

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**
**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-164-171>



УДК 678.6

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Получение фталатзамещенного вторичного
полиэтилентерефталата и изучение его изотермической
кристаллизации**

К.А. Киршанов[✉], А.Ю. Гервальд, Р.В. Томс, А.Н. Лобанов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: kirill_kirshanov@mail.ru

Аннотация

Цели. Накопление полимерных отходов в последнее время обуславливает поиск новых подходов к их утилизации. Значительный интерес представляют химические способы вторичной переработки, которые позволяют получить исходные мономеры или изменить составы сополимеров. С точки зрения построения экономики замкнутого цикла перспективным материалом является полиэтилентерефталат (ПЭТ), из которого в процессе химического рециклинга получают аморфные сополиэфиры. Работа посвящена исследованию одновременного протекания реакций гликолиза и межцепного обмена ПЭТ в присутствии модификатора олигоэтиленфталата с гидроксильными концевыми группами и изучению изотермической кристаллизации поли(этилен фталат-со-терефталатов) с разным содержанием фталата, полученных таким способом.

Методы. Олигоэтиленфталат синтезирован поликонденсацией. Поли(этилен фталат-со-терефталаты) получены взаимодействием вторичного ПЭТ с олигоэтиленфталатом. Состав олигомера и сополимеров был подтвержден с использованием ИК-Фурье спектроскопии, термические характеристики и полупериоды кристаллизации определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Результаты. Разработан процесс получения сополиэфиров, основанный на химическом рециклинге вторичного ПЭТ под действием малых количеств модификатора. Отличительной особенностью процесса является одновременное протекание реакций межцепного обмена и деструкции сложным олигоэфиром, отличным по природе от ПЭТ. Реакцией в расплаве вторичного ПЭТ и синтезированной олигоэтиленфталата в отсутствие катализатора были получены поли(этилен фталат-со-терефталаты). Изучено влияние концентрации фталата в полимере на температуру стеклования, температуру и теплоту плавления, изотермическую кристаллизацию фталатзамещенного ПЭТ.

Выводы. Подтверждена гипотеза о возможности использования олигоэфирного модификатора для получения сополимера на основе ПЭТ с высокой скоростью и без снижения молекулярной массы до значений, характерных для мономера или олигомера. Процесс может быть использован для получения статистических сополиэфиров на основе вторичного ПЭТ. С увеличением концентрации звеньев фталата происходит снижение температуры стеклования, температуры и теплоты плавления, увеличение полупериодов кристаллизации. Фталат обладает лучшей способностью замедлять кристаллизацию ПЭТ, чем 2-метил-1,3-пропандиол или фурандикарбоновая кислота, но уступает некоторым другим известным модификаторам.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, ПЭТ, ПЭТФ, сополиэфир, химический рециклинг ПЭТ, гликолиз, деструкция, межцепной обмен, изотермическая кристаллизация

Для цитирования: Киршанов К.А., Гервальд А.Ю., Томс Р.В., Лобанов А.Н. Получение фталатзамещенного вторичного полиэтилентерефталата и изучение его изотермической кристаллизации. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(2):164–171. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-164-171>

RESEARCH ARTICLE

Obtaining phthalate substituted post-consumer polyethylene terephthalate and its isothermal crystallization

Kirill A. Kirshanov[✉], **Alexander Yu. Gervald**, **Roman V. Toms**,
Andrey N. Lobanov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

[✉] *Corresponding author, e-mail: kirill_kirshanov@mail.ru*

Abstract

Objects. Due to the polymer waste accumulation, the search for new directions for their utilization is urgent. Chemical recycling methods are of considerable interest, which allow one to obtain the original monomers or change the compositions of the copolymers. From the point of view of building a circular economy, a promising material is polyethylene terephthalate (PET), on the basis of which amorphous copolyesters can be obtained. The study aimed to analyze the simultaneous glycolysis and interchain exchange reactions of PET in the presence of the oligoethylene phthalate modifier with hydroxyl end groups and the study of isothermal crystallization of poly(ethylene phthalate-co-terephthalates) with different phthalate contents obtained in this way.

Methods. Oligoethylene phthalate is synthesized by polycondensation. Poly(ethylene phthalate-co-terephthalates) were obtained by the interaction of post-consumer PET with oligoethylene phthalate. The composition of the oligomer and copolymers was confirmed using Fourier-transform infrared spectroscopy, thermal characteristics and crystallization half-times were determined by differential scanning calorimetry.

Results. In this work, the use of the post-consumer PET chemical recycling process, aimed at obtaining copolyesters under the influence of small modifier amounts was proposed. The process consisted in carrying out the combined interchain exchange and degradation with a complex oligoester different from PET. Poly(ethylene phthalate-co-terephthalate) copolymers were obtained via reaction of post-consumer poly(ethylene terephthalate) flakes and synthesized oligoethylene phthalate resin in the melt phase in the absence of catalyst. The effect of phthalate concentration in polymer on the isothermal crystallization of phthalate substituted poly(ethylene terephthalate) was estimated.

Conclusions. The hypothesis about the possibility of using an oligoester modifier to obtain the PET-based copolymer at the high rate and without reducing the molecular weight to values characteristic of a monomer or oligomer has been confirmed. The process can be used to obtain random copolyesters based on post-consumer PET. The phthalate unit concentration increase is followed by decrease in the glass transition temperature, temperature and heat of fusion, and increase in crystallization half-times. Phthalate has a better ability to retard PET crystallization than 2-methyl-1,3-propanediol or furandicarboxylic acid, but is inferior to some of the other modifiers known.

Keywords: polyethylene terephthalate, PET, copolyester, chemical recycling of PET, glycolysis, degradation, interchain exchange, isothermal crystallization

For citation: Kirshanov K.A., Gervald A.Yu., Toms R.V., Lobanov A.N. Obtaining phthalate substituted post-consumer polyethylene terephthalate and its isothermal crystallization. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(2):164–171 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-164-171>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной проблемой является переработка полимерных отходов, значительную часть из которых составляет крупнотоннажный полиэфир – полиэтилентерефталат (ПЭТ) (англ. polyethylene terephthalate, PET) [1].

Наиболее перспективными являются способы переработки ПЭТ, основанные на химических реакциях, при этом наиболее исследуемыми являются реакции деструкции: гликолиз, гидролиз, алкоголиз, ацидолиз и другие [2–4].

Среди них значительный интерес представляет гликолиз ПЭТ. Наиболее широко распространен гетерогенный гликолиз, однако также известны примеры проведения процесса в гомогенных условиях как в растворе [5–7], так и в расплаве [8–10]. Отдельный интерес представляет деструкция ПЭТ олигоэфиром. Возможность гликолиза ПЭТ олигоэтилентерефталатами различных молекулярных масс описана в работе [7]. Подобный

процесс также исследован в работе [10], однако в этом случае гликолиз ведут с большими количествами модификатора (сложного олигоэфира, различного по природе от ПЭТ), что приводит к получению продукта низкой молекулярной массы. При этом известно, что для получения более высокомолекулярного продукта необходимо использовать низкие концентрации агента гликолиза [6]. Так как в работе авторы получали статистический сополимер, в их исследовании гликолиз совмещен с другим химическим способом переработки – межцепным обменом.

Сегодня реакция межцепного обмена для модификации макромолекул ПЭТ в промышленности является менее значимой, чем гликолиз [11–14]. Хотя полученные этим способом полимерные материалы могут быть загрязнены добавками из первичной композиции ПЭТ или продуктами деструкции, межцепной обмен позволяет в одну стадию и при относительно низких затратах энергии получить сложные сополиэфиры. Скорость

реакции межцепного обмена зависит от концентрации в реакционном пространстве концевых групп [12, 14], содержание которых будет больше в случае использования того же количества модификатора, но с низкой молекулярной массой.

Чаще всего целью такой модификации является получение аморфных полимеров [1], обладающих меньшей кристалличностью и большими полупериодами кристаллизации. Например, для получения аморфного сополимера в цепь ПЭТ вводят звенья 1,4-циклогенсандиметанола (ЦГДМ) [15–19], совместно ЦГДМ и изофталата [20], только изофталата [21], 2,5-фурандикарбоновой кислоты как альтернативы изофталату [22], 1,3-пропандиола [23], 2-метил-1,3-пропандиола [24] и трициклодекандиметанола [25]. Также известны аморфные полимеры на основе терефталата, а также ЦГДМ и изосорбида [26], ЦГДМ, 1,4-бутандиола и олиго-1-лактида [27]. Одним из малоизученных сомономеров является недорогой фталат [28, 29], причем продукты гликолиза, метанолиза и гидролиза такого сополимера легко разделимы.

Целью работы является исследование одновременно протекающих реакций гликолиза и межцепного обмена ПЭТ в присутствии малых количеств модификатора олигоэтиленфталата с гидроксильными концевыми группами, а также изучение изотермической кристаллизации поли(этилен фталат-со-терефталатов) (ПЭФТ) (англ. poly(ethylene phthalate-co-terephthalate), PEPT) с разным содержанием фталата, полученных таким способом. Использование в реакции межцепного обмена модификатора низкой молекулярной массы должно позволить достичь высокой скорости процесса [12, 14] и избежать термодеструкции, причем при исследуемых концентрациях фталата снижение молекулярной массы практически не повлияет на свойства жесткоцепных ПЭФТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного сырья использовали прозрачный ПЭТ-флекс, который представляет собой промышленный продукт дробления ПЭТ-тары [7]. Для расчетов степеней поликонденсации использовали данные работы [8], в которой указано значение среднечисловой молекулярной массы, равное 26000 г/моль. Такое значение молекулярной массы ПЭТ соответствует степени поликонденсации порядка 135.

Фталевый ангидрид, х.ч. (*Sigma-Aldrich*, США) использовали без предварительной очистки. Этиленгликоль, х.ч. (*Sigma-Aldrich*, США) был предварительно очищен вакуумной дистилляцией перед использованием.

Олигоэтиленфталат (ОЕР-1) получали поликонденсацией фталевого ангидрида и этиленгликоля. В колбу объемом 250 мл, снабженную холодильником Либиха, к расплавленному фталевому ангидриду при 140 °С добавляли этиленгликоль в мольном соотношении 1.25:1. Смесь выдерживали в течение 1.5 ч. Температуру поддерживали с помощью колбонагревателя. После этого температуру поднимали до 190 °С в течение 3 ч, затем смесь выдерживали под вакуумом 40 мбар до окончания выделения образующейся в реакции воды.

ПЭФТ различного состава получали реакцией межцепного обмена в расплаве при отсутствии катализатора. Заранее подготовленный ПЭТ-флекс и синтезированный ОЕР-1 были совместно расплавлены в колбе. Расплав перемешивали при температуре 280 °С в токе инертного газа азота до достижения постоянной вязкости. Время достижения постоянной вязкости расплава составило для всех образцов не более 1.5 ч.

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) получены на калориметре DSC 204 F1 Phoenix (*NETZSCH Geratebau GmbH*, Германия) в инертной среде (аргон) при скорости сканирования 10 град/мин, а также в изотермическом режиме.

Состав продуктов подтвержден методом инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием (ИК-Фурье) на спектрометре Spectrum 65 FT-IR (*Perkin Elmer*, США) с разрешением 1 см⁻¹ в области от 500 до 4000 см⁻¹ при температуре 25 °С. Среднечисловую молекулярную массу олигомера определяли по ИК-инфракрасному спектру согласно методике [6, 30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный олигоэтилентерефталат исследовали методом ДСК. Отсутствие пиков кристаллизации, плавления и увеличения теплоемкости на кривой ДСК свидетельствует о получении полностью аморфного олигомера. Значение среднечисловой молекулярной массы олигомера, определенное по ИК-спектру (рис. 1), составило 800 г/моль. Степень поликонденсации олигомера приблизительно равна 4.

Термические свойства и изотермическая кристаллизация были исследованы методом ДСК. Термические характеристики полученных сополимеров приведены в таблице.

В научной литературе можно встретить разногласия в значениях термических характеристик таких сополимеров [28, 29]. Это может быть связано как с разницей в молекулярной массе, так и с составом исходного ПЭТ. Несмотря на это, полученные термические характеристики хорошо

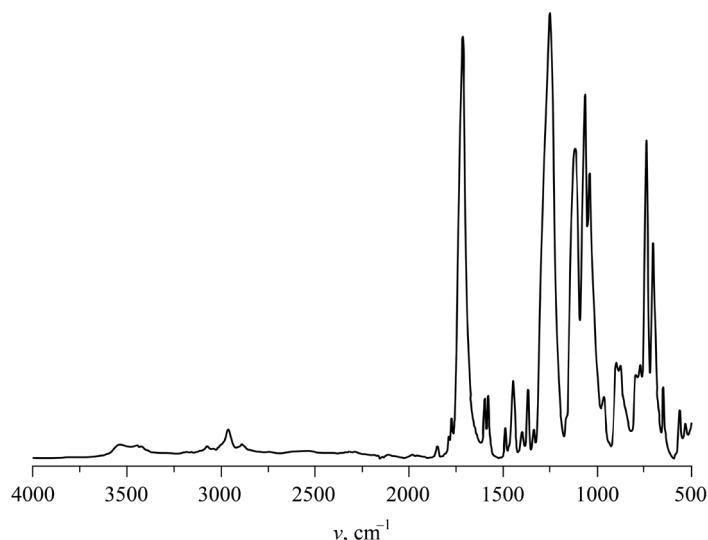


Рис. 1. ИК-Фурье спектр образца ОЕР-1 (олигоэтиленфталат).
Fig. 1. Fourier-transform infrared (FTIR) spectrum of the OEP-1 sample (oligoethylene phthalate).

Таблица. Состав, степень поликонденсации и термические характеристики сополимеров
Table. Composition, polycondensation degree and thermal characteristics of copolymers

Полимер Polymer	Соотношение терефталата и фталата Terephthalate to phthalate ratio	Степень поликонденсации Degree of polycondensation	Температура стеклования, °С Glass transition temperature, °C	Температура плавления, °С Melting point, °C	Теплота плавления, Дж/г Heat of fusion, J/g
РЕТ-1	100:0	135	78.4	250.4	71.2
РЕРТ-5:95	95:5	53	75.3	242.4	61.1
РЕРТ-10:90	90:10	33	72.2	233.3	53.6
РЕРТ-15:85	85:15	24	69.5	220.8	45.4

коррелируют с известными данными как по температурам стеклования [28], так и по снижению теплот [28] и температур [29] плавления. При увеличении соотношения в образце фталата к терефталату с 0 (образец РЕТ-1) до 15 (образец РЕРТ-15:85) снижение температуры плавления с 250 до 221 °С и теплоты плавления с 71 до 45 Дж/г подтверждает нарушение структуры кристаллов при изменении регулярности цепи. Также происходит снижение температуры стеклования с 78 до 70 °С при том же увеличении концентрации фталата в полимере.

Состав полученных ПЭФТ подтвержден методом ИК-спектроскопии. Положение и интенсивность пиков на спектрах образцов (рис. 2) соответствует теоретическим данным [6, 29].

Полупериоды кристаллизации были рассчитаны по изотермическим кривым ДСК сополимеров. Полупериоды кристаллизации сополимеров при разных температурах приведены на рис. 3.

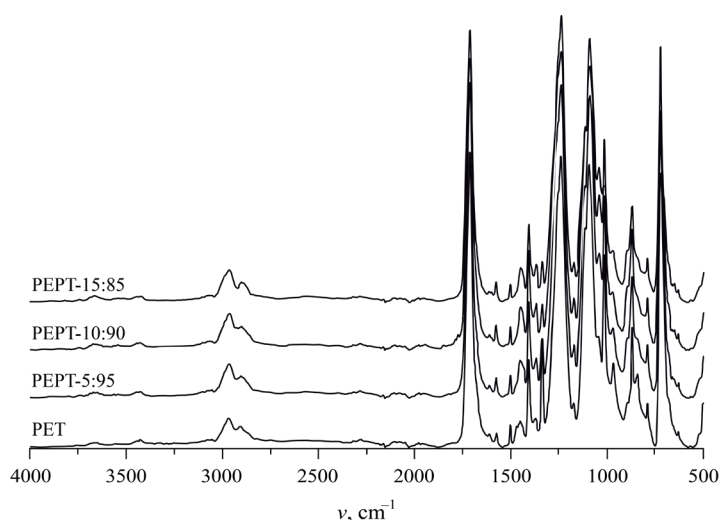


Рис. 2. ИК-Фурье спектры образцов ПЭТ, ПЭФТ-5:95, ПЭФТ-10:90 и ПЭФТ-15:85.

Fig. 2. FTIR spectra of PET, PEPT-5:95, PEPT-10:90, and PEPT-15:85 samples.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одновременно протекающие реакции гликолиза и межцепного обмена могут быть использованы как способ получения аморфных сложных сополиэфиров на основе вторичного ПЭТ. Подтверждена гипотеза о возможности использования малого количества олигоэфирного модификатора для получения сополимера на основе ПЭТ с высокой скоростью и без снижения молекулярной массы до значений, характерных для мономера или олигомера.

Введение фталата в макромолекулы ПЭТ позволяет снизить температуру стеклования, температуру и теплоту плавления сополимера. Также можно наблюдать замедление кристаллизации при увеличении концентрации фталата, о чем свидетельствуют полупериоды кристаллизации. Сравнение изотерм кристаллизации ПЭФТ с изотермами кристаллизации других сложных сополиэфиров позволяет сделать вывод о хорошей способности фталата замедлять кристаллизацию.

Вклад авторов

К.А. Киршанов – планирование и проведение исследований, сбор и анализ материалов экспериментов, написание текста статьи;

А.Ю. Гервальд – руководство и научное консультирование;

Р.В. Томс – научное консультирование и помощь в обработке полученных результатов;

А.Н. Лобанов – руководство и подготовка материала к публикации.

Authors' contributions

K.A. Kirshanov – planning and conducting research, collecting and analyzing experimental materials, writing the manuscript;

A.Yu. Gervald – management and scientific consulting;

R.V. Toms – scientific consulting and assistance in processing the results obtained;

A.N. Lobanov – management and preparation of material for publication.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.

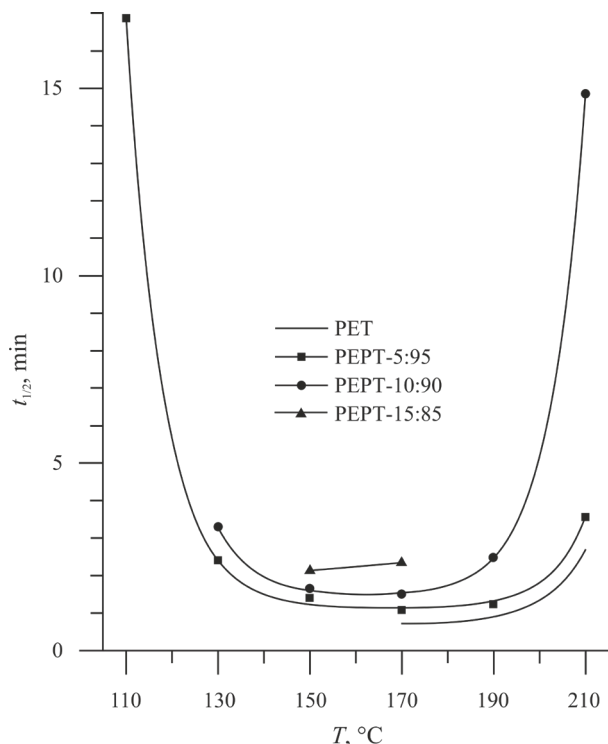


Рис. 3. Изотермические полупериоды кристаллизации $t_{1/2}$, мин, образцов ПЭТ [32], PEPT-5:95, PEPT-10:90 и PEPT-15:85 при разных температурах T , °C.

Fig. 3. Isothermal crystallization half-times $t_{1/2}$, min, of PET samples [32], PEPT-5:95, PEPT-10:90, and PEPT-15:85 at different temperatures T , °C.

Полупериоды кристаллизации с увеличением концентрации сомономера показывают рост, типичный для сополимеров на основе ПЭТ.

С точки зрения снижения кристалличности фталевый ангидрид как модификатор уступает ЦГДМ [15] и изосорбиду [31], но превосходит 2-метил-1,3-пропандиол [24] и фурандикарбоновую кислоту [32].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Scheirs J., Long T.E. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. London: John Wiley & Sons, Ltd; 2003. 750 p. <https://doi.org/10.1002/0470090685>
2. George N., Kurian T. Recent Developments in the Chemical Recycling of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) Waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014;53(37):14185–14198. <https://doi.org/10.1021/ie501995m>

3. Khoonkari M., Haghghi A.H., Sefidbakht Y., Shekoohi K., Ghaderian A. Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts. *Int. J. Polym. Sci.* 2015;1–11. <https://doi.org/10.1155/2015/124524>
4. Raheem A.B., Noor Z.Z., Hassan A., Hamid M.K.A., Samsudin S.A., Sabeen A.H. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review. *J. Clean. Prod.* 2019;225:1052–1064. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.019>

5. Liu B., Lu X., Ju Z., Sun P., Xin J., Yao X., Zhou Q., Zhang S. Ultrafast homogeneous glycolysis of waste polyethylene terephthalate via a dissolution-degradation strategy. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018;57(48):16239–16245. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03854>
6. Киршанов К.А., Гервальд А.Ю., Томс Р.В. Получение сложных олигоэфиров направленной гликолитической деструкцией отходов полиэтилентерефталата. *Пластические массы.* 2020;1(11–12):51–53. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-51-53>
- [Kirshanov K.A., Gervald A.Yu., Toms R.V. Obtaining oligoesters by directed glycolytic destruction of polyethylene terephthalate waste. *Plasticheskie massy.* 2020;1(11–12):51–53 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-51-53>]
7. Киршанов К.А., Томс Р.В. Исследование гликолиза полиэтилентерефталата смесью бис(2-гидроксиэтил) терефталата и его олигомеров. *Пластические массы.* 2021;1(3–4):50–52. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-50-52>
- [Kirshanov K.A., Toms R.V. Study of polyethylene terephthalate glycolysis with a mixture of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate and its oligomers. *Plasticheskie massy.* 2021;1(3–4):50–52 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-50-52>]
8. El Mejjatti A., Harit T., Riahi A., Khiari R., Bouabdallah I., Malek F. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). Application to the synthesis of multiblock copolyesters. *eXPRESS Polymer Letters.* 2014;8(8):544–553. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.58>
9. Борисов В.А. Некоторые способы рециклинга вторичного полиэтилентерефталата. *Известия Кабардино-Балкарского Государственного Университета.* 2013;3(5):18–23.
- [Borisov V.A. Some ways of recycling the secondary polyethylene terephthalate. *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo Gosudarstvennogo Universiteta = Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University.* 2013;3(5):18–23 (in Russ.).]
10. Colomines G., Robin J.-J., Tersac G. Study of the glycolysis of PET by oligoesters. *Polymer.* 2005;46(10):3230–3247. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.047>
11. Litmanovich A.D., Plate N.A., Kudryavtsev Y.V. Reactions in polymer blends: interchain effects and theoretical problems. *Progress in Polymer Science.* 2002;27:915–970. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00003-5)
12. Krentsel' L.B., Makarova V.V., Kudryavtsev Ya.V., Govorun E.N., Litmanovich A.D., Markova G.D., Vasnev V.A., Kulichikhin V.G. Interchain exchange and interdiffusion in blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate). *Polym. Sci. Ser. A.* 2009;51(11–12):1241–1248. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09110091>
13. Heidarzadeh N., Rafizadeh M., Taromi F.A., del Valle L.J., Franco L., Puiggali J. Biodegradability and biocompatibility of copoly(butylene sebacate-co-terephthalate)s. *Polym. Degrad. Stab.* 2017;135:18–30. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.013>
14. Collins S., Peace S.K., Richards R.W., MacDonald W.A., Mills P., King S.M. Transesterification in poly(ethylene terephthalate). Molecular weight and end group effects. *Macromolecules.* 2000;33(8):2981–2988. <https://doi.org/10.1021/ma991637>
15. Turner S.R. Development of amorphous copolyesters based on 1,4-cyclohexanedimethanol. *J. Polym. Sci.: A: Polym. Chem.* 2004;42(23):5847–5852. <https://doi.org/10.1002/pola.20460>
16. Shirali H., Rafizadeh M., Taromi F.A. Synthesis and characterization of amorphous and impermeable poly(ethylene-co-1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate)/organoclay nanocomposite via *in situ* polymerization. *J. Compos. Mater.* 2014;48(3):301–315. <https://doi.org/10.1177/0021998312471566>
17. Granado A., Iturriza L., Eguiazabal J.I. Structure and mechanical properties of blends of an amorphous polyamide and an amorphous copolyester. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014;131(18):40785. <https://doi.org/10.1002/app.40785>
18. Tingting C., Guodong J., Jun Z. Isothermal crystallization behavior and crystal structure of poly(ethylene-terephthalate-co-1,4-cyclohexylenedimethyleneterephthalate) (P(ET/CT)) copolyesters. *Cryst. Res. Technol.* 2014;49(4):232–243. <https://doi.org/10.1002/crat.201300369>
19. Tingting C., Guodong J., Jun Z. Alkali resistance of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) copolyesters: the role of composition. *Polym. Degrad. Stab.* 2015;120:232–243. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.008>
20. Seung W.H., Hee S.M., Jong S.B., Eui S.Y., Seung S.I. Synthesis and crystallization behaviors of modified PET copolymers. *Fibers Polym.* 2012;1(2):76–82. <https://doi.org/10.1007/BF02875189>
21. Nagahata R., Sugiyama J., Velmathi S., Nakao Y., Goto M., Takeuchi K. Synthesis of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) by copolymerization of ethylene isophthalate cyclic dimer and bis(2-hydroxyethyl) terephthalate. *Polym. J.* 2004;36(6):483–488. <https://doi.org/10.1295/polymj.36.483>
22. Liyuan S., Yajie Z., Jinggang W., Fei L., Zhen J., Xiaoqing L., Jin Z. 2,5-Furandicarboxylic acid as a sustainable alternative to isophthalic acid for synthesis of amorphous poly(ethylene terephthalate) copolyester with enhanced performance. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018;47186. <https://doi.org/10.1002/app.47186>
23. Kim J.H., Lee S.Y., Park J.H., Lyoo W.S., Noh S.K. Kinetics of polycondensation and copolycondensation of bis(3-hydroxypropyl terephthalate) and bis(2-hydroxyethyl terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 2000;77(3):693–698. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000718\)77:3<693::AID-APP24>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000718)77:3<693::AID-APP24>3.0.CO;2-Q)
24. Lewis C.L., Spruiell J.E. Crystallization of 2-methyl-1,3-propanediol substituted poly(ethylene terephthalate). I. Thermal behavior and isothermal crystallization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006;100(4):2592–2603. <https://doi.org/10.1002/app.22786>
25. Tsai Y., Fan C-H., Wu J-H. Synthesis, microstructures and properties of amorphous poly(ethylene terephthalate-co-tricyclodecanedimethylene terephthalate). *J. Polym. Res.* 2016;23(3):23–42. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-0933-5>
26. Legrand S., Jacquelin N., Amedro H., Saint-Loup R., Pascault J.-P., Rousseau A., Fenouillot F. Synthesis and properties of poly(1,4-cyclohexanedimethylene-coisosorbide terephthalate), a biobased copolyester with high performances. *Eur. Polym. J.* 2019;115:22–29. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.03.018>
27. Wang B., Zhang Y., Song P., Guo Z., Cheng J., Fang Z. Synthesis, characterization, and properties of degradable poly(l-lactic acid)/poly(butylene terephthalate) copolyesters containing 1,4-cyclohexanedimethanol. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011;120(5):2985–2995. <https://doi.org/10.1002/app.33373>
28. Lee B., Lee J.W., Lee S.W., Yoon J., Ree M. Synthesis and non-isothermal crystallization behavior of poly(ethylene phthalate-co-terephthalate)s. *Polym. Eng. Sci.* 2004;44(9):1682–1691. <https://doi.org/10.1002/pen.20168>

29. Connor D.M., Allen S.D., Collard D.M., Liotta C.L., Schiraldi D.A. Effect of comonomers on the rate of crystallization of pet: U-turn comonomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001;81(7):1675–1682. <https://doi.org/10.1002/app.1599>

30. Du B., Yang R., Xie X. Investigation of hydrolysis in poly(ethylene terephthalate) by FTIR-ATR. *Chin. J. Polym. Sci.* 2014;32(2):230–235. <https://doi.org/10.1007/s10118-014-1372-6>

31. Descamps N., Fernandez F., Heijboer P., Saint-Loup R., Jacquelin N. Isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate) copolymerized with various amounts of isosorbide. *Appl. Sci.* 2020;10(3):1046. <https://doi.org/10.3390/app10031046>

32. Terzopoulou Z., Papadopoulos L., Zamboulis A., Papageorgiou D.G., Papageorgiou G.Z., Bikiaris D.N. Tuning the properties of furandicarboxylic acid-based polyesters with copolymerization: a review. *Polymers.* 2020;12(6):1209. <https://doi.org/10.3390/polym12061209>

Об авторах:

Киршанов Кирилл Андреевич, аспирант, инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kirill_kirshanov@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2611-2217>

Гервальд Александр Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: gervald@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0003-0843-7082>

Томс Роман Владимирович, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: toms.roman@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-6911-1636>

Лобанов Андрей Николаевич, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: anlobanov@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6435-4965>

About the authors:

Kirill A. Kirshanov, Postgraduate Student, Engineer, S.S. Medvedev Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kirill_kirshanov@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2611-2217>

Alexander Yu. Gervald, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, S.S. Medvedev Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: gervald@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0003-0843-7082>

Roman V. Toms, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, S.S. Medvedev Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: toms.roman@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-6911-1636>

Andrey N. Lobanov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, S.S. Medvedev Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: anlobanov@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6435-4965>

Поступила: 30.11.2021; получена после доработки: 10.01.2022; принята к опубликованию: 08.04.2022.
The article was submitted: November 30, 2021; approved after reviewing: January 10, 2022; accepted for publication: April 08, 2022.