



UDC 678.6

THE INFLUENCE OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE SOLID-STATE POLYCONDENSATION ON IT CRYSTALLIZATION AND MOLECULAR WEIGHT INCREASE

Denys O. Chervakov^{1*}, Konstantin M. Sukhyy¹, Oleh V. Chervakov¹, Kostiantyn Ye. Varlan²,
Olga S. Sverdlikovska¹

Ukrainian State University of Science and Technologies. ¹Scientific-educational Institute "Ukrainian state university of chemical technology". ²Scientific-educational Institute "Aerospace institute". Science Ave. 8, Dnipro, 49005, Ukraine

Received 19 May 2024; accepted 2 August 2024; available online 20 October 2024

Abstract

This work provides information about the current understanding of polyethylene terephthalate solid-state polycondensation. It presents overall concepts about the mechanism's polyethylene terephthalate solid-state polycondensation due to its transesterification and esterification reactions under time-temperature dependence. By analyzing a wide range of literature sources, it was found that decreasing the dimensions of polyethylene terephthalate granules/flakes occurs to increase a molecular weight and decrease a degree of crystallinity intense then by using a standard size raw. It was shown that conducting a polyethylene terephthalate solid-state polycondensation under 210 °C during 8 h allow to increase its molecular weight more than 3 times. It has been shown that the increased content of polyethylene terephthalate oligomer derivatives with carboxyl group can significantly increase its solid-state polycondensation quality, but its ratio of oligomers with carboxyl and hydroxyl groups must be around 2 : 1, correspondingly. According to shown data, the content of diethylene glycol and acetaldehyde can significantly slow down a polyethylene terephthalate solid-state polycondensation rate.

Keywords: Polyethylene terephthalate; solid-state polycondensation; destruction; molecular weight; crystallization; transesterification; esterification; diethylene glycol; acetaldehyde.

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ТВЕРДОФАЗНОЇ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ НА ЙОГО МОЛЕКУЛЯРНУ МАСУ ТА СТУПІНЬ КРИСТАЛІЧНОСТІ

Денис О. Черваков¹, Костянтин М. Сухий¹, Олег В. Черваков¹, Костянтин Є. Варлан²,
Ольга С. Свердліковська¹

Український державний університет науки і технологій. ¹Науково-навчальний інститут «Український державний хіміко-технологічний університет». ²Науково-навчальний інститут «Аерокосмічний інститут» пр. Науки 8, м. Дніпро 49005, Україна

Анотація

Стаття присвячена розгляду та аналізу сучасних уявлень про особливості процесу твердофазної поліконденсації поліетилентерефталату. Обговорено можливі механізми процесу. На підставі аналізу достатньо змістовного масиву літературних джерел встановлено, що на ефективність твердофазної поліконденсації поліетилентерефталату переважно впливають: гранулометричний склад, наявність та вміст каталізаторів, а також утворених в результаті деструкції полімеру домішок, температури та часу проведення процесу. Встановлено, що із зменшенням розмірів часток поліетилентерефталату, збільшення молекулярної маси та зменшення ступеня кристалічності в ході проведення процесу твердофазної поліконденсації відбувається інтенсивніше. Визначено, що вміст діетиленгліколю та ацетальдегіду може суттєво сповільнити швидкість твердофазної поліконденсації поліетилентерефталату. Показано, що збільшення вмісту олігомерних похідних поліетилентерефталату з карбоксильними групами може суттєво підвищити якісні характеристики матеріалу після проведення твердофазної поліконденсації.

Ключові слова: поліетилентерефталат; твердофазна поліконденсація; деструкція; молекулярна маса; кристалізація; переестерифікація; естерифікація; діетиленгліколь; ацетальдегід.

*Corresponding author: e-mail: dchervakov@ukr.net

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i3.304394

Вступ

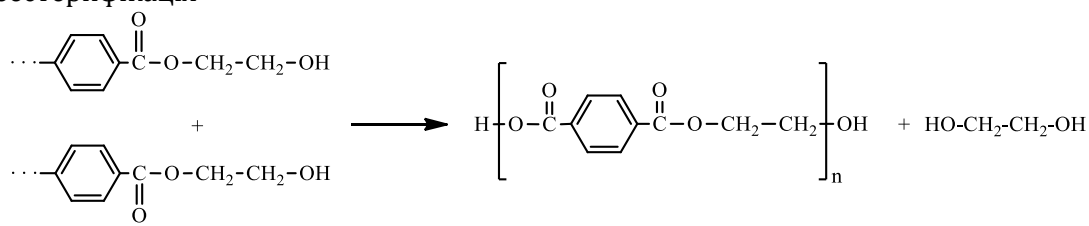
Твердофазна поліконденсація поліетилентерефталату

Відомо, що значною проблемою як первинної, так і вторинної переробки поліетилентерефталату (ПЕТ) є супутні процеси гідролітичної, термо- та термоокиснювальної і термомеханічної деструкції. Утворювані під час цього продукти деструкції ПЕТ суттєво погіршують фізико-механічні та експлуатаційні властивостей готових виробів та навіть взагалі унеможливають їх отримання [1–3]. На практиці для усунення негативного впливу продуктів деструкції та, відповідно, покращення технологічності ПЕТ, його найчастіше піддають процесу твердофазної поліконденсації (ТПК). Сутність ТПК ПЕТ полягає в тому, що матеріал у вигляді гранул та/або пластівців (flakes) нагрівають до температури, трохи нижчої від інтервалу переходу у в'язкоплинний стан (зазвичай до 200°C) [1–3]. За цієї температури значно збільшується сегментальна рухливість макромолекулярних ланцюгів та підвищується їх реакційна здатність. Це сприяє збільшенню середньої молекулярної маси M_w і ступеня кристалічності полімеру.

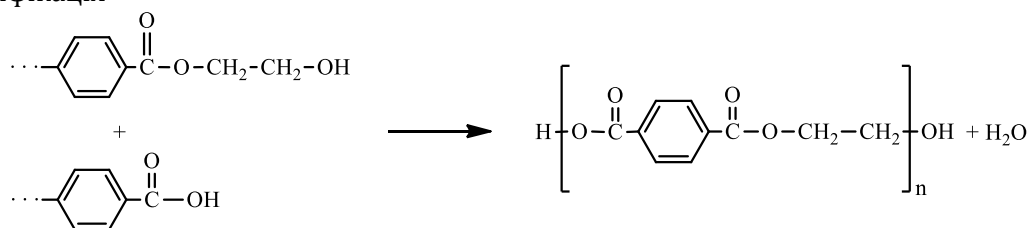
Однак основні технологічні параметри процесу ТПК виробники підбирають емпіричним шляхом та тримають в таємниці. Мета цієї роботи – визначення основних параметрів процесу ТПК та аналіз їх впливу на молекулярну масу і ступінь кристалічності ПЕТ.

Відповідно до [1–7], під час ТПК можуть протікати реакції переестерифікації та

переестерифікація –



естерифікація –



Авторами робіт [8–12] визначено, що критичне значення для ТПК має співвідношення кількостей полімерних і,

естерифікації за участі кінцевих гідроксильних і карбоксильних груп олігомерних молекул ПЕТ (ОПЕТ), а також залишків низькомолекулярних складових (терефталевої кислоти, етиленгліколю тощо в кількостях, що залежать від термічної передісторії і циклів переробки) з одночасною дифузією останніх назовні.

Встановлено [8; 9], що для успішної реалізації ТПК середня M_w ПЕТ має бути не нижчою за 16400 а. о. м., густина – 1220–1380 кг/м³, а розмір гранул і пластівців – не менше 3 мм. Авторами [10] показано, що за оптимальних умов проведення ТПК (240 °C протягом 5 год в атмосфері азоту) можна використовувати полімер з M_w 10000 а. о. м. та збільшити її до 18000 а. о. м., а також значно зменшити вміст олігомерних фракцій ПЕТ з гідроксильними і карбоксильними групами.

Отже, дані, наведені в [1–10], дозволяють розглядати ТПК як ефективний шлях значного зменшення вмісту продуктів гідролітичної, термо- та термоокиснювальної і термомеханічної деструкції в ПЕТ з одночасним майже дворазовим збільшенням його M_w .

Результати та обговорення

Механізми росту полімерних ланцюгів в процесі ТПК ПЕТ

Як зазначено вище, процес ТПК супроводжується реакціями переестерифікації та етерифікації за участі полімерних і олігомерних молекул ПЕТ з гідроксильними і карбоксильними групами [1–7]:

особливо, олігомерних молекул ПЕТ з кінцевими гідроксильними (ОПЕТ-Г) та карбоксильними групами (ОПЕТ-К). Реакція

переестерифікації має суттєво більшу швидкість, ніж естерифікація. Але утворюваний в ході переестерифікації низькомолекулярний гліколь значно сповільнює ріст ланцюга через відносно високе значення енергії активації дифузії (близько 125 кДж/моль). Тому для підвищення ефективності проведення ТПК слід дотримуватися співвідношення ОПЕТ-К : ОПЕТ-Г, близького до 2 : 1.

В роботах [8–19] зауважено, що на швидкість процесу ТПК суттєвий вплив мають розмір гранул або пластівців, температура, середовище, наявність каталізатора росту ланцюга, вміст ацетальдегіду.

Вплив технологічних параметрів проведення ТПК на характер зміни M_w ПЕТ

Нами проаналізовані дані щодо впливу температури, часу проведення ТПК, а також розмірів частинок вторинного ПЕТ на M_w кінцевого продукту.

Залежність кінцевої M_w від температури проведення ТПК вторинного ПЕТ у вигляді пластівців із середнім розміром 0.4 мм [2–19] (рис. 1) демонструє, що в температурному інтервалі 180–220 °С ТПК дозволяє ефективно впливати на M_w ПЕТ, яка за 220 °С становить 26400 а. о. м., в той час як за 180 °С – 19600 а. о. м.

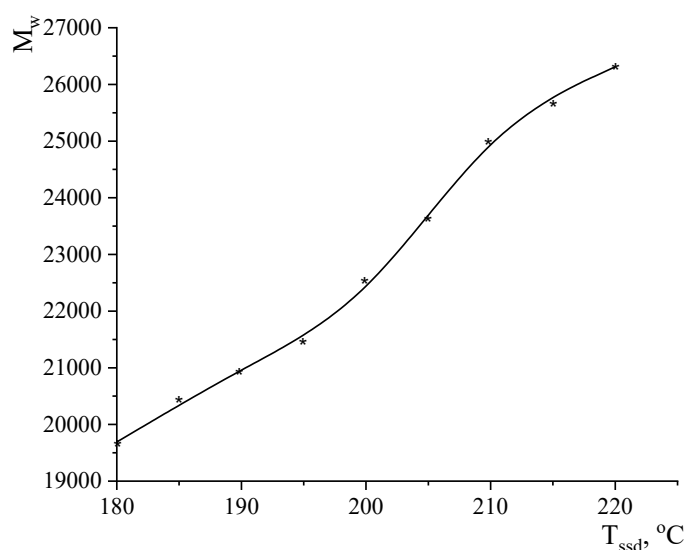


Fig. 1. Dependence of the final M_w on the temperature T_{ssd} of the TPK process in a tubular reactor for 2 hours using flakes with an average size of 0.4 mm [20]

Рис. 1. Залежність кінцевої M_w від температури T_{ssd} проведення процесу ТПК у трубчастому реакторі протягом 2х годин із застосуванням пластівців із середнім розміром 0.4 мм [20]

З огляду на заходи з економії енергоресурсів на передбачуваному виробництві, подальші дослідження ТПК проводили за 210 °С

Встановлено залежність M_w продуктів ТПК від геометричних розмірів частинок вторинного ПЕТ: із їх зменшенням M_w кінцевого полімерного продукту збільшується (рис. 2).

Вплив P_d гранул (пластівців, порошку) ПЕТ на зміну M_w пояснюють збільшенням питомої поверхні частинок із зменшенням їх розмірів і, відповідно, – збільшенням поверхні контакту між частинками, що сприяє покращенню теплообмінних процесів.

Відповідно до існуючих практичних рекомендацій, в ході проведення ТПК в умовах діючих виробництв бажано використовувати гранули або пластівці ПЕТ із середнім розміром частинок 2–4 мм [20]. Однак з огляду на існуючі технології, гранулювання ПЕТ є дещо вартісним, оскільки його подрібнення передбачає попереднє заморожування з використанням скрапленого азоту, а інші технології недостатньо розвинені. Тому зазвичай гранули і пластівці ПЕТ мають розмір 8 мм, їх отримують, використовуючи виключно обладнання та процеси механічного подрібнення і фракціонування.

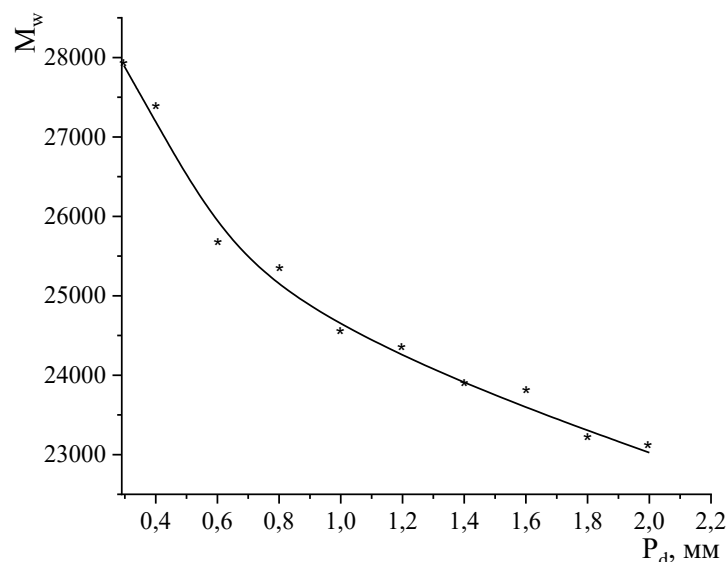


Fig. 2. Dependence of the final MW (a.u.m.) on the geometric dimensions of PET (P_d) particles as a result of the TPC process in a tubular reactor at 210 °C for 2 hours [20].

Рис. 2. Залежність кінцевої M_w (а.о.м.) від геометричних розмірів частинок ПЕТ (P_d) в результаті проведення процесу ТПК у трубчастому реакторі за температури 210 °C протягом 2 годин [20]

Збільшення часу проведення ТПК за температури 210 °C приводить до суттєвого збільшення M_w (рис. 3).

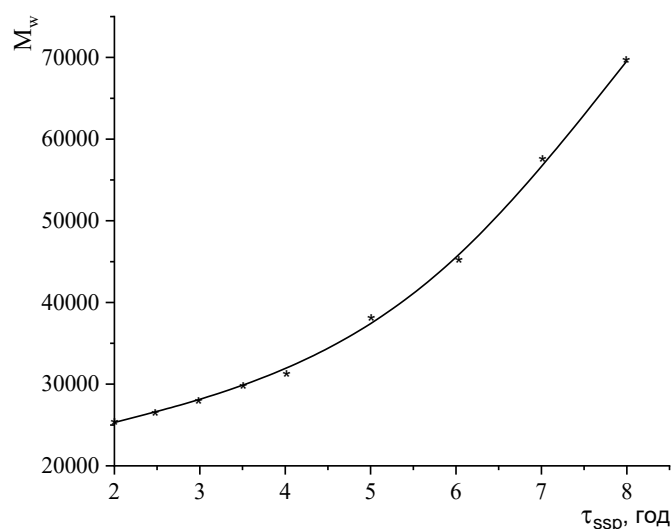


Fig. 3. Dependence of MW on the duration of the TPC process (τ_{SSP}) of PET flakes of 8 × 0.4 mm in a tubular reactor at 210 °C [20]

Рис. 3. Залежність M_w від тривалості процесу ТПК (τ_{SSP}) пластивків ПЕТ розміром 8×0.4 мм в у трубчастому реакторі при температурі 210 °C [20]

Але, з міркувань економії енерговитрат і, відповідно, зменшення собівартості продукту, на виробництвах з переробки ПЕТ тривалість процесу зазвичай обмежують 4–6 годинами.

Як перспективний шлях зменшення енергетичних витрат на стадії подрібнення ПЕТ розглядають попереднє спінення екструдату. Однак закономірності перебігу ТПК у спінених поліестерах не достатньо вивчено [21; 22].

Вплив каталізаторів на процес ТПК ПЕТ

На прискорення процесу ТПК позитивно впливають каталізатори, що переважно використовують в процесах синтезу ПЕТ, зокрема сполуки сурми, титану, олова та металічний германій [23–25]. Їх додають на стадії регрануляції в таких або менших кількостях, як у синтезі ПЕТ. Основною вимогою до каталізаторів є достатнє

зниження температури активації ТПК ПЕТ. Застосування каталізаторів має свої переваги і недоліки, що обумовлені їх хімічною природою.

Найбільш ефективними прискорювачами ТПК вважають сполуки сурми. Але за їх використання перероблений ПЕТ має більшу схильність до кристалізації. Це пов'язують з приналежністю означених сполук до нуклеаторів [26].

Металічний германій через його високу вартість є менш вживаним. Проте його використання має декілька переваг: він майже не впливає на ступінь кристалічності та на колір виробів, а вироби мають гарну прозорість. Також використання германію сприяє зменшенню кількості утворюваних циклічних олігомерних структур ПЕТ [20; 27].

Сполуки титану і олова впливають на перебіг процесу ТПК ПЕТ подібно до германію, але, на відміну від останнього, за умови їх використання спостерігається зміна кольору перероблюваного полімеру [28]. Також, окрім

германію, вищезначені сполуки призводять до погіршення стійкості вторинного ПЕТ до термоокиснювальної деструкції [29].

Під час проведення процесів ТПК ПЕТ слід враховувати, що за технологією виробництва ПЕТ в нього додають стабілізатори деструкції (фосфоровмісні кислоти або естери), які навіть у невеликій кількості здатні пригнічувати процес ТПК через взаємодію з вищезазначеними класами каталізаторів [30].

Вплив олігомерів ПЕТ на процес його ТПК

Як було зазначено раніше, під час ТПК відбуваються реакції переестерифікації та естерифікації між олігомерними молекулами ОПЕТ-Г та ОПЕТ-К [1–7]. Але вплив їх вмісту на процес ТПК ПЕТ вивчено недостатньо [1–6, 31].

Відомо, що вміст ОПЕТ в ПЕТ може складати 1–3 % [32]. За певних умов проведення ТПК їх вміст можна знизити до менше 1 % [33]. Залежність вмісту ОПЕТ від температури і тривалості проведення ТПК ПЕТ наведено на рис. 4.

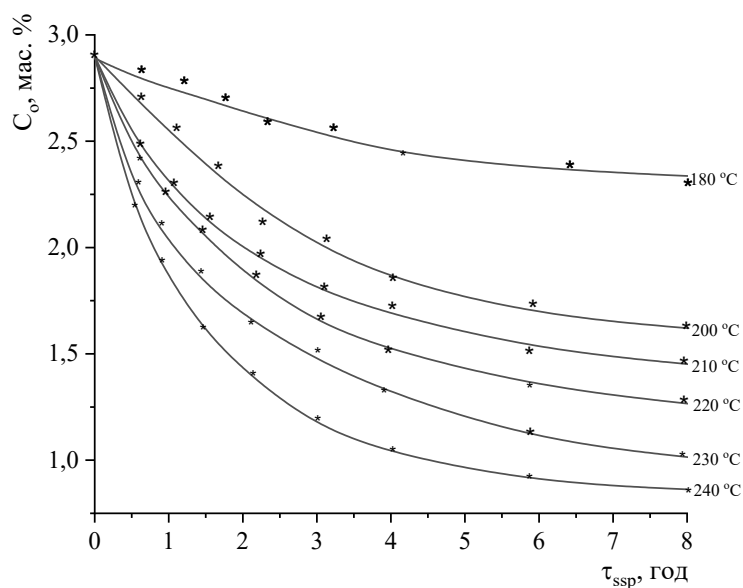


Fig. 4. Dependence of the content of OPET (C_o) in PET on time (τ_{ssp}) and temperature of TPC in the form of flakes with an average size of 0.4 mm [20]

Рис. 4. Залежність вмісту ОПЕТ (C_o) в ПЕТ від часу (τ_{ssp}) і температури проведення ТПК у вигляді пластівців із середнім розміром 0.4 мм [20].

З переходом ПЕТ в процесі його переробки у в'язко-плинний стан спостерігається збільшення вмісту ОПЕТ з M_w 1400–1900 а. о. м. та, відповідно, зміна молекулярно-масового розподілу (рис. 5). В температурному інтервалі

переробки ПЕТ 285–300 °С, можливо, відбуваються процеси, подібні до тих, що мають місце під час його термомеханічної деструкції [20; 32–34].

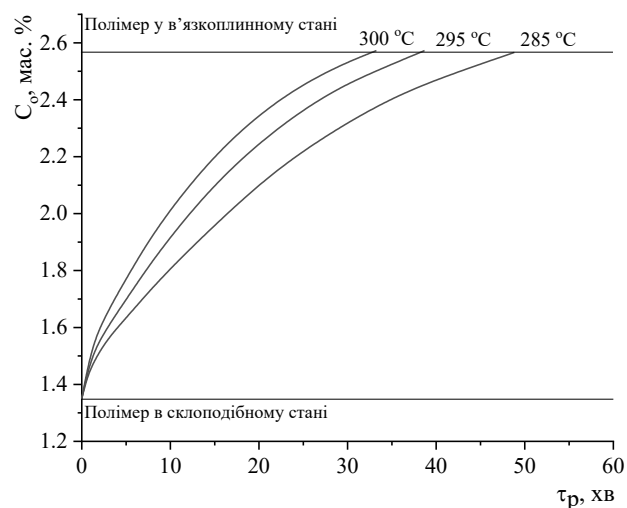


Fig. 5. Dependence of OPET (C_o) content on time (τ_p) and processing temperature in the range of 285–300 °C [20].

Рис. 5. Залежність вмісту ОПЕТ (C_o) від часу (τ_p) і температури переробки в інтервалі 285–300 °C [20]

Авторами [1–6; 35] встановлено, що ОПЕТ, які утворюються через часткову термодеструкцію ПЕТ під час його переробки, є сумішшю лінійних олігоестерів з різною M_w , та циклічних тримерів у співвідношенні 1 : 2 відповідно. Присутність ОПЕТ в складі ПЕТ

негативно впливає на зовнішній вигляд готових виробів (рис. 6), а також призводить до виникнення небажаних дефектів на їх поверхні через міграцію ОПЕТ за підвищених температур.

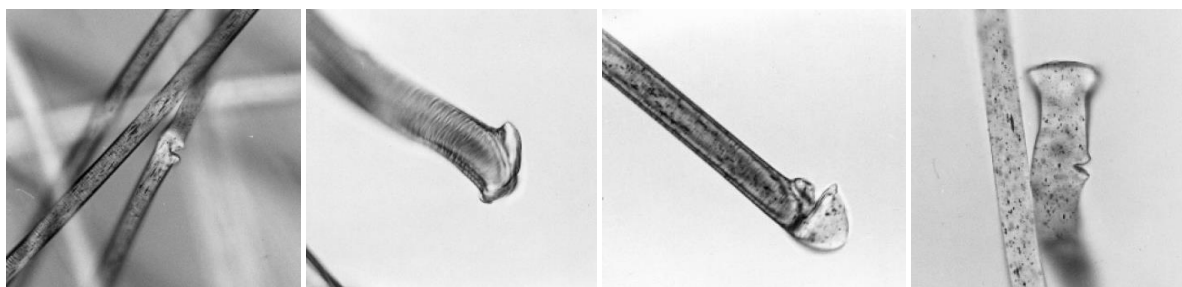


Fig. 6. Appearance of PET monofilaments with a diameter of 11 μm containing OPET [35]

Рис. 6. Зовнішній вигляд ПЕТ моноволокон діаметром 11 мкм, що містить ОПЕТ [35]

За цим спостерігається зміна характеру дефектів у тонкому шарі, що виникають під час переробки ПЕТ у

вироби, зокрема плівки та волокна (рис. 7).

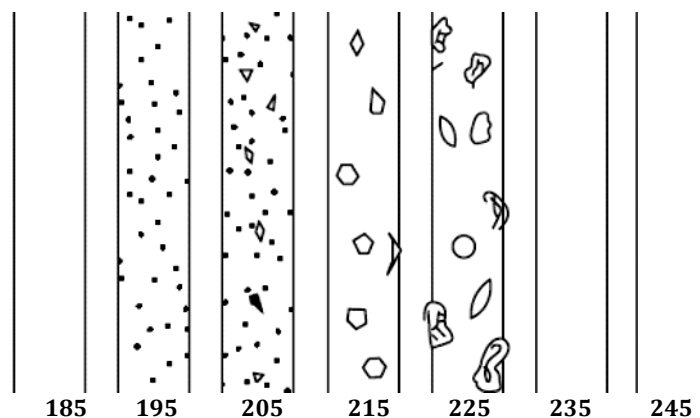


Fig. 7. Schematic representation of surface defects formed due to OPET migration during the processing of PET into monofilaments at different temperatures, °C [35]

Рис. 7. Схематичне зображення поверхневих дефектів, утворюваних через міграцію ОПЕТ в процесі переробки ПЕТ в моноволокна за різних температур, °C [35]

Нівелювання впливу ОПЕТ на стан поверхні за температур 230–245°C (рис. 7) пов'язують із збільшенням сегментальної рухливості молекул ПЕТ та можливим перебігом процесу ТПК [35].

Вплив вмісту карбоксильних груп в ПЕТ на перебіг його ТПК

Встановлено, що в процесі ТПК реакції між ОПЕТ-К та ОПЕТ-Г протікають відповідно до мольного співвідношення реагуючих карбоксильних і гідроксильних груп 2.0–2.7 : 1 [1–11]. Зі збільшенням концентрації ОПЕТ-К в полімері процес ТПК прискорюється. Також відмічено, що вода, утворена в результаті реакції естерифікації продуктів розкладу ПЕТ

під час ТПК, сприяє процесу гідролітичної деструкції макромолекул [1–6; 23] та призводить до утворення надмірного вмісту ОПЕТ-Г у складі ПЕТ. Видалення ОПЕТ-Г та води з ПЕТ у процесі ТПК відбувається тим швидше, чим менше розмір гранул або пластівців ПЕТ [35–38].

Вагомою умовою ефективного проведення ТПК є оптимальний вміст ОПЕТ-К і, відповідно, карбоксильних груп в ПЕТ. Оптимальним слід вважати вміст карбоксильних груп 50 моль / 10⁶ г полімеру (рис. 8), за якого можливо максимально скоротити процес досягнення потрібного результату [37].

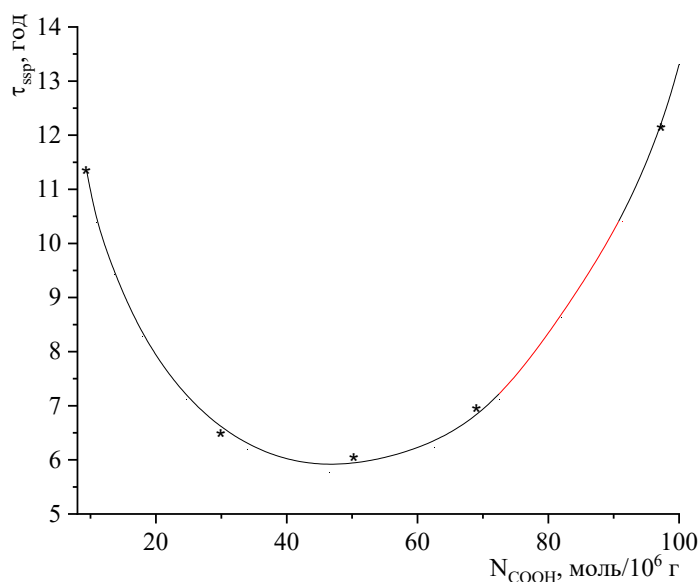


Fig. 8. Dependence of the time of the PET τ_{SP} process at 230 °C on the content of carboxylic groups (N_{COOH}) in the polymer before increasing its MW from 18500 to 29600 a.u.

Рис. 8. Залежність часу проведення процесу ТПК ПЕТ τ_{SP} при 230 °C від вмісту карбоксильних груп (N_{COOH}) в полімері до збільшення його Mw з 18500 до 29600 а. о. м.

Однак у виробничих умовах час проведення ТПК для кожної партії ПЕТ різниться, оскільки практично неможливо регулювати вміст карбоксильних груп в складі вихідного полімерного матеріалу, а методи визначення цього показника потребують спеціального коштовного обладнання, і до того ж не стандартизовані.

Вплив умов перебігу ТПК ПЕТ на утворення ацетальдегіду

Як зазначено раніше, під час проведення ТПК окрім основних реакцій переестерифікації та етерифікації за участю ПЕТ та ОПЕТ, мають

місце процеси з утворенням та дифузією побічних продуктів [1–7], зокрема ацетальдегіду (AA).

Наявність AA в ПЕТ негативно впливає на масообмінні процеси ТПК та колір виробів. До того ж, присутність AA в полімерних виробках побутового призначення, тари та пакувальних матеріалів для харчових продуктів не припустима через його отруйність [35; 38–42]. Тому дуже важливим є питання впливу умов проведення ТПК на вміст AA в ПЕТ.

Встановлено, що вміст AA в ПЕТ залежить від температури проведення ТПК (рис. 9):

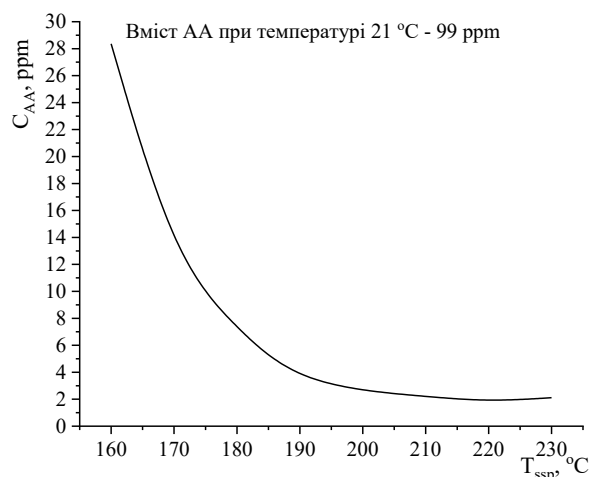


Fig. 9. Dependence of AA (CAA) content on the temperature of the PET TPK process for 2 h [35]

Рис. 9. Залежність вмісту АА (С_{АА}) від температури процесу ТПК ПЕТ протягом 2 год [35]

Як впливає з наведеної залежності, за температур понад 210 °С кількість АА становить близька 3 ppm. Однак встановлено, що після повторної переробки, через процеси термо- та термоокиснювальної деструкції, кількість АА у вторинному ПЕТ може перевищити 6 ppm [35; 39–42].

Виходячи з наведеного, процес ТПК є не тільки ефективним шляхом значного збільшення M_w ПЕТ перед його переробкою у виробі, але й зменшення вмісту небажаних домішок.

ТПК ПЕТ можна проводити, застосовуючи або попередньо отриманий кристалічний полімер (у разі підготовки матеріалу до переробки у виробі), або утворюваний з розплаву в процесі синтезу з одночасним видаленням летких продуктів за допомогою вакуумної дегазації. Але, не дивлячись на високу ефективність обох способів ТПК ПЕТ, хімічні процеси під час її проведення вивчені недостатньо. На практиці під час розгляду перебігу хімічних реакцій, в тому числі з утворенням і за участі побічних продуктів процесу ТПК ПЕТ, вдаються до емпіричного підходу. Зокрема, одним із шляхів підвищення ефективності процесу ТПК розглядають можливість зупинки або сповільнення автокаталітичного процесу гідролітичної деструкції ПЕТ.

ТПК і кристалізація ПЕТ

Утворення кристалічної фази є невід'ємною складовою процесу ТПК ПЕТ.

Наразі відомо про особливості кристалізації ПЕТ (КПЕТ) в склоподібному,

вискоеластичному та в'язкоплинному станах [35; 43].

КПЕТ у склоподібному стані відбувається під дією розтягуючих навантажень [44]. Їх дія сприяє повздовжній орієнтації макромолекул в напрямі механічної дії (утворенню мезофази) з наступним їх ущільненням і утворенням зародків кристалізації, зокрема дрібних сферолітів, розмір і просторова будова яких залежить від типу і швидкості навантажень та термічної передісторії переробки полімерної матриці [44].

КПЕТ у високоеластичному стані відбувається одразу після переходу полімеру із склоподібного стану за $T_g = 65\text{--}88\text{ °C}$ [43–47]. Це пов'язують зі збільшенням сегментальної рухливості макроланцюгів ПЕТ, що сприяє розширенню їх конформаційного набору і набуттю більш термодинамічно вигідного стану у надмолекулярних структурах [48–50]. Авторами [51] зазначено, що процесу КПЕТ сприяють переважно транс-ізомери, вміст яких, в свою чергу, збільшується зазвичай в процесі кристалізації. Під час плавлення кристалічної фази вміст транс-ізомерів знижується.

На теперішній час відомо, що процес КПЕТ у високоеластичному стані проходить у дві стадії: первинної (т. зв. холодної) кристалізації в температурному інтервалі 80–200 °С з максимальною швидкістю за $T_k = 174\text{ °C}$ (рис. 10), та вторинної (ізотермічної) кристалізації за температур 200–250 °С [52–55] – пролонгованої кристалізації.

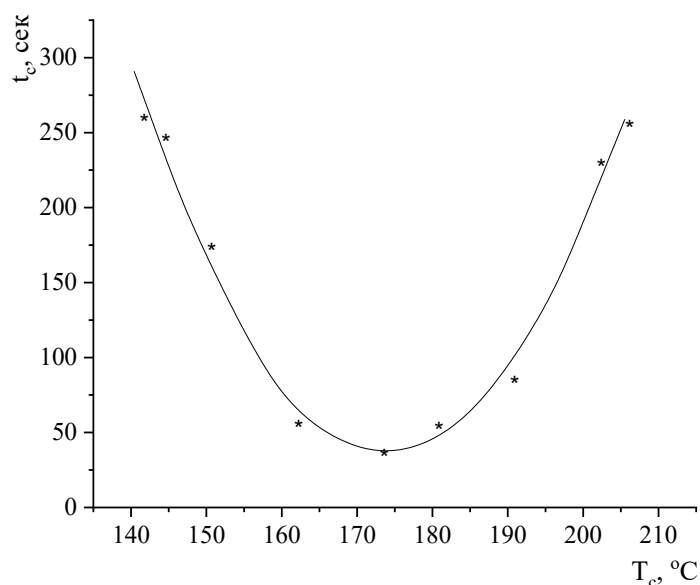


Fig. 10. Effect of crystallization temperature (T_c) on the crystallization rate of CPET (t_c) [37]
Рис. 10. Вплив температури кристалізації (T_c) на швидкість кристалізації КПЕТ (t_c) [37]

Під час первинної кристалізації утворюються зародки кристалічних структур – дископодібні кристаліти діаметром 1.5-3.0

µм. За вторинної кристалізації розміри кристалітів збільшуються до утворення сферолітів діаметром 10–20 µм (рис. 116) [55].

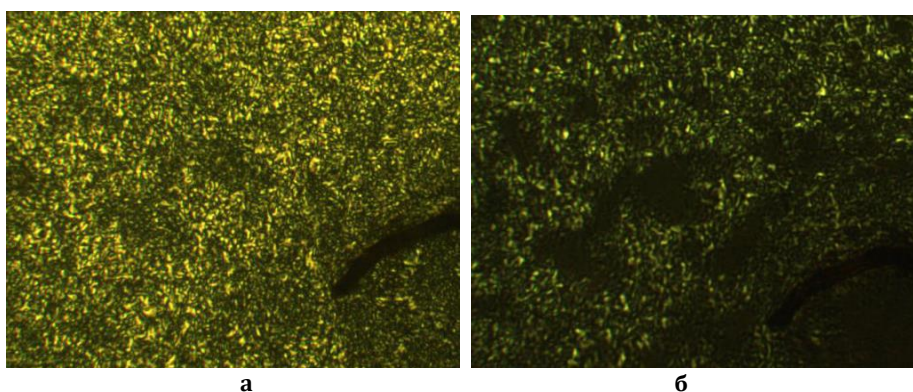


Fig. 11. Formation of spherulites during primary (25 °C) (a) and secondary crystallization at 252 (b) [55]
Рис. 11. Утворення сферолітів під час первинної (25 °C) (a) та вторинної кристалізації за 252 (б) [55]

Одночасно з ростом сферолітів спостерігається зростання ламінарних структур між ламелями в структурі сферолітів.

Загальноприйнятим [37] є те, що КПЕТ супроводжується утворенням триклинних кристалів з параметрами комірки: $a = 4.5$ nm; $b = 5.94$ nm; $c = 10.75$ nm; $\alpha = 98.5^\circ$; $\beta = 118^\circ$; $\gamma = 112^\circ$.

Процес КПЕТ у в'язкоплинному стані, яку також називають рекристалізацією, вивчений вкрай недостатньо. Автори [45] припускають, що первинні ламелі в ході плавлення утворюють щільніші та товстіші шари з дещо підвищеною температурою плавлення, 260–280 °C, що пов'язують зі зміною конформацій ланцюгів в некристалічних зонах між ламелями.

Загальновідомо, що утворення великих сферолітів спричиняє зниження тривкості ПЕТ до динамічних та ударних навантажень, а складна залежність перебігу КПЕТ від багатьох факторів унеможлиблює формування виробів товщиною більше 3 мм. Також слід відмітити, що швидка КПЕТ може сповільнити процес ТПК [11–22].

Пролонгована КПЕТ

Пролонгована КПЕТ (синонім англomовного терміну «*Annealing of PET*») (КПЕТ-П) у високоеластичному стані відбувається за температур нижче температури плавлення протягом тривалого часу, від 24 до 700 год. Це супроводжується низкою явищ: реорганізацією макромолекулярних сегментів в аморфній

фазі за рахунок конформаційних переходів, кристалізацією аморфної фази, реорганізацією кристалічних областей, зменшенням кількості дефектів. У результаті цих явищ кристалічна фаза в ПЕТ набуває більш стабільного стану [55–61]. Саме під час КПЕТ-П відбувається процес ТПК.

Встановлено [37], що після первинної кристалізації в ході КПЕТ-П за температур 160–250 °С утворюються крупніші та стабільніші кристалічні структури з меншим міжмолекулярним вільним об'ємом. Це створює умови для суттєвого прискорення процесу ТПК [56–58]. Внаслідок КПЕТ-П, через прояв явища рекристалізації, спостерігається збільшення густини полімерної матриці з 1380 кг/м³ до 1470 кг/м³ та температури плавлення ПЕТ до 260–280 °С.

На практиці для проведення КПЕТ-П емпіричним шляхом підбирають параметри, за яких густина полімеру набуває значень 1430–1450 кг/м³ за температур 210–225 °С. Також слід зазначити, що перебіг процесу КПЕТ-П суттєво залежить від термічної передісторії та методів синтезу ПЕТ [37].

Вплив вологи на перебіг процесу КПЕТ

В присутності вологи відбувається автокаталітичний процес гідролітичної деструкції ПЕТ, що супроводжується значним зменшенням M_w полімеру. Гідролітична деструкція значною мірою впливає на швидкість первинної кристалізації у високоеластичному стані, однак майже не впливає на швидкість росту сферолітів [59]. Збільшення швидкості первинної кристалізації у високоеластичному стані пов'язують зі зменшенням температури склування. Також гідролітична деструкція спричиняє зниження температури кристалізації ПЕТ. Авторами роботи [60] встановлено, що волога ні в якому разі не є пластифікатором, а усі зміни у надмолекулярних структурах відбуваються внаслідок зменшення молекулярної маси полімеру через гідролітичну деструкцію.

Вплив діетиленгліколю на перебіг КПЕТ

Одним з побічних продуктів переестерифікації в процесі ТПК є діетиленгліколь (ДЕГ). Його вміст може змінюватися в залежності від низки факторів: термічної передісторії отримання та переробки ПЕТ, технологічних праматерів процесу ТПК, наявності та вмісту каталізаторів тощо.

Зазвичай вміст ДЕГ у ПЕТ складає 1–4 % [1–7], що впливає на температуру плавлення, густину, розміри та регулярність надмолекулярних структур полімеру [61]. Відповідно до [61], ДЕГ переважно перебуває в аморфних областях ПЕТ, та у кількостях 0.1–5 % не впливає на розміри надмолекулярних структур. Однак штучне збільшення кількості ДЕГ від 4 % до 7 % веде до зменшення на 30 °С температури плавлення та температури кристалізації ПЕТ. Зменшення температури плавлення пов'язують з проникненням ДЕГ у кристалічну фазу, що призводить до зміни регулярності її будови та розмірів сферолітів ПЕТ [70; 71].

На сьогодні не існує загальноприйнятих уявлень щодо впливу ДЕГ на перебіг процесу КПЕТ [62; 63], зокрема через суперечливість результатів досліджень. Однак багато дослідників схиляються до висновків, що ґрунтуються на результатах останніх досліджень [63]: наслідками наявності ДЕГ у структурі ПЕТ є зменшення ступеня кристалічності та збільшення долі аморфної фази, зменшення температури плавлення та температури склування, зменшення густини ПЕТ.

Висновки

Шляхом ТПК в полімерному матеріалі можна значно зменшити вміст продуктів гідролітичної, термо- та термоокиснювальної і термомеханічної деструкції, а також майже вдвічі збільшити молекулярну масу ПЕТ.

Зменшення геометричних розмірів гранул, пластівців або порошку ПЕТ, застосовуваних для проведення ТПК, сприяє збільшенню молекулярної маси через збільшення площі контакту частинок і, відповідно, покращення теплообміну. Також із зменшенням розмірів частинок прискорюються процеси видалення з ПЕТ води та зменшення вмісту ОПЕТ-Г.

Швидкість ТПК збільшується із збільшенням вмісту ОПЕТ-К в ПЕТ.

Процес ТПК з однаковою ефективністю можна проводити з ПЕТ, що перебуває або в кристалічному, або в розплавленому стані, а ефективність обох способів обумовлена автокаталітичним характером гідролітичної деструкції ПЕТ.

Збільшення розмірів агрегатів сферолітів спричиняє погіршення тривкості ПЕТ до динамічних та ударних навантажень, а складність перебігу процесів КПЕТ унеможлиблює формування виробів

товщиною понад 3 мм. Прискорення КПЕТ сповільняє процес ТПК.

Процес КПЕТ у високоеластичному стані відбувається у дві стадії – первинній та пролонгованій. В ході пролонгованої КПЕТ за температур 160–250 °C утворюються крупніші та стабільніші кристалічні структури та

зменшується міжмолекулярний вільний об'єм, що суттєво сприяє прискоренню процесу ТПК. Пролонгованій КПЕТ на завершальній стадії притаманне явище рекристалізації, за якого збільшуються густина полімерної матриці з 1380 до 1470 кг/м³ та температура плавлення полімеру до 260–280 °C.

References

- [1] Chen, F.C., Griskey, R.G. and Beyer, G.H. (1969). Thermally induced solid state polycondensation of nylon 66, nylon 6-10 and polyethylene terephthalate. *AIChE J.*, 15, 680–685. <https://doi.org/10.1002/aic.690150510>
- [2] Chang, T.M. (1970). Kinetics of thermally induced solid state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). *Polym Eng Sci*, 10, 364–368. <https://doi.org/10.1002/pen.760100610>
- [3] Chang, S., Sheu, M.-F. and Chen, S.-M. (1983). Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 3289–3300. <https://doi.org/10.1002/app.1983.070281023>
- [4] Molnar, B., Ronkay, F. (2019). Effect of solid-state polycondensation on crystalline structure and mechanical properties of recycled polyethylene-terephthalate. *Polym. Bull.* 76, 2387–2398. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2504-x>
- [5] Saleh, H. E.-D. (Ed.). (2012). *Polyester*. In Tech Open. doi: 10.5772/2748
- [6] Chervakov, D. O., Sukhyy, K. M., Chervakov, V., Sverdlikovska, O. S. (2023). A modern understanding of polyethyleneterephthalate the degradation processes. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(3), 522–529. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.285240>
- [7] Celik, Y., Shamsuyeva, M., Endres, H.J. (2022). *Thermal and Mechanical Properties of the Recycled and Virgin PET—Part I. Polymers*, 14(7), 1326. <https://doi.org/10.3390/polym14071326>
- [8] Kim, T.Y., Lofgren, E.A. and Jabarin, S.A. (2003). Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). I. Experimental study of the reaction kinetics and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89: 197–212. <https://doi.org/10.1002/app.11903>
- [9] Chen, S.-A. and Chen, F.-L. (1987). Kinetics of polyesterification III: Solid-state polymerization of polyethylene terephthalate. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 25, 533–549. <https://doi.org/10.1002/pola.1987.080250208>
- [10] Chang, T.M. (1970) Kinetics of thermally induced solid state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). *Polym Eng Sci*, 10, 364–368. <https://doi.org/10.1002/pen.760100610>
- [11] Fitaroni, L.B., de Oliveira, É.C., Marcomini, A.L. (2020). Reprocessing and Solid State Polymerization on Contaminated Post-consumer PET: Thermal and Crystallization Behavior. *J Polym Environ.*, 28, 91–99. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01579-9>
- [12] Abigail K. Nason, Ronald T. Jerozal, Phillip J. Milner, and Jin Suntivich. (2023). Reactive crystallization via metal-organic-framework formation enables separation of terephthalic acid from textile impurities. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.*, 11(1), 18–22. doi: 10.1021/acsschemeng.2c05496
- [13] Perez Bravo, J.J.; Gerbehaye, C.; Raquez, J.-M.; Mincheva, R. (2024). *Recent Advances in Solid-State Modification for Thermoplastic Polymers: A Comprehensive Review. Molecules*, 29, 667.
- [14] Viora, L, Combeau, M, Pucci, MF, Perrin, D, Liotier, P-J, Bouvard, J-L, Combeaud, C. A. (2023). *Comparative Study on Crystallisation for Virgin and Recycled Polyethylene Terephthalate (PET): Multiscale Effects on Physico-Mechanical Properties. Polymers.*, 15(23), 4613. <https://doi.org/10.3390/polym15234613>.
- [15] Li, H, Aguirre-Villegas, H.A., Allen, R.D., Bai, X., Benson, C.H., Beckham, G.T. (2022). *Expanding Plastics Recycling Technologies: Chemical Aspects, Technology Status and Challenges*. ChemRxiv., doi:10.26434/chemrxiv-2022-9wqz0-v2
- [16] Dębowski, M., Iuliano, A., Plichta, A., Kowalczyk, S. and Florjańczyk, Z. (2021). Chemical recycling of polyesters. *Polimery*. 64(11-12), 764–776. <https://doi.org/10.14314/polimery.2019.11.5>.
- [17] Molnar, B., Ronkay, F. (2019). Effect of solid-state polycondensation on crystalline structure and mechanical properties of recycled polyethylene-terephthalate. *Polym. Bull.*, 76, 2387–2398. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2504-x>
- [18] Rimar, M., Chervakov, D., Fedák, M., Kulikov, A., Kulikova, O., Sukhyy, K., Chervakov, Oleh etc. (2023) Solid-phase polycondensation of polyethylene terephthalate with technologies of its reactive extrusion. *MM Science Journal*. doi:10.17973/MMSJ.2023_10_2023024.
- [19] Taha, Z., Ádámné Major, A., Ronkay, F. (2023). Effect of Reprocessing on the Crystallization of Different Polyesters. *Acta Technica Jaurinensis.*, 17. <https://doi.org/10.14513/actatechjaur.00723>.
- [20] Göltner, W. (2004). Solid-State Polycondensation of Polyester Resins: *Fundamentals and Industrial Production*. In *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters* (eds J. Scheirs, J. Scheirs and T.E. Long). <https://doi.org/10.1002/0470090685.ch5>
- [21] Xia, T., Xia, Zh., Liu, T., etc. (2017). Solid state foaming of poly(ethylene terephthalate) based on periodical CO₂-renewing sorption process, *Chemical Engineering Science, Volume 168*, 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.042>.
- [22] Bocz, K., Molnár, B., Marosi, G. et al. (2019). Preparation of Low-Density Microcellular Foams from Recycled PET Modified by Solid State Polymerization and Chain Extension. *J Polym Environ* 27, 343–351. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1351-z>
- [23] Jabarin, S.A. (1987). Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. I. Isothermal crystallization from the melt. *J. Appl. Polym. Sci.*, 34: 85–96. <https://doi.org/10.1002/app.1987.070340107>
- [24] Nukui, M. (2000). PET resin development from the Mitsubishi Chemical Company: latest UV barrier polyester resin and heat resistant resin, presentation (Session IX/2–6) given at the Polyester'2000 5th World

- Congress – *The Polyester Chain, Zurich, Switzerland, 28 November–1 December, 2000.*
- [25] Fortunato, B., Munari, A., Manaresi, P., Monari, P. (1994). Inhibiting effect of phosphorus compounds on model transesterification and direct esterification reactions catalysed by titanium tetrabutylate: 2, *Polymer*, 35(18), 4006–4010. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90287-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90287-9).
- [26] Wufeng Shen, Chaochen Xu, Chao Zeng, Yixiao Yu, Shengming Zhang, Peng Ji, Huaping Wang.(2024). Designing hydrolysis-resistant Ti/Zn bimetallic catalyst based on the coordination activation mechanism to synthesize high molecular weight poly (1,5-pentene terephthalate) (PPeT), *Polymer*, 298. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.126875>.
- [27] Isamu Shigemoto, Tomonori Kawakami, Mitsutaka Okumura.(2013). A quantum chemical study on polymerization catalysts for polyesters: Catalytic performance of chelated complexes of titanium, *Polymer*,54(13), 3297–3305. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.040>.
- [28] Jo, M., Kim, Tae.(2018). A Comparison of Antimony in Natural Water with Leaching Concentration from Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles. *International Journal of Environmental Pollution and Remediation*, 25–31. <https://doi.org/10.11159/ijep.2018.003>
- [29] Al-Otoum, F., Al-Ghouti, M., Ozeas, C., Majeda, K.,(2017). Impact of temperature and storage time on the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) containers into bottled water in Qatar. *Environmental Monitoring and Assessment*. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6342-3>
- [30] Liang-Jie Li, Rong-Tao Duan, Jun-Bo Zhang, Xiu-Li Wang, Li Chen, Yu-Zhong Wang.(2013). Phosphorus-Containing Poly(ethylene terephthalate): Solid-State Polymerization and Its Sequential. *Distribution Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(15), 5326-5333. <https://doi.org/10.1021/ie400224z>
- [31] Bhatt, G., Filke, L.(2000).Effect of copolymer content on tackiness of PET chips during SSP, presentation given at the Polyester' 2000 5th World Congress – *The Polyester Chain, Zurich, Switzerland, 28 November–1 December, 2000.*
- [32] Mancini, S., Zanin, M. (1999). Recyclability of PET from virgin resin. *Materials Research*, 2. <https://doi.org/10.1590/S1516-14391999000100006>
- [33] Joshi, A., Alipourasiabi, N., Vinnakota, K., Coleman, M., Lawrence, J. (2021). Improved polymerization and depolymerization kinetics of poly(ethylene terephthalate) by co-polymerization with 2,5-furandicarboxylic acid. *RSC Advances*, 11, 1. <https://doi.org/23506-23518.10.1039/D1RA04359E>
- [34] Nolasco Cruz, J., Donjuan Martínez, K., Álvaro Zavariz, D., Hernández, I. P.(2022). Review of the Thermochemical Degradation of PET: an Alternative Method of Recycling. *Journal of Ecological Engineering*, 23(9), 319–330. <https://doi.org/10.12911/22998993/151766>
- [35] Göltner, W.(2004). *Relationship between Polyester Quality and Processability: Hands-On Experience. In Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters* (eds J. Scheirs, J. Scheirs and T.E. Long). <https://doi.org/10.1002/0470090685.ch13>
- [36] Duh, B. *US patent 4238593* Dec 9, 1980, IC: C08G 6326; C07D21130.
- [37] Culbert, B. and Christel, A.(2004). *Continuous Solid-State Polycondensation of Polyesters. In Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters* (eds J. Scheirs, J. Scheirs and T.E. Long). <https://doi.org/10.1002/0470090685.ch4>
- [38] Xi, Zhenhao, Liu, Tian ,Si, Wei, Fenglei, bi, Xu, Zhimei, Zhao, Ling. (2018). High-efficiency acetaldehyde removal during solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) assisted by supercritical carbon dioxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/26.10.1016/j.cjche.2018.03.007>
- [39] Shukla, S.R., Lofgren, E.A. and Jabarin, S.A. (2005), Effects of injection-molding processing parameters on acetaldehyde generation and degradation of poly(ethylene terephthalate). *Polym. Int.*, 54, 946–955. <https://doi.org/10.1002/pi.1794>
- [40] Lucchetta, G., Chirico, S. (2014). Acetaldehyde Generation in Processing PET by Means of Hot Runner Systems. *KEM*, 611–612, 922–927. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.611-612.922>
- [41] Mrozinski, B.A., Lofgren, E.A. and Jabarin, S.A. (2012), Acetaldehyde scavengers and their effects on thermal stability and physical properties of poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.*, 125: 2010–2021. <https://doi.org/10.1002/app.36287>
- [42] Mrozinski, B.A., Kim, Y.-W., Lofgren, E.A. and Jabarin, S.A. (2013), Chemistry of the interactions of acetaldehyde scavengers for poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.*, 130, 4191–4200. <https://doi.org/10.1002/app.39702>
- [43] Chen S, Xie S, Guang S, Bao J, Zhang X, Chen W.(2020). Crystallization and Thermal Behaviors of Poly(ethylene terephthalate)/Bisphenols Complexes through Melt Post-Polycondensation. *Polymers*, 12(12), 3053. <https://doi.org/10.3390/polym12123053>
- [44] Ma, J., Yu, L., Chen, S., Chen, W., Wang, Y., Guang, S., Bao, J. (2018). Structure–property evolution of poly (ethylene terephthalate) fibers in industrialized process under complex coupling of stress and temperature field. *Macromolecules*, 52(2),565–574. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01561>
- [45] Gaonkar, A. A., Murudkar, V. V., Deshpande, V. D. (2020). Comparison of crystallization kinetics of polyethylene terephthalate (PET) and reorganized PET. *Thermochimica acta*, 683, 178472. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178472>
- [46] Li, W., Kong, X., Zhou, E., Ma, D. (2005). Isothermal crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)–poly (ethylene oxide) segmented copolymer with two crystallizing blocks. *Polymer*, 46(25), 11655–11663. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.067>
- [47] Jeziorny, A. (1978). Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC. *Polymer*, 19(10), 1142–1144. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90060-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90060-5)
- [48] Zha, L., Hu, W. (2016). Molecular simulations of confined crystallization in the microdomains of diblock copolymers. *Progress in Polymer Science*, 54, 232–258. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.010>
- [49] Flores, I., Basterretxea, A., Etxeberria, A., González, A., Ocando, C., Vega, J. F., & Müller, A. J. (2019). Organocatalyzed polymerization of PET-mb-poly (oxyhexane) copolymers and their self-assembly into double crystalline superstructures. *Macromolecules*, 52(18), 6834–6848. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01110>

- [50] Shinotsuka, K., Bliznyuk, V. N., Assender, H. E. (2012). Near-surface crystallization of PET. *Polymer*, 53(24), 5554–5559. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.09.048>
- [51] Lu, X. F., Hay, J. N. (2001). Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly (ethylene terephthalate). *Polymer*, 42(23), 9423–9431. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00502-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00502-X)
- [52] Ghasemi, H., Carreau, P. J., & Kamal, M. R. (2012). Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of PET nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 52(2), 372–384. <https://doi.org/10.1002/pen.22092>
- [53] Jabarin, S. A. (1987). Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. II. Dynamic crystallization of PET. *Journal of applied polymer science*, 34(1), 97–102. <https://doi.org/10.1002/app.1987.070340108>
- [54] Dangseeyun, N., Sriraoan, P., Supaphol, P., Nithitanakul, M. (2004). Isothermal melt-crystallization and melting behavior for three linear aromatic polyesters. *Thermochimica Acta*, 409(1), 63–77. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00331-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00331-9)
- [55] Ziyu Chen. (2012) The crystallization of poly(ethylene terephthalate) studied by thermal analysis and ftir spectroscopy, a thesis submitted to the University of Birmingham for the degree of Doctor of Philosophy.
- [56] Itoyama, K. (1987). Structure and properties of poly (ethylene terephthalate) crystallized by prolonged annealing in the highly oriented state. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 25(8), 331–338. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(77\)90105-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(77)90105-7)
- [57] Canetti, M., Bertini, F. (2010). Crystalline and supermolecular structure evolution of poly (ethylene terephthalate) during isothermal crystallization and annealing treatment by means of wide and small angle X-ray investigations. *European polymer journal*, 46(2), 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.10.019>
- [58] Groeninckx, G., & Reynaers, H. (1980). Morphology and melting behavior of semicrystalline poly (ethylene terephthalate). II. Annealed PET. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 18(6), 1325–1341. <https://doi.org/10.1002/pol.1980.180180612>
- [59] Girard, M., Combeaud, C., Billon, N. (2021). Effects of annealing prior to stretching on strain induced crystallization of polyethylene terephthalate. *Polymer*, 230, 124078. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124078>
- [60] Thomsen, T. B., Hunt, C. J., Meyer, A. S. (2022). Standardized method for controlled modification of poly (ethylene terephthalate)(PET) crystallinity for assaying PET degrading enzymes. *MethodsX*, 9, 101815. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2022.101815>
- [61] Xu, D., Wang, H., & Bin, Y. (2021). The investigation of the growth and perfection of the poly (ethylene terephthalate) crystalline region from amorphous state during annealing using a controlled temperature gradient. *Polymer Crystallization*, 4(3), e10178. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10178>
- [62] Sun, L., Huang, L., Wang, X., Hu, H., Guo, J., Zhu, R., He, S. (2020). Synthesis and structural characterization of sequential structure and crystallization properties for hydrophilic modified polyester. *Polymers*, 12(8), 1733. <https://doi.org/10.3390/polym12081733>
- [63] Aguado, A., Becerra, L., & Martínez, L. (2023). Glycolysis optimisation of different complex PET waste with recovery and reuse of ethylene glycol. *Chemical Papers*, 77(6), 3293–3303. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02704-8>