

ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

**А.Б. Жураев, Т.А. Низамов, Р.И. Адиллов, М.Г. Алимухамедов,
Ф.А. Магруппов**

Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

С развитием технологии полимеров потребление пластмасс в быту увеличивается изо дня в день. Это приводит к повышению с одной стороны комфортности жизни, с другой - уровня загрязнения окружающей среды. При этом остро встает вопрос рациональной утилизации полимерных отходов.

Большую часть полимерных бытовых отходов составляют полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) упаковочные материалы, в виде бутылок из под напитков, масел и т.д. Анализ литературных данных показывает, что существующие способы переработки отходов ПЭТФ упаковок можно разделить на две основные группы: физический (механический) и химический [1-3]. Основой физического метода переработки ПЭТФ-отходов является измельчение их механическим воздействием и получение различных изделий повторной переработкой существующими методами. Необходимо отметить, что этот способ полностью не решает проблему утилизации бытовых отходов ПЭТФ. В тоже время, другим распространенным методом переработки ПЭТФ отходов является их химическая переработка путем алкоголиза, гидролиза, аминолиза [4,5]. При этом возможно получение исходного сырья для производства пенополиуретанов, лаков, клеев, алкидных смол и ненасыщенных полиэфиров (НПЭФ). Привлекательность и приемлемость данного направления заключается в том, что с его помощью можно организовывать производства широко применяемых полимеров и полимерных композиционных материалов, отсутствующих по тем или иным причинам в различных регионах.

Данное сообщение посвящено исследованию химической деструкции ПЭТФ бытовых отходов алкоголизом и получению на их основе ненасыщенных полиэфирных смол.

Экспериментальная часть

В работе использовали измельченные до размера 2-3 мм ПЭТФ частицы, диэтиленгликоль (ДЭГ) по ГОСТ 10136-77, содержание основного вещества не менее 97,4%, малеиновый ангидрид марки "химический чистый" по ГОСТ 58540-78, содержание основного вещества 99,6%. Синтез НПЭФ осу-

ществляли в четырехгорлой колбе снабженной механической мешалкой с масляным затвором, трубкой для ввода инертного газа, ловушкой Дина-Старка соединенной обратным холодильником, термометром. В колбу загружают 1 г-экв измельченных ПЭТФ отходов и от 0,5 до 4 Г-экВ ДЭГ. При энергичном перемешивании температуру доводят до 493К и выдерживают в течении определенного времени. Затем в реакционную массу охлаждают до 303 ± 5 К и добавляют стехиометрическое количество малеинового ангидрида. Далее включают мешалку и нагревают реакционную массу пропуская слабую струю очищенного от кислорода инертного газа до 493К и выдерживают реакционную массу при этой температуре в течении заданного времени. Под конец синтеза создают слабое разрежение для полной отгонки конденсационной воды. Выход полиэфира составлял 90-92%. За ходом синтеза наблюдали по изменению физико-химических свойств. ИК-спектры снимали на приборе "Спекорд-75 IR". Образцы готовили в виде тонкой пленки между двумя пластинками из KBr или в виде пластинок прессованием с KBr.

Для алкоголиза ПЭТФ использованы диолы (этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, дифенилолпропан), триолы (глицерин, триметилпропан, триэтанолмин), тетрол-пентаэритрит [6,7]. При этом выбор деструктирующего агента зависит от дальнейшего применения продукта деструкции. Так, диолы использованы с целью получения ненасыщенных полиэфиров для уретановых материалов, ненасыщенных полиэфиров, триолы и тетролы для получения модификаторов алкидных смол и т.п. [8-10].

В своих исследованиях мы изучили алкоголиз ПЭТФ диэтиленгликолем. Выбор диэтиленгликоля в качестве деструктирующего агента обусловлен его широким применением для синтеза ненасыщенных полиэфиров.

В качестве параметров оптимизации выбрали кислотное число, содержание гидроксильных групп, эфирное число, температуру плавления, среднечисловую молекулярную массу продукта реакции, факторов влияющих на эти параметры температуру, продолжи-

тельность алкоголиза, количество ДЭГ. При этом с целью получения чистого без примесей конечных продуктов (ненасыщенные полиэфиры) алкоголиз проводили в отсутствие катализатора.

Предварительные опыты показали, что взаимодействие ПЭТФ и ДЭГ с заметной скоростью протекает с 453К. При дальнейшем повышении температуры до 510К наблюдается увеличение значений содержания гидроксильных групп от 6,4 до 8,8 %, кислотного числа от 2,2 до 6,7 мгКОН/г, понижение значений эфирного числа и молекулярной массы от 480 до 395 мгКОН/г и от 550 до 360 соответственно. Изложенные данные свидетельствуют о том, что с повышением температуры растет глубина деструкции. Полученные результаты хорошо согласуются данными работы [11,12], где исследован алкоголиз полиэтилентерефталата в присутствии гликоля. Повышение значения кислотного числа с увеличением температуры, по видимому связано образованием осколков макромолекул, содержащих концевые карбоксильные группы. Наличие карбоксильных групп увеличивает вероятность протекания поликонденсации и росту молекулярной массы продуктов алкоголиза. В этой связи дальнейшие исследования мы проводили при температуре 493К.

Другим основным параметром влияющим на процесс алкоголиза является продолжительность реакции. С увеличением продолжительности алкоголиза от 120 до 900 минут наблюдается понижение значений кислотного числа от 4,6 до 3,5 мгКОН/г, эфирного числа от 430 до 320 мгКОН/г, температуры плавления от 429 до 369К, содержания гидроксильных групп от 9,3 до 8,5 % и повышение молекулярной массы от 365 до 420. Изменение концентрации гидроксильных групп в пределах ошибки эксперимента можно считать неизменным. Это связано с тем, что по ходу процесса общее число гидроксильных групп остается постоянным. Аналогичные результаты получены и в работе [13].

Снижение концентрации сложноэфирных групп с увеличением продолжительности процесса связано с протеканием обменных реакций по ним. В результате этих реакций молекулярная масса продуктов алкоголиза должна уменьшаться. Наблюдаемым незначительным повышением молекулярной массы можно пренебречь, так как значения молекулярной массы рассчитывались по числу концевых групп.

Количество деструктирующего агента также оказывает влияние на ход процесса (рис.1).

При увеличении количества ДЭГ от 0,72 до 4 г-экв на 1 г-экв ПЭТФ отходов происходит увеличение содержания гидроксильных групп от 8,5 до 20,6%, кислотного числа 5,3 до 7,4 мгКОН/г, уменьшение значения эфирного числа от 366 до 175, температуры плавления от 383 до 298К и молекулярной массы до 175. Изложенное свидетельствует о том, что увеличение количества ДЭГ приводит к повышению степени деструкции полимера, подтверждением чего является и уменьшение молекулярной массы. Необходимо отметить, что резкое падение значения молекулярной массы при добавлении даже небольших количеств деструктирующего агента при процессе алкоголиза является характерной особенностью реакции деструкции полимеров, которая отмечена и в работах [11-13].

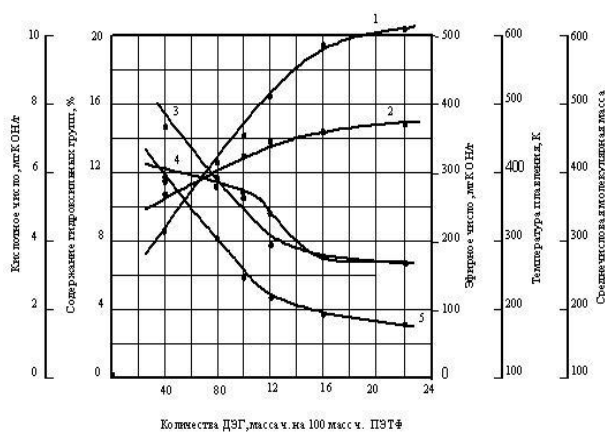


Рисунок 1 – Влияние количества ДЭГ на свойства продуктов алкоголиза. 1 - содержание гидроксильных групп, 2 - кислотное число, 3 - эфирное число, 4 - температура плавления, 5 - среднечисловая молекулярная масса

В некоторых работах [14] отмечено, что при взаимодействии ПЭТФ с полиолами по истечении некоторого времени в синтезе протекает обратная химической деструкции реакция – поликонденсация. Это приводит к росту молекулярной массы и уменьшению гидроксильных групп. Для выявления такого хода процесса нами осуществлено отделение высокомолекулярной части продукта алкоголиза полиэтилентерефталата (ПАПЭТ) от низкомолекулярной. Анализ высокомолекулярной части (остатки макромолекул ПЭТФ) показал, что с увеличением продолжительности алкоголиза происходит уменьшение среднечисловой молекулярной массы, рост концентрации гидроксильных групп. Соответственно уменьшается температура плавления

ния и эфирное число продуктов распада (отмытых от растворимой части). Совокупность приведенных данных позволяет заключить, что в исследованных нами условиях протекает, в основном алкоголиз, сопровождаемый образованием низкомолекулярных продуктов; рост молекулярной массы не происходит.

Таким образом в случае алкоголиза диолами химическая деструкция ПЭТФ протекает до конца образования низкомолекулярных диолов.

Из серии синтезированных олигомеров с целью выявления строения ПАПЭТ на свойства конечных продуктов были отобраны продукты алкоголиза, полученные при соотношении ПЭТФ:ДЭГ

1:0,72 г-экВ/г-экВ (продукт 107),

1:1,8 г-экВ/г-экВ (продукт 118),

1:4 г-экВ/г-экВ (продукт 140).

Проведенные исследования показали, что при алкоголизе ПЭТФ диэтиленгликолем происходит уменьшение молекулярной массы полимера за счет протекания обменных реакций по сложноэфирным группам. Увеличение продолжительности реакции и количества диэтиленгликоля способствуют более глубокому протеканию алкоголиза. В результате алкоголиза ПЭТФ диэтиленгликолем образуется смесь относительно низкомолекулярных диолов. Полученная смесь диолов может участвовать в реакциях характерных для спиртов, например, взаимодействуя с органическими кислотами образуют сложные эфиры. При этом если используемая органическая кислота или ангидрид кислоты в составе имеет двойные связи (например, малеиновый ангидрид) образуются ненасыщенные полиэфиры (НПЭФ).

С целью изучения влияния выбранных ПАПЭТ на физико-химических свойств НПЭФ, были получены НПЭФ со следующими физико-химическими свойствами (таблица 1).

Из данных табл. видно, что с уменьшением молекулярной массы ПАПЭТ при переходе от продукта 107 к продукту 140, у НПЭФ на их основе наблюдается понижение молекулярной массы от 2350 до 1160, температуры плавления от 335 до 315К, повышение значения гидроксильных групп от 24,0 до 48,2, кислотного числа от 22,5 до 42,4 мгКОН/г, эфирного числа от 510 до 540 мгКОН/г и бромного числа от 6,3 до 9,3 г/100.

Таблица 1 – Влияние физико-химических свойств продуктов алкоголиза на свойства синтезированных на их основе НПЭФ

Показатели	НПЭФ на основе ПАПЭТ		
	Продукт 107	Продукт 118	Продукт 140
Содержание гидроксильных групп, %	24,0	35,0	48,2
Кислотное число, мгКОН/г	22,5	32	42,4
Эфирное число, мгКОН/г	510	514	540
Температура плавления, К	335	323	315
Среднечисловая молекулярная масса	2350	1600	1160
Бромное число, г/100	6,3	8,5	9,3

Такое явление связано с тем, с уменьшением молекулярной массы ПАПЭТ в макромолекуле происходит возрастание концентрации двойных связей в составе НПЭФ

Для подтверждения вышесказанных предположений была привлечена ИК-спектроскопия (рис. 2).

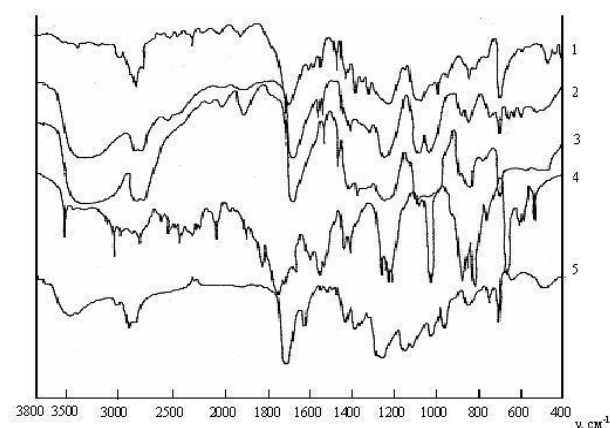


Рисунок 2 – ИК-спектры исходного ПЭТФ (1), ДЭГ (2), продуктов алкоголиза ПЭТФ (3), малеинового ангидрида (4)

На ИК-спектрах ПЭТФ (1), имеются полосы поглощения характерные для С=О группы (1725см^{-1}), бензольных циклов ($1580, 1506\text{см}^{-1}$) метиленовых групп ($2940, 2880, 1440\text{см}^{-1}$), валентное колебание –С–О– связи сложноэфирных групп (1263см^{-1}). На ИК-спектрах ДЭГ (2) имеются полосы поглоще-

ния ассоциированных гидроксильных групп ($3600-3412\text{см}^{-1}$), метиленовых групп ($2946, 2879\text{ см}^{-1}$), валентное колебание простых эфирных связей $-C-O-C-$ ($1290, 1126, 1074\text{ см}^{-1}$). На ИК-спектрах Продуктах-107 неотмытого продукта алкоголиза (3) имеются полосы поглощения гидроксильных групп (3419 см^{-1}), метиленовых групп (2967 см^{-1}), карбонильных, сложноэфирных групп ($1715, 1270\text{ см}^{-1}$), 1,4-дизамещенного ароматического кольца (1132 см^{-1}), ароматических колец ($1578, 1506, 715\text{ см}^{-1}$), простых эфирных связей ($1129, 1075\text{ см}^{-1}$), ацетатной полосы (1276 см^{-1}), первичных гидроксильных групп (1020 см^{-1}). На ИК-спектрах малеинового ангидрида (4) наблюдаются полосы поглощения характерные для ангидридных групп ($1848, 1780\text{ см}^{-1}$), ненасыщенных $-C=C-$ связей (3080 см^{-1}). На ИК-спектрах синтезированных НПЭФ (5) на основе ПАПЭТ и МА имеются полосы поглощения метиленовых групп ($2956, 2881\text{ см}^{-1}$), полосы поглощения бензольного кольца совмещенной $-C=C-$ связями ($1450, 1507, 1558\text{ см}^{-1}$), пики характерных полос поглощения ненасыщенных связей ($1646, 1647\text{ см}^{-1}$), валентные колебания простых эфирных связей ($1043, 1132, 1163\text{ см}^{-1}$), наблюдается исчезновение полосы поглощения ангидридных групп в МА (1780см^{-1}) [15].

Отсутствие на ИК-спектрах НПЭФ полос поглощения характерных для гидроксильных и ангидридных групп, наличие в структуре НПЭФ $-C=C-$ связей свидетельствует об образовании ненасыщенных полиэфиров.

Таким образом проведенные комплексные исследования позволили оптимизировать процесс утилизации ПЭТФ бытовых отходов алкоголизом, оптимизировать процесс химической деструкции и показать принципиальную возможность получения ненасыщенных полиэфиров из бытовых ПЭТФ отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Жураев А.Б., Адилов Р.И., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А. Пути утилизации бытовых отходов полиэтилентерефталата / Пластическая масса. – 2005. – № 3. – С. 47-53.
2. Кузнецов С.В. Вторичные пластики: переработка ПЭТФ отходов // Пласт. массы. – 2001. – № 9. – С.3-7.
3. Деркач Я.С. Переработка отходов бытовой ПЭТ тары// Полимер матер.: изделия. оборуд. технол. – 2001. – № 5. – С. 6-7.
4. Роберт Ф. Б.Вторичная переработка ПЭТФ // Пласт. массы. – №1. – 2003. – С. 3.
5. Заявка 113424 ЕПВ. Method of recovering chemical species by depolymerization of polyethyleneterephthalate and related use. Massimo Broccatlli., Оpubл. 19.09.2001.
6. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфиры. – М.: Химия, 1977. – 231 с.
7. Бенинг Г.В. Ненасыщенные полиэфиры. Строение и свойства / пер. с англ. Под ред. Л.Н. Седова. – М.: Химия, 1968. – 256 с.
8. Кудюков Ю.П., Савицкая А.В., Маслош В.З. и др. Кинетика реакции ПЭТФ с триметилолпропаном. Влияние условий массапереноса.// Доклады АН Украинской ССР. – 1991. – №3. – С. 117-118.
9. Цейтлин Г.М., Пилунов Г.А., Михитарова З.А., Титов А.Ю. Алкоголиз полиэтилентерефталата пентаэритритом // Химическая промышленность. – 2002. – №11. – С. 16-20.
10. Заявка 2000107900/04 Россия, Способ получения алкидных олигомеров/ Пилунов Г. А., Михитарова З. А., Цейтлин Г. М., Крючков А. Н. Оpubл. 10.12.2001.
11. В.В. Коршак, С.В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – С. 76.
12. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Замятина В.А. О гетероцепных полимерах. Сообщение II. Химическая деструкция полиэтилентерефталата.// Известия АН СССР, ОХН, 1958. – №5. – С. 614-617.
13. Дума В.Н. Модифицирование ненасыщенных полиэфиров олигомерными соединениями // Пласт. массы. – 1990. – №9. – С. 56-58.
14. Кудюков Ю.П., Маслош В.З. и др. Перезтерификация полиэтилентерефталата полиолами // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1993. – №3. – С. 3-4.
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.