

DOI: 10.32743/UniTech.2021.89.8.12182

**ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ
ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА****Мурзаев Рустам Камилович**

соискатель,
Ташкентский химико-технологический институт (ТХТИ),
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: hartum83@mail.ru

Вафаев Ойбек Шукурлаевич

д-р философии (PhD), ст. науч. сотр.,
ООО Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, п/о Ибрат
E-mail: vafaev.oybek@mail.ru

Абдумавлянова Мамура Косимовна

канд. хим. наук, доцент,
ООО Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mamura@mail.ru

Содикова Мунира Рустамбековна

д-р философии (PhD),
ООО Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: munsod@mail.ru

**RESEARCH OF THE SYNTHESIS OF HYDROXYL-CONTAINING OLIGOMERS
FROM SECONDARY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE****Rustam Murzaev**

Applicant of the Chemical Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Oybek Vafaev

Doctor of Philosophy (PhD), Senior Research Associate,
LLC Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Mamura Abdumavlyanova

Cand. chem. sci., associate professor,
Tashkent Chemical Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Munira Sodikova

Doctor of Philosophy (PhD),
Tashkent Chemical Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В работе приведены результаты исследования процесса алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) диэтиленгликолем (ДЭГ). При этом основное внимание уделено определению оптимальных условий образования гидроксилсодержащих олигомеров. Изменяя продолжительность алкоголиза от 0,5 до 7 часов, тип и количество катализатора (ацетат цинка, тетрабутоксититан), удалось получить гидроксилсодержащие олигомеры с разным гидроксильным числом и молекулярной массой.

ABSTRACT

The paper presents the results of a study of the process of alcoholysis of secondary polyethylene terephthalate (PETP) with diethylene glycol (DEG). At the same time, the main attention is paid to determining the optimal conditions for the formation of hydroxyl-containing oligomers. By changing the duration of alcoholysis from 0.5 to 7 hours, the type and amount of catalyst (zinc acetate, tetrabutoxytitanium), it was possible to obtain hydroxyl-containing oligomers of different hydroxyl number and molecular weight.

Ключевые слова: гидроксилсодержащие олигомеры, гидроксильное число, молекулярная масса, температура каплепадения, полиэтилентерефталат, диэтиленгликоль.

Keywords: hydroxyl-containing oligomers, hydroxyl number, molecular weight, dropping point, polyethylene terephthalate, diethylene glycol.

Введение. Одна из самых актуальных современных проблем охраны окружающей среды – предотвращение накопления отходов производств и потребления. Полимерные материалы составляют большую долю бытовых и промышленных отходов, поступающих на утилизацию и мусорные свалки. Благодаря высокой стойкости к воздействию агрессивных сред окружающей среды данные материалы сохраняются в естественных условиях в течение длительного времени (например, полиэтилентерефталат – в течение 80 лет). Решением проблемы загрязнения бытовыми отходами из полимерного материала и снижение негативного воздействия на окружающую среду может стать технологическое развитие переработки полимерных отходов и применение новых технологий. Переработка полимерных материалов и получение на их основе различных олигомерных соединений способствует сбережению использования первичных ресурсов, уменьшению потребления энергии, снижению себестоимости выпускаемой продукции.

Основными методами переработки полимерных материалов являются механический, химический и термический рециклинг. Механический рециклинг включает переработку как чистых, незагрязненных, однотипных отходов, так и смеси полимерных материалов с той или иной степенью загрязнения. Отличается простотой и низкими затратами. Переработанные остатки или отходы либо смешиваются с исходным материалом, либо используются как второсортный материал. Механическая переработка полимерных материалов может включать:

1) уменьшение размера полимерных материалов и различных примесей с помощью дробилок, резательных и измельчительных машин;

2) отделение полимеров от отходов других материалов путем сортировки;

3) чистку;

4) сушку и др.

Термический рециклинг включает в себя сжигание вторичных полимерных материалов, образующихся в виде отходов. При отсутствии других возможностей утилизации сжигание в целях использования энергии является эффективным средством уменьшения объема отходов органических материалов, при этом количество энергии зависит от типа полимера.

Химический рециклинг (chemical recycling) используется для переработки полимерных молекул, в

результате которого образуются новые структуры, т.е. превращаются в мономеры или олигомеры, впоследствии используемые в качестве сырья для производства новых продуктов.

Главные преимущества химического рециклинга:

1) меньшая потребность в сортировке полимерных материалов по сравнению с механической переработкой, иногда можно использовать неочищенные полимерные отходы, степень загрязнения которых исключает возможность механической переработки;

2) в некоторых случаях можно использовать отходы из смеси полимеров с восстановлением ценных продуктов из одного или более компонентов смеси;

3) при восстановлении мономеров очистка позволяет избавиться от химикатов-добавок и других примесей, а восстановленный чистый мономер можно использовать для производства новых оригинальных полимеров, в том числе контактирующих с пищевыми продуктами;

4) продукты повторной переработки легко вновь вводятся в производственный цикл;

5) появляется возможность переработки реактопластов;

6) продукты, полученные в результате химического разложения полимера, можно использовать без дальнейшей очистки, то есть процессы химической переработки становятся привлекательными с экономической точки зрения и дают мощный стимул для переработки отходов.

Гликолизом вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) полигликолями или окисью этилена можно получать полиолы, которые используются в производстве полиуретанов и ненасыщенных полиэфиров [4–6].

Ненасыщенные полиэферы на основе вторичного ПЭТФ могут быть использованы в качестве источника пластмасс для производства полимербетона и полимерных строительных материалов, при этом нет необходимости очищать вторичный ПЭТФ [2].

Вторичный ПЭТФ может быть использован в производстве красок на основе алкидных смол или полимеров. При использовании для деструкции вторичного ПЭТФ глицерина или моноглицеридов получают короткие молекулы полиэфира с концевыми гидроксильными группами, которые можно шить с помощью фталевого ангидрида. Если вместе с фталевой кислотой добавить жирные кислоты (например, льняное масло), то полиэфир будет реагировать и с

фталевой кислотой, и с жирными кислотами. Кроме того, фталевый ангидрид, жирные кислоты и глицерин будут реагировать между собой. В результате можно получить модифицированные алкидные полимеры, использующиеся в высококачественных алкидных лакокрасочных материалах и покрытиях [1].

Присутствие реактивных групп (преимущественно гидроксильных) на концах молекул, неограниченные варианты составов, а также возможность контроля средней молекулярной массы позволяют использовать продукты гликолиза вторичного ПЭТФ не только в процессах поликонденсации, но и в других областях, например для получения сложноэфирных пластификаторов. Так, описан способ получения пластификатора ПВХ на основе адипиновой кислоты и вторичного ПЭТФ [3].

Экспериментальная часть. Проведены исследования по изучению влияния условий синтеза получения гидроксилсодержащих олигомеров из вторичного полиэтилентерефталата.

Экспериментально получение гидроксилсодержащих олигомеров проводили следующим образом. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, капилляром для ввода инертного газа, добавляли 1 моль вторичного ПЭТФ и 1 моль диэтиленгликоля.

В течение 10–15 минут поднимали температуру до 120 °С и включали мешалку, затем температуру реакционной массы при постоянном перемешивании доводили до 200±5 °С, при этом синтез проводили при постоянном пропускании инертного газа (азот). При синтезе в качестве катализатора использовали ацетат цинка и тетрабутоксититаната в количестве от 0,2 до 1 %, время продолжительности синтеза составляло 6 часов.

Для изучения гидроксилсодержащих олигомеров исследовали физико-химические свойства образующихся продуктов алкоголиза. Полученные данные приведены в таблицах 1–3.

Таблица 1.

Зависимость изменения гидроксильных групп продуктов алкоголиза от молярного соотношения вторичного ПЭТФ:ДЭГ и времени алкоголиза

№	Продолжительность алкоголиза, мин	Соотношение вторичного ПЭТФ:ДЭГ, моль/моль			
		1:1	1:2	1:3	1:4
Гидроксильное число, %					
1	30	19,9	32	35,23	39,8
2	60	19,65	31,35	34,23	39,4
3	120	19,53	30,6	32,66	36,4
4	180	17,53	30,5	32,6	35,01
5	240	16,97	30,3	31,72	32,3
6	300	16,92	26,8	30,78	32,4
7	360	16,10	26,11	29,33	30,79

Из данных таблицы 1 видно, что при соотношении вторичного ПЭТФ:ДЭГ = 1:1 увеличение продолжительности процесса алкоголиза от 30 до 360 мин приводит к снижению гидроксильных групп в системе от 19,9 до 16,10, а при других соотношениях вторичного ПЭТФ:ДЭГ = 1:2; 1:3 и 1:4 происходит также

уменьшение гидроксильных групп от 32 до 26,11; от 35,23 до 29,33 и 39,8 до 30,79 % соответственно. Эти же данные показывают, что в продуктах алкоголиза по мере увеличения молярной доли ДЭГ от 1 до 4 молей происходит увеличение содержания гидроксильных групп от 16,1 до 30,79 %.

Таблица 2.

Температура каплепадения продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата с диэтиленгликолем

№	Продолжительность алкоголиза, мин	Соотношение вторичного ПЭТФ:ДЭГ, моль/моль			
		1:1	1:2	1:3	1:4
Температура каплепадения по Убеллоде, °С					
1	30	92	96	146	>180
2	60	80	92	98	152
3	120	76	74	92	128
4	180	74	129	92	120
5	240	93	134	84	126
6	300	92	134	140	130
7	360	90	130	124	138

Определение температур каплепадения по Убеллоде (таблица 2) показывает, что при соотношении вторичного ПЭТФ:ДЭГ = 1:1 наблюдается понижение температуры каплепадения от 92 до 74 °С при продолжительности алкоголиза 180 мин, затем с увеличением времени алкоголиза до 240 мин наблюдается повышение температуры каплепадения до 93 °С. В случае соотношения вторичного ПЭТФ:ДЭГ = 1:2 также происходит уменьшение температуры каплепадения от 96 до 74 °С в течение 120 мин, затем увеличение до 134 °С при продолжительности алкоголиза 240 минут.

Аналогичные изменения происходят и при соотношениях вторичного ПЭТФ:ДЭГ 1:3 и 1:4 моль/моль.

Наблюдаемое можно объяснить тем, что вначале идет интенсивный процесс алкоголиза со снижением температур каплепадения. Так как процесс обратимый, то в зависимости от соотношения вторичного ПЭТФ:ДЭГ после определенного промежутка времени идет обратный процесс поликонденсации, что и приводит к возрастанию температуры каплепадения по Убеллоде.

Результаты изменения молекулярной массы продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата с диэтиленгликолем в зависимости от времени и соотношения вторичного ПЭТФ:ДЭГ представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Изменение молекулярной массы продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата с диэтиленгликолем в зависимости от времени алкоголиза и соотношения вторичного ПЭТФ:ДЭГ

Продолжительность алкоголиза, час	Соотношение вторичного ПЭТФ:ДЭГ, моль/моль			
	1:1	1:2	1:3	1:4
0,5	342	375	400	358
1	334	370	368	340
2	334	359	335	338
3	330	520	340	324
4	347	525	339	438
5	368	533	465	465
6	389	540	497	482

По данным таблицы 3 видно, что с увеличением количества ДЭГ, взятого для синтеза от 1 до 4 моль на 1 моль вторичного ПЭТФ, первоначально наблюдается уменьшение среднечисловой молекулярной массы (продолжительность алкоголиза до 4 часов). После увеличения продолжительности процесса до 6 часов происходит постепенное повышение значений молекулярных масс во всех соотношениях. Например, при соотношениях вторичного ПЭТФ:ДЭГ = 1:4 моль/моль с увеличением продолжительности алкоголиза от 0,5 до 3 часов M_n снижается от 358 до 326, а с увеличением продолжительности до 6 часов происходит повышение значения M_n до 482.

Проведенные исследования показали, что с повышением продолжительности алкоголиза вторичного ПЭТФ с диэтиленгликолем наблюдается увеличение среднечисловой молекулярной массы.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в процессе алкоголиза вторичного ПЭТФ с диэтиленгликолем образуются гидроксилсодержащие олигомеры. При этом с увеличением продолжительности алкоголиза образуются гидроксилсодержащие олигомеры с более высокими значениями температур каплепадения по Убеллоде и молекулярной массой.

Полученный гидроксилсодержащий олигомер, агрегатное состояние которого жидкое и густожелистое, технологически приемлем для синтеза и получения депрессорных присадок для топлив.

Список литературы:

1. Khan A K and Chandra S (1995) Surface coatings from polyester waste, Paint India 45:33-40; CA 124:10992.
2. Rebeiz K S, Fowler D W and Paul D R (1993) High-performance polymer composites using recycled plastics, Trends Polym Sci 1:315-321; CA 120:324729.
3. Recycling of Waste PET: Usage as Secondary Plasticizer for PVC / S. Kilinc, T.B. Iyim, S. Emik, S. Ozgumus // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2005. – Vol. 44. – P. 1379.
4. Vaidya U R and Nadkarni V M (1987) Unsaturated polyesters from PET waste: kinetics of polycondensation, J Appl Polym Sci 34:235-245.
5. Vaidya U R and Nadkarni V M (1988) Polyester polyols for polyurethanes from PET waste: kinetics of polycondensation, J Appl Polym Sci 35:775-785.
6. Vaidya U R and Nadkarni V M (1989) Polyester-polyols from glycolized PET waste: effect of glycol type on kinetics of polyesterification, J Appl Polym Sci 38:1179-1190.