

Исследование закономерностей гликолиза отходов полиэтилентерефталата и свойств конечного продукта

Study of regularities of polyethylene terephthalate waste glycolysis and the properties of the final product

А.Т. ЖУРАЕВ, Ю.Х. КАРИМОВ, А.Б. ЖУРАЕВ, М.Г. АЛИМУХАМЕДОВ, Р.И. АДИЛОВ

A.T. JURAEV, YU.KH. KARIMOV, A.B. JURAEV, M.G. ALIMUKHAMEDOV, R.I. ADILOV

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Республика Узбекистан

Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Republic of Uzbekistan

asror_tcti@mail.ru

Переработка накапливающихся отходов ПЭТ (ПЭТ-О) считается экономически эффективной разработкой, становится важной глобальной проблемой и соответствует принципам устойчивого развития. Определены физико-химические свойства вторичного полиэтилентерефталата, оценены структура, фазовый состав полимера. Результаты этих исследований позволили заключить, что ПЭТ в процессе переработки, эксплуатации в виде бачкажек и хранения существенно не теряет в свойствах. Исключением является значение молекулярной массы, которая снижается до 19900, по-видимому, вследствие гидролитической деструкции. Анализ литературных данных выявил условия проведения гликолиза отходов полиэтилентерефталата. При определенных условиях проведен гликолиз ПЭТ-О, составлен материальный баланс процесса, по результатам которого рассчитаны степень конверсии ПЭТ-О и выход основного продукта гликолиза (88%). Продукт гликолиза фракционирован, определены физико-химические свойства каждой фракции. Показано, что основными продуктами гликолиза являются бис(гидроксиэтил)терефталат и его димер. Данное предположение подтверждено ИК- и ПМР-спектроскопическими исследованиями, ДСК анализом и встречным синтезом.

Ключевые слова: отходы полиэтилентерефталата, этиленгликоль, гликолиз, бис(гидроксиэтил)терефталат, димер бис(гидроксиэтил)терефталата, физико-химические свойства, ИК-спектроскопия, ПМР-спектроскопия, встречный синтез

Recycling of accumulated PET waste (PET-W) is considered to be a cost-effective development, becomes an important global issue and is in line with the principles of sustainable development. The physicochemical properties of recycled polyethylene terephthalate were determined, and the structure and phase composition of the polymer were evaluated. The results of these studies led to the conclusion that PET does not significantly lose properties during processing, operation in the form of bottles and storage. The exception is the molecular weight value, which decreases to 19900, apparently due to hydrolytic degradation. The analysis of literature data revealed the conditions of glycolysis of polyethylene terephthalate waste. The glycolysis of PET-W was carried out under the defined conditions, the material balance of the process was drawn up, the results of which were used to calculate the degree of conversion of PET-W and the yield of the main product of glycolysis (88%). The glycolysis product was fractionated and physicochemical properties of each fraction were determined. It is shown that the main products of glycolysis are bis(hydroxyethyl)terephthalate and its dimer. This assumption was confirmed by IR and proton NMR spectroscopic studies, DSC analysis and counter synthesis.

Keywords: polyethylene terephthalate waste, ethylene glycol, glycolysis, bis(hydroxyethyl)terephthalate, bis(hydroxyethyl)terephthalate dimer, physicochemical properties, IR spectroscopy, PMR spectroscopy, counter synthesis

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-47-52

Введение

Один из наиболее распространенных видов упаковки – бутылки из полиэтилентерефталата (ПЭТ) – в больших количествах скапливается на свалках. Поэтому переработка бытовых отходов, содержащих ПЭТ, считается одной из возможностей решения важной экологической проблемы за счет сокращения их количества. Химическая утилизация ПЭТ-бутылок, в частности, гликолиз, является экологически чистой реакцией, поскольку не образует остатков. Степень деградации вторичного ПЭТ при гликолизе зависит, в частности, от природы катализатора [1–3].

ПЭТ составляет около 25% всего объема образующихся бытовых отходов, поэтому его переработка в последние годы неуклонно растет, как по экологическим, так и по экономическим причинам. Для гликолиза отходов ПЭТ (ПЭТ-О) использовались различные катализаторы, такие как ацетаты, хлориды, оксиды металлов и т.д. [4].

В 2023 году мировой рынок полиэтилентерефталата оценивался в 48,43 млрд долларов США и, по прогнозам, вырастет с 52,94 млрд долларов США в 2024 году до 109,63 млрд долларов США к 2032 году [5]. В результате такого широкого использования ПЭТ возникают серьезные экологические и экономические про-

блемы. Поэтому утилизация отходов ПЭТ стала очень актуальной задачей. Исходя из накопленного опыта, химическая переработка данного вида отходов основана на проведении различных реакций (гидролиз, алкоголиз, метанолиз, ацедолиз, аминализ) с участием сложноэфирных групп ПЭТ-О [6].

Переработка ПЭТ-О считается экономически эффективной разработкой, становится важной глобальной проблемой и соответствует принципам устойчивого развития. Этот метод позволяет получить дополнительное сырье для промышленности, в частности, для производства высокомолекулярных соединений и целевых добавок к ним. Среди задач, ожидающих решения в этой области: сокращение времени реакции при переработке ПЭТ-О, поиск более мягких режимов реакции и увеличение выхода мономерного бисгидроксиэтилентерефталата (БГТФ). Алкоголиз ПЭТ-О имеет ряд преимуществ, так как процесс происходит в широком диапазоне температур 180–240°C с приемлемой скоростью и за короткое время [6].

Целью данной работы являлось изучение влияния условий проведения алкоголиза отходов полиэтилентерефталата этиленгликолем на строение конечного продукта и его физико-химические свойства.

Экспериментальная часть

Использованное сырьё

Этиленгликоль, производство Россия, очищали вакуумной перегонкой в интервале температур 110–115°C при остаточном давлении 0,90–0,97 кгс/см². Перегранный продукт имел показатель преломления $n_D = 1,4318$.

ПЭТ-О – бывшие в употреблении баклажки из-под напитков, собранные для проведения исследования, температура плавления – 240–250°C (капиллярный метод по ГОСТ 21553); плотность – 1,284–1,296 г/см³ (ГОСТ 15139, гидростатическое взвешивание). Ацетат цинка по ГОСТ 5823. Используется в качестве катализатора гликолиза.

Синтез бис(гидроксиэтил)терефталата осуществляли по методике, приведенной в работе [7].

Алколиз проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, капилляром для ввода инертного газа – азота. В колбу загружали промытые и высушенные частицы (0,3–0,5 мм) ПЭТ-О (использованные баклажки из-под напитков) в количестве 1 моль эл. звено, 4 моль ЭГ. Далее включали мешалку и, постоянно пропуская через реакционную массу высушенный азот, поднимали температуру в течение 20–25 мин. до 190±5°C. При этой температуре реакционную массу выдерживали 8–10 часов. Затем отключали обогрев, и реакционную массу охлаждали до комнатной температуры. Далее в колбу добавляли 250 мл дистиллированной воды, нагревали массу до 90°C и при интенсивном перемешивании выдерживали в течение 25–30 мин. Затем смесь фильтровали в горячем виде (85–90°C), и остаток на фильтре обозначили как первую фракцию. После этого фильтрат охлаждали до комнатной температуры и опять фильтровали, остаток на фильтре обозначили как вторую фракцию. Далее фильтрат оставляли в холодильнике при 2–3°C в течение суток и фильтровали, остаток на фильтре обозначили как третью фракцию. Все выделенные фракции сушили в вакуум-шкафу (температура – 55–65°C, остаточное давление – 0,95–0,97 кгс/см²) до постоянной массы. У образцов высушенных фракций определяли физико-химические свойства.

Фильтрат подвергали вакуумной перегонке и выделяли непрореагировавший этиленгликоль. В колбе оставалось некоторое количество олигомера.

Для образцов полученных продуктов определяли содержание гидроксильных групп – ГОСТ 25261–82, температуру плавления [8], среднечисловую молекулярную массу [9]. ИК-спектр исходных и полученных образцов снимали на ИК-спектрометре Perkin-Elmer (США) и ИК-спектрофотометре Spekord 75-IR (Германия).

Результаты эксперимента и обсуждение

Вторичный полиэтилентерефталат (ПЭТ-О) – белое твердое вещество без запаха, свойства которого приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства отходов полиэтилентерефталата.

Наименование	Показатели			
	Вязкость характеристическая, дл/г	Средняя молекулярная масса	Температура плавления, °C	Плотность, г/см ³
Вторичный ПЭТ	0,63	19952	232–239	1,248

Примечание: вязкость определяли в смеси растворителей фенол : дихлорэтан в соотношении 2 : 3.

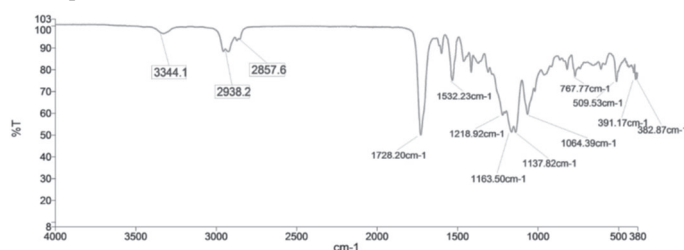


Рис. 1. ИК-спектр образца отходов полиэтилентерефталата.

На ИК-спектре ПЭТ-О (рис. 1) имеются полосы пропускания при 3344 см⁻¹, относящиеся к остаточным гидроксильным группам; 2938, 2857, 1470 и 1450 см⁻¹ – метиленовых групп, 1728 см⁻¹ –

карбонильных групп, 1610, 1532 см⁻¹ – ароматического кольца, 1218, 1163, 1137, 1064 см⁻¹ – сложноэфирных групп, 767 см⁻¹ – 1,4-замещенного ароматического кольца [10–12]. ИК-спектр ПЭТ-О свидетельствует о том, что полимер в процессе эксплуатации и хранения не подвергся глубоким химическим изменениям. Такой вывод связан с отсутствием пиков пропускания других групп, отличающихся от характерных для ПЭТ.

Конформации $\sim\text{CH}_2\text{-CH}_2\sim$ групп в звене мономера на ИК-спектрах ПЭТ дают характерные пики пропускания. Так, транс-конформации соответствуют полосы пропускания при 1473, 1343, 1120, 973 и 845 см⁻¹, а гош-конформации – полосы при 1455, 1370, 1100, 1042 и 897 см⁻¹. Полосы при 1473 и 1455 см⁻¹ отнесены к колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$, а полосы при 1343 и 1370 см⁻¹ – к колебаниям $\gamma(\text{CH}_2)$, соответственно в транс- и гош- конформеров.

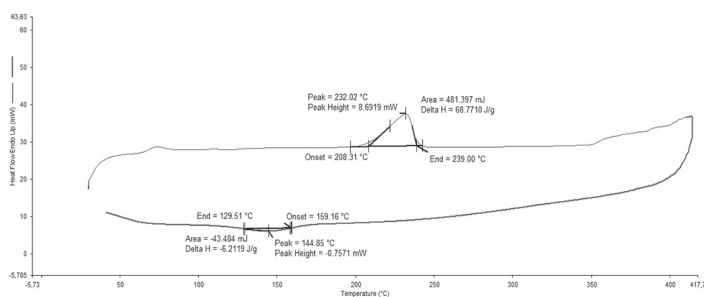


Рис. 2. ДСК-кривая отходов полиэтилентерефталата.

На ИК-спектрах ПЭТ-О имеются полосы пропускания при 1470, 1340, 978 и 840 см⁻¹, характерные для транс-конформации, и 1450, 1370, 1040, 890 см⁻¹, характерные для гош-конформации мономерного звена. Изложенное позволяет сделать заключение о кристаллически-аморфной структуре ПЭТ-О [12].

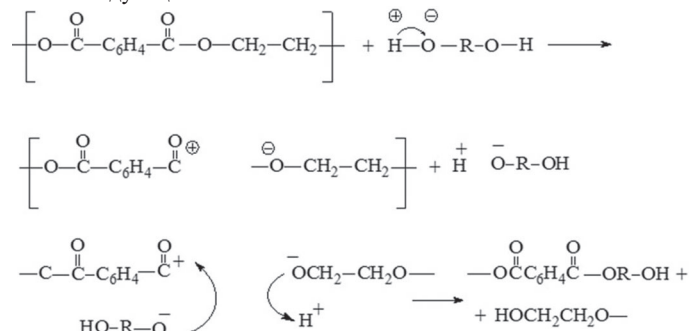
Отходы полиэтилентерефталата обладают однородным фазовым составом (рис. 2). На ДСК кривых имеются эндотермический пик при 232°C, связанный с плавлением, и экзотермический пик при 144,9°C, соответствующий кристаллизации. Следует отметить, что маленькая площадь экзотермического пика и отрицательное значение энтальпии процесса свидетельствуют о протекании кристаллизации с меньшими энергетическими затратами. Температура стеклования ПЭТ-О равна 68°C. Степень кристалличности – 5,8% [13, 14]. Изложенное соответствует данным работ [15, 16], где отмечено преобладание транс-изомеров макромолекул в первичном ПЭТ и аморфно-кристаллической структуры вторичного полимера.

Таким образом, можно заключить, что ПЭТ в процессе переработки, эксплуатации в виде баклажек и хранения существенно не теряет в свойствах. Исключением является значение молекулярной массы, которая снижается от 23000–29000 до 19900 ат.ед., по-видимому, вследствие гидролитической деструкции.

Среди многочисленных методов химической деструкции (гидролиз, метанолиз, аммонолиз, аминолиз) наибольшее предпочтение отдают гликолизу, где в качестве химического деструктирующего агента используют гликоли различной молекулярной массы и природы [16–20]. Мы в своих исследованиях в качестве такового выбрали этиленгликоль (ЭГ) как наиболее доступный, дешевый и широко применяемый агент деструкции для ПЭТ.

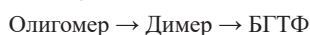
Гликолиз протекает следующим образом:

В системе ПЭТ–гликоль образуются карбокатионы и этоксианионы по следующей схеме:



Далее происходит нуклеофильная атака карбонильной группы на сложноэфирную группу ПЭТ, в результате которой она

распадается с образованием олигомеров. Затем химическая деструкция протекает по следующей схеме [17–19]:

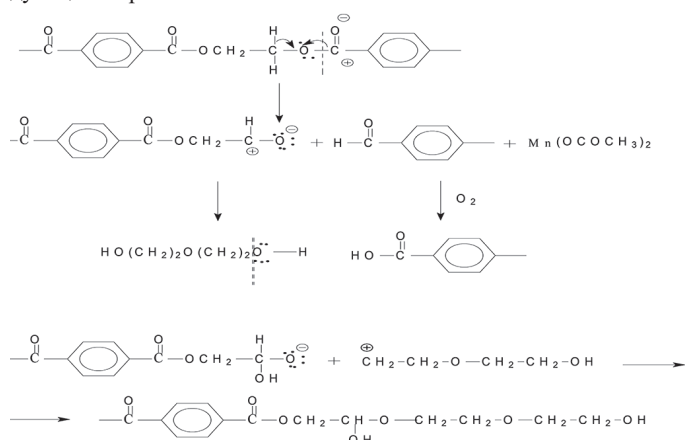


Таким образом, в результате протекания элементарных актов распада по сложноэфирной группе ПЭТ образуются олигомеры. Распад завершается образованием димеров и, в основном, БГТФ.

Изучен алкоголиз ПЭТ диэтиленгликолем (ДЭГ) [17]. Показано влияние количества ДЭГ и продолжительности реакции на структуру продукта алкоголиза. Алкоголиз проводили при температуре 230°C, массовом соотношении ПЭТ:ДЭГ = 1:100; 1:120; 1:160; 1:250 (соответственно 0,86, 1,03, 1,38 и 2,15 молей ДЭГ на 1 моль элементарного звена ПЭТ). Продолжительность гликолиза равна 1, 2, 3, 4 часа. Показано, что с увеличением количества ДЭГ и продолжительности гликолиза молекулярная масса продуктов алкоголиза уменьшается. При этом в случае мольного соотношения ПЭТ : ДЭГ = 1 : 2,15 моль эл. зв./моль (1 : 250) предельная молекулярная масса продукта алкоголиза составляет 450, и продолжительность реакции не влияет на ее значение. Для других соотношений оптимальное время алкоголиза равно 3 ч.

Гидроксильное число продукта алкоголиза возрастает с увеличением количества ДЭГ, взятого для гликолиза. При определении экспериментально массовой доли гидроксильных групп, расчета по ним среднечисленной молекулярной массы и затем сопоставлении с расчетной молекулярной массой, определенной по ГПХ, отмечено отсутствие корреляции между Мп и содержанием гидроксильных групп.

На основании этого было выдвинуто предположение об образовании вторичных гидроксильных групп в молекуле продукта алкоголиза, т.е. последний имеет функциональность больше двух. Данное предположение подтверждено ИК-, ПМР- и ЯМР¹³С методами. При этом образование вторичных гидроксильных групп в продукте алкоголиза наблюдается, начиная с мольного соотношения ПЭТ : ДЭГ = 1 : 160 масс.ч./масс.ч. и выше. При этом механизм образования вторичных гидроксильных групп представляется следующим образом:



При больших соотношениях ДЭГ : ПЭТ (250 : 1 масс.ч./масс.ч) наблюдается уменьшение кислотного числа реакционной массы, что объясняют вероятностью протекания этерификации карбоксильных групп ДЭГ [18].

В системе, состоящей из ПЭТ-О и ЭГ, взятых в соотношении 1:3 моль элем.зв./моль при температуре 196°C и продолжительности 30 мин в отсутствие катализатора выход конечного продукта – БГТФ – составил 0,5%. Увеличение количества катализатора до 0,2% приводит к росту выхода БГТФ до 70%. Дальнейшее возрастание количества катализатора при этих условиях к существенному росту выхода БГТФ не приводит. Изменение весового соотношения ПЭТ:ЭГ от 1:1 до 1:3 масс.ч./масс.ч. при температуре 196°C, продолжительности 0,5 ч, содержании катализатора 0,2%, т.е. с ростом количества ЭГ, взятого для гликолиза ПЭТ-О, приводит к равномерному увеличению выхода БГТФ от 58,6 до 74,7%. К повышению выхода БГТФ приводит и возрастание температуры алкоголиза. Так, изменение температуры гликолиза от 160 до 196°C при мольном соотношении ПЭТ-О : ЭГ = 1 : 3 масс.ч./масс.ч. и продолжительности реакции 2 часа выход БГТФ растет до 81,8%. Выявлено, что выход БГТФ достигает максимума при продолжи-

тельности реакции 1 ч. Дальнейшее продолжение гликолиза к существенному изменению выхода БГТФ не приводит.

ДСК-анализ показал, что конечным продуктом алкоголиза является мономер БГТФ и его димер. Данное предположение подтверждено ИК-, ПМР-, ЯМР¹³С-спектроскопией отдельных фракций продукта алкоголиза. По результатам исследований авторы данной работы пришли к заключению о том, что гликолиз ПЭТ-О протекает по следующей схеме:



В [3] дополнительно рассмотрено влияние на выход БГТФ размера частиц отходов ПЭТ и скорости перемешивания реакционной массы. Показано, что наибольший выход БГТФ наблюдается при размере частиц ПЭТ-О 0,25–0,35 мм и скорости перемешивания 400–650 об/мин (соответственно, 60 и 80%). В работе [19] также отмечен ацетат цинка в качестве наиболее приемлемого и по этой причине наиболее применяемого катализатора гликолиза ПЭТ-О.

Разные авторы делают ударение на различные аспекты общего процесса алкоголиза твердых отходов ПЭТ. Так, степень расщепления твердых отходов ПЭТ этиленгликолем зависит от двух составляющих: первая обуславливает возрастание скорости гликолиза по логарифмической зависимости, вторая – замедление по экспоненциальному закону и характеристику кристаллизации полимера в процессе гликолиза. Общая эффективная скорость процесса гликолиза ПЭТ определяется конкурирующим влиянием этих составляющих. В процессе нагрева твердых отходов при 120–200°C происходит кристаллизация ПЭТ, степень которой влияет на скорость гликолиза, т.е. глубина процесса зависит от исходной физической структуры полимера. Кристаллизация ПЭТ при высокотемпературной обработке в присутствии ЭГ в целом увеличивает продолжительность процесса [20].

В работе [22] исследованы изменения, протекающие в твердой и жидкой фазах некаталитического гликолиза ПЭТ-О диэтиленгликолем (ДЭГ) при 220°C. Была собрана установка, позволяющая раздельное исследование изменений в твердой (ПЭТ-О) и жидкой (ДЭГ, растворенные продукты гликолиза) фазах. По данным авторов, гликолиз сопровождается деполимеризацией в твердой фазе гомогенизирующим ДЭГ путем гликолиза аморфных межпластинчатых сегментов. Происходит диффузия растворимых продуктов деполимеризации в жидкую фазу. Процесс продолжается до получения кристаллического остатка ПЭТ-О в твердой фазе, который замедляет его сольватацию (растворение).

Внутренние напряжения, возникающие при физико-химическом воздействии, приводят к образованию трещин, расслоению и механическому разрушению полимера. Это влечет за собой ускорение перехода в жидкую фазу. Гликолиз продолжается в жидкой фазе с образованием ЭГ до достижения равновесия.

Таким образом, растворяющая способность гликоля является одним из основных факторов данного процесса.

Сравнительная реакционная способность гликолей в реакции алкоголиза ПЭТ-О исследована в работе [23]. В качестве гликолей выбраны диэтиленгликоль (ДЭГ), содержащий в составе две первичные гидроксильные группы и простую эфирную связь; дипропиленгликоль (ДПГ), содержащий в составе остатки пропиленгликоля, соединенные кислородным мостиком, глицерин (Гл) – трехатомный спирт, одна гидроксильная группа которого является вторичной. Гликолиз ПЭТ-О изучали как в присутствии, так и в отсутствие катализатора. Катализатором был выбран н-бутоксититанат (ТБТ) в количестве 0,5/100 масс.ч./масс.ч. ПЭТ-О. Температура реакции – 220°C без и 190°C с катализатором. Молярное соотношение ПЭТ-О: гликоль = 1:4 моль эл. зв./моль.

По результатам проведенных исследований сделан вывод, что гликолиз ПЭТ-О представляет собой сложную систему реакций, включает реакции в двух фазах (твердой и жидкой) и характеризуется многообразием реакций – поликонденсация, гликолиз и т.п.). При этом различают следующие реакции и процессы: диффузия жидкой фазы (гликоли) в твердую, диффузия растворимых продуктов из твердого тела в жидкость, кристаллизация ПЭТ, химическая активность как в набухшей твердой, так и жидкой фазе. Схематически системы можно разделить на три группы:

1) системы, катализируемые и некатализуемые, включающие ДЭГ–Гл. В этих системах растворение сложных полиэфи-

ров происходит довольно быстро, но для завершения всех реакций алкоголиза, особенно реакций обмена, все же требуется некоторое дополнительное время.

2) системы катализируемые и некатализируемые, включающие Гл, ДПГ–Гл, катализируемые ДЭГ–Гл. В них лимитирующим фактором является растворение полиэфиров, которое происходит очень медленно. Растворение глицерина всегда протекает медленно из-за его ограниченной сольватирующей способности по отношению к полиэфирам. Дополнительные химические реакции алкоголиза могут протекать в течение очень длительного периода времени, необходимого для растворения.

3) системы некаталитические, включающие ДПГ, ДПГ–ДЭГ. В этих системах растворение полиэфиров происходит достаточно быстро, но реакции алкоголиза протекают очень медленно.

Проведенный краткий анализ показывает, что при алкоголизе ПЭТ-О гликолями существует критическая температура, значение которой определяется растворяющей способностью гликоля, температурой кипения гликоля и плавления ПЭТ-О. Она составляет 210–245°C. За критической температурой влияние морфологии структуры ПЭТ-О нивелируется благодаря быстрой гомогенизации реакционной массы.

Определяющими технологическими параметрами гликолиза являются: температура, соотношение ПЭТ:гликоль, продолжительность, наличие и природа катализатора. Опираясь на изложенное, нами исследован процесс гликолиза ПЭТ-О этиленгликолем в присутствии катализатора ацетата цинка при мольном соотношении ПЭТ-О : ЭГ = 1 : 4 моль эл. зв/моль (полный гликолиз), продолжительность реакции 8 ч. [25–27]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Материальный баланс гликолиза ПЭТ-О этиленгликолем.

Приход			Выход		
Сырье	г	%	Продукт	г	%
ПЭТ-О	48,00	43,48	Продукт алкоголиза ПЭТ	110,42	100,0
ЭГ	62,18	56,31	В т. ч.		
Ацетат цинка	0,24	0,21	1-я фракция	14,70	13,30
			2-я фракция	41,92	38,16
			3-я фракция	4,95	4,50
			ЭГ	30,00	27,00
			Куб остаток	18,05	16,34
			Потери	0,80	0,70
ИТОГО	110,42	100,0		110,42	100,0

Данные таблицы 2 показывают, что при исследованных условиях гликолиз протекает до достаточно глубокой степени. Конверсия (С) ПЭТ-О составляет:

$$C_{\text{впэт}} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} = \frac{48 - 14,7}{48} = 69,4\%$$

где W_0 – исходная масса ПЭТ-О, г; W_1 – масса негликолизированного ПЭТ-О (1-я фракция), г.

Мольный выход бис(гидроксиэтилтерефталата) (2-фракция) составляет 88%. Состав продукта алкоголиза включает 1-ю, 2-ю и 3-ю фракции продукта реакции, непрореагировавший ЭГ и кубовый остаток. Потери технологические составили 0,7%.

С целью выяснения природы фракций определяли их физико-химические свойства, используя спектрометрические и ДСК-методы анализа (табл. 3 и рис. 3–5). Данные табл. 3 показывают, что температура плавления и концентрации гидроксильных групп 2-й и 3-й фракций очень близки. Молекулярная масса и температура плавления 1-й фракции более высокие, концентрация гидроксильных групп более низкая. Значение температуры плавления, согласно литературным источникам [3, 19], соответствует димеру БГТФ. Расчеты молекулярной массы и содержания гидроксильных групп, исходя из строения димера, показали, что они соответственно равны 446 и 7,6%. Изложенное позволяет заключить, что первая фракция – это димеры БГТФ. Точно так же теоретические расчеты, исходя из строения БГТФ и литературных данных [3, 19], позволили заключить, что вторая и третья фракции – это БГТФ. Кубовые остатки после разгонки, судя по значениям молекулярной массы и температуры плавления, являются олигомерными продуктами.

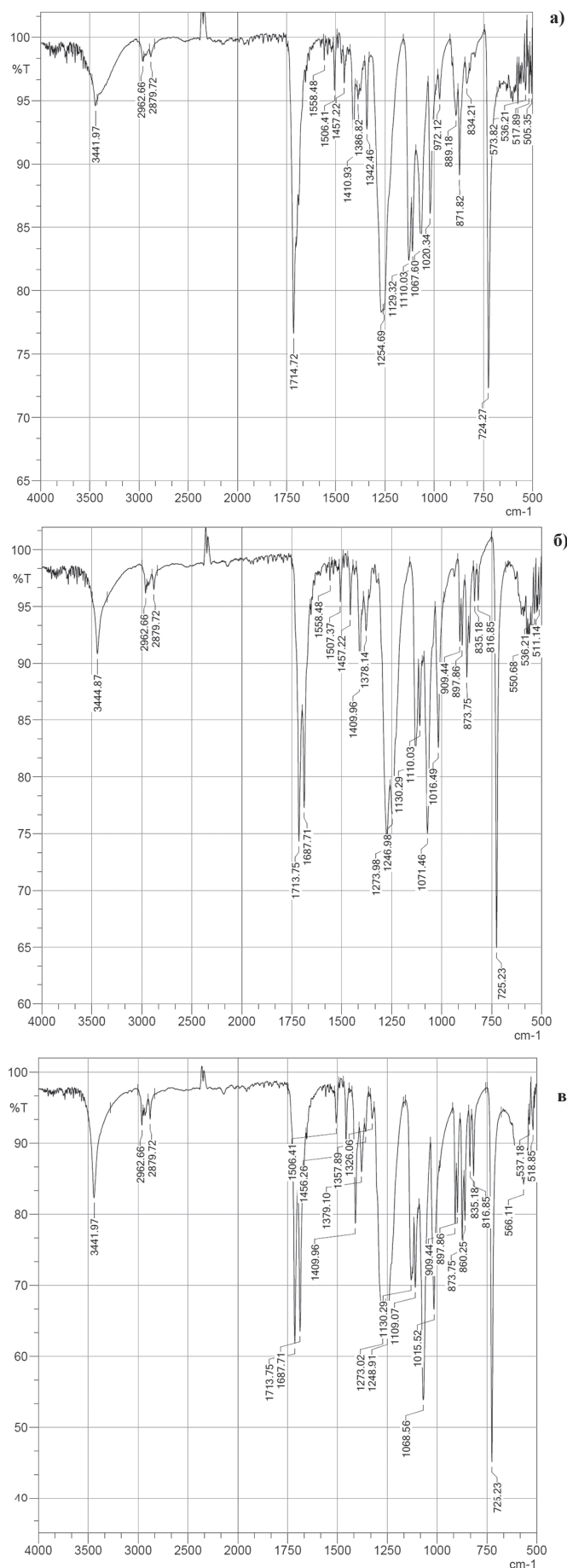


Рис. 3. ИК-спектры фракций продукта алкоголиза. а – 1-я фракция; б – 2-я фракция; в – 3-я фракция.

Данные табл. 3 дополнены изучением фракций 1–3 ИК-спектроскопией (рис. 3 а–в). На ИК-спектрах соединения фракции 1 (рис. 3а) имеются пики пропускания ассоциированных гидроксильных групп при 3444 см⁻¹. Наличие полосы пропускания при 1020 см⁻¹ свидетельствует о том, что они являются первичными. Имеются

полосы пропускания $\text{CH}_2\text{—O—}$ (2880 см^{-1}), метиленовых групп при $2963, 1457, 725\text{ см}^{-1}$, карбонильных групп при 1714 см^{-1} , ароматического кольца при $1558, 1506\text{ см}^{-1}$ и 871 см^{-1} – 1,4-замещенного кольца, —C—O—C— групп в сложных эфирах при $1254, 1129, 1110, 1067\text{ см}^{-1}$. Температура плавления первой фракции 164°C (табл. 3).

Таблица 3. Фракционный состав продуктов алкоголиза ПЭТ-О и их физико-химические свойства.

Показатели	1-я фракция	2-я фракция	3-я фракция	Кубовый остаток
Среднечисленная молекулярная масса, г/моль	480	281	242	830–1020
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	164	112	111	170–185
Содержание гидроксильных групп, %	8,6	13,8	13,7	—

ИК-спектры 2-й и 3-й фракций идентичны и содержат полосы пропускания при $3445, 3442, 1016, 1015\text{ см}^{-1}$, характерные для первичных гидроксильных групп; 1,4-замещенного ароматического кольца при $1588, 1507, 873, 835\text{ см}^{-1}$; сопряженных карбонильных групп при $1714, 1688\text{ см}^{-1}$; метиленовых групп при $2963, 2880, 1457, 725\text{ см}^{-1}$; простых эфирных связей в составе сложноефирных групп при $1378, 1273, 1246, 1130, 1110, 1071\text{ см}^{-1}$. Температуры плавления соответственно 112 и 111°C для 2-й и 3-й фракций.

Изложенное позволяет предположить, что 1-я фракция является димером БГТФ, 2-я и 3-я фракции – БГТФ.

Эти результаты продиктовали необходимость более детального исследования основного продукта алкоголиза. Для этого 2-ю и 3-ю фракции объединили, подвергли дополнительной очистке пересаживанием. Параллельно был проведен встречный синтез БГТФ из ДМТ и ЭГ согласно [25]. Свойства очищенного и синтезированного БГТФ приведены в табл. 4.

Таблица 4. Физико-химические свойства бис-(2)-гидроксиэтилтерефталата.

№ п/п	Наименование	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Средняя молекулярная масса	Содержание гидроксильных групп, %
1	на основе ДМТ	140,0	280	12,7
2	на основе ПЭТ-О	110,2	253	13,3

Сопоставительный анализ показывает, что единственным резко отличающимся показателем синтезированных БГТФ является температура плавления (табл. 4 и рис. 4 и 5). Это, по-видимому, обусловлено тем, что использованный метод определения температуры плавления [9] не позволяет дифференцировано определить ее для каждого компонента смеси: мономера, димеров и, может быть, тримеров. Синтезированный БГТФ на основе ДМТ и ЭГ использовался без дополнительной очистки, по-видимому, этим и объясняется различие в значениях температур плавления и молекулярных масс. Температура плавления БГТФ из ПЭТ-О равна 110°C , что соответствует чистому мономеру.

Таким образом, в пределах ошибки эксперимента можно сделать вывод об их идентичности. Данное предположение подтверждается спектроскопическими методами анализа. На ИК-спектрах БГТФ, полученного из ПЭТ-О и очищенного дополнительным пересаживанием (рис. 4б) имеются полосы пропускания при $3440, 1025\text{ см}^{-1}$ – первичных гидроксильных групп; $1510, 870, 840\text{ см}^{-1}$ – 1,4-замещенных ароматических колец; $1725, 1690\text{ см}^{-1}$ – сопряженной карбонильной группы; $2980, 2880, 1450, 720\text{ см}^{-1}$ – метиленовых групп; $1390, 1280, 1130, 1110, 1070\text{ см}^{-1}$ – простых эфирных связей в сложных эфирных группах. На ИК-спектрах БГТФ, полученного встречным синтезом из ДМТ и ЭГ (рис. 4а) имеются полосы поглощения при $3430, 1400, 1015\text{ см}^{-1}$ – первичных гидроксильных групп; $1510, 870, 830\text{ см}^{-1}$ – 1,4-замещенных ароматических колец; $1720, 1680\text{ см}^{-1}$ – сопряженной карбонильной группы; $2960, 2860, 1460, 1360, 720\text{ см}^{-1}$ – метиленовых групп; $1340, 1250, 1130, 1070\text{ см}^{-1}$ – простых эфирных групп в составе сложных эфиров.

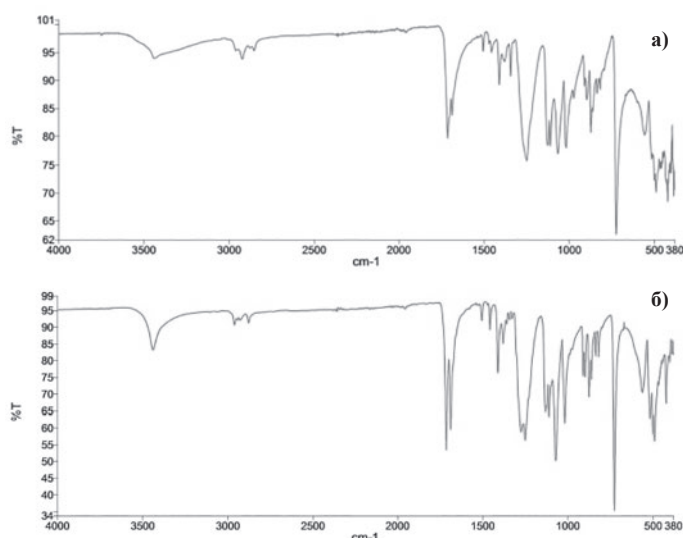


Рис. 4. ИК-спектры синтезированных БГТФ на основе ДМТ (а), ПЭТ-О (б).

ИК-спектроскопические данные дополняют ПМР-спектры (рис. 5, а и б) БГТФ, синтезированных двумя способами. На ПМР-спектрах БГТФ, полученного из ПЭТ-О, а также встречным синтезом, имеются сигналы протонов $\text{CH}_2\text{—O—OOC—}$ при $4,17\text{ м. д.}$, $\text{CH}_2\text{—O—}$ при $4,68\text{ м. д.}$, протонов ароматического кольца при $8,15\text{ м. д.}$

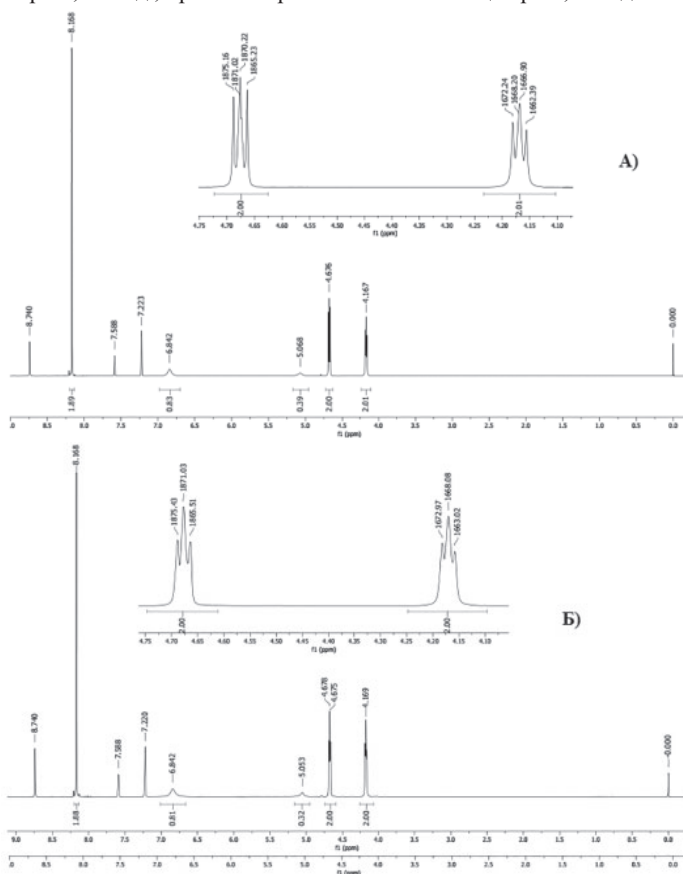


Рис. 5. ПМР-спектр бис-(2)-гидроксиэтилтерефталатов на основе ПЭТ-О(а), ДМТ(б).

Результаты физико-химических методов исследования позволили прийти к выводу о том, что основным продуктом гликолиза ПЭТ-О является бис(гидроксиэтил)терефталат (БГТФ). В исследованных нами условиях ($T = 196^\circ\text{C}$, $\tau = 8\text{ ч}$, мольное соотношение ПЭТ-О : ЭГ = $1:4$ моль эл. зв./моль, катализатор ацетат цинка $0,2\text{ масс.}\%$) мольный выход БГТФ составил $88,0\%$ [27, 29].

Заключение

Таким образом, проведены систематические комплексные исследования по изучению закономерностей гликолиза отходов полиэтилентерефталата. Изучены структура и физико-химические свойства отходов полиэтилентерефталата. Установлена аморфно-кристаллическая структура отходов ПЭТ, протекание гидролитической деструкции и связанное с ней незначительное уменьшение

молекулярной массы полимера. Исследованы закономерности гликолиза отходов полиэтилентерефталата этиленгликолем, составлен и рассчитан материальный баланс процесса. Изучены физико-химические свойства составляющих фракций продукта деструкции отходов ПЭТ. Выявлено, что основными продуктами гликолиза являются бис(диэтиленгликоль)терефталат и его димер. Данное предположение подтверждено физико-химическими методами анализа (ИК-, ЯМР спектроскопия, ДСК-анализ) и встречным синтезом.

Литература

1. Khoonkari M., Haghighi A., Sefidbakht Y., Shekoohi Kh., and Ghaderian A.. Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts // *International Journal of Polymer Science. Review Article* 2015. P. 1–11. DOI: [org/10.1155/2015/124524](https://doi.org/10.1155/2015/124524).
2. El Mejjati A., Haritl 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. Vol. 8(8). P. 544–553. DOI: [10.3144/expresspolymlett.2014.58](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.58).
3. Yuanhao Hu, Yong Wang, Xuzhen Zhang, Jun Qian, Xiquan Xing & Xiuhua Wang. Synthesis of poly(ethylene terephthalate) based on glycolysis of waste PET fiber // *Journal of Macromolecular Science*. 2020. Part A. P. 1–9. DOI: [10.1080/10601325.2019.1709498](https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1709498).
4. Moral A., Irusta R., Martín J M., Martínez L. Depolymerization of PET bottle wastes to produce high-value BHET monomer using ethylene glycol // *Chemical engineering transactions*. 2007. Vol. 11(6). P. 479–484.
5. Polyethylene Terephthalate (PET) Market Size, Share & Industry Analysis, By Type (Virgin and Recycled), Application (Rigid Packaging, Film, Sheets & Straps, and Others), and Regional Forecast, 2024–2032. URL: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/polyethylene-terephthalate-pet-market-101743> (дата обращения: 30.08.2024).
6. Ovalle-Sánchez, A.A., Elizondo-Martínez, P., Pérez-Rodríguez, N.A., Hernández-Fernández, E., & Sánchez-Anguiano, M.G. Degradation of poly(ethyleneterephthalate) waste to obtain oligomers using a zinc complex as catalyst // *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2018. Vol. 62(4). P. 3741–3745. DOI: [org/10.4067/s0717-9707201700040374](https://doi.org/10.4067/s0717-9707201700040374).
7. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1972. 416 с.
8. Практикум по полимерному материаловедению /Под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия. 1980. 255 с.
9. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластических масс: Учебное пособие. М.: Высшая Школа. 1977. 264 с.
10. Field L.D., Sternhell S., Kalman J.P. England Organic structures from spectra. Angliya: John Sussex&sons ltd. 2008. 466 p.
11. Инфракрасная спектроскопия полимеров. /Под ред. И. Деханта. ГДР. 1972. /Пер. с нем., под ред. к.х.н. Э. Ф. Олейника. М.: Химия. 1976. 472 с.
12. Казыцына Л.А., Куплетская Н.В. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая Школа. 2000. 264 с.
13. Методы исследования полимерных систем. Вшивков С.А., Сафронов А.П., Русинова Е.В. и др. / Екатеринбург: Урал. 2016. 232 с.
14. Керницкий В.И., Микитаев А.К. Краткие основы получения и переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ). М.: Изд-во РХТУ. 2012. 208 с.
15. Фомина Н.Н., Ивашенко Ю.Г., Полянский М.М. Изучение структурных особенностей полиэтилентерефталата при вторичной переработке // *Фундаментальные исследования. Технические науки*. 2017. №2. С. 93–87.
16. Эрнazarova C.Ш. Разработка методов модификации полиэтилентерефталата в направлении улучшения показателей качества текстильных нитей: автореф. дис. док. фил. наук (PhD). ТХТИ. 2023.
17. Damayanti, Ho-Shing Wu. Strategic possibility routes of recycled PET (review) // *Polymer*. 2021. Vol. 13. P. 1475–1512. DOI: [10.3390/polym13091475](https://doi.org/10.3390/polym13091475).
18. Holacheva N., Novakov P. Preparation of oligoester diols by alcoholic destruction of poly(ethyleneterephthalate) // *Polymer*. 1995. Vol. 36(4). P. 867–874.
19. Qun Feng Yue, Hua Guang Yang, Mi Lin Zhang, and Xue Feng Bai. Metal-Containing Ionic Liquids: Highly Effective Catalysts for Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate) // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014. P. 1–6. doi.org/10.1155/2014/454756.
20. Жураев А.Б. Создание новых полимеров на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата: автореф. дис. док. тех. наук. ТХТИ, 2017.
21. Francis Pardal, Gilles Tersac. Comparative reactivity of glycols in PET glicolysis // *Polymer degradation and stability*. 2006. Vol. 91. P. 2567–2578. DOI: [10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2006.05.016](https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2006.05.016).
22. Петров А.А., Репина Л.П., Айзенштейн Э.М. Кинетика образования линейных олигомеров при гликолизе полиэтилентерефталата // *Хим. Волокно*. 1984. №5. С. 8–10.
23. Петров А.А., Айзенштейн Э.М., Великанов Н.Н. Факторы, влияющие на скорость гликолиза твердых отходов полиэтилентерефталата // *Хим. Волокно*. 1977. №6. С. 56–57.
24. Francis Pardal, Gilles Tersac. Kinetic of poly(ethyleneterephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases // *Polymer degradation and stability*. 2006. Vol. 91. P. 2840–2847. DOI: [10.1016/j.polyimdegradstab.2006.09.009](https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2006.09.009).
25. Абдувохидов И.К., Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Маргупов Ф.А. Влияние условий проведения алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата на выход бисгидроксиэтилтерефталата // *Химия и химическая технология*. 2019. №4. С. 54–57.
26. Abdvokhidov I.K., Juraev A.B., Alimukhamedov M.G., Magrupov F.A., Adilov R.I. Investigation of the conditions for the formation of primary fiber forming polyethylene terephthalate from its waste // *Harvard Educational and Scientific Review*. 2022. Vol. 3. Issue 3. P. 83–94. DOI: <https://journals.company/index.php/hesr/issue/view/32>.
27. Abdvokhidov I.K., Juraev A.B., Alimukhamedov M.G., Adilov R.I. Research of the product obtained as a result of the depolymerization of secondary polyethyleneterephthalate with ethyleneglycol // *Scientific and Technical Journal of Namangan Instituti of Engineering and Technology*. Namangan. 2022. Vol. 7. Issue 4. P. 164–176.
28. Абдувохидов И.К. Синтез бис-(2-гидроксиэтилен)-терефталата на основе вторичного полиэтилентерефталата и изучение условий получения первичного полиэтилентерефталата на его основе: автореф. дис. ...док. фил. наук (PhD). ТХТИ, 2024.
29. Абдувохидов И.К., Джураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Адиллов Р.И., Турабов Б.А. Влияние параметров алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата на выход бисгидроксиэтилтерефталата // *Universum: технические науки: научный журнал*. М.: 2022. №1(94). Часть 2. С. 76–79. DOI: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12912>.