

Ewa Fabrycy*, Janusz Michalski**

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA PRODUKTÓW CHEMICZNEJ DEGRADACJI PET JAKO UTWARDZACZY KOMPOZYCJI EPOKSYDOWYCH

Streszczenie: Produkty aminolizy i glikolizy PET zastosowano jako utwardzacze w żywicach epoksydowych. Wstępne badania potwierdziły dobre właściwości mechaniczne, elektryczne i termiczne tak utwardzonych żywic.

Słowa kluczowe: PET, żywice epoksydowe

1. Wstęp

Stały wzrost produkcji tworzyw sztucznych i ich zastosowania w różnych dziedzinach gospodarki, wymusza racjonalne gospodarowanie zarówno tworzywami sztucznymi jak i ich odpadami. Dotyczy to zarówno odpadów produkcyjnych jak i użytkowych, szczególnie tworzyw opakowaniowych i jednorazowego użytku, które stanowią obecnie ok. 30% globalnej ilości produkowanych tworzyw sztucznych. Oprócz najprostszych metod recyklingu materiałowego, stosowanych od wielu lat, duże zainteresowanie od kilku lat wywołuje recykling chemiczny. Jest to proces chemicznego rozkładu polimerów na związki małowcząsteczkowe, które są wykorzystywane jako paliwa (gazy i oleje opałowe) lub surowce do dalszego stosowania w przemyśle chemicznym. Surowce te stosowane są najczęściej jako monomery i półprodukty do syntezy polimerów [1].

* Instytut Polimerów, Politechnika Szczecińska

** Instytut Elektrotechniki, Politechnika Szczecińska

2. Wprowadzenie

Tworzywem, które jest najczęściej poddawane recyklingowi chemicznemu jest poli(tereftalan etylenu) PET, masowo stosowany do produkcji jednostkowych opakowań jednorazowego użytku, przede wszystkim do wszelkiego typu napojów oraz w postaci folii. W odpadach komunalnych tworzywa sztuczne stanowią 7–8% wagowych, z czego prawie połowa to zużyte opakowania. Odpady PET mogą być poddawane zarówno recyklingowi materiałowemu jak i chemicznemu i energetycznemu [2]. Recykling chemiczny PET realizowany jako proces: metanolizy, glikolizy, hydrolizy i aminolizy [3], daje w efekcie odzysk niektórych surowców, inne produkty stosowane są jako plastyfikatory PVC.

W wyniku glikolizy PET otrzymuje się produkty, stosowane jako surowce do produkcji nienasyconych żywic poliestrowych, w tym produkowanych w Polsce żywic typu Polimal [2, 3, 4], w wyniku hydrolizy otrzymuje się surowce wyjściowe [5]. Odpady PET, poddane transestryfikacji, dają produkty, które stosuje się do wytwarzania powłok ochronnych [2].

W Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej prowadzone są od kilku lat badania, dotyczące procesów aminolizy i glikolizy PET. Poszukuje się również możliwości bezpośredniego zastosowania otrzymanych w tych procesach produktów:

- do otrzymywania nowych, zmodyfikowanych polimerów na drodze syntezy chemicznej,
- do bezpośredniego zastosowania w procesach technologicznych otrzymywania nowych tworzyw [6, 7, 8].

Jednym z nowych, możliwych zastosowań produktów chemicznej degradacji PET, otrzymanych metodą aminolizy i glikolizy, jest utwardzanie żywic epoksydowych [9].

3. Część eksperymentalna

Odpady PET-u z butelek po napojach rozdrobniono w sposób mechaniczny i poddawano procesowi aminolizy lub glikolizy, używając do tego celu amin alifatycznych: trietylenotetraaminy TETA, dietylenotriaminy DETA, mieszaniny obu amin oraz trietanoloaminy TEA. Reakcje prowadzono w różnych warunkach, zmieniając temperaturę, czas, stosunek molowy wyjściowych reagentów. Otrzymane w ten sposób produkty degradacji PET przebadano wstępnie pod kątem możliwości ich zastosowania jako utwardzaczy żywic epoksydowych.

Do dalszych badań wytypowano tylko te produkty, które zapewniały dużą efektywność reakcji z żywicami epoksydowymi. Produkty reakcji, powstałe w reakcji aminolizy są ciałami półstałymi, powstałe w reakcji glikolizy są wysokolepkimi cieczami. Wszystkie produkty degradacji PET wykazują dobrą mieszalność z żywicami epoksydowymi.

Do otrzymywania kompozycji użyto następujących żywic epoksydowych:

- Epidian 6, żywicy otrzymywanej z bisfenolu A, o lepkości 12500 mPas (w 25°C) i równoważniku epoksydowym $RE = 186$, produkcji ZCh ORGANIKA – SARZYNA, Polska,

- D.E.N. 431, żywicy epoksydowo–nowolakowej, o lepkości 1294 mPas (w 51,7°C wg ASTM D445-94) i równoważniku epoksydowym $RE = 175,8$, produkcji Dow Chemical Company, Niemcy,
- D.E.N. 438, żywicy epoksydowo–nowolakowej, o lepkości 35000 mPas (w 51,7°C wg ASTM D445-94) i równoważniku epoksydowym $RE = 179,2$, produkcji Dow Chemical Company, Niemcy.

Ilość produktów degradacji PET, stosowanych jako utwardzacz żywic epoksydowych obliczano zakładając, że produkty aminolizy PET-u aminami alifatycznymi są odpowiednimi amidami kwasu tereftalowego, zawierającymi przy atomach azotu określoną ilość atomów wodoru. Dla produktów glikolizy ilość utwardzacza obliczono na podstawie danych literaturowych [10], przyjmując średnią stosowaną dla związków, nie zawierających atomów wodoru przy atomie azotu, wywołujących polimeryzację jonową żywic epoksydowych.

Z następujących produktów degradacji PET aminami:

- trietylenotetraaminą TETA,
- dietylenotriaminą DETA,
- mieszaniny TETA/DETA w stosunku molowym 1:1,
- trietanolaminą TEA

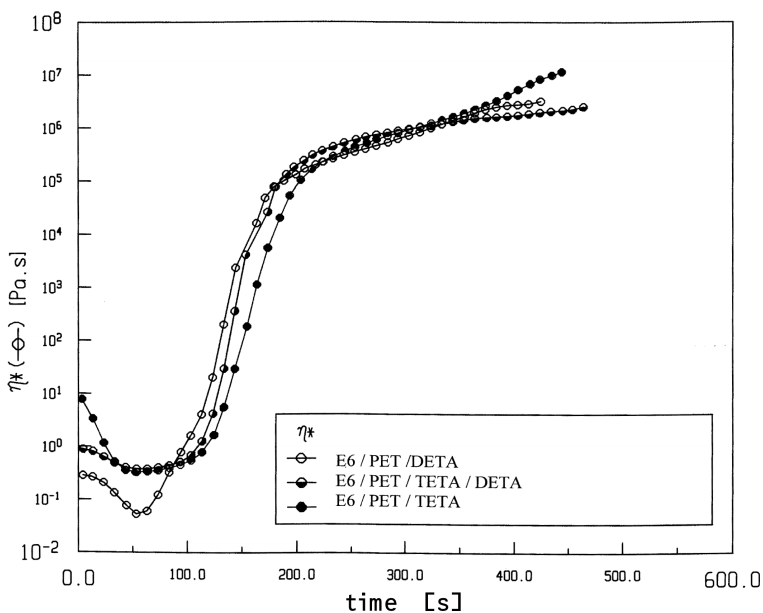
i wymienionych żywic epoksydowych, otrzymano kompozycje epoksydowe.

Reaktywność tak otrzymanych kompozycji badano, śledząc wzrost lepkości podczas procesu utwardzania prowadzonego w różnych temperaturach, począwszy od temperatury pokojowej, przy zastosowaniu reometru ARES — rys. 1. oraz różnicowego kalorymetru skaningowego DSC-7.

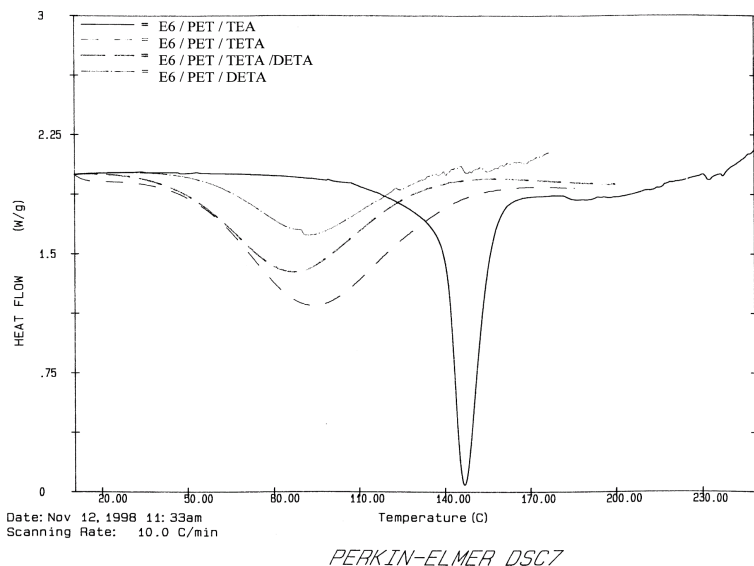
Kompozycje z żywicą epoksydową Epidian 6 osiągają lepkość rzędu 10^7 Pas, charakterystyczną dla ciała stałego, w czasie ponad 400 sekund, natomiast kompozycja z żywicą epoksydowo–nowolakową osiąga tę lepkość w czasie ok. 300 sekund. Rys. 2 ilustruje wybrane krzywe DSC, uzyskane w czasie badań procesu utwardzania kompozycji epoksydowych, przy ich ogrzewaniu z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Kompozycje z produktem PET/DETA mają wyraźnie niższą entalpię procesu sieciowania niż pozostałe kompozycje. Dotyczy to nie tylko wybranych kompozycji, których krzywe DSC przedstawiono, ale również i wszystkich pozostałych, niezależnie od rodzaju żywicy epoksydowej. Na podstawie analizy wyników badań procesu sieciowania, wytypowano parametry procesu utwardzania kompozycji epoksydowych: temp. 120°C i czas 2 h. Pomiarzy temperatury zeszklenia tak utwardzonych odlewów, metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC wykazały, że nie są one całkowicie dotwardzone, stąd też dotwardzano je następnie 2 godziny w temp. 140°C .

Nowe kompozycje epoksydowe sprawdzano również jako kleje aluminium, powłoki ochronne, nanoszone na podłoże stalowe oraz odlewy.

Połączenia klejowe aluminium wykazały wysoką wytrzymałość na ścinanie, szczególnie modyfikowane kompozycje E6/PET/TETA, E6/PET/DETA oraz E6/PET/



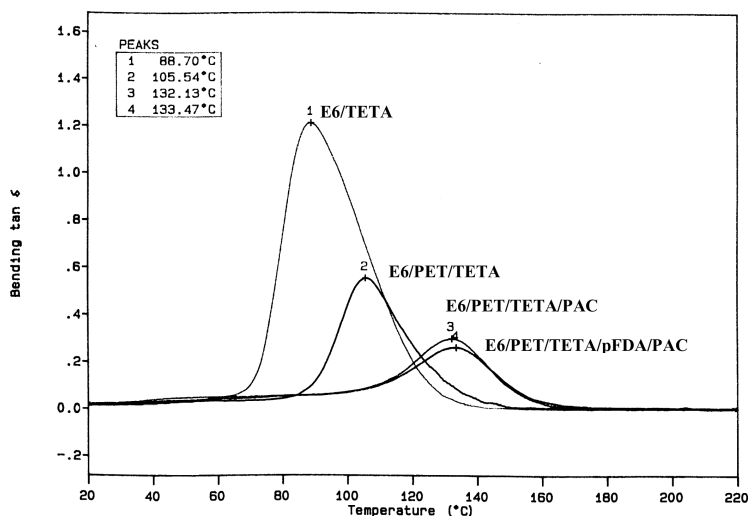
Rys. 1. Zmiana lepkości kompozycji epoksydowych, uzyskanych na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 i produktach degradacji PET o symbolach: PET/TETA, PET/DETA, PET/TETA/DETA. Pomiary wykonywane reometrem ARES w temperaturze 120°C



Rys. 2. Charakter procesu utwardzania przy ogrzewaniu z szybkością 10°C/min, kompozycji epoksydowych, uzyskanych na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 i produktach degradacji PET o symbolach: PET/TETA, PET/DETA, PET/TETA/DETA, PET/TEA

TETA/pFDA, mają w temp. pokojowej wytrzymałość na ścinanie 16–22 MPa, natomiast w temp. +80°C wartość ta wynosi 9–14 MPa. Temperatura zeszklenia badanych kompozycji epoksydowych waha się w granicach 105÷135°C.

Modyfikacja kompozycji poliaminoamidem PAC, powoduje wzrost temperatury zeszklenia — rys. 3.



Rys. 3. Krzywe DMTA (mechaniczny $\text{tg } \delta$) kompozycji epoksydowych, opartych na żywicy epoksydowej Epidian 6

Tabela 1. Niektóre właściwości dielektryczne badanych kompozycji epoksydowych

Kompozycja	$\text{tg } \delta$	ϵ	ρ_v	odporność na łuk elektryczny [sek]
	[1 kHz]	[1 kHz]	$\times 10^{15} [\Omega \cdot \text{cm}]$	
E6/DETA	0,0123	3,53	7,02	140
DEN431/DETA	0,0102	3,58	9,52	129
DEN431/TETA	0,0177	2,86	16,67	131
E6/TETA	0,0105	3,92	66,67	100
DEN431/PET/TETA	0,0097	3,79	5,56	130
DEN438/PET/TEA	0,0055	3,96	13,33	125
DEN431/PET/TEA	0,0035	3,56	11,11	125
E6/PET/TEA	0,0069	4,08	8,33	134
E6/PAC/PET/TETA/pFDA	0,0120	3,64	8,33	133
E6/PET/TETA	0,0091	3,74	5,13	122
E6/PET/TEA/PAC	0,0005	2,90	12,12	83
E6/PET/DETA/TETA	0,0151	4,30	7,84	135
E6/PET/TETA/PAC	0,0185	3,44	14,81	143

4. Wnioski

1. Degradacja chemiczna PET prowadzi do uzyskiwania produktów użytkowych.
2. Produkty aminolizy i glikolizy PET otrzymywane z dobrą wydajnością, mogą spełniać rolę utwardzaczy żywic epoksydowych. Decydujący wpływ na przebieg procesu sieciowania kompozycji, ma rodzaj utwardzacza i żywicy.
3. W kompozycjach zawierających produkty aminolizy PET aminami: TETA, DETA i TETA/DETA, proces utwardzania rozpoczyna się już w temp. pokojowej, natomiast proces sieciowania kompozycji, zawierającej produkt glikolizy PET/TEA — dopiero w ok. 900°C.
4. Utwardzone kompozycje epoksydowe mają dobre właściwości mechaniczne, termiczne i elektryczne.
5. Kompozycje epoksydowe z nowymi utwardzaczami mogą być nową grupą nowych materiałów elektroizolacyjnych, także do zastosowania w technice wysokonapięciowej. Aktualnie prowadzone są prace badawcze, dotyczące optymalizacji procesu sieciowania.

Literatura

- [1] **Błędzki A. K., Gorący K.:** *Recykling tworzyw sztucznych w Europie*. Polimery 1992, nr 6, s. 241–250
- [2] **Błędzki A. K., Pawlaczyk K.:** *Recykling materiałowy poli(tereftalanu etylenu)*. Ekoplast 1993, nr 1, s. 18–24
- [3] **Paszun D., Spychaj T.:** *Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate)*. Ind. Eng. & Chem. Res. 1997, s. 1373–1383
- [4] **Penczek P., Ostrysz R.:** *Chemiczna utylizacja odpadów PET*. Konferencja Polimery * Środowisko * Recykling, Polska, 27–29 września 1995, s. 278–284
- [5] **Ehring R. J.:** *Plastics Recycling*. Hanser Publisher Munich, 1992
- [6] **Paszun D., Spychaj T., Kacperski M.:** *Chemical degradation of poly(ethylene terephthalate) — PET with ethanoloamines. Physicochemical characteristics of the products*. II Congress of Chemical Technology, Poland 15–18 September 1997, p. 329
- [7] **Kacperski M., Spychaj T.:** *Rigid polyurethane foams with PET/triethanole recycling products*. 7-th European Polymer Federation Symposium, Poland 20–24 September 1998, pp. 206–207
- [8] **Fabrycy E., Gorący K., Spychaj S.:** *Epoxy resin hardeners from PET degradation with aliphatic amines*. *ibid*, pp. 178–179
- [9] **Spychaj T., Fabrycy E., Gorący K., Michalski J.:** Zgł. pat. S-6/99
- [10] **Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.:** *Żywice epoksydowe*. WNT, W-wa 1982

POSSIBILITY OF USING THE PRODUCTS OF CHEMICAL DEGRADATION OF PET AS HARDENERS OF EPOXY COMPOSITIONS

The products of aminolysis and glycolysis of PET have been used as the hardeners for epoxy resins. The epoxy compositions obtained that way have undergone preliminary tests.