

## POLIMERNI BETONI NA OSNOVI NENASIČENIH POLIESTRSKIH SMOL IZ RECIKLIRANEGA POLI(ETILENTEREFTALATA)

### POLYMER CONCRETE BASED ON UNSATURATED POLYESTER RESINS FROM RECYCLED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Nada Verdel<sup>1</sup>, Nataša Benedejčič<sup>1</sup>, Violeta Bokan-Bosiljkov<sup>2</sup>, Stane Pejovnik<sup>3</sup>,  
Andrej Kržan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup> Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Univerza v Ljubljani, Jamova 2, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>3</sup> Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija  
nada.verdel@ki.si

*Prejem rokopisa – received: 2003-09-30; sprejem za objavo – accepted for publication: 2003-11-10*

Iz recikliranega poli(etilentereftalata) (PET) smo sintetizirali nenasičene poliestrske smole in jih uporabili kot vezivo v polimernih betonih. PET smo razgradili s tremi različnimi glikoli in dobili poliole z nizkimi molskimi masami. Hitrost reakcije in porazdelitev produktov razgradnje sta bili odvisni od izbire glikola, razmerja reagentov in razmer med reakcijo. Dobljene poliole smo zaestrili z nenasičenimi kislinskimi anhidridi, pri čemer smo spremljali hitrost reakcije in ugotovili optimalno razmerje med razgradnimi produkti PET in anhidridom. Nenasičene poliestre smo raztopili v stirenu in smole kombinirali z definiranimi mineralnimi agregati. Betonske mešanice smo premrežili in tako dobili preizkušance iz polimernega betona, pri katerih smo izmerili osnovne mehanske lastnosti. Maksimalne dosežene trdnosti (upogibna 39,0 MPa, cepilna 23,6 MPa, tlačna 136,4 MPa) so bile dobljene z uporabo mešanice kremenovega peska in apnenčeve moke v kombinaciji s smolo, pri kateri smo za depolimerizacijo PET uporabili dietilenglikol. Polimerni betoni z visokimi trdnostmi niso absorbirali vode in niso kazali znakov izluževanja organskih spojin, kar kaže na njihovo primernost za zunanjo uporabo.

Ključne besede: recikliranje, poli(etilentereftalat), nenasičene poliestrske smole, polimerni beton

Recycled poly(ethyleneterephthalate) (PET) was used for the synthesis of unsaturated polyester resins that were then used as binders in polymer concrete. The PET was depolymerized using three different glycols to obtain low-molecular-mass polyols. The rate of the reaction as well as the distribution of the degradation products showed a dependence on the choice of glycol, the ratio of reagents, and the reaction conditions. The polyols were esterified with unsaturated acid anhydrides. The rate of the reaction was followed and an optimal ratio between the PET degradation products and the anhydride was established. The unsaturated polyester was dissolved in styrene and the resins combined with defined mineral aggregates. The concrete mixtures were crosslinked to obtain polymer-concrete test samples of standardized sizes. The basic mechanical properties of the concrete samples were determined. Maximum strengths (flexural 39.0 MPa, splitting 23.6 MPa, compressive 136.4 MPa) were obtained using a combination of quartz sand and limestone filler with a resin obtained by using diethylene glycol in the PET depolymerization step. The high-strength concretes did not absorb water or leach organic compounds indicating their usefulness for outdoor applications.

Key words: recycling, poly(ethyleneterephthalate), unsaturated polyester resins, polymer concrete

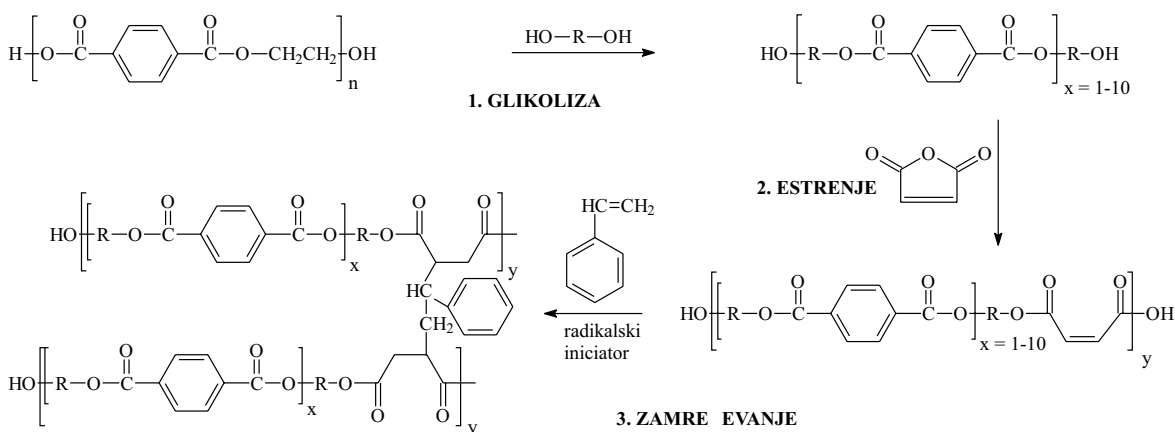
## 1 UVOD

Polietilentereftalat (PET) je plastomeren poliester, pripravljen iz tereftalne kisline in etilen glikola s postopkom polikondenzacije. Odlikuje se po kemijski stabilnosti in odličnih fizikalnih lastnostih, zaradi česar se njegova proizvodnja in uporaba nenehno povečujeta. Leta 2000 je svetovna proizvodnja dosegla že 29 milijonov ton PET, od katerih je bilo 24 % uporabljenih za proizvodnjo embalaže – večinoma plastenk.<sup>1</sup> Zaradi visoke odpornosti odpadnega PET proti vplivom iz okolja in velikih proizvedenih količin je zanimivo recikliranje te snovi. Recikliranje PET-odpadkov, ki so se pojavljali v proizvodnji, se je začelo že v 1950-ih letih, v zadnjem času pa je velika pozornost namenjena recikliranju PET iz komunalnih odpadkov.

Večino PET predelajo po postopkih mehanske reciklaže, pri čemer obstajajo omejitve glede kvalitete reciklata.<sup>2</sup> Druga, manj razširjena možnost za sekun-

darno uporabo PET-odpadkov je kemijska reciklaža, pri kateri lahko PET v postopku solvolize razgradimo in produkte uporabimo kot surovino za pripravo novih materialov. Pri solvolizi izbrani reagent (npr. voda, alkoholi, glikoli, amini) pri povišani temperaturi in tlaku reagira z estrsko vezjo, pri čemer se polimerna veriga razcepi.<sup>3</sup> Reakcija je ravnotežna in je nasprotje polikondenzaciji, ki poteka pri polimerizaciji PET. **Slika 1** prikazuje reakcijo in produkte, ki nastanejo pri solvolizi z glikoli (glikoliza). Produkte razgradnje je mogoče uporabiti kot surovino za ponovno polimerizacijo PET, pripravo poliuretanov, poliestrov itd.

Razgradne produkte PET lahko uporabimo kot surovino za sintezo nenasičenih poliestrskih smol (NPS). To so duromeri s široko uporabnostjo, ki jih ojačene s steklenimi vlakni pogosto uporabljamo za pripravo nosilnih konstrukcij (npr. gradbeni elementi, plovila itd.). Za sintezo NPS lahko uporabimo oligomerne poliole iz razgradnje PET, pri čemer je glede na vir PET



**Slika 1:** Kemijska pretvorba PET v nenasičeno poliestrsko smolo  
**Figure 1:** Chemical transformation of PET into unsaturated polyester resins

potrebno upoštevati možno obarvanje ali prisotnost nečistoč. Možna uporaba NPS, pripravljenih iz PET, kjer optične lastnosti pogosto niso moteče, je kot vezivo v polimernih betonih in maltah.<sup>4</sup> Te uporabljamo v gradbeništvu na mestih, kjer je potrebna visoka trdnost ali kemijska odpornost, ki je betoni na osnovi portland cementov ne morejo doseči. Smola, pripravljena iz odpadnega PET, prinaša nekatere prednosti: nižjo ceno smole zaradi uporabe recikliranega materiala, vsebnost tereftalne kisline, ki daje poliesteru dobre lastnosti in dolgotrajno uporabo recikliranega materiala. Zaradi teh razlogov je mogoče cenovno upravičiti tovrstno predelavo in uporabo.

V prispevku je opisana glikoliza PET z različnimi glikoli in pretvorba le-teh v nenasičene poliestrske smole. Iz dobljenih smol smo s serijo različnih mineralnih polnil pripravili polimerne betone in ugotovili odvisnosti njihovih mehanskih lastnosti od sestave.<sup>5,6</sup>

## 2 EKSPERIMENTALNO DELO

### 2.1 Materiali

Odpadni PET iz proizvodnje plastenk (Radenska, Radenci), zmlet v kosmiče velikosti do 5 mm, je bil čist, brez tujkov in pred uporabo ni bil dodatno obdelan. Za glikolizo smo uporabili propilenglikol (Alkaloid, Skopje), dietilenglikol tehnične kvalitete (Helios Domžale), etilenglikol (Merck), polietilenglikol 400 (Riedel-de-Haen) in cinkov acetat (Laphoma, Skopje) kot katalizator. Estrenje je bilo opravljeno z anhidridom maleinske in ftalne kisline (Helios Domžale) ob prisotnosti toluena. Kot komonomer smo uporabili stiren (Helios Domžale). Radikalno zamreževanje NPS smo sprožili z metil-etilketon peroksidom in benzoilperoksidom (Helios Domžale) kot iniciatorjem ter kobaltovim naftenatom (Helios Domžale) kot pospeševalcem.

Kot agregate za polimerni beton smo uporabili standardni kremenov pesek po SIST EN 196-1 (Normensand GmbH, Nemčija). Nadalje smo uporabili peske na

osnovi apnenca (Calcit, d. d.), kremenovega peska (Kema, Puconci), eruptivnega diabaza (Jelenje vode) ter apnenčevo moko (Calcit, d. d.). Zrnavostna sestava peskov je prikazana v **tabeli 1**. Kot dodatek mineralnim polnilom smo uporabili tudi brusni prah materiala kerrock<sup>7</sup> (Kolpa, Metlika).

**Tabela 1:** Zrnavostna sestava mineralnih agregatov  
**Table 1:** Granulometric composition of mineral fillers

| Sito (mm) | Ostarek na situ / % |        |                  | Sito (mm) | Ost. na situ / %<br>Stand. kremenov pesek |
|-----------|---------------------|--------|------------------|-----------|---|
|           | Kremenov pesek      | Kalcit | Eruptivni diabaz |           |   |
| 8         | 0                   | 0      | 0                | 8         | 0   |
| 4         | 1                   | 0      | 1                | 4         | 0   |
| 2         | 30                  | 42     | 23               | 2         | 0   |
| 1         | 49                  | 66     | 51               | 1         | 35  |
| 0,5       | 65                  | 81     | 76               | 0,5       | 68  |
| 0,25      | 76                  | 96     | 88               | 0,15      | 88  |
| 0,125     | 90                  | 99     | 95               | 0,09      | 98  |
| 0         | 100                 | 100    | 100              | 0         | 100                                       |

### 2.2 Metode

#### Priprava nenasičenih poliestrskih smol

Priprava nenasičenih poliestrskih smol je zajemala tri stopnje:

- depolimerizacijo PET v postopku glikolize
- estrenje razgradnih produktov PET z nenasičenimi kislinjskimi anhidridi
- pripravo raztopine smole v stirenu

Za depolimerizacijo PET smo posamično ali v mešanici uporabili tri vrste glikolov: etilenglikol (EG), propilenglikol (PG) in dietilenglikol (DEG). Razmerja med monomerno enoto PET in glikoli so bila med 1:1 in 1:3. Kot katalizator reakcije smo uporabili cinkov acetat, ki smo ga dodali v masnem deležu 0,5 % glede na maso PET. Reakcija je ob stalnem mešanju in v dušikovi atmosferi potekala od 6 do 8 ur v steklenem dvoliterskem

reaktorju pri temperaturi med 190 °C in 200 °C. Reaktor je bil opremljen s povratnim hladilnikom. Začetna količina PET je bila od 280 g do 2000 g.

Produkte glikolize (dirole) smo zaestrili z anhidridom maleinske kisline (MA) in v enem primeru z anhidridom ftalne kisline (FA). Razmerje med dioli in anhidridom je bilo 1 : 0,7. Esterifikacija je potekala od 5 do 7 ur pri 200 °C, med reakcijo nastalo vodo pa smo odstranjevali z azeotropsko destilacijo s toluenom. Reakcijo smo spremljali z merjenjem kislinskega števila ter količine izhajajoče vode. Začetna količina diolov je bila navadno 100 g, količina dodanega toluena pa 30 mL. Ob koncu estrenja smo iz mešanice odstranili ves preostali toluen.

Po končanem estrenju smo deloma ohlajeni masi ( $\approx 60$  °C) dodali stiren, tako da ga je bilo v končni smoli v masnem deležu 30 % ter v enem primeru 15 %. S stirenom smo zmanjšali viskoznost smole, hkrati pa je ta deloval kot komonomer pri zamreženju smole.

Priprava preizkušancev iz polimernega betona

Preizkušanci za določitev tlačne in upogibne trdnosti polimernih betonov so imeli obliko pokončnih prizem standardnih dimenzij 4 cm  $\times$  4 cm  $\times$  16 cm. Preizkušanci za določitev cepilne trdnosti so imeli obliko kock standardnih dimenzij 10 cm  $\times$  10 cm  $\times$  10 cm.

Pripravljenim nenasičenim poliestrskim smolam smo dodali metiletilketon peroksid kot radikalski iniciator zamreževanja (0,05 % glede na smolo). Po kratkem mešanju smo dodali homogeno zmes izbranega mineralnega agregata, da je bil masni delež smole v polimernem betonu med 15 % in 25 %. S homogeno, ročno zmešano zmesjo smo napolnili kovinske kalupe in zmes zamrežili pri povišani temperaturi (okoli 100 °C, 8 ur). Preiskusili smo tudi uporabo pospeševalca iniciacije (kobaltov naftenat), vendar je hitro zamreževanje pri sobni temperaturi onemogočalo dobro mešanje in učinkovito polnjenje kalupov.

Gelska prepustnostna kromatografija (GPC)

GPC smo izvedli na modularnem Perkin-Elmer kromatografu s črpalko Perkin-Elmer LC 250. Uporabili smo UV spektrofotometrični detektor LC-235 z diodnimi nizi (valovna dolžina 255 nm). Analize so bile opravljene na gelskih kolonah (Polymer Laboratories, zgornja normalna permeabilnost  $1 \cdot 10^{-5}$  m in  $1 \cdot 10^{-8}$  m). Kot mobilna faza s pretokom 1 mL/min je bil uporabljen tetrahidrofuran (THF). Koncentracija analiziranih vzorcev je bila od 0,6 % do 0,7 %, količina iniciranega vzorca pa 5  $\mu$ L. Kot standard za merjenje relativnih molskih mas smo uporabili monodisperzni polistiren z znanimi molskimi masami, raztopljen v tetrahidrofuranu.

Merjenje mehanskih lastnosti polimernega betona

Pri standardnih preiskušancih iz polimernega betona smo na univerzalnem mehanskem preizkuševalnem stroju kapacitete 50 kN izmerili največjo nosilnost (silo) upogibno in cepilno obremenjenih preizkušancev, s hidravlično stiskalnico kapacitete 5000 kN pa nosilnost

tlačno obremenjenih preizkušancev. Tlačne preiskave so potekale v območju stiskalnice 0–2500 kN.

Upogibno trdnost smo merili na pokončnih prizmah s kvadratnim prerezom (4 cm  $\times$  4 cm  $\times$  16 cm) z uporabo "tritočkovnega" preskusa, kjer je obtežitev na sredini dolžine preizkušanca preizkušanca, v skladu s standardom SIST EN 196-1, tč. 9.2. Tlačno trdnost smo določali na polovicah, ki smo jih dobili po opravljenem preskusu upogibne trdnosti, v skladu s standardom SIST EN 196-1, tč. 9.3. Cepilno trdnost smo merili z zvezno linearno obremenitvijo po sredini nasprotnih ploskev kocke velikosti 10 cm  $\times$  10 cm  $\times$  10 cm do porušitve, v skladu s standardom DIN 1048, Del 5, tč. 7.4.2. Pri meritvah cepilne trdnosti dobimo približno enake vrednosti nateznih napetosti kot pri neposrednem nateznem preizkusu.<sup>8,9</sup>

Na ostankih preizkušancev po meritvah trdnosti smo preskusili sposobnost betonov za navzem vode. Velik navzem vode bi kazal na porozno strukturo in nepripravnost za uporabo v atmosferskih razmerah, kjer lahko pride do zmrzali. Drobce betona smo stehali in jih za 24 ur potopili v destilirano vodo pri sobni temperaturi. S tehtanjem površinsko osušenih delcev smo ugotovili količino absorbirane vode, nakar smo delce sušili pri 105 °C do konstantne mase.

V primeru, da se iz polimernega betona v okolico izločajo organske komponente, obstaja nevarnost slabšanja mehanskih lastnosti materiala in onesnaževanja okolja s kemikalijami. Z osemurno ekstrakcijo z etanolom (po Soxhletu) smo zato ugotavljali maso izluženih organskih komponent vzorcev.

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

#### 3.1 Sinteza nenasičenih poliestrskih smol

Za glikolizo PET smo uporabili tri glikole PG, EG in DEG v naslednjih razmerjih med monomerno enoto PET in glikoli: PET / PG = 1/1, 1/1,16, 1/2, 1/3, PET / EG = 1/1,17, PET / DEG = 1/1, in PET / PG / DEG = 1/1/1. Glikoliza PET je potekala pri 200 °C  $\pm$  10 °C. Ugotovili smo, da temperaturni odmiki v območju od 190 °C do 240 °C niso bistveno vplivali na potek in hitrost reakcije glikolize. Glede na razmerje reagentov se je nehomogena zmes PET delcev v glikolu po 5 do 8 urah spremenila v homogeno, viskozno in prosojno smolo. Večji dodatek glikola je imel za posledico hitrejšo razgradnjo PET, kar je v skladu z pričakovanim vplivom na ravnotežno reakcijo. Pri glikolizi PET / PG = 1/3 se je reakcijski čas v primerjavi s PET / PG = 1/1 skrajšal za četrtino.

Porazdelitev molskih mas produktov glikolize smo analizirali z gelsko prepustnostno kromatografijo (GPC). Tipični kromatogrami so prikazani na slikah 2 in 3a. Zaradi velike relativne razlike v masah oligomerov, ki so nastali med glikolizo, smo lahko ločili posamezne nižje oligomere in ovrednotili njihove molske deleže.<sup>10</sup> Vrhovi za spojine z relativnimi molskimi masami med 419 g/mol in 469 g/mol, ki so iz kolone izstopile prve,



a) PET / PG= 1/2, 8 h b) PET / PG= 1/1, 8 h c) PET / PG / DEG = 1/1/1, 5 h

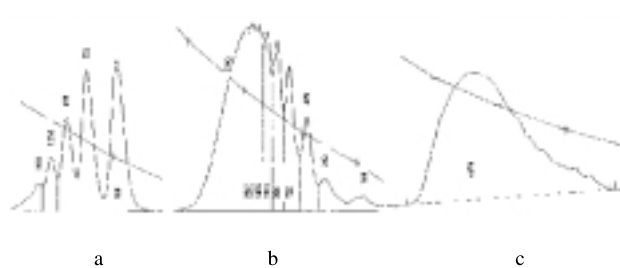
**Slika 2:** Kromatogrami produktov glikolize z relativnimi molskimi masami

**Figure 2:** Chromatograms of glycolysis products with relative molecular weights

pomenijo "monomer" v smislu ene molekule tereftalne kisline, ki je zaestrena z dvema molekulama glikola (npr. PG-TA-PG, pri čemer je TA tereftalna kislina). Vrhovi, ki si sledijo proti višjim elucijskim volumnom so dimer, trimer in tako naprej. Vrhovi za višje oligomere so slabše ločeni, njihov celotni delež v kromatogramu pa omogoča enostavno sledenje uspešnosti glikolize. S **slike 2** je razvidno, da je razlika med PET / PG = 1/1 in 1/2 zelo majhna, medtem ko je pri enakem reakcijskem času pri PET / PG / DEG= 1/1/1 ostalo nekaj več višjih oligomero. Razporeditev produktov je bila pri PET / PG = 1/1 skoraj identična pri 5 in 8 urah, iz česar sklepamo da je bilo ravnotežje doseženo že po petih urah in daljši reakcijski časi niso potrebni. Po 8 urah reakcije smo opazili celo rahlo vnovično povečanje molskih mas, kar nakazuje možnost, da je prišlo do delne ponovne polimerizacije. Molski delež monomerov v produktih glikolize je bil med 50 % in 70 %.

Za estrenje smo uporabili produkte glikolize posamično oziroma v naslednjih mešalnih kombinacijah: PET / PG (1/1,16) : PET / DEG (1/1) = 1:1, PET / PG (1/1,16) : PET / EG (1/1,17) = 4:1 in PET / PG (1/1,16) : PEG 400 = 0,7:0,3 (kjer je PEG 400 oznaka za polietilenglikol s povprečno molsko maso 400 g/mol). Estrenje je potekalo v temperaturnem območju od 180 °C do 220 °C. Spreminjanje temperature v tem območju ni bistveno vplivalo na potek in hitrost reakcije. Za estrenje smo uporabili anhidrid maleinske kisline (MA), ki smo mu v enem primeru dodali anhidrid ftalne kisline (FA) (molsko razmerje MA / FA = 0,8/0,2). Eksperimentalno smo ugotovili, da je molski delež optimalnega dodatka 70 % MA glede na teoretično izračunano količino hidroksilnih skupin v poliolu. V primeru, ko smo dodali le 50 % MA, se dobljena smola pod navadnimi pogoji ni zamrežila. Pri količini, ki je bila enaka teoretično izračunani količini hidroksilnih skupin (100 %), se je v končani in ohlajeni smoli pojavila oborina, za katero domnevamo, da je presežni MA. Kombinacije reagentov, iz katerih smo pripravili smole, so navedene v **tabelah 2 in 3**. Nenasičene poliestre smo raztopili v stirenu, tako da je bil masni delež tega v končanih smolah 30 % oz. v enem primeru 15 %.

Vzorke poliestrov smo analizirali z GPC in dobili kromatograme, kot prikazuje primer v **sliki 3b**. Prikazan



**Slika 3:** Kromatogrami a) razgradnih produktov (PET/PG), b) nenasičene poliestrske smole po esterifikaciji (brez stirena) in c) zamrežene smole

**Figure 3:** Chromatograms of a) depolymerization products (PET/PG), b) unsaturated polyester resins after esterification (without styrene), c) crosslinked resin

je kromatogram smole PET/PG (1/1,16) / MA, ki je imela masno povprečje molskih mas ( $M_w$ ) 1827 g/mol in številčno povprečje molskih mas ( $M_n$ ) 694 g/mol. Z GPC smo analizirali tudi zamrežene nenasičene poliestrske smole. Primer kromatograma je prikazan na **sliki 3c**. V primerjavi s kromatogramom nenasičene poliestrske smole pred zamreževanjem je očitno povečanje povprečne molske mase, ki je posledica povezovanja verig poliestra v tridimenzionalno strukturo. Vrednosti  $M_w$  zamreženih smol so bile med 2735 g/mol in 4565 g/mol in za  $M_n$  med 1302 g/mol in 1928 g/mol.

### 3.2 Priprava in lastnosti polimernih betonov

Polimerne betone smo pripravili s kombinacijo različnih mineralnih agregatov in polnil z nenasičenimi poliestrskimi smolami. Masni delež dodatka smole je bil med 15 % in 25 % glede na maso agregata. Formulacije agregatov in polnil so bile naslednje: standardni kremenov pesek, komercialni kremenov pesek, kalcit, eruptivni diabaz, kalcit + 20 % apnenove moke, kremenov pesek + 20 % apnenčeve moke in kremenov pesek + 10 % kerrock-prahu.

V **tabeli 2** so podane izmerjene mehanske lastnosti polimernih betonov, pripravljenih s standardnim kremenovim peskom, in v **tabeli 3** mehanske lastnosti drugih kombinacij mineralnih polnih in smol. Iz rezultatov je razvidno, da na trdnosti polimernih betonov vplivajo predvsem lastnosti agregata (zrnovostna sestava, čistost in oblika zrn) ter količina in lastnosti nenasičenih poliestrskih smol. Optimalne trdnosti smo dosegli z dodatkom 20 % smole. Pri manjši vsebnosti smole so bile trdnosti manjše, pri večjih dodatkih pa je prihajalo do iztekanja smole in segregacije agregata, medtem ko se trdnosti niso izboljšale.

Polimerni betoni, pripravljene s standardnim peskom (**tabela 2**), so imeli bistveno višje trdnosti kot cementni betoni. V primerjavi s cementnim betonom – standardno cementno malto iz cementa CEMII/B-M 42,5, so upogibna, cepilna in tlačna trdnost v povprečju 4,4-krat, 4,1-krat in 2,3-krat višje. Razlike zaradi uporabe različnih smol so bile relativno majhne in ne nakazujejo

**Tabela 2:** Trdnosti polimernih betonov iz standardiziranega kremenovega peska in nenasičenih poliestrskih smol različnih sestav  
**Table 2:** Strengths of polymer concretes made from standardized quartz sand and unsaturated polyester resins of different composition

| Smola / količina smole (sestava) <sup>a</sup> | $\delta_{\text{upogibna}}/\text{MPa}$ | $\delta_{\text{cepilna}}/\text{MPa}$ | $\delta_{\text{tlačna}}/\text{Mpa}$ |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 17 % (PET/PG (1/3) / MA / 30 % ST)            | 26,2                                  | 12,2                                 | 107,8                               |
| 19 % (PET/PG (1/2) / MA / 30 % ST)            | 26,9                                  | 12,5                                 | 99,2                                |
| 18 % (PET/PG (1/2II) / MA / 30 % ST)          | 25,1                                  | 11,7                                 | 94,5                                |
| 18 % (PET/PG (1/1) / MA / 30 % ST)            | 26,1                                  | 12,1                                 | 101,9                               |
| 17 % (PET/PG/DEG (1/1/1) / MA / 30 % ST)      | 26,5                                  | 12,3                                 | 95,0                                |
| 17 % (PET/PG(1/2) / MA / 15 % ST)             | 11,0                                  | 5,3                                  | 54,4                                |
| 17 % (PET/PG(1/2) / MA+FA / 30 % ST)          | 6,8                                   | 3,1                                  | 32,2                                |
| CEMII/B-M 42,5 <sup>b</sup>                   | 5,8                                   | 2,9                                  | 43,5                                |

<sup>a</sup> Primer označevanja smole: (PET/PG (1/1)/ MA/ 30 % ST) pomeni, da je bil PET razgrajen s propilenglikolom (PG) v razmerju 1:1 produkti pa zaestreni z anhidridom maleinske kisline (MA). Smola je bila razredčena s masnim deležem 30 % stirena (ST).

<sup>b</sup> Primerjalna vrednost za standardno cementno malto

**Tabela 3:** Izmerjene trdnosti polimernih betonov iz različnih mineralnih agregatov in smol  
**Table 3:** Measured strengths of polymer concretes made from different mineral aggregates and resins

| Smola <sup>a,b</sup>               | Mineralni agregat               | $\delta_{\text{upogibna}}/\text{MPa}$ | $\delta_{\text{cepilna}}/\text{MPa}$ | $\delta_{\text{tlačna}}/\text{Mpa}$ |
|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 25% PET/DEG/MA                     | Kremenov pesek + apnenčeva moka | 29,4                                  | 17,8                                 | 113,6                               |
| 20% PET/DEG/MA                     | Kremenov pesek + apnenčeva moka | 39,0                                  | 23,6                                 | 136,4                               |
| 20% PET/DEG/MA                     | Kremenov pesek                  | 29,7                                  | 18,0                                 | 115,1                               |
| 20% PET/PG/MA                      | Kremenov pesek                  | 27,9                                  | 16,9                                 | 107,1                               |
| 20% PET/PG/MA                      | Kremenov pesek + apnenčeva moka | 33,2                                  | 20,0                                 | 125,3                               |
| 10% PET/PG/MA                      | Kalcit                          | 9,7                                   | 5,9                                  | 37,0                                |
| 15% PET/PG/MA                      | Kalcit + apnenčeva moka         | 26,9                                  | 16,3                                 | 108,1                               |
| 20% PET/PG/MA                      | Kremenov pesek + kerrock        | 21,5                                  | 13,0                                 | 81,8                                |
| 20% PET/DEG/MA                     | Kremenov pesek + kerrock        | 17,1                                  | 10,4                                 | 75,5                                |
| 25% PET/PG/MA                      | Diabaz                          | 21,5                                  | 13,2                                 | 90,6                                |
| 15% PET/PG/MA                      | Kalcit                          | 14,5                                  | 8,8                                  | 58,9                                |
| 20% (0,5PET/PG + 0,5PET/ DEG) / MA | Kremenov pesek                  | 30,9                                  | 18,4                                 | 114,1                               |
| 15% PET/PG/MA                      | Kremenov pesek + apnenčeva moka | 29,0                                  | 17,6                                 | 123,2                               |
| 20% PET/PG/MA                      | Kalcit                          | 21,9                                  | 13,3                                 | 94,8                                |
| 20% PET/PG/MA                      | Diabaz                          | 23,2                                  | 14,1                                 | 91,5                                |
| 20% (0,8 PET/PG + 0,2 PET/EG)/MA   | Kremenov pesek                  | 33,7                                  | 20,4                                 | 124,5                               |
| 20 % (0,7 PET/PG + 0,3 PEG400)/MA  | Kremenov pesek                  | 27,6                                  | 16,7                                 | 90,6                                |
| 20% PET/PG/(0,8 MA + 0,2 FA)       | Kremenov pesek                  | 32,7                                  | 19,8                                 | 123,4                               |

<sup>a</sup> Primer označevanja smole: PET/DEG/MA pomeni, da je bil PET razgrajen z dietilenglikolom (DEG) produkti pa zaestreni z anhidridom maleinske kisline (MA).

<sup>b</sup> Razmerja: PET/PG = 1/1,16, PET/DEG = 1:1 in PET/EG 1:1,17

jasnih usmeritev. Dve vrsti polimernih betonov (15 % stirena in MA+FA) po nižjih trdnostih sta drugačni od drugih. Razlog za to je najbolj verjetno (pre)hitro zamreževanje, ki je onemogočilo temeljito in homogeno polnjenje kalupov za pripravo preizkušancev.

V **tabeli 3** so podane lastnosti polimernih betonov z različnimi nestandardiziranimi, komercialnimi polnili in kombinacijami le-teh. Za trdnost vzorcev je pomembna pravilna zapolnitev votlin med zrni agregata, ki smo jo dosegli z mešanjem grobega agregata in fine frakcije (polnilo). Kot fino polnilo smo uporabili apnenčevno moko in kerrock-prah. Z uporabo apnenčeve moke smo dosegli bistveno višje trdnosti kot brez finega polnila. Z uporabo kerrock-prahu je bil učinek nasproten in trdnosti so bile do 35 % nižje. Razlog za to je verjetno nižja gostota kerrock-prahu, zaradi česar smo morali za primerljive masne deleže dodati (pre)velik volumen.

Zaradi uravnotežene zrnastostne sestave kremenovega peska (enakomerna razporeditev grobe in fine frakcije) so imeli betoni, pripravljene s kremenovim peskom, za 16 % večjo trdnost kot tisti, ki so vsebovali diabaz, ter za 17 % večjo trdnost kot betoni, pripravljene iz kalcita. Eruptivni diabaz je imel med izbranimi polnili najvišjo trdnost, vendar se ta lastnost ni prenesla na polimerni beton. To kaže, da je trdnost omejena z lastnostmi smole in stika med smolo in polnilom.

Polimerni betoni visokih trdnosti so absorbirali zelo majhne količine vode. Vzorec PET/PG 1:1 npr. 0,04 %. Oba polimerna betona, pri katerih smo imeli težave s prehitrim zamreževanjem (15 % stirena in MA+FA), sta absorbirala bistveno večje količine vode (0,8 % in 4,66 %). Razlog za to je bila nehomogenost in poroznost slednjih dveh betonov. Z ekstrahiranjem organskih snovi smo ugotovili, da je bila količina ekstrakta pri betonih

visokih trdnosti 0,5 %, medtem ko je pri betonu z nizko trdnostjo (15 % stirena) dosegla 3 %. Iz tega lahko sklepamo, da so ustrezno pripravljene polimerni betoni primerni za zunanjo uporabo, saj pri normalnih atmosferskih razmerah v okolico ne bi izločali organskih komponent.

#### 4 SKLEP

V raziskavi smo iz recikliranega PET pripravili nenasičene poliestrske smole in ugotovili njihovo uporabnost kot vezivo za polimerne betone z različnimi agregati in polnili.

Prva stopnja priprave nenasičenih poliestrskih smol je glikoliza PET, ki je potekala pri temperaturah med 190 °C in 240 °C. Reakcija je potekala hitreje z večjim dodatkom glikola. Estrenje produktov glikolize, raztapljanje smole v stirenu in zamreževanje se niso razlikovali od podobnih postopkov pri pripravi nenasičenih poliestrskih smol iz navadnih, nerekiclriranih surovin. Za kvaliteto in lastnosti polimernih betonov s pripravljenimi smolami so bili ključnega pomena kakovost smole, razmerje med smolo in agregatom ter lastnosti agregata (zrnastostna sestava). Optimalne trdnosti betonov smo dobili z uporabo 20 % smole glede na maso polnila, najvišje trdnosti pa smo dosegli z mešanjem grobih agregatov s fino apnenčevo moko. Vsi uspešno utrjeni polimerni betoni so imeli višje trdnosti od cementnega betona. Trdnosti so bile primerljive s komercialnimi polimernimi betoni. Najvišje trdnosti smo dosegli z uporabo smole, pripravljene s dietilenglikolom, kremenovim peskom in apnenčevo moko. Uporaba polnila z najvišjo trdnostjo (eruptivni diabaz) ni izboljšala trdnosti betonov, kar kaže na omejitve uporabljenih smol. Slabše lastnosti betonov smo dobili le v primeru prehitrega

zamreževanje smole, ki je povzročilo nehomogenost betona in posledično nizke trdnosti, povečan navzem vode in izločanje organskih spojin. Kontrolirano zamreževanje se je tako izkazalo za zelo pomemben element priprave polimernih betonov. Betoni visokih trdnosti so reverzibilno absorbirali zanemarljive količine vode in niso kazali znakov izluževanja organskih spojin, iz česar sklepamo, da so primerni za zunanjo uporabo.

#### ZAHVALA

Delo je potekalo v okviru raziskovalnega projekta L2-0801 in programa P0-0514-0104 s sofinanciranjem Ministrstva za šolstvo, znanost in šport RS ter podjetja Radenska. Avtorji se zahvaljujemo univ. dipl. inž. kem. tehnol. Miroslavu Trevnu in podjetju Helios za nekatere materiale, uporabljene v raziskavi.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> D. Johnson, *Kunststoffe*, 91 (2001), 315
- <sup>2</sup> J. Brandup, M. Bittner, W. Michaeli, G. Menges, *Recycling and recovery of plastics*, Hanser, München, 1996
- <sup>3</sup> D. Paszun, T. Szychaj, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997), 1373
- <sup>4</sup> K. S. Rebeiz, D. W. Fowler, D. R. Paul, *Trend. Poly.*, 1 (1993), 315
- <sup>5</sup> N. Verdel, Bachelor's Degree, (in Slovene), Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, 2000
- <sup>6</sup> N. Benedejčič, Bachelor's Degree, (in Slovene), Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, 2001
- <sup>7</sup> Kerrock is a registered trademark owned by Kolpa, d. d., Metlika
- <sup>8</sup> R. Žarnič, Basic properties of building materials, (in Slovene), Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Ljubljana, 1999
- <sup>9</sup> R. Žarnič, V. Bosiljkov, V. Bokan – Bosiljkov, *Building materials, Laboratory manual*, (in Slovene), Univerza v Ljubljani Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Ljubljana, 1998
- <sup>10</sup> A. Kržan, *Poly. Adv. Tech.*, 10 (1999), 603