-прочностные свойства полученных вулканизатов.

В таблице 6 представлены рецептуры исследуемых смесей с добавлением продукта диамида терефталевой кислоты (продукта деструкции ПЭТ) и олигомера на его основе.

					<i>ТПЖА 628477.286 ПЗ</i>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		44

Таблица 6 - Рецептуры резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука с добавлением диамида терефталевой кислоты и олигомера на его основе

Ингредиенты	Резиновая смесь, массовые части на 100 массовых частей каучука										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 ²
СКН-40	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,00	2,00	2,0	2,0	2,0	2,0
Каптакс	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,75	0,75	1,5	1,5	1,5	1,5
Оксид цинка	5,0	5,0	-	5,0	5,0	5,00	5,00	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеариновая кислота	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,50	1,50	1,5	1,5	1,5	1,5
Технический углерод (П 803)	40,0	30,0	50,0	45,0	40,0	50,00	50,00	45,0	45,0	45,0	50,0
Продукт деструкции ПЭТ	10,0	20,0	5,0	-	-	0,75	-	-	-	-	-
Олигомер на основе продукта деструкции ПЭТ	-	-	-	5,0	10,0	-	-	-	-	-	-
ДОФ	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-
ДОС	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-
ДФБ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-
Итого	160,0	160,0	160,0	160,0	160,0	160,00	160,00	160,0	160,0	160,0	160,0
Примечание - ² - 11 смесь взята, как базовая смесь сравнения (модельная)											

Все резиновые смеси изготавливались при одинаковых условиях и режимах смешения.

В резиновой смеси 3 (таблица 6) оксид цинка была заменена продуктом деструкции ПЭТ, исходя из ранее полученных данных по кинетике вулканизации смесей 1 и 2 (таблица 6).

В смеси 6 (таблица 6) ускоритель Каптакс был частично заменен на продукт деструкции ПЭТ, а в смеси 7 количество ускорителя было взято в 2 раза меньше, чем в базовой смеси.

При исследовании влияния новых ингредиентов на свойства резиновых смесей в первую очередь оценивалась кинетика вулканизации изготовленных резиновых смесей. На рисунке 31-33 приведены данные по ключевым параметрам кинетики вулканизации (T_{10} , T_{50} и T_{90}) исследуемых резиновых смесей в сравнении с модельной смесью.

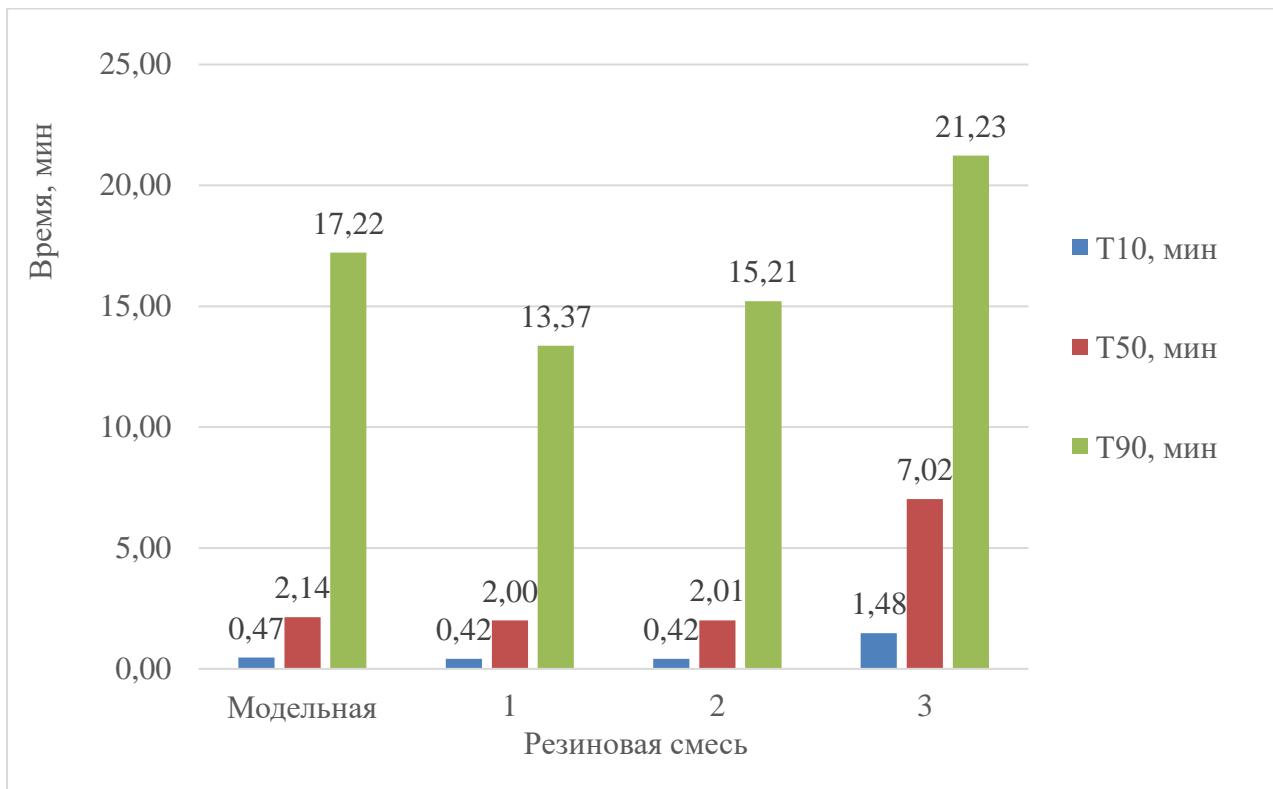


Рисунок 33 – Параметры кинетики вулканизации (T_{10} , T_{50} и T_{90}) смесей 1-3 (с добавлением продукта деструкции ПЭТ) в сравнении с модельной смесью (смесь 11, таблица 5)

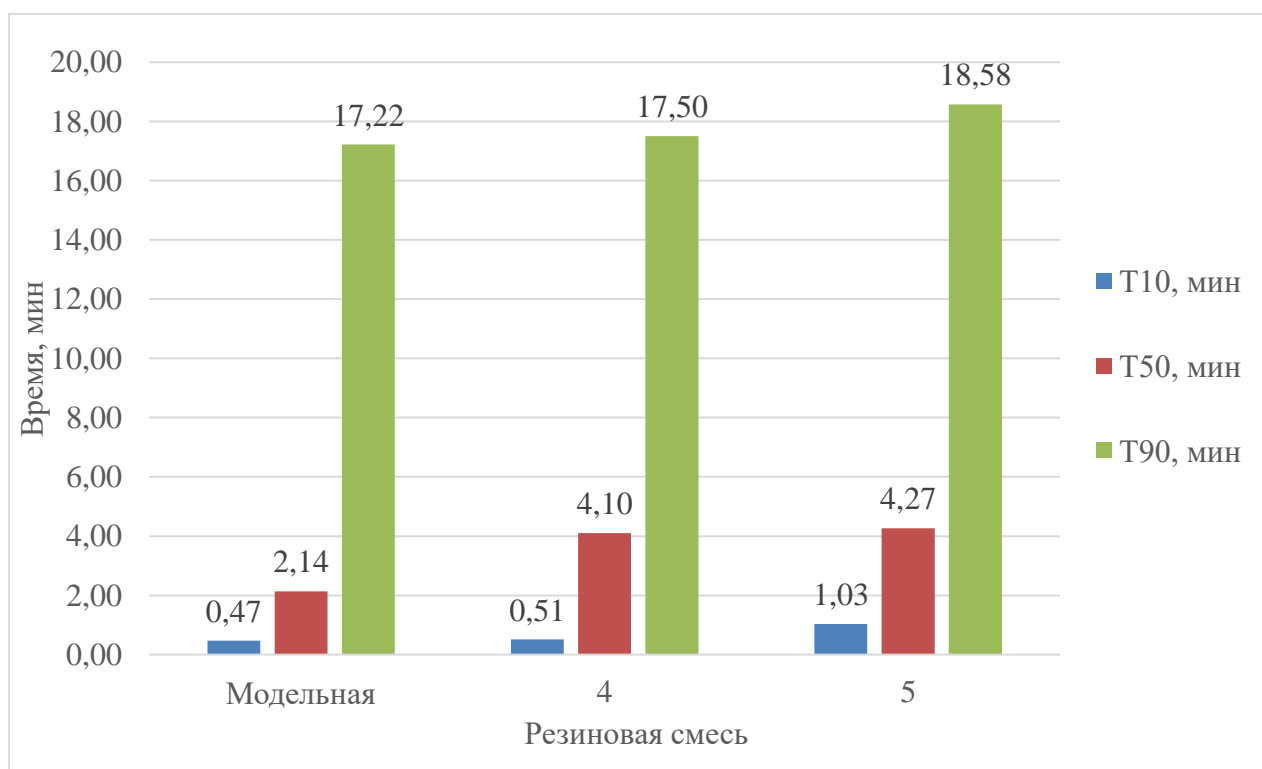


Рисунок 34 - Параметры кинетики вулканизации (T_{10} , T_{50} и T_{90}) смесей 4 и 5 (с добавлением олигомера на основе продукта деструкции ПЭТ) в сравнении с модельной смесью (смесь 11, таблица 5)

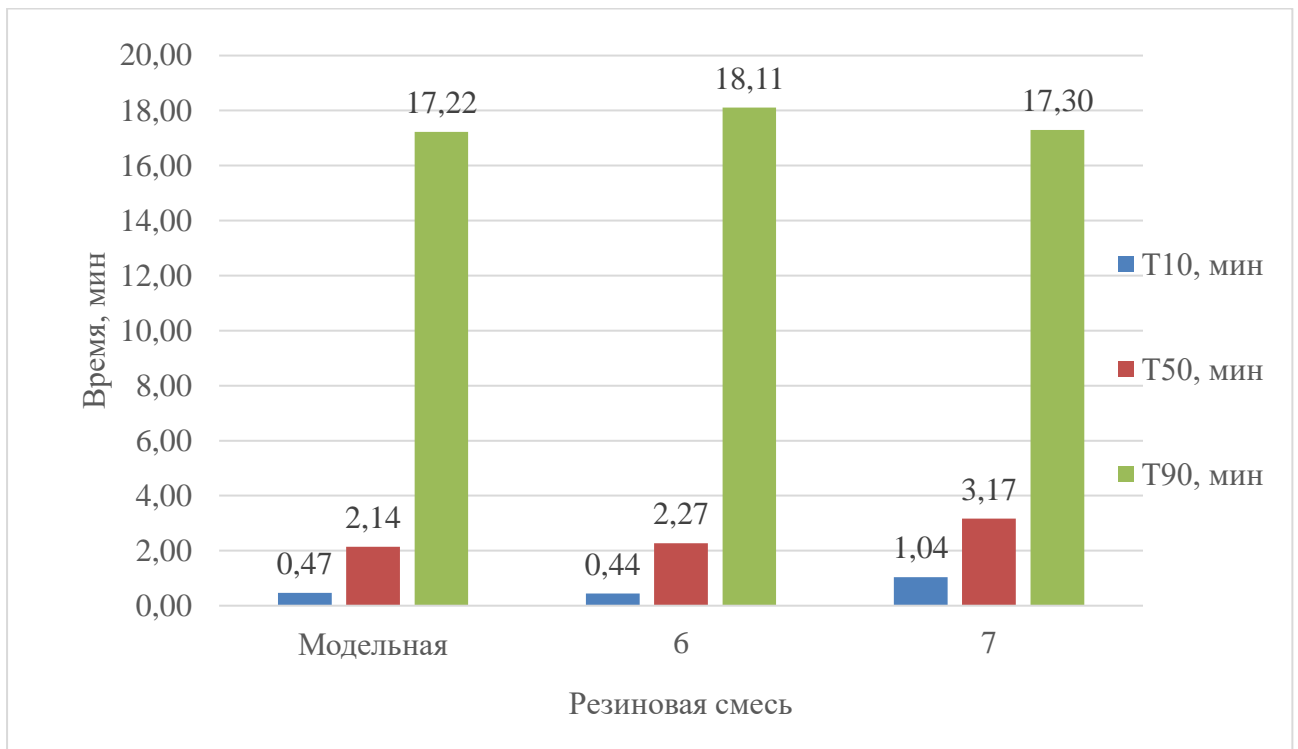


Рисунок 35 - Параметры кинетики вулканизации (T_{10} , T_{50} и T_{90}) смесей 6 и 7 в сравнении с модельной смесью (смесь 11, таблица 5) с частичной заменой ускорителя (каптакс) на продукт деструкции ПЭТ

По данным кинетики вулканизации смесей 1-3 (рисунок 33) можно заметить, что при добавлении в резиновую смесь чистого продукта деструкции ПЭТ (диамида терефталевой кислоты) снижается показатель T_{90} со значений от 17 до 22 минут (смесь 11, таб.1) до значений от 13 до 37 минут (смесь 1, таблица 5), либо до значений от 15 до 21 минуты (смесь 2, таблица 5). Влияние на параметры T_{10} и T_{50} в данном случае аналогично, но в значительно меньшей степени. Однако, в случае полной замены оксида цинка на продукт деструкции ПЭТ (смесь 3, таблица 5) параметры времени (T_{10} и T_{50}) увеличиваются в 2,5 раза по сравнению с модельной смесью сравнения.

При добавлении олигомера на основе диамида терефталевой кислоты показатели T_{10} и T_{50} по сравнению с модельной смесью увеличиваются практически в два раза, что приводит к увеличению индукционного периода вулканизации (T_{10}). В случае T_{90} изменения незначительны – увеличение данного времени составляет до 1,5 минут.

Стоит обратить отдельное внимание на смеси с частичной заменой распространенного ускорителя вулканизации каптакса (2-меркаптобензотиазол) – смеси 6 и 7 (таблица 5). В случае использования уменьшенного вдвое количества ускорителя показатели T_{10} и T_{50} увеличиваются на 50%, а при частичной замене каптакса на продукт деструкции ПЭТ данные показатели остаются на уровне модельной смеси, что подтверждает ускоряющее действие используемого продукта деструкции на серную вулканизацию резин на основе бутадиен-нитрильного каучука.

В дальнейшем рассматривались упруго-прочностные свойства полученных вулканизатов. В таблице 6 приведены данные по условной прочности при разрыве и относительному удлинению при разрыве полученных смесей.

Таблица 6 - Упруго-прочностные характеристики резин на основе бутадиен-нитрильного каучука с добавлением продуктов деструкции ПЭТ и олигомера на его основе

Смесь	f_p , МПа	e , %	Твердость (Шор А)
Модельная	22,40	282	81,0
1	16,60	310	77,6
2	14,60	333	77,6
3	16,70	264	80,0
4	18,50	355	81,0
5	18,80	377	80,0
8	18,17	662	74,6
9	17,73	702	75,0
10	18,98	736	75,3

Как видно из данных таблицы 6 смеси 4 и 5, где в качестве добавки выступал олигомер на основе продуктов деструкции ПЭТ относительное удлинение при разрыве, в сравнении с модельной смесью, увеличилось на 73 и 95 процентов соответственно, что указывает на пластифицирующее действие олигомера на основе продуктов деструкции ПЭТ. Однако стоит отметить, что по данному показателю олигомер уступает используемым в данный момент в полимерной отрасли распространенным пластификаторам, таким как диоктилфталату (ДОФ, смесь 8, таблица 6), диоктилсебацатату (ДОС, смесь 9, таблица 6) и дибutilфталату (ДБФ, смесь 10, таблица 6).

В случае добавления продуктов деструкции ПЭТ и олигомера на его основе условная прочность при растяжении. В данном случае это связано с пластифицирующим действием новых вводимых компонентов (продуктов деструкции ПЭТ и олигомера на его основе). Аналогичные данные получены при использовании ДОФ, ДОС и ДБФ (смеси 8-10, таблица 6).

В дальнейшем исследовалась кинетика набухания резиновых смесей в бензине и толуоле на основе бутадиен-нитрильного каучука с добавлением диамида терефталевой кислоты и его олигомера (рисунки 36 и 37).

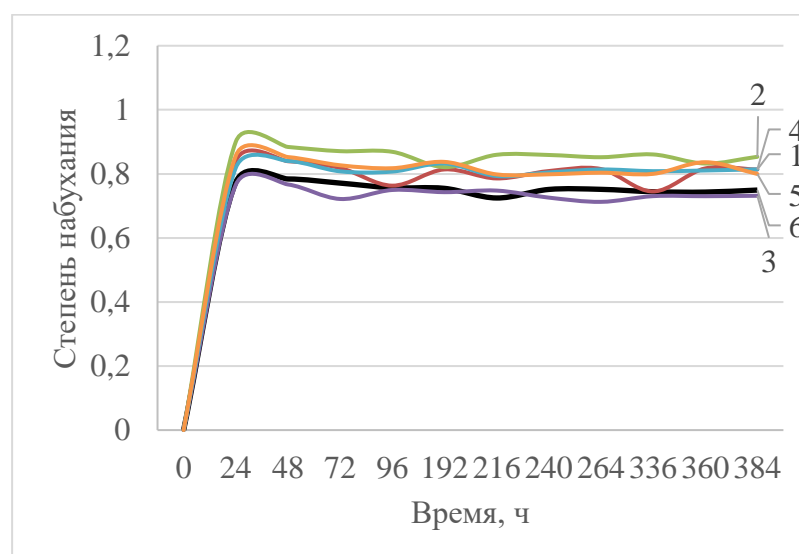


Рисунок 36 – Кинетика набухания резиновых смесей в толуоле (кривая 6 – модельная смесь номер 1, таблица 5)

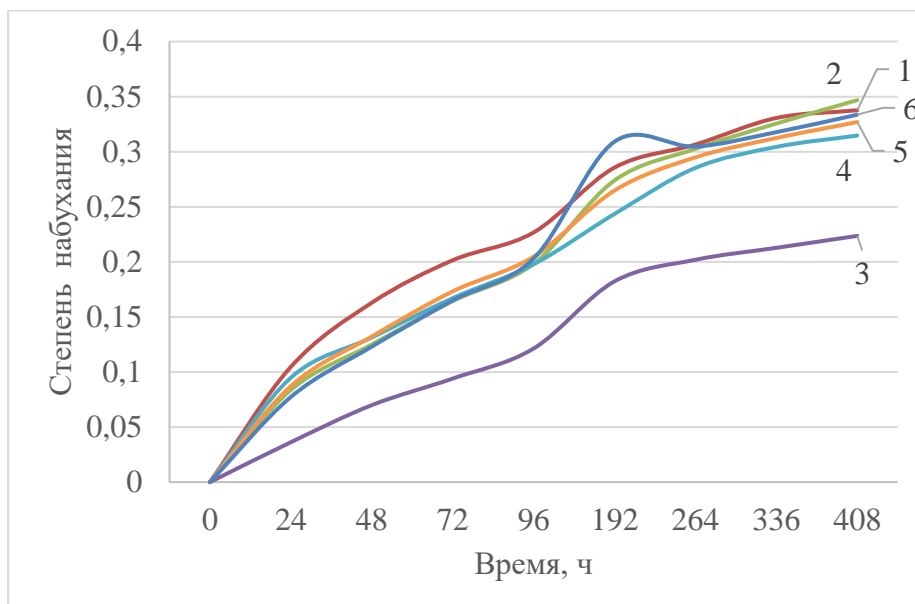


Рисунок 37 – Кинетика набухания резиновых смесей в бензине (кривая 6 – модельная смесь номер 1, таблица 5)

Набухание полученных резин, с добавлением продукта деструкции ПЭТ и его олигомера, в толуоле имеет одинаковый характер для всех 6 смесей, включая модельную смесь (рисунок 36). Однако, количество компонента, который растворился в данном растворителе разное (таблица 7).

Таблица 7 - Количество растворимого в толуоле компонента

Смесь	Количество компонента смеси, растворимого в толуоле, массовые %
Модельная	1,4
1	2,1
2	3,5
3	2,5
4	0,7
5	2,5

Стоит обратить внимание на смесь 4, где наблюдалось наименьшее количество растворенного в толуоле компонента. Такие данные могут указывать на то, что олигомер в смеси может находиться в связанном состоянии либо с самими цепями макромолекул полимера, либо с иными компонентами резиновой смеси. Однако, при большем содержании олигомера на основе продуктов деструкции ПЭТ, наблюдается повышенное растворение в толуоле компонентов смеси, даже в сравнении с модельной смесью. Это может объясняться избытком данного компонента в смеси и его неполное связывание, либо с недостатками режима приготовления (смешения) данной смеси.

При набухании резин в бензине (рисунок 37) отчетливо заметно, что набухание смеси 3 значительно отличается от остальных смесей. Из кривой видно, что степень набухания данной смеси меньше степени набухания остальных смесей примерно в полтора раза. Такой характер набухания смеси 3 в бензине может быть обусловлен образованием большего количества попе-

речных связей, что значительно снижает скорость диффузии растворителя внутрь образца. Однако, принимая во внимание упруго-прочностные показатели данной резины, можно сказать о том, что образующиеся дополнительные поперечные связи менее прочные, как это видно из данных таблицы 7 – условная прочность смеси 3 меньше, чем у модельной.

Стоит так же обратить внимание на кривую набухания модельной смеси в бензине (кривая 6, рисунок 37). Можно заметить на данной кривой характерный «горб», который указывает на то, что в процессе набухания часть компонентов резиновой смеси растворилась в бензине. Однако, последующее поведение образца соответствует его дальнейшему медленному набуханию. В случае всех остальных образцов такого явления не наблюдалось – все образцы набухали постепенно с небольшим ускорением диффузии растворителя в образец в области от 90 до 100 часов.

Проводится детальный анализ полученных данных в сопоставлении с данными литературы, что служит обоснованием выводов и заключений авторов.

В результате исследования влияния продуктов аминолитической деструкции ПЭТ и олигомера на его свойства вулканизатов бутадиен-стирольного каучука выявлено ускоряющее действие данных ингредиентов на процесс серной вулканизации, в особенности самих продуктов деструкции ПЭТ, а также пластифицирующий эффект олигомера на основе продукта деструкции ПЭТ.

					<i>ТПЖА 628477.286 ПЗ</i>	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		50

Выводы

1) Изучен процесс аминолитической деструкции ПЭТ при конвективном нагреве и микроволновом излучении. Определены оптимальные температурные и временные условия разложения, а также мощность микроволнового излучения.

2) Проведено сравнение процессов аминолитической деструкции ПЭТ при конвективном и микроволновом излучении. Выявлено значительное ускорения процесса деструкции при микроволновом излучении, что связано с полярной природой ПЭТ и аминоспиртов. Скорость разложения ПЭТ при микроволновом излучении 15-20 раз быстрее, чем при конвективном нагреве с выходом целевого продукта 80-85 процентов.

3) Изучена структура продукта деструкции ПЭТ - N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида современными методами физико-химического анализа: ЯМР-анализ, газовая хромато-масс спектрометрия, термогравиметрия. Полученные данные коррелируют с данными из литературного обзора.

4) Проведен процесс поликонденсации диамида терефталевой кислоты (продукта аминолитической деструкции ПЭТ) с получением олигомера со степенью полимеризации 7-9. Изучены некоторые физические свойства полученного олигомера.

5) Рассмотрена возможность использования диамида терефталевой кислоты и олигомера на его основе в резинах на основе полярных каучуков.

6) Выявлено ускоряющее влияние диамида терефталевой кислоты на процесс серной вулканизации резин на основе бутадиен-нитрильного каучука.

7) Показано, что олигомер на основе диамида терефталевой кислоты может рассматриваться в качестве технологической добавки в резины на основе бутадиен-нитрильного каучука в качестве мягчителя.

					<i>ТПЖА 628477.286 ПЗ</i>	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		51

Приложение А
(справочное)
Результаты анализа газовой хромато-масс спектрометрии

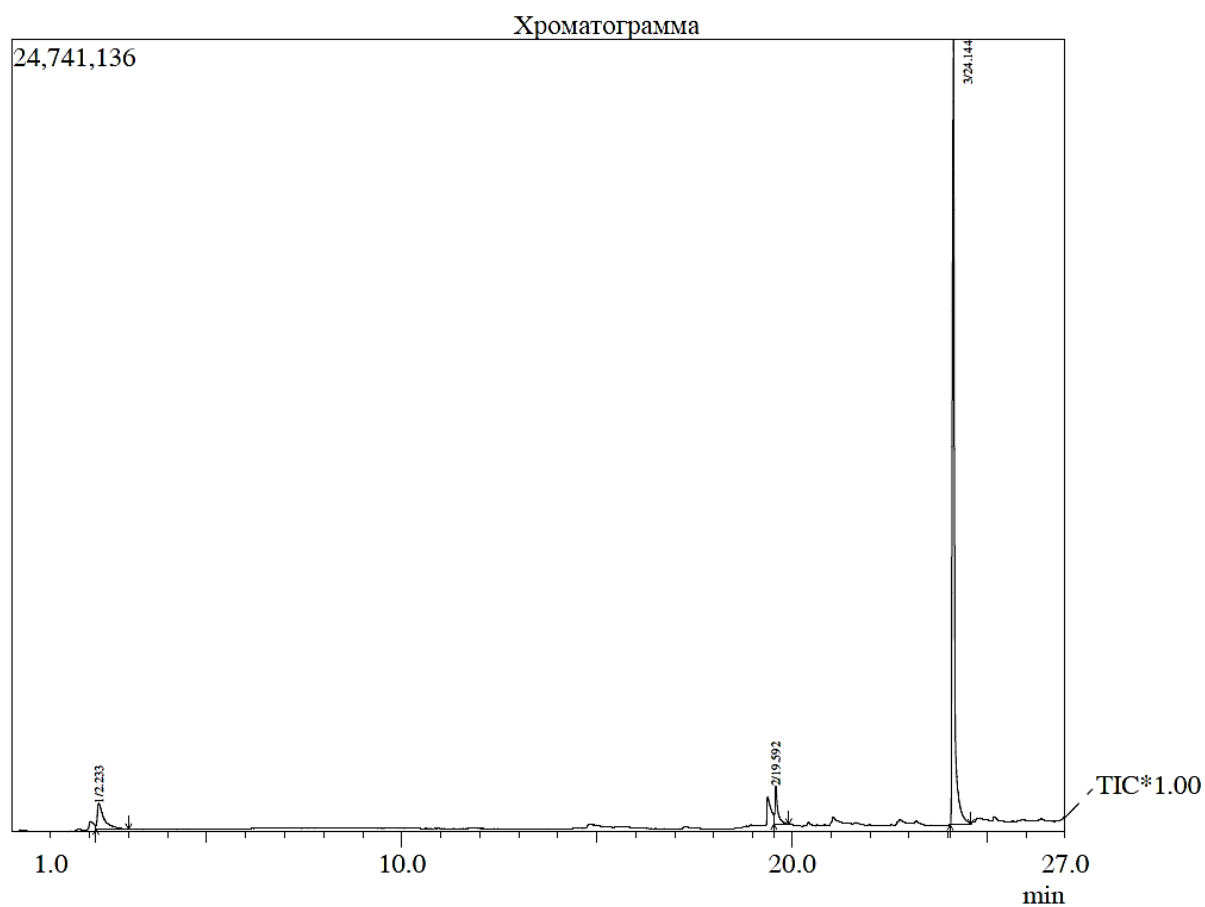


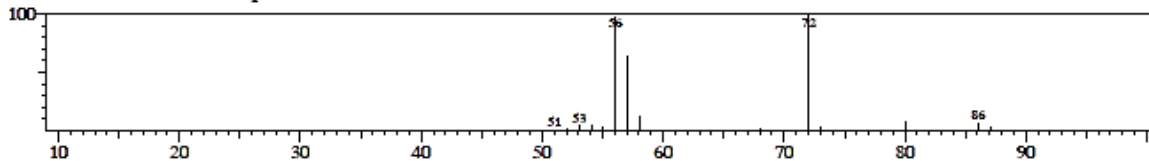
Рисунок А.1 – Хроматограмма образца продукта аминолитической деструкции ПЭТ
(диамид терефталевой кислоты)

Пик №	Вр. выхода	Площадь	Высота	Содержание	Единица	Название соединения
1	2.233	8917101	813431	7.869	%	1-Propanamine, 3-methoxy- γ -Methoxypropylamine
2	19.592	6799712	1229902	6.001	%	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis- 1,3-Diphenylpropane
3	24.144	97602127	24515740	86.130	%	Oxazole, 2,2'-(1,4-phenylene)bis[4,5-dihydro-2-(4,5-Dihydro-1,3-oxazol-2-ylidene)propane]

Рисунок А.2 – Таблица идентифицированных компонентов, их относительная
концентрация и основные параметры соответствующих хроматографических пиков

<< Target >>

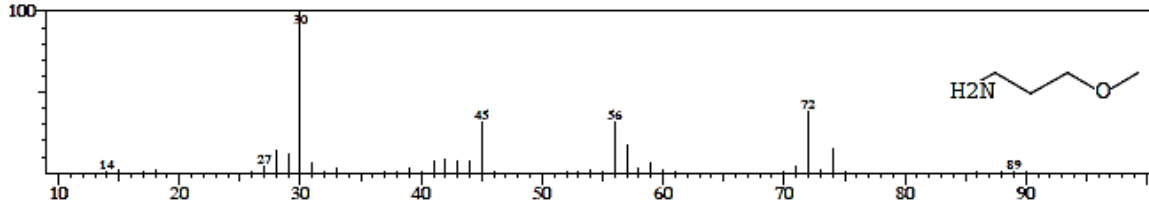
Line#1 R.Time:2.233(Scan#:245) MassPeaks:23
RawMode:Averaged 2.225-2.242(244-246) BasePeak:72.05(232584)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Hit#1 Entry:1096 Library:NIST05s.LIB

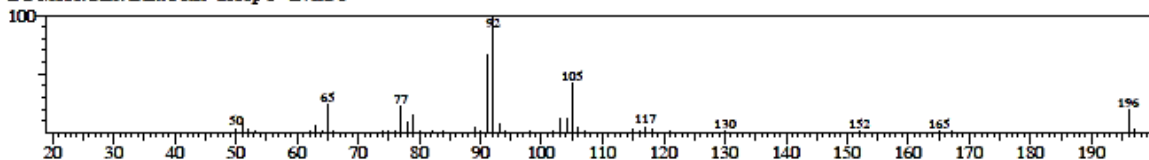
SI:87 Formula:C4H11NO CAS:5332-73-0 MolWeight:89 RefIndex:738

CompName:1-Propanamine, 3-methoxy- \$\$\$ Propylamine, 3-methoxy- \$\$\$ gamma-Methoxypropylamine \$\$\$ 1-Amino-3-methoxypropane \$\$\$ 3-Aminopropyl



<< Target >>

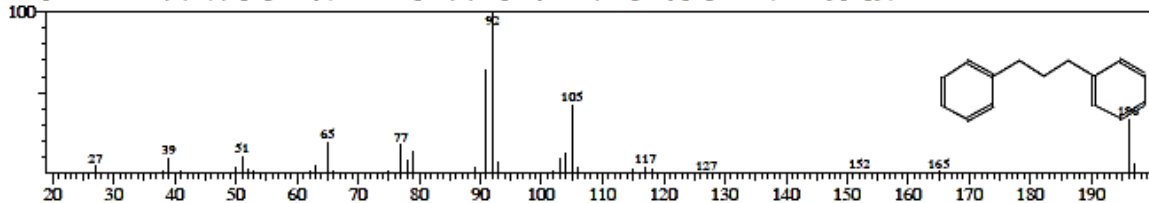
Line#2 R.Time:19.592(Scan#:2328) MassPeaks:74
RawMode:Averaged 19.583-19.600(2327-2329) BasePeak:92.05(227617)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Hit#1 Entry:15766 Library:NIST05s.LIB

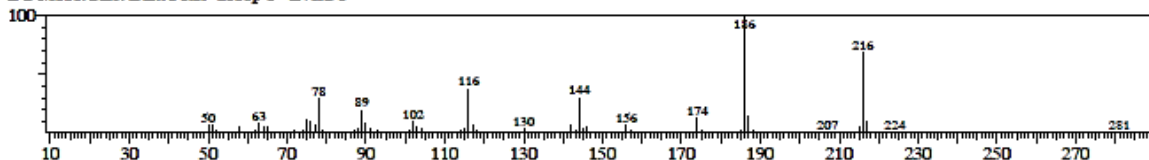
SI:96 Formula:C15H16 CAS:1081-75-0 MolWeight:196 RefIndex:1665

CompName:Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis- \$\$\$ Propane, 1,3-diphenyl- \$\$\$ 1,3-Diphenylpropane \$\$\$ (3-Phenylpropyl)benzene # \$\$\$



<< Target >>

Line#3 R.Time:24.142(Scan#:2874) MassPeaks:173
RawMode:Averaged 24.133-24.150(2873-2875) BasePeak:186.00(4653878)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Hit#1 Entry:50499 Library:NIST05s.LIB

SI:89 Formula:C12H12N2O2 CAS:7426-75-7 MolWeight:216 RefIndex:1863

CompName:Oxazole, 2,2'-(1,4-phenylene)bis[4,5-dihydro- \$\$\$ 2-[4-(4,5-Dihydro-1,3-oxazol-2-yl)phenyl]-4,5-dihydro-1,3-oxazole # \$\$\$

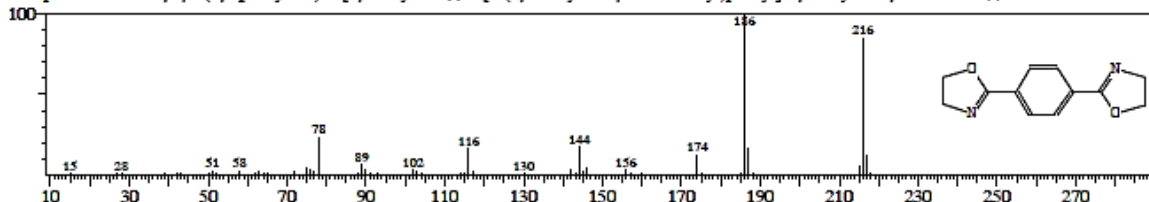


Рисунок А.3 – Идентификация компонентов по библиотеке масс спектров

Приложение Б
(обязательное)
Авторская справка

Я, Пятина Вера Владимировна _____
автор выпускной квалификационной работы «Разработка технологии утилизации от-
ходов полиэтилентерефталата с получением ценных компонентов» _____

сообщаю, что мне известно о персональной ответственности автора за разглашение сведений, подлежащих защите законами Российской Федерации о защите объектов интеллектуальной собственности.

Одновременно сообщаю, что:

1. При подготовке к защите (опубликованию) выпускной квалификационной работы не использованы источники (документы, отчёты, диссертации, литература и т.п.), имеющие гриф секретности или «Для служебного пользования» ВятГУ или другой организации.

2. Данная работа не связана (связана) с незавершёнными исследованиями или уже с завершёнными, но еще официально не разрешёнными к опубликованию ВятГУ или другими организациями.

3. Данная работа не содержит (содержит) коммерческую информацию, способную нанести ущерб интеллектуальной собственности ВятГУ или другой организации.

4. Данная работа является (не является) результатом НИР или ОКР, выполняемой по договору с организацией (указать согласие заказчика) _____

5. В предлагаемом к опубликованию тексте нет данных по незащищённым объектам интеллектуальной собственности других авторов.

6. Согласен на использование результатов своей работы безвозмездно в ВятГУ для учебного процесса, а также на размещение своей работы в электронной информационно-образовательной среде ВятГУ.

7. Использование моей выпускной квалификационной работы в научных исследованиях оформляется в соответствии с законодательством Российской Федерации о защите интеллектуальной собственности.

Автор _____ / Пятина В.В. _____ /
(подпись) (Фамилия, И., О.)

« ____ » _____ 20 ____ г.

Сведения по авторской справке подтверждаю:

Заведующий кафедрой _____ / Веснин Р. Л. _____ /
(подпись) (Фамилия, И., О.)

« ____ » _____ 20 ____ г.

Приложение В
(обязательное)
Библиографический список

1. Кравченко А. А. и др. Об утилизации пластиковых отходов в России //Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. ВГ Шухова. – 2017. – С. 706-712.
2. Потапова Е. В. Проблема утилизации пластиковых отходов //Известия Байкальского государственного университета. – 2018. – Т. 28. – №. 4.
3. Иванова О. А., Реховская Е. О. Утилизация и переработка пластиковых отходов //Молодой ученый. – 2015. – №. 21. – С. 54-56.
4. Показаньева О. С., Смирнова Н. К. Проблема утилизации пластиковых отходов //Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения. – 2015. – С. 229-232.
5. Сысова А. В. Анализ направлений утилизации пластиковых отходов //Современные технологии воспроизводства экологической среды на урбанизированных территориях. – 2020. – С. 29-33.
6. Супрун Л. В., Романенко С. В., Цыганкова Т. С. Анализ и решение проблемы утилизации и вторичной переработки полиэтилентерефталат (ПЭТ) отходов в городе Томске //Векторы благополучия: экономика и социум. – 2012. – №. 4 (5).
7. Манойлина С. З., Головин А. Д., Пожидаев И. А. СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ //Тенденции развития технических средств и технологий в АПК. – 2021. – С. 154-160.
8. George N., Kurian T. Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly (ethylene terephthalate) waste //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Т. 53. – №. 37. – С. 14185-14198.
9. Atta A. M. et al. Curable resins based on recycled poly (ethylene terephthalate) for coating applications //Progress in organic coatings. – 2006. – Т. 55. – №. 1. – С. 50-59.
10. Fukushima K. et al. Organocatalytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2011. – Т. 49. – №. 5. – С. 1273-1281.
11. Shukla S. R., Palekar V., Pingale N. Zeolite catalyzed glycolysis of poly (ethylene terephthalate) bottle waste //Journal of applied polymer science. – 2008. – Т. 110. – №. 1. – С. 501-506.
12. Tawfik M. E., Eskander S. B. Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) waste using ethanolamine. Sorting of the end products //Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Т. 95. – №. 2. – С. 187-194.
13. 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.
14. Fukushima K. et al. Advanced chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) through organocatalytic aminolysis //Polymer Chemistry. – 2013. – Т. 4. – №. 5. – С. 1610-1616.
15. 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.
16. Pingale N. D., Shukla S. R. Microwave-assisted aminolytic depolymerization of PET waste //European Polymer Journal. – 2009. – Т. 45. – №. 9. – С. 2695-2700.
17. Parab Y. S., Shukla S. R. Microwave synthesis and antibacterial activity of 1, 4-bis (5-aryl-1, 3, 4-oxadiazole-2-yl) benzene derivatives from terephthalic dihydrazide obtained through aminolysis of PET bottle waste //Waste and Biomass Valorization. – 2013. – Т. 4. – №. 1. – С. 23-27.

18. 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.
19. Shah R. V., Borude V. S., Shukla S. R. Recycling of PET waste using 3-amino-1-propanol by conventional or microwave irradiation and synthesis of bis-oxazin there from //Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Т. 127. – №. 1. – С. 323-328.
20. Soni R. K., 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 //Journal of applied polymer science. – 2010. – Т. 118. – №. 2. – С. 638-645.
21. Palekar V. S., Damle A. J., Shukla S. R. Synthesis and antibacterial activity of some novel bis-1, 2, 4-triazolo [3, 4-b]-1, 3, 4-thiadiazoles and bis-4-thiazolidinone derivatives from terephthalic dihydrazide //European journal of medicinal chemistry. – 2009. – Т. 44. – №. 12. – С. 5112-5116.
22. Palekar V. S., Pingale N. D., Shukla S. R. Synthesis, spectral properties and application of novel disazo disperse dyes derived from polyester waste //Coloration Technology. – 2010. – Т. 126. – №. 2. – С. 86-91.
23. Abd El-Hameed R. S. 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.
24. Spychaj T. et al. Aminolysis and aminoglycolysis of waste poly (ethylene terephthalate) //Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2001. – Т. 3. – №. 1. – С. 24-31.
25. Gausas L. et al. Catalytic Hydrogenation of Polyurethanes to Base Chemicals: From Model Systems to Commercial and End-of-Life Polyurethane Materials //JACS Au. – 2021. – Т. 1. – №. 4. – С. 517-524.
26. Тиниус К. Пластификаторы / Пер. с нем.- М.-Л.: Химия, 1964.- 916 с.
27. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е., Пластификаторы для полимеров, М., 1982.
28. Козлов П. В., Панков С. П., Физико-химические основы пластификации полимеров, М., 1982.
29. Хигерович М. И., Байер В. Е., Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов, М., 1979
30. Кербер М. Л. Химический Энциклопедический Словарь. Гл. ред. И. Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1983—792 с
31. РОССИЙСКИЙ РЫНОК ПЛАСТИФИКАТОРОВ РАСШИРИТСЯ НА 2% В ТЕЧЕНИЕ 2018 Г. // RUPEC информационно-аналитический центр URL: <https://rupec.ru/news/39464/> (дата обращения: 30.05.2021).
32. Европейские цены пластификаторов в июне остаются стабильными // Маркет Репорт URL: http://www.mrcplast.ru/news-news_open-354258.html (дата обращения: 30.05.2021).
33. СИБУР рассчитывает на рост потребления ДОТФ в 2020 году // Маркет Репорт URL: http://www.mrcplast.ru/news-news_open-367827.html (дата обращения: 30.05.2021).
34. БЕСФТАЛАТНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ ЗАНИМАЮТ 35% ГЛОБАЛЬНОГО РЫНКА - ЭКСПЕРТЫ // RUPEC информационно-аналитический центр URL: <https://rupec.ru/news/39636/> (дата обращения: 30.05.2021).
35. СЕГМЕНТ БЕСФТАЛАТНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ЗАНИМАЕТ 35% МИРОВОГО РЫНКА // Пластикс URL: https://www.plastics.ru/index.php?lang=ru&view=news&category_id=15&entry_id=19472 (дата обращения: 30.05.2021).

36. Kumar R., Singh R., Kaur J. Characterization and molecular modelling of an engineered organic solvent tolerant, thermostable lipase with enhanced enzyme activity //Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. – 2013. – Т. 97. – С. 243-251.
37. Dutt K., Soni R. K. Synthesis and characterization of polymeric plasticizer from PET waste and its applications in nitrile rubber and nitrile–PVC blend //Iranian Polymer Journal. – 2013. – Т. 22. – №. 7. – С. 481-491.
38. Dutt K., Soni R. K. Synthesis and characterization of polymeric plasticizer from PET waste and its applications in nitrile rubber and nitrile–PVC blend //Iranian Polymer Journal. – 2013. – Т. 22. – №. 7. – С. 481-491.
39. Goje* A. S. et al. Glycolytic aminolysis of poly (ethylene terephthalate) waste at atmospheric pressure for recovery of a value added insecticide //Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2005. – Т. 44. – №. 1. – С. 163-181.
40. Dutt K., Soni R. K. Synthesis and characterization of polymeric plasticizer from PET waste and its applications in nitrile rubber and nitrile–PVC blend //Iranian Polymer Journal. – 2013. – Т. 22. – №. 7. – С. 481-491.
41. Петухов Б. В., Полиэфирные волокна, М., 1976; Айзенштейн Э.М., "Пластические массы", 1987, № 11, р. 58-60;
42. Encyclopedia of polymer science and technology, v. 11, N.Y., 1969. Э. М. Айзенштейн.
43. Беданокоев А. Ю. и др. Полиэтилентерефталат: новые направления рециклинга //Пластические массы. – 2009. – №. 6. – С. 18-21.
44. Конысбеков С. М., Кайпова Ж. Н. Получение волокнистых материалов из полиэтилентерефталат // Приоритетные направления научных исследований. Анализ, управление, перспективы. – 2020. – С. 54-56.
45. Волкова А. В. Рынок крупнотоннажных полимеров. Часть II. Полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат. – 2016.
46. Алакаева З. Т. и др. Получение стабилизированного полиэтилентерефталата и исследование его свойств //Современные проблемы науки и образования. – 2013. – №. 3. – С. 39-39.
47. Беданокоев А. Ю. и др. Полиэтилентерефталат: новые направления рециклинга //Пластические массы. – 2009. – №. 6. – С. 18-21.
48. Девирц Э.Я., Новые типы бутадиен-нитрильных каучуков, М., 1977;
49. Бутадиен-нитрильные каучуки. Синтез и свойства, М., 1982;
50. Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова. 2 изд.. Л., 1983;
51. Dunn J. R., Cou It hard D. C. Pfisterer H.A., "Rubber Chem. and Techno!.", 1978, v. 51, № 3, р. 389;
52. Bryd-son J.A., Rubber chemistry, L., 1978, р. 149-57. А. В. Подашинский. Б. Д. Бабицкий.
53. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2005.
54. Захарченко П. И., Яшунская Ф. И., Евстратов В. Ф., Орловский П. Н. Справочник резинщика: Издательство "Химия", М., 1971 г.
55. Сухарева К. В. и др. Защитные покрытия на основе синтетических каучуков //Пластические массы. – 2015. – №. 11-12. – С. 57-63.
56. Ветошкин А. Б. и др. Некоторые аспекты прочности крепления резин к металлам //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – №. 4.
57. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. – Рипол Классик, 1984.
58. Казичина Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. – Рипол Классик, 2013.
59. Нифантьев И. Э., Ивченко П. В. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса //Москва. – 2006.

60. Воронов В. К. Ядерный магнитный резонанс //Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №. 10. – С. 70-75.
61. Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – 2000.
62. Кудякова В., Чазов А. Полноценный ЯМР-анализ на лабораторном столе: ЯМР-спектрометры Spinsolve компании Magritek //Аналитика. – 2017. – №. 2. – С. 80-83.
63. Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С, Хромато-масс-спектрометрия, М., 1984/
64. Заикин В. Г, Микая А.И., Химические методы в масс-спектрометрии органических соединений, М., 1987/
65. Карасек Ф., Клемент Р., Введение в хромато-масс-спектрометрию, пер. с англ., М., 1993.
66. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. –М.: Мир, 1989. – 608 с.
67. Brown M.E. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications 2nd ed. – Kluwer, 2001. – 310 p.
68. А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. Физическая химия – М.: Высшая школа, 1999. – С. 162–166.
69. У. Уэндландт, Термические методы анализа/ Пер. с англ. под редакцией В. А. Степанова и В. А. Берштейна - Издательство «Мир», 1978. – 527 с.
70. Teotia M., Tarannum N., Soni R. K. Depolymerization of PET waste to potentially applicable aromatic amides: Their characterization and DFT study //Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – Т. 134. – №. 31. – С. 45153.