

Ispitivanje mehaničkih svojstava bitumenskih proizvoda dobijenih korišćenjem plastifikatora na bazi polietilen tereftalat-a

MARIJA M. VUKSANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“,
Laboratorija za hemijsku dinamiku i
permanentno obrazovanje, Beograd

ALEKSANDAR A. JOVANOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih
i drugih mineralnih sirovina, Beograd

MILENA D. MILOŠEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju tehnologiju i metalurgiju, Beograd

JELENA D. GRŽETIĆ, Vojnotehnički institut, Beograd

IVANA M. STAJČIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“,
Laboratorija za fizičku hemiju, Beograd

RADMILA M. JANČIĆ HEINEMANN, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

ALEKSANDAR D. MARINKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Orininalni naučni rad

UDC: 620.17:665.637.8

DOI: 10.5937/tehnika2204413V

Predmet ovog istraživanja je sinteza glikolizata iz recikliranog poli(etilen tereftalata) (PET) postupcima depolimerizacije pomoću dietilenglikoala (DEG) u prisustvu katalizatora FASCAT 4100. Dobijeni glikolizat je zatim tretiran anhidridom maleinske kiseline i na kraju 2-oktanolom (2-EtHex pri čemu se dobija 2-EtHex/MA/DEG/PET/EG/MA/2-EtHex plastifikator. Karakterizacija dobijenog plastifikatora izvršena je infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i NMR spektroskopijom. Dobijeni plastifikatori (10 tež. %) su umešani u bitumen a zatimu su izvršena ispitivanja mehaničkih svojstava dobijenih proizvoda.

Ključne reči: glikoliza, plastifikatori, bitumen, polietilen tereftalat (PET), mehanička svojstva

1. UVOD

Polietilen tereftalat (PET) je najšire korišćen komercijalni polimer, koji primenu nalazi u proizvodima za svakodnevnu upotrebu. Najreprezentativniji proizvod predstavlja plastična flaša za piće [1]. S obzirom da su to proizvodi za jednokratnu upotrebu, veliki broj PET boca biva odbačen, recikliran i na kraju odložen na zalihe ili deponije. Kao rezultat toga, reciklaža otpadne plastike na bazi PET-a za korišćenje u izgradnji asfaltnih puteva predstavlja nesumnjivo održivu i poželjnu opciju za veliku potrošnju [2].

Adresa autora: Marija Vuksanović, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Laboratorija za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje, Beograd, Mihajla Petrovića Alasa 12-14

e-mail: marijavuksanović@vin.bg.ac.rs

Rad primljen: 13.06.2022.

Rad prihvaćen: 15.07.2022.

PET glikoliza je jedan od najistraženijih procesa za PET depolimerizaciju [3]. Međutim, u odsustvu katalizatora, proces je izuzetno spor. PET glikoliza je vršena u prisustvu metalnih acetata [4], titan-fosfata [5], čvrstih superkiseline [6], metalnih oksida kao što su NiO, Fe₂O₃ ili TiO₂ [7], itd. Postoji nekoliko procesa za depolimerizaciju PET-a, uključujući hidrolizu, aminolizu i alkoholizu. Alkoholiza se izvodi korišćenjem etilen glikola, dietilen glikola, propilen glikola i dipropilen glikola [8]. Primena otpadnog PET-a u asfaltnoj mešavini predstavlja moguće rešenje za ponovno korišćenje ovog otpadnog materijala. Utvrđeno je da je PET donekle povećao vek trajanja asfaltnih mešavina, dok je otpornost na oštećenja od vlage smanjena [9], što može biti posledica loše adhezije između asfaltnog veziva i otpadnog PET-a. Sa druge strane, hemijski tretman otpadnog PET-a za pripremu aditiva dobijenog od PET-a predstavlja obećavajuću alternativu prethodno pomenutom suvom procesu [10].

Polimer-modifikovani bitumeni (PmB) se proizvode mehaničkim umešavanjem sa ili bez uspostavljanja hemijske veze bitumena sa jednim ili više polimera u procentu od 3 mas. % do 10 mas. % u odnosu na bitumen. U prvom slučaju ne dolazi do hemijskih reakcija između dva reaktanta u sistemu, a polimer se smatra punilom koji doprinosi jedinstvenim svojstvima smeše. U drugom slučaju se javljaju hemijske reakcije ili druge interakcije između dva reaktanta sistema [11]. Modifikacija polimera dovodi do termodinamički nestabilnog, ali kinetički stabilnog sistema u kome je polimer delimično nabubren lakim bitumenskim komponentama (maltenima) i može nabubriti do devet puta više od svoje početne zapremine [12].

Iako su polietilen i polipropilen najčešće korišćeni plastomeri, njihova nepolarna priroda utiče na smanjenje kompatibilnost sa bitumenom usled kristalizacije [13]. Ovi polimeri nisu uspeli da povećaju elastičnost bitumena [14], pored toga što su imali poteškoća sa termoplastičnom kompatibilnošću. Plastomeri utiču na povećanje krutosti bitumena od elastomera.

Cilj ispitivanja predstavljenih u ovom radu je ispitivanje mehaničkih svojstava bitumena uz korišćenje PET plastifikatora. Za karakterizaciju PET plastifikatora korišćeni su infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR) i NMR spektroskopija. Dodatak ovako dobijenog plastifikatora ima za cilj poboljšanje žilavosti bitumenskih materijala.

2. EXPERIMENTALNI DEO

2.1. Materijali

PET otpad (Sinteza Smola) je izrezan na male komade (oko $0,5 \times 0,5$ cm) i ispran deterdžentom, etanolom i dihlorometanom da bi se uklonili svi tragovi nečistoća i zaostalih lepkova. Za otpadni PET korišćeni su: dietilenglikol – DEG, i Fascat 4100 (Monobutyltin oxide - PMC-Organometallix) kao katalizator za sintezu plastifikatora. Dihlormetan (DCM) je korišćen za prečišćavanje proizvoda glikolize. Za sintezu plastifikatora korišćeni su anhidrid maleinske kiseline (MA) – (Sigma -Aldrich, Nemačka) i 2-etilheksanol (Rks Kompoziti). Hidrohinon i tetrabutoksi titanat (TBT) su nabavljeni u Sigma - Aldrich, Nemačka.

2.1.1. Sinteza plastifikatora na bazi PET-a

Plastifikator na bazi PET-a dobijen depolimerizacijom pomoću dietilenglikola (DEG) i modifikovan anhidridom maleinske kiseline i 2-etil heksanolom, sintetizovan je na sledeći način: 5,12 kg dietilen glikola postepeno se dodaje u prethodno izmereni PET (16,7 kg, 86,7 mol), u reaktoru zapremine 100 l. Reakcija se izvodi uz postepeno povećanje temperature na 205-210 °C tokom 4 sata od trenutka kada se sav PET otopi a za katalizator reakcije korišćeno je 0,150 kg Fascat 4100. Nakon glikolize, reakciona smeša se hladi

na 90°C a azot se uvodi da bi se obezbedila inertna sredina, potom je dodat hidrohinon, koji je prethodno rastvoren u apsolutnom metanolu, (7 g hidrohinona u 1 ml etanola, 0,02 tež. %), nakon čega je dodato 17 kg maleinskog anhidrida (MA, 173,3 mol). Reakcija se izvodi 30 minuta na 90°C, a zatim se temperatura postepeno povećava na 150°C.

Kada je postignuta temperatura od 150°C, dodat je 2-etil heksanol 22,54 kg (173,4 mol). Katalizator, tetrabutil titanat, 0,189 kg (0,3% TBT) je dodat da bi se podstakla reakcija esterifikacije. Esterifikacija je nastavljena 1 sat, nakon čega je postavljen Din-Štarkov nastavak i dodat je toluen za uklanjanje azeotropne vode i temperatura je podignuta na 210 °C. Kada je iz reakcione smeše izdvojeno 2,8 l vode (očekivano 3,23 l), veza sa azotom je uklonjena, a reaktor je spojen na vakuum i destilovan dok temperatura ne padne na 90-100 °C (destilat prestane da se odvaja). Proizvod se izlije u sud i koristi pri preradi bitumena.

Tabela 1. Količine reaktanata koji se koriste za sintezu plastifikatora

Reaktant	Masa (kg)	Molovi (mol)	Udeli (tež. %)
PET	16,7	86,7	-
Dietilenglikol	9,2	86,7	-
Fascat 4100	0,150	-	-
MA	17	173,4	-
Hidrohinon	0,0086	-	0,02
2-etilheksanol	22,54	173,4	-
TBT	0,197	-	0,3
Σ	65,787		

Dobijeni plastifikator je dodat bitumenu. Postupak umešavanja izveden je korišćenjem mehaničke mešalice pri čemu se u bitumen otopljen na 80°C postepeno dodavalo 10 tež. % dobijenog plastifikatora dok smeša nije postala homogena.

2.2. Metode karakterizacije

FTIR spektroskopija – FTIR (ATR-FT-IR Nicolet iS10 (Thermo Scientific) spektroskopija je korišćena za analizu strukture dobijenih proizvoda glikolize na bazi PET-A sa rezolucijom od 4 cm^{-1} .

^1H i ^{13}C NMR analiza – ^1H NMR spektri su snimljeni na Bruker Avance III 500/125 MHz instrumentu, na 500 MHz pri snimanju ^1H NMR i 125 MHz pri snimanju ^{13}C NMR spektra. Spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi u deuterovanom hloroformu (CDCl_3) ili deuterovanom dimetilsulfoksidu ($\text{DMSO}-d_6$) u 5 mm kivetama. Hemijski pomaci su izraženi u

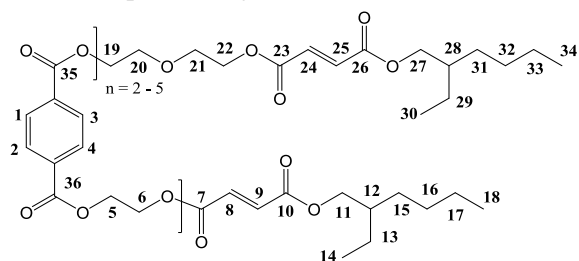
vrednostima ppm (d) u odnosu na TMS (tetrametilsilan) u ^1H NMR spektrima i signal zaostalog rastvarača u ^{13}C NMR spektrima.

Ispitivanje na zatezanje - prilikom aksijalnog (statičkog) istezanja uzoraka standardnih dimenzija urađeno je na kidalici AG-X plus Universal testing Shimadzu uređaju. Svi tesovi izvedeni su na 25 °C brzinom istezanja 0,5 mm/min. Korišćene su standardne epruvete za ispitivanje na zatezanje i rezultati predstavljaju srednje vrednosti od tri ispitana uzorka.

Ispitivanje penetracije bitumena određuje tvrdoću ili mekoću bitumena merenjem dubine u milimetrima do koje će igla prodrati vertikalno za pet sekundi dok se temperatura uzorka bitumena održava na 25 °C. Ispitivanje penetracije bitumena je vršeno prema standardu: IS 1203-1978 [15].

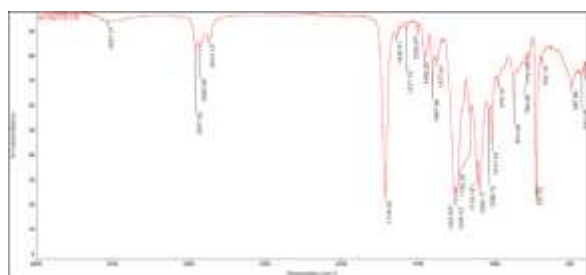
3. REZULTATI

Pretpostavljena strukturna formula dobijenog plastifikatora prikazana je na slici 1.



Slika 1 - Pretpostavljena strukturna formula plastifikatora 2-EtHex/MA/DEG/PET/EG/MA/2-EtHex

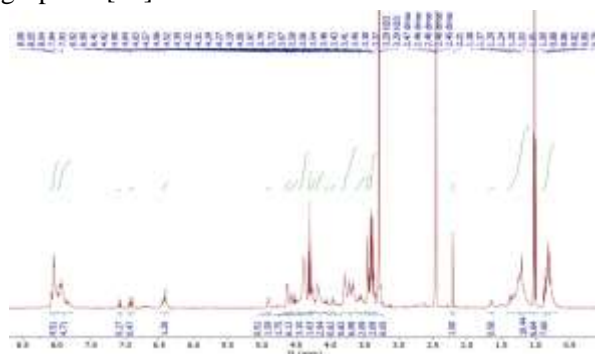
FTIR spektroskopija je korišćena za identifikaciju strukturnih promena nakon depolimerizacije otpadnog PET-a sa DEG i esterifikacije sa MA i 2-etilheksanolom, slika 2.



Slika 2 - FTIR spektar plastifikatora 2-EtHex/MA/DEG/PET/EG/MA/2-EtHex

U svim snimljenim spektrima, vibracija istezanja hidroksilne grupe je primećena kao široka traka na 3.430 cm^{-1} , dok je aromatična C-H vibracija istezanja bila vidljiva kao rame na 3.056 cm^{-1} [16]. Asimetrične i simetrične vibracije istezanja metil grupe, CH_3 , primećene su u oblasti 2.977 – 2.873 cm^{-1} , dok su se odgovarajuće vibracije savijanja uočavaju na 1454 i 1.379 cm^{-1} [17]. Vibraciji istezanja estarske karbonil grupe dodeljena je traka na 1.715 cm^{-1} [18]. Glavne

apsorpcione trake između 1.300 i 1.100 cm^{-1} uzrokovane su asimetričnim i simetričnim C-O vibracijama rastezanja koje se nalaze u estarskim i etarskim grupama [19].



Slika 3 - ^1H NMR spektri proizvoda dobijenog plastifikatora 2-EtHex/MA/DEG/PET/EG/MA/2-EtHex

^1H NMR (DMSO- d_6): 0,78-0,89, 1,00-1,03, 1,20-1,39 (m, 28H, C(14) H_3 , C(13) H_2 , C(15) H_3); 1,62-1,66 (m, 2H, C(12) H i C(28) H); 3,37-4,92 (m, 16H, C(11) H_2 , C(27) H_2 , C(5) H_2 , C(6) H_2 , C(19) H_2 , C(20) H_2 , C(21) H_2 , C(22) H_2); 6,41, 6,90 i 6,92 (m, 4H, C(8) H , C(9) H , C(24) H i C(25) H); 7,93-8,08 (m, 4H, H_{Ph}).

^{13}C NMR (DMSO- d_6): 11,60 and 14,18 (C(14), C(18), C(30) i C(34)); 23,5-23,8 (C(17), C(33), C(13) i C(29)); 39,8 (C(12) i C(28)); 61,6-69,2 (C(11), C(27), C(5), C(6), C(19), C(20), C(21) i C(22)); 129,4-130,6 (C(1), C(2), C(3) i C(4)); 132,0-132,5 (C(8), C(9), C(24) i C(25)); 165,8-166,9 (C(7), C(10), C(23), C(26), C(35) i C(36)).

Na osnovu rezultata dobijenih analizom ^1H i ^{13}C NMR spektara može se konstatovati da je dobijena heterogena smeša proizvoda koji imaju od dve do pet tereftalnih jedinica u strukturi plastifikatora.

Tabela 2. Fizičko-hemijske karakteristike i mehanička svojstva bitumenskih materijala

Karakteristika	Jedinica	Rezultat	Granični opseg
Specifična gustina 25°C	kg/m^3	1026	
Tvrdoća/penetracija 25°C 5 s	0,1 mm	72	60 - 79
Tačka omekšavanja	°C	56	48 - 58
Tačka prve kapi	°C	322	
Tačka paljenja	°C	380	min. 232
Žilavost 25°C, 5 cm/min	cm	105	min. 100
Gustina	g/cm^3	1.05	min. 1
Koncentracija parafina	%	10.9	max. 20
Rastvorljivost u DCM-u	%	88.9	min. 99
Viskoznost na 135 °C	Pa s	0.334	
Gubici mase prilikom zagrevanja		0.056	0.0556

Izvršena su poređenja bitumenskih materijala i materijala na bazi bitumena u koji je dodat sintetisani plastifikator iz otpadnog PET-a. Dobijena svojstva su data u tabelama 2 i 3.

Tabela 3. Fizičko-hemijske karakteristike i mehanička svojstva bitumenskih kompozita/10 mas. % materijala 2-EtHex/MA/DEG/PET/EG/MA/2-EtHex

Karakteristika	Jedinica	Rezultat	Granični opseg
Gustina 25°C	kg/m ³	1022	
Tvrdoća/penetracija 25°C 5 s	0,1 mm	65	60 - 79
Tačka omekšavanja	°C	56	48 - 58
Tačka prve kapi	°C	292	
Tačka paljenja	°C	390	min. 242
Žilavost 25°C, 5 cm/min	cm	132	min. 100
Koncentracija parafina	%	1.9	max. 20
Rastvorljivost u DCM-u	%	>99	min. 99
Viskoznost na 135 °C	Pa s	0.332	
Gubici mase prilikom zagrevanja		0.051	0.0545

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3, može se videti da se žilavost bitumenskih materijala, dodatkom plastifikatora 2-EtHex/MA/DEG/PET/EG/MA/2-EtHex povećava u odnosu na sam bitumen pri čemu dobijeni materijal ispunjava sve zahteve za kvalitet bitumena.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazana je sinteza plastifikatora na bazi otpadnog PET-a. Dobijeni plastifikator karakterisan je metodama infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i NMR spektroskopijom. Dobijeni plastifikator je dodat bitumenu u cilju dobijanja materijala sa povećanom žilavosti materijala.

Tvrdoća bitumena sa dobijenim plastifikatorima niža je u odnosu sa tvrdoću bitumena (bez plastifikatora), ali mu je žilavost povećana. Može se koristiti kao bitumen (ako zadovoljava zahtev postavljen za određenu namenu) ili kao sirovina koja se ugrađuje u proizvode na bazi bitumena kao što su vodootporni premazi u građevinarstvu i automobilske industriji.

5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Broj ugovora. 451-03-9/2022-14/200017 i 451-03-68/2022-14/200135, 451-03-68/2022-14/200026).

LITERATURA

- [1] A. B. Raheem, Z. Z. Noor, A. Hassan, M. K. Abd Hamid, S. A. Samsudin, and A. H. Sabeen, Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review, *Journal of Cleaner Production*. vol. 225, pp. 1052–1064, 2019.
- [2] H. Webb, J. Arnott, R. Crawford, and E. Ivanova, Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate), *Polymers*. vol. 5, no. 1, pp. 1–18, 2012.
- [3] G. Xi, M. Lu, and C. Sun, Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate), *Polymer Degradation and Stability*. vol. 87, no. 1, pp. 117–120, 2005.
- [4] M. Ghaemy and K. Mossaddegh, Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol, *Polymer Degradation and Stability*. vol. 90, no. 3, pp. 570–576, 2005.
- [5] K. Troev, G. Grancharov, R. Tsevi, and I. Gitsov, A novel catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*. vol. 90, no. 8, pp. 2301–2301, 2003.
- [6] H. Wang, R. Yan, Z. Li, X. Zhang, and S. Zhang, Fe-containing magnetic ionic liquid as an effective catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate), *Catalysis Communications*. vol. 11, no. 8, pp. 763–767, 2010.
- [7] T. Yoshioka, T. Handa, G. Grause, Z. Lei, H. Inomata, and T. Mizoguchi, Effects of metal oxides on the pyrolysis of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. vol. 73, no. 1, pp. 139–144, 2005.
- [8] Q. F. Yue, C.X. Wang, L. N. Zhang, Y. Ni, and Y.X. Jin, Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts, *Polymer Degradation and Stability*. vol. 96, no. 4, pp. 399–403, 2011.
- [9] A. Modarres and H. Hamedi, Effect of waste plastic bottles on the stiffness and fatigue properties of modified asphalt mixes, *Materials & Design*. vol. 61, pp. 8–15, 2014.
- [10] R. Li, Z. Leng, J. Yang, et al, Innovative application of waste polyethylene terephthalate (PET) derived

- additive as an antistripping agent for asphalt mixture: Experimental investigation and molecular dynamics simulation, *Fuel*. vol. 300, p. 121015, 2021.
- [11] B. Boutevin, Y. Pietrasanta, and J. J. Robin, Bitumen-polymer blends for coatings applied to roads and public constructions, *Progress in Organic Coatings*. vol. 17, no. 3, pp. 221–249, 1989.
- [12] G. Wen, Y. Zhang, Y. Zhang, K. Sun, and Y. Fan, Improved properties of SBS-modified asphalt with dynamic vulcanization, *Polymer Engineering & Science*. vol. 42, no. 5, pp. 1070–1081, 2002.
- [13] D. Lesueur, J.-F. Gérard, P. Claudy, J.-M. Létoffé, D. Martin, and J. P. Planche, Polymer modified asphalts as viscoelastic emulsions, *Journal of Rheology*. vol. 42, no. 5, pp. 1059–1074, 1998.
- [14] S. Yeganeh, M. Ameri, D. Dalmazzo, and E. Santagata, Experimental Investigation on the Use of Waste Elastomeric Polymers for Bitumen Modification, *Applied Sciences*. vol. 10, no. 8, p. 2671, 2020.
- [15] Indian Standard for Penetration Test on Bitumen: IS 1203-1978 Edition 2.2 (1989-03): Methods for Testing Tar and Bituminous Materials : Determination of Penetration.
- [16] Y. Ma, R. Lei, X. Yang, and F. Yang, Eco-friendly Waterborne Alkyd Resin from Polyethylene Terephthalate Waste, *Journal of Polymers and the Environment*. vol. 28, no. 3, pp. 1083–1094, 2020.
- [17] A. Ghaderian, A.H. Haghghi, F.A. Taromi, Z. Abdeen, A. Boroomand, and S. M. R. Taheri, Characterization of Rigid Polyurethane Foam Prepared from Recycling of PET Waste, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. vol. 59, no. 4, pp. 296–305, 2015.
- [18] T. Kovačević, J. Rusmirović, N. Tomić, et al, New composites based on waste PET and non-metallic fraction from waste printed circuit boards: Mechanical and thermal properties, *Composites Part B: Engineering*. vol. 127, pp. 1–14, 2017.
- [19] P.M. Spasojević, V. V. Panić, J. V. Džunuzović, et al, High performance alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles, *RSC Advances*. vol. 5, no. 76, pp. 62273–62283, 2015.

SUMMARY

TESTING OF MECHANICAL PROPERTIES OF BITUMEN PRODUCTS OBTAINED USING POLYETHYLENE TEREFALATE-BASED PLASTIFIERS

The subject of this study is the synthesis of glycolysates from recycled poly (ethylene terephthalate) (PET) by depolymerization using diethylene glycol (DEG) in the presence of catalyst FASCAT 4100. The resulting glycolysate was then treated with maleic anhydride and finally with 2-octanol to obtain a 2-EtHex/MA/DEG/PET/EG/MA/2-EtHex plasticizer. The characterization of the obtained plasticizer was performed by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and NMR spectroscopy. The obtained plasticizers were mixed into bitumen with 10 wt. % and tests of mechanical properties of obtained products were performed.

Key Words: glycolysis, plastifiers, bitumen, polyethylene terephthalate (PET), mechanical properties