

Изучение условий образования олигоэфирполиолов глицеролизом вторичного полиэтилентерефталата

Investigation of the conditions for the formation of oligoether polyols ia glycolysis of waste PET

А.И. ХУДОЙБЕРДИЕВ, М.И. ТОХИРОВ, А.Б. ЖУРАЕВ, Р.И. АДИЛОВ, М.Г. АЛИМУХАМЕДОВ

A.I. KHUDOYBERDIEV, M.I. TOKHIROV, A.B. JURAEV, R.I. ADILOV, M.G. ALIMUKHAMEDOV

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Республика Узбекистан

Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Republic of Uzbekistan

asror_tcti@mail.ru

Целью работы является оптимизация условий синтеза полиэфирполиолов на основе вторичного полиэтилентерефталата и глицерина. Изучено влияние концентрации глицерина, температуры и продолжительности процесса алкоголиза в присутствии катализатора (ацетата цинка) на физико-химические свойства конечного продукта.

Концентрацию глицерина варьировали от 0,4 до 4,0 моль глицерина на 1 моль элементарного звена вторичного ПЭТ, обеспечивая частичный или полный алкоголиз, соответственно. Рост концентрации глицерина до порогового значения приводит к образованию плавких олигомеров. При более высокой концентрации конечный продукт является жидкостью. Наблюдается снижение молекулярной массы, эфирного и кислотного чисел, происходит симбатное повышение концентрации гидроксильных групп, что указывает на углубление химической деструкции ВПЭТ.

Температуру глицеролиза изменяли от 180°C до 250°C, время – от 6 до 30 час. Характеристики продукта с ростом температуры изменяются нелинейно: молекулярная масса, эфирное число и динамическая вязкость снижаются, а содержание гидроксильных групп и кислотное число возрастают. Степень изменения всех характеристик продуктов становится менее чувствительной к повышению температуры.

Выявлено, что в течение первых шести часов алкоголиз при 220°C приводит к уменьшению молекулярной массы ВПЭТ, а затем происходит поликонденсация с образованием ароматических сложных полиэфирполиолов, повышением молекулярной массы, кислотного числа и динамической вязкости продуктов. ИК-, ПМР- и ЯМР¹³C-спектроскопией изучено строение продуктов алкоголиза. Показано, что вследствие замены в макроцепи остаточного этиленгликоля глицерином в её составе присутствуют остатки глицерина.

Ключевые слова: отходы полиэтилентерефталата, глицерин, алкоголиз, ароматический сложный полиэфирполиол, структура, свойства, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия

The aim of this work is to optimize the synthesis conditions for polyether polyols based on recycled polyethylene terephthalate and glycerol. The effect of glycerol concentration, temperature, and duration of the alcoholysis process in the presence of a catalyst (zinc acetate) on the physical and chemical properties of the final product was studied.

The concentration of glycerol was varied from 0.4 to 4.0 mol of glycerol per 1 mol of the elementary unit of secondary PET, providing partial or complete alcoholysis, respectively. Increasing the glycerol concentration to a threshold value leads to the formation of fusible oligomers, while a higher concentration results in a liquid final product. As the concentration of glycerol increases, there is a decrease in molecular weight, ether, and acid numbers, as well as an increase in hydroxyl group concentration, indicating a deeper chemical degradation of secondary PET.

The glycerolysis temperature was increased from 180°C to 250°C, and the reaction time was increased from 6 to 30 hours. The product characteristics change non-linearly with increasing temperature: molecular weight, ether number and dynamic viscosity decrease, while the content of hydroxyl groups and acid number increase. The degree of change in all product characteristics becomes less sensitive to temperature increases.

It was found that during the first six hours, alcoholysis at 220°C leads to a decrease in the molecular weight of secondary PET, and then polycondensation occurs with the formation of aromatic polyester polyols, leading to an increase in the molecular weight, acid number and dynamic viscosity of the products. The structure of alcoholism products has been studied by IR, PMR, and NMR¹³C spectroscopy. It has been shown that due to the replacement of residual ethylene glycol with glycerol in the macrochain, glycerol residues are present in its composition.

Keywords: polyethylene terephthalate waste, glycerin, alcoholism, aromatic polyether polyol, structure, properties, IR spectroscopy, NMR spectroscopy

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-40-47

Введение

Актуальной задачей сегодняшнего дня является рациональная утилизация полимерсодержащих отходов. В 2008 году Евросоюз принял директиву о доведении переработки и использования вторичных материалов к 2035 году до 65%, а до 50% – уже в этом году [1]. Повторное использование отходов полимеров позволяет не только решать проблему защиты окружающей среды, но и экономить нефтяное сырьё. Так, только в РФ к 2030 году предполагается сэкономить 380,6 тысяч тонн нефти [2].

По объёму накопления бытовые отходы, содержащие полиэтилентерефталат, занимают ведущее место после полиолефинов. Это связано с большими объёмами производства первичного полиэтилен-

терефталата. В 2019 году мировой объём торговли первичным полиэтилентерефталатом составил 70 млн тонн [3]. Такое широкое применение полиэтилентерефталата создаёт экологические и экономические проблемы в связи накоплением его отходов в отвалах.

Переработка отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ-О) является экономически эффективной в соответствии с принципами устойчивого развития. При этом удастся вернуть в производственный цикл определенное количество сырья, используемого для производства ПЭТ.

Алкоголиз ПЭТ-О имеет ряд преимуществ, т.к. процесс происходит в широком диапазоне температур (от 180°C до 300°C) с приемлемой скоростью и за короткое время [4].

Для осуществления алкоголиза используют гликоли – этилен-, диэтилен-, триэтилен-, пропиленгликоли; триолы – глицерин, триметилпропан, триэтанолламин, тетрол- пентаэритрит [5–9].

Гликолиз ПЭТ-О приводит к образованию смеси олигомерных и мономерных диолов [10–14]. Следует отметить, что функциональность деструктирующего агента определяет строение конечного продукта. Функциональность конечного продукта является определяющим фактором при синтезе алкидных олигомеров, а также полиэфирполиолов для получения жестких пенополиуретанов. В этой связи для получения высокофункциональных полиэфирполиолов часто используют глицерин [15–17]. Из отходов полиэтилентерефталатной плёнки синтезирован лак ТЛ-1 [18]. В основе процесса лежит реакция внутрицепной переэтерификации, которая протекает при воздействии глицерина на макромолекулу ПЭТ-О при температуре 260–270°C и в присутствии катализатора – оксида свинца. Реакция протекает по следующей схеме (рис. 1):

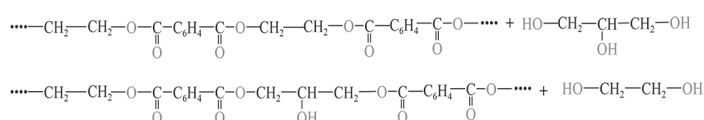


Рис. 1. Схема реакции внутрицепной переэтерификации ПЭТ-О.

При этом выделяющееся вещество идентифицировано как этиленгликоль в количестве, эквивалентном израсходованному глицерину.

По мере протекания реакции уменьшается количество свободного глицерина в реакционной смеси и повышается гидроксильное число полимера. Это свидетельствует о наличии в полимерной цепи звеньев из остатков глицерина. Согласно схеме реакции, процесс переэтерификации сопровождается ростом гидроксильного числа полимера, что и отмечено выше. Однако экспериментальные данные (табл. 1) показывают, что в ходе реакции происходит уменьшение гидроксильного числа и повышение кислотного числа основы лака. Данное противоречие не нашло своего объяснения в статье.

Переэтерификация приводит к изменениям в структуре полимера. Благодаря сильным межмолекулярным водородным связям, температура плавления полиэтилентерефталата составляет 265–270°C. После глицеролиза, вследствие наличия остатков глицерина в макроцепи, расстояние между макромолекулами увеличивается, что приводит к уменьшению температуры плавления замещенных полимеров до 50–60°C. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводит к возрастанию его вязкости и температуры плавления. Авторы объясняют это возрастанием межмолекулярного взаимодействия и связанным с ним ростом плотности упаковки. В статье не упоминается возможность протекания деструктивных процессов, т.е. уменьшения молекулярной массы полиэтилентерефталата вследствие его глицеролиза. В то же время отмечается уменьшение температуры каплепадения на начальном этапе и повышение этого показателя к концу процесса. Завершающий этап реакции характеризуется ростом вязкости основы лака.

В более поздних работах процесс алкоголиза ПЭТ-О уже трактовался в ином ключе. ПЭТ-О подвергали алкоголизу глицерином [19, 20] при весовом соотношении 1:1 и 230°C в течение 12 часов. Реакция протекает по следующей схеме (рис. 2):

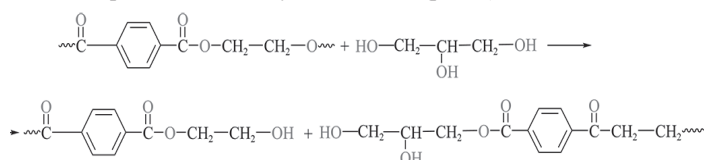


Рис. 2. Схема реакции алкоголиза ПЭТ-О глицерином.

Из схемы реакции видно, что реакция сопровождается разрывом эфирной связи. При этом образуются два осколка макромолекулы. Это сопровождается уменьшением молекулярной массы и образованием гидроксильных групп на концах осколков. Таким образом, происходит повышение содержания гидроксильных групп у продукта алкоголиза. Это подтверждают результаты работы [18], где отмечен рост гидроксильного числа основы лака ТЛ-1. Следует отметить, что в данной работе выделение низкомолекулярного продукта алкоголиза – этиленгликоля – не наблюдается.

Строение продуктов, которые можно получить в результате алкоголиза, определяется типом используемого гликоля и соотношением ПЭТ/гликоль [21]. Если ЭГ используется в большом избытке, конечным продуктом алкоголиза будет бисоксиэтилентерефталат (БОЭТ) с выходом более 90% и высокой степенью чистоты [22].

Для уменьшения продолжительности реакции используют катализаторы. Наиболее эффективным при своей доступности является ацетат цинка [21].

При снижении молярного соотношения ЭГ/ПЭТ получается смесь олигомеров, причем их молекулярная масса тем выше, чем ниже это отношение. В этом случае возникает вопрос: каково пороговое значение содержания деструктирующего агента, после которого олигомеры переходят в БОЭТ.

В работах [23, 24] осуществлен алкоголиз вторичного ПЭТ (ВПЭТ) глицерином, в частности, в количестве, меньшем стехиометрического на 1 моль элементарного звена полимера. Реакцию проводили в интервале от 230°C до 250°C в течение 1 часа в инертной среде (CO₂). Отмечено, что протекает переэтерификация ВПЭТ и глицерина по схеме (рис. 3):

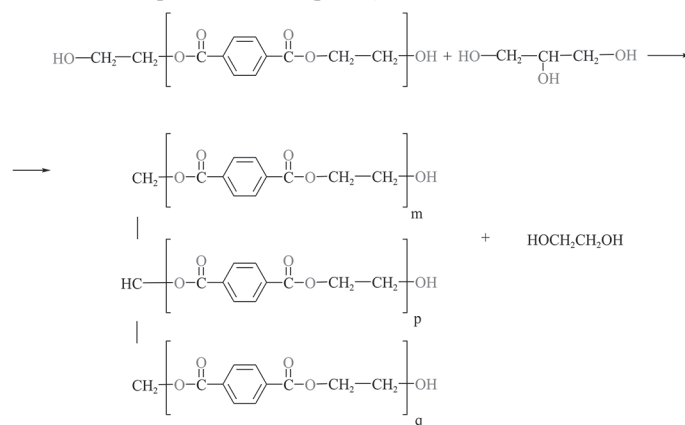


Рис. 3. Схема процесса переэтерификации ВПЭТ и глицерина.

Из приведенной схемы реакции видно, что в системе идёт переэтерификация ВПЭТ глицерином. При этом происходит уменьшение молекулярной массы и выделение ЭГ. В силу того, что количество глицерина меньше стехиометрического, реакция завершается образованием олигомеров.

Таким образом, глицеролиз ВПЭТ протекает при температуре от 210°C до 280°C. При этом определяющим строение и свойства конечных продуктов реакции является мольное соотношение полиол/ВПЭТ. В зависимости от количества триола образуются плавкие олигомеры (количество полиола меньше стехиометрического) или бисгидроксиалкилтерефталат (количество полиола равно или выше стехиометрического). В составе продуктов алкоголиза содержатся концевые первичные и вторичные гидроксильные группы. Побочным продуктом реакции является этиленгликоль. По-видимому, происходит замена фрагментов этиленгликоля в макроцепи ВПЭТ на глицерин в эквивалентном количестве.

Высокое гидроксильное число и твердое агрегатное состояние ПЭТ-О вызывают ряд технологических трудностей при его переработке в изделия. Например, для получения на их основе пенополиуретанов, технология производства которых требует использования жидких полиэфирполиолов [25].

Одним из путей синтеза полиэфирполиолов, отвечающих требованиям для получения пенополиуретанов, является поликонденсация продуктов алкоголиза ВПЭТ с адипиновой кислотой и разветвленным полиолом с функциональностью больше трех [26].

Продукт алкоголиза получали при температуре 230°C, мольном соотношении ВПЭТ/триэтиленгликоль (ТЭГ), равном 1:1,1, и продолжительности реакции 6 часов. Основным продуктом алкоголиза является бис(дитриэтиленгликоль)терефталат (БГТТФ). После пяти часов алкоголиза образуется продукт с молекулярной массой 468 а.е.м. Теоретически вычисленное значение молекулярной массы БГТТФ составляет 466 а.е.м.

Насыщенный полиэфирполиол синтезировали реакцией продукта алкоголиза с адипиновой кислотой и небольшим количеством пентаэритрита при температуре 230°C. Продолжительность реакции 12 часов. Сложный полиэфирполиол имел кислотное число

меньше 1 мгКОН/г, вязкость по Брукфилду 720 Пз при 25°C. Содержание гидроксильных групп составляло 35%. Приведенные результаты показывают, что данный сложный полиэфирполиол характеризуется высокой вязкостью и концентрацией гидроксильных групп. Это вызывает ряд технологических трудностей при получении из него пенополиуретанов. Кроме этого, высокая концентрация концевых гидроксильных групп приводит к большому расходу дорогого изоцианатного компонента.

Для алкоголиза ВПЭТ, кроме глицерина, использовали и другие высокофункциональные полиолы. Так, для этих целей использованы триметилолпропан, триэтанолламин, пентаэритрит [22, 27, 28]. Алкоголиз ВПЭТ с глицерином, триметилолпропаном и пентаэритритом проводили при температуре от 240°C до 270°C (в зависимости от природы полиола), массовом соотношении ВПЭТ/ триол, равном 1:0,1; 1:0,2; 1:0,3; 1:0,4 и 1:0,5 в присутствии 0,3% карбоната натрия (катализатор). Кривые зависимости температур размягчения и каплепадения по Уббелоду от продолжительности процесса проходят через минимум при продолжительности 2–3 часа. Интенсивность нарастания температуры зависит от функциональности полиола. Наиболее заметное нарастание характерно для пентаэритрита. Отмечено определяющее влияние строения полиолов при их одинаковой функциональности на скорость полиэтерификации. Строение и, следовательно, свойства конечного продукта алкоголиза зависят от количества химического деструктурирующего агента – триола. Так, в случае количества триола, меньшего, чем стехиометрическое, реакция протекает по схеме, показанной на рис. 4.

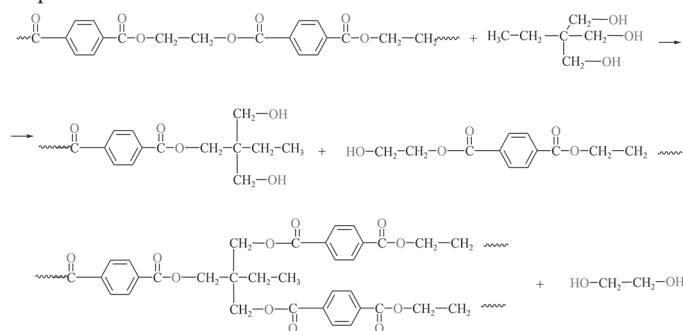


Рис. 4. Схема алкоголиза ВПЭТ с использованием триола в количестве меньше, чем стехиометрическое.

При этом данная реакция (рис. 4) приводит к разветвлению и последующему сшиванию макроцепей. Она сопровождается выделением низкомолекулярного продукта – этиленгликоля [27].

Увеличение количества триолов выше стехиометрического (мольное соотношение ВПЭТ/триол равно 1:2 моль эл.зв./моль) меняет направление реакции в сторону образования низкомолекулярных продуктов (рис. 5).

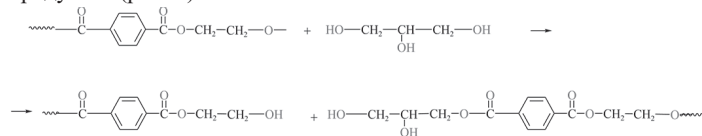


Рис. 5. Схема алкоголиза ВПЭТ с использованием триола в количестве больше, чем стехиометрическое.

Эти данные согласуются с ранее отмеченным определяющим влиянием количества деструктурирующего агента на строение конечного продукта [21].

В качестве деструктурирующего агента для ВПЭТ использованы и олигомерные триолы – оксиалкилированные глицерины различной молекулярной массы: лапрол-373 и лапрол-503 [23, 24]. Количество деструктурирующего агента было меньше стехиометрического, что позволило синтезировать плавкие олигомеры. При необходимости для получения жидких олигомеров их растворяли в простых олигоэфирах. Синтез олигоэфирных продуктов протекал по схеме реакции, показанной на рис. 6.

С точки зрения производства пенополиуретанов, пенополиизоциануратуранов, высокая концентрация гидроксильных групп в составе продуктов алкоголиза является не всегда желательным фактором, так как высокая концентрация гидроксильных групп приводит к росту расхода изоцианатного компонента [25]. Одним из направлений уменьшения содержания концевых гидроксильных

групп в продуктах алкоголиза ВПЭТ является их блокирование, например, модификацией растительными маслами, подобно алкидным смолам [29–31].

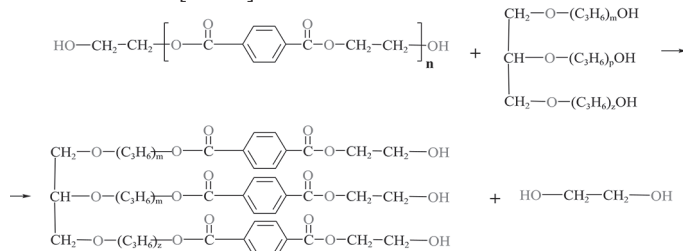


Рис. 6. Схема реакции синтеза олигоэфирных продуктов гликолиза ВПЭТ с использованием оксиалкилированных глицеринов в количестве меньше стехиометрического.

Еще одним положительным моментом модификации является улучшение их совместимости с физическим вспенивающим агентом [30, 31].

Имидазольная ионная жидкость была использована в качестве катализатора для синтеза полиэфирполиола из ВПЭТ и соевого масла [29].

Синтез проводили в два этапа: на первом – получение моно- или диглицеридов жирных кислот соевого масла путём переэтерификации соевого масла с глицерином, на втором – полученные глицериды реагировали с ВПЭТ с образованием полиэфирполиола. Массовое соотношение соевого масла к глицерину 2:1, температура 180°C, продолжительность реакции 8 часов.

Реакция глицеридов жирных кислот соевого масла с ВПЭТ, катализируемая ионной жидкостью, протекает согласно схеме (рис. 7).

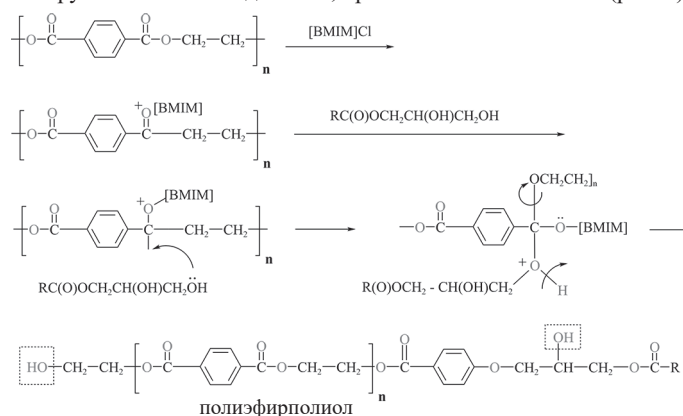


Рис. 7. Схема реакции глицеридов жирных кислот соевого масла с ВПЭТ, катализируемой ионной жидкостью.

Из схемы реакции следует, что первичные гидроксилы расходуются на переэтерификацию, конечный продукт содержит остатки ВПЭТ и жирные кислоты соевого масла. Его функциональность равна 2.

Для синтеза полиэфирполиолов из ВПЭТ использовано и рапсовое масло [30, 31]. Синтез также проводили в две стадии. На первой провели переэтерификацию рапсового масла триэтанолламином по схеме (рис. 8):

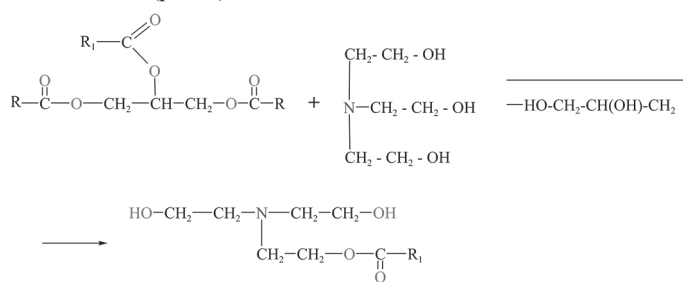


Рис. 8. Схема реакции переэтерификации рапсового масла триэтанолламином.

На втором этапе проводили алкоголиз ВПЭТ диэтиленгликолем по схеме, показанной на рис. 9.

Эта реакция протекает в среде продукта переэтерификации рапсового масла и триэтанолламина, что сопровождается одновременным протеканием взаимодействия продукта алкоголиза с продуктом первой стадии реакции (рис. 10).

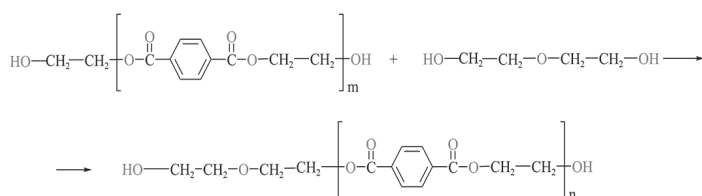


Рис. 9. Схема реакции алкоголиза ВПЭТ диэтиленгликолем.

Как видно из схемы реакции (рис. 10), конечным продуктом является азотсодержащий полиэфирполиол с функциональностью 2. Было исследовано влияние концентрации ВПЭТ и ДЭГ на характеристики полиэфирполиолов. В обоих случаях наблюдается возрастание гидроксильного числа и уменьшение вязкости полиэфирполиолов.

Общим моментом, характерным для синтеза полиэфирполиолов на основе ВПЭТ с использованием триолов и растительных масел, является уменьшение их функциональности до 2, хотя химическая деструкция полиэтилентерефталата проводится с использованием триолов. Это, по-видимому, обусловлено тем, что две из этих гидроксильных групп участвуют в реакции перэтерификации с растительным маслом и алкоголизу ВПЭТ. При этом свободной остается одна гидроксильная группа триола и ещё одна – на концах осколков макромолекул ВПЭТ.

Таким образом, краткий анализ работ, посвященных алкоголизу ВПЭТ триолами, показал, что химическая утилизация ПЭТ-О является перспективным методом их переработки. Она позволяет решить злободневную экологическую проблему и вернуть в производство ценный вид сырья. Одним из широко распространенных видов химического деструктирующего агента является глицерин. Строение и свойства конечного продукта определяются количеством полиола, взятого для алкоголиза. Совместное использование глицерина и растительных масел и поэтапное проведение процесса позволяют синтезировать полиэфирполиолы с регулируемыми свойствами и расширить области их использования. При этом тип и природа растительного масла позволяют управлять процессом алкоголиза и формировать определенное строение и свойства конечных полиэфирполиолов.

Целью данной работы является оптимизация условий синтеза полиэфирполиолов на основе вторичного полиэтилентерефталата и глицерина.

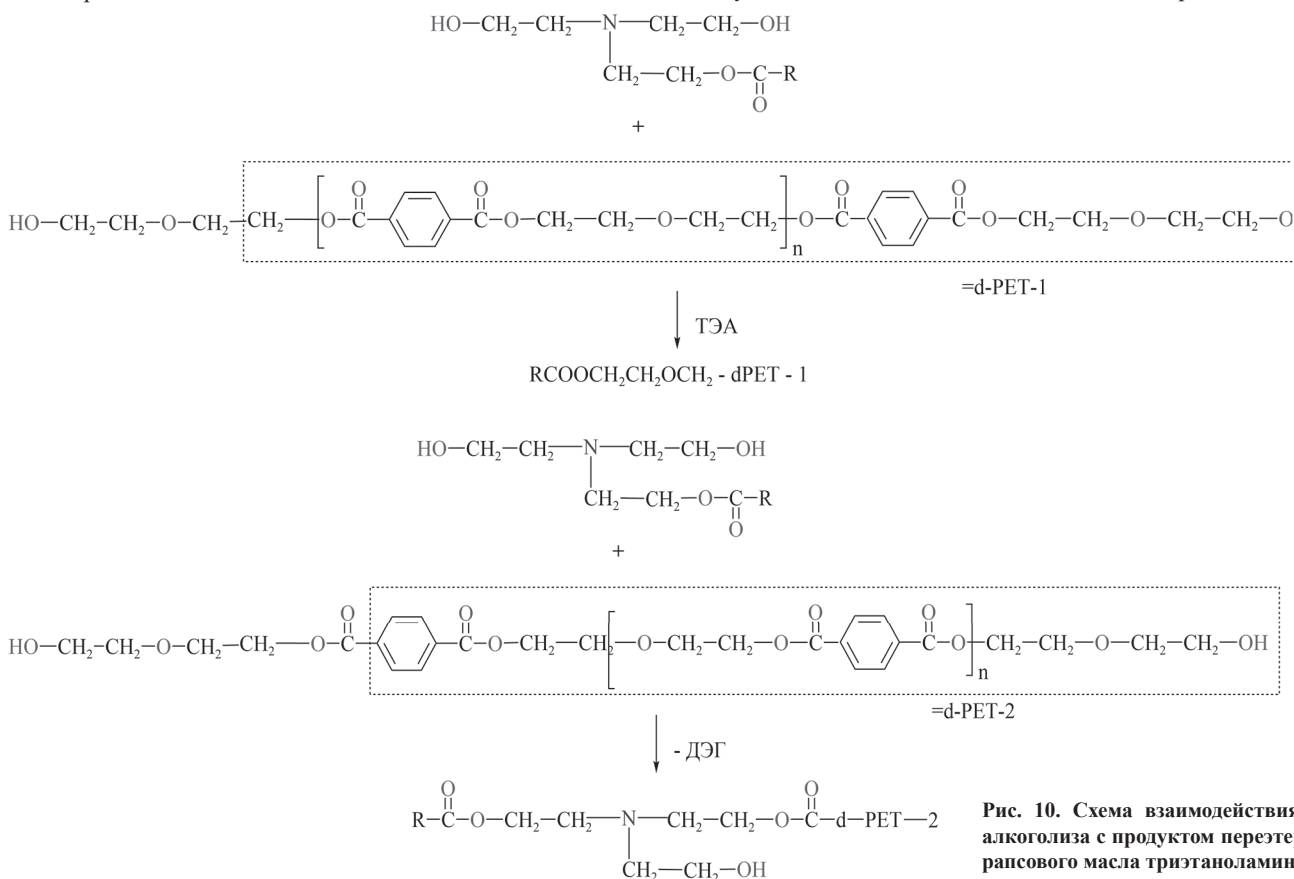


Рис. 10. Схема взаимодействия продукта алкоголиза с продуктом перэтерификации рапсового масла триэтанолмином.

Экспериментальная часть

В работе использован ВПЭТ в виде флексов (чешуек) размером (0,5–1,0)×(0,5–1,0) см. Перед использованием их отмывали в содовом растворе и высушивали до остаточного влагосодержания не более 0,05%. Применяли глицерин (ГОСТ 6824–96) с содержанием основного вещества 99,3%, $\eta_{sp}^{20} = 1,472$.

Алкоголиз ВПЭТ глицерином проводили по методике, описанной в [7]. Алкоголиз ВПЭТ смесью глицерина и диэтиленгликоля проводили по следующей методике: в четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капилляром для подачи инертного газа, загружали компоненты, исходя из соотношения 1 моль э.зв. ВПЭТ на 1,0–2,0 моль глицерина. Подачей инертного газа создавали над поверхностью реакционной массы инертную среду и включали нагрев массы. Когда температура реакционной массы достигала 180°C, включали мешалку, вводили ацетат цинка в количестве 0,8% от массы реакционной смеси и начинали перемешивание массы. За 50–60 минут температуру снижали до 220°C. При этой температуре алкоголиз вели в течение шести часов. По окончании реакции реакционная масса превратилась в вязкий однородный продукт. Фильтрованием отделяли катализатор и непрореагировавший ВПЭТ. Далее готовый продукт охлаждали до комнатной температуры и определяли его физико-химические свойства.

Для определения физико-химических свойств продуктов в ходе синтеза через определенные промежутки времени отбирали пробы. В случаях изучения зависимости физико-химических свойств от температуры и количества глицерина каждая точка соответствовала одному опыту.

ИК-спектры снимали на приборе марки IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония) на образцах в виде тонкой пленки, нанесенной на призму спектрофотометра. ЯМР ¹H- и ЯМР ¹³C-спектры снимали на приборе Oxford NMR AS400 MHz (Oxford, Англия).

У синтезированных полиэфирполиолов определяли молекулярную массу по ГОСТ Р 57268.1–2016, эфирное число – по ГОСТ 5478–2014, кислотное число – по ГОСТ 25110–2003, содержание гидроксильных групп – по ГОСТ 25261, вязкость по – по ГОСТ 8420–74, температуру каплепадения по Уббелоде – по ГОСТ 32394–2013.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Гидроксилсодержащие олигоэфиры на основе ВПЭТ получают путем алкоголиза последнего полиолами. При этом одним из ос-

новных технологических параметров управления процессом синтеза является температура [32]. Температурный интервал глицеролиза выбран с учетом литературных данных [33–35]. Температуру глицеролиза варьировали в интервале от 180°C до 250°C (рис. 11).

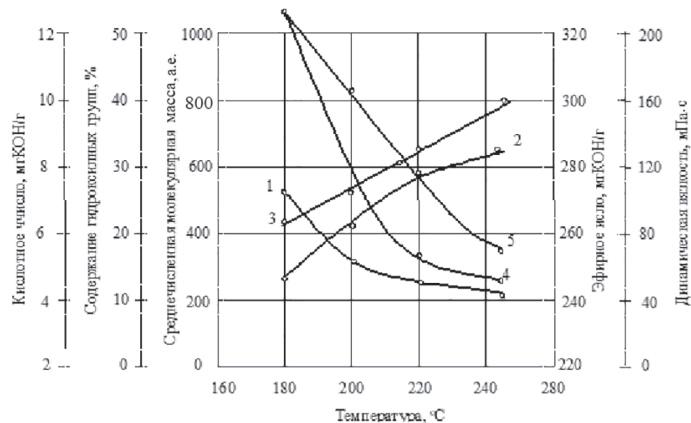


Рис. 11. Влияние температуры на физико-химические свойства продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата глицирином. Условия синтеза: ИПЭТ/глицерин 1/2,2 мол. эл. звено/мол, продолжительность – 6 часов, катализатор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ – 0,8%. 1 – среднечисленная молекулярная масса; 2 – содержание гидроксильных групп, %; 3 – кислотное число, мгКОН/г; 4 – эфирное число, мгКОН/г; 5 – динамическая вязкость, мПа·с.

Повышение температуры при алкоголизе от 180°C до 250°C приводит к следующим изменениям в реакционной массе, состоящей из ВПЭТ, глицерина и ацетата цинка (катализатор): уменьшаются молекулярная масса (от 530 до 230 а.е.), эфирное число (от 328 до 245 мгКОН/г), динамическая вязкость (от 220 до 73 мПа·с); увеличиваются содержание гидроксильных групп (от 13,5 до 32%), кислотное число (от 6,5 до 10,0 мгКОН/г). Следует отметить, что изученные показатели с возрастанием температуры повышаются или снижаются до некоторых значений, после которых, по-видимому, достигают предельных величин. Эти величины, вероятно, соответствуют определенной структурной единице. При этом изменение характеристик продукта становится менее чувствительным к повышению температуры.

Одним из технологических параметров, определяющих свойства конечных продуктов алкоголиза, является количество химического деструктурирующего агента [36]. Глицеролиз проводили в широком интервале концентраций глицерина: от 0,4 моль (частичный) до 4 моль (полный алкоголиз) глицерина на 1 моль эл. зв. ВПЭТ (рис. 12).

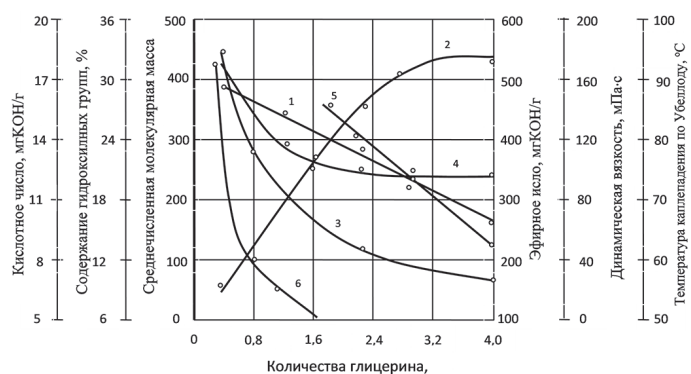


Рис. 12. Влияние соотношения глицерин / ВПЭТ (моль/моль эл. звен.) на физико-химические свойства продуктов алкоголиза. Условия синтеза: температура – 220°C, продолжительность – 6 часов, катализатор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ – 0,8%. 1 – среднечисленная молекулярная масса; 2 – содержание гидроксильных групп, %; 3 – кислотное число, мгКОН/г; 4 – эфирное число, мгКОН/г; 5 – динамическая вязкость, мПа·с; 6 – температура каплепадения по Уббеллоде, °С.

Обращает на себя внимание тот факт, что количество глицерина, взятого для алкоголиза, определяет агрегатное состояние продукта реакции: до мольного соотношения ВПЭТ/глицерин, равного 1:1,6 моль экв./моль глицерина, образуются плавкие олигомеры. При этом температура каплепадения по Уббеллоде уменьшается (рис. 12, кривая 6). Увеличение количества глицерина свыше 1,8 моль на 1 моль эл. зв. ВПЭТ и более приводит к образованию

жидких продуктов алкоголиза (рис. 12, кривая 5). При этом динамическая вязкость реакционной массы уменьшается со 140 до 50 мПа·с при возрастании количества глицерина от 1,8 до 4,0 моль на 1 моль эл. зв. ВПЭТ. Увеличение содержания глицерина от 0,4 до 4,0 моль на 1 моль эл. зв. ВПЭТ ведет к снижению: молекулярной массы с 400 до 150 а.е.м., температуры каплепадения с 93°C до 50°C (1,6 моль глицерина), динамической вязкости от 140 (1,8 моль глицерина) до 50 мПа·с, эфирного числа с 530 до 340 мгКОН/г, кислотного числа с 17,5 до 7 мгКОН/г, а концентрация гидроксильных групп повышается с 9,0 до 32%.

Из изложенного вытекает, что рост количества химического деструктурирующего агента ведет до его определенной концентрации к образованию плавких олигомеров. Выше этой пороговой концентрации конечный продукт является жидкостью, наблюдается снижение молекулярной массы (т.е. увеличивается глубина деструкции ВПЭТ), эфирного и кислотного чисел; при этом происходит симбатное повышение концентрации гидроксильных групп. Все это свидетельствует об углублении процесса химической деструкции.

Другим технологическим параметром процесса является его продолжительность (рис. 13). Изменение хода кривых свидетельствует о достаточно сложном характере алкоголиза. Так, за 6 часов алкоголиза молекулярная масса уменьшается от 530 до 200 а.е.м.

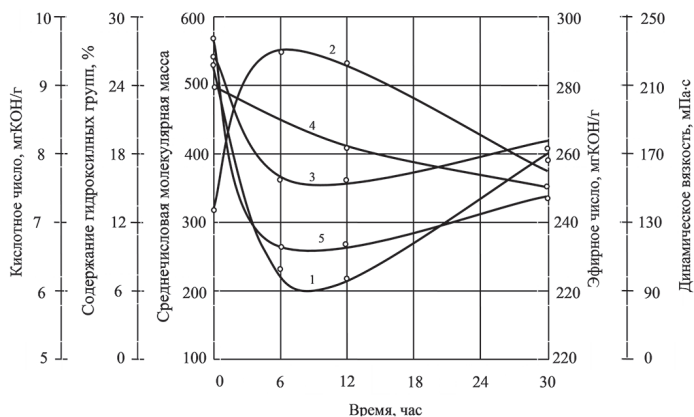


Рис. 13. Влияние продолжительности алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата глицирином на физико-химические свойства продукта. Условия синтеза: ВПЭТ/глицерин равно 1/ 2,2 моль. эл. звено/моль; температура – 220°C, катализатор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ – 0,8%. 1 – среднечисленная молекулярная масса; 2 – содержание гидроксильных групп, %; 3 – кислотное число, мгКОН/г; 4 – эфирное число, мгКОН/г; 5 – динамическая вязкость, мПа·с.

Дальнейшее продолжение процесса до 30 часов приводит к возрастанию молекулярной массы до 400 а.е.м. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что в системе ВПЭТ–глицерин в начале (до шести часов) протекает химическая деструкция, сопровождающаяся уменьшением молекулярной массы. Затем протекает обратная реакция – поликонденсация, что приводит к росту молекулярной массы. В соответствии с этими изменениями при увеличении продолжительности процесса до шести часов в системе происходят: рост содержания гидроксильных групп (рис. 13, кривая 2) от 13 до 27%, снижение кислотного числа (рис. 13, кривая 3) с 9,4 до 7,5 мгКОН/г, динамической вязкости (рис. 13, кривая 5) с 240 до 110 мПа·с. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса до 30 часов начинается поликонденсация, что выражается в уменьшении содержания гидроксильных групп (рис. 13, кривая 2) до 17%, росте кислотного числа (рис. 13, кривая 3) до 8,2 мгКОН/г, вязкости (рис. 13, кривая 5) до 250 мПа·с. Алкоголиз (до определенной степени превращения) и последующая поликонденсация, по-видимому, являются характерной чертой данного процесса при достаточно большой его продолжительности [27].

Количество и тип катализатора выбрали на основании литературных данных [37–39]: ацетат цинка в количестве 0,8% от суммы масс компонентов.

По результатам этих исследований определены оптимальные режимы глицеролиза: мольное соотношение ВПЭТ/глицерин 1,0/2,2, температура 220°C, продолжительность процесса 6 часов, катализатор – ацетат цинка в количестве 0,8% от суммы масс компонентов.

Для более детального выяснения закономерностей глицеролиза ВПЭТ привлекли ИК- и ЯМР-спектроскопию (рис. 14–16).

свидетельствует о присутствии в его составе остатков глицерина [11]. Эти предположения вполне соответствуют выводам, сделанным по результатам интерпретации ИК- и ПМР-спектров.

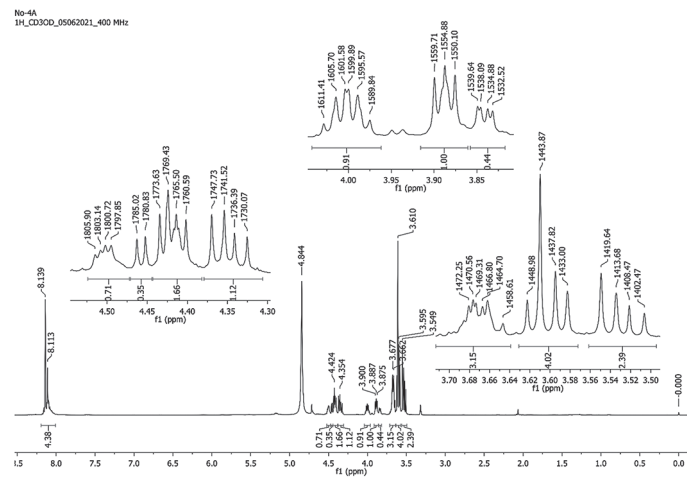


Рис. 19. ПМР-спектры продукта алкоголиза ВПЭТ глицерином. Соотношение ВПЭТ / глицерин составляло 1,0 : 2,2 моль эл. зв. / моль; $T = 220^{\circ}\text{C}$; $\tau = 6$ час; катализатор: 0,8 масс. % $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$.

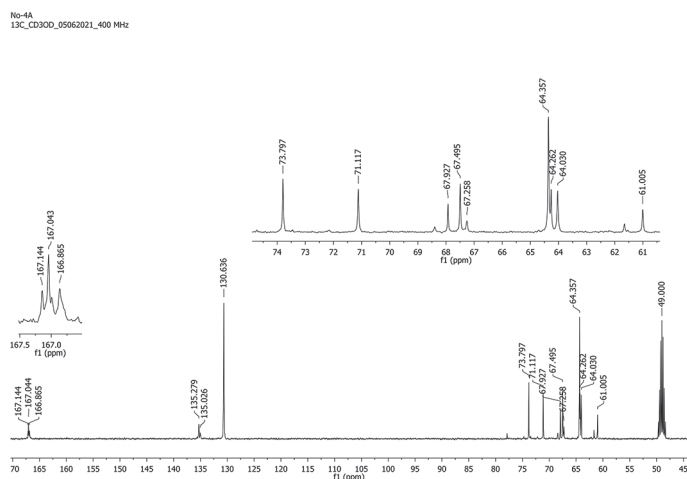


Рис. 20. ЯМР-спектр продукта алкоголиза ВПЭТ глицерином. ВПЭТ / глицерин = 1,0 / 2,2 моль эл. зв. / моль; $T = 220^{\circ}\text{C}$; $\tau = 6$ час; катализатор: 0,8 масс. % $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$.

Заключение

Таким образом, проведены систематические комплексные исследования по синтезу гидроксилсодержащих полиэфирполиолов глицеролизом вторичного полиэтилентерефталата. Выявлено влияние условий проведения алкоголиза на ход реакции, строение и свойства конечных продуктов. Установлено, что с возрастанием температуры физико-химические характеристики системы повышаются или понижаются до некоторых значений, после которых, по-видимому, достигают предельных величин. При этом изменение характеристик процесса становится менее чувствительным к повышению температуры. Рост количества химического деструктирующего агента приводит до определенной концентрации к образованию плавких олигомеров, после этой пороговой концентрации конечный продукт является вязкой жидкостью, что отражает снижение молекулярной массы, т.е. увеличение глубины деструкции ВПЭТ, эфирного и кислотного числа. При этом происходит симбатное повышение концентрации гидроксильных групп. В системе ВПЭТ–глицерин в начале (до 6 час) протекает химическая деструкция, сопровождающаяся уменьшением молекулярной массы, а затем протекает обратная алкоголизу реакция поликонденсации, что приводит к росту молекулярной массы.

Определены оптимальные режимы глицеролиза: мольное соотношение ВПЭТ / глицерин = 1,0 : 2,2; температура – 220°C , продолжительность процесса – 6 час, катализатор ацетат цинка в количестве 0,8% от суммы масс компонентов.

ИК-, ПМР- и ЯМР¹³C-спектроскопией изучено строение продуктов алкоголиза. Показано, что вследствие замещения в составе

ПЭТ-макроцепи остаточного этиленгликоля глицерином в составе продуктов присутствуют остатки глицерина.

Литература

- European Union. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives // Official Journal of the European Union. 2008. L312. P. 3–30. <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>.
- Панфилов Д.А. Химический рециклинг полиэтилентерефталата как метод получения эффективных модификаторов полимерных материалов // Пластические массы. 2021. №7–8. С. 25–30. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-7-8-25-30>.
- Демидова Е.В. Состояние и перспективы развития российского рынка базовых (крупнотоннажных) полимеров в контексте общемировых тенденций // Вестник экономики, права и социологии. 2025. №3. С. 312–346. DOI: 10.24412/1998-5533-2025-3-342-346.
- Marol A., Irusta R., Martin J.M., Martinez 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. <https://www.researchgate.net/publication/266515347>.
- Bui T.T.L., Nguyen D.A., Ho S.V., Uong H.T.N. Using ionic liquid catalyst for conversion of waste polyethylene terephthalate and soybean oil to polyester polyol // Journal of Applied Polymer Science. 2016. Vol. 133. No. 37. DOI: 10.1002/app.43920.
- Zhang J., Wang X., Gong J., Gu Z. A study on the biodegradability of polyethylene terephthalate fiber and diethylene glycol terephthalate // Journal of Applied Polymer Science. 2004. Vol. 93. No. 3. P. 1089–1096. DOI: 10.1002/app.20556.
- Худойбердиев А.И., Жанаев М.О., Тохиров М.И., Журайев А.Б., Алимухамедов М.Г. Сложные полиэфирполиолы из вторичного полиэтилентерефталата как перспективное сырьё для жёстких пенополиуретанов // Universum: технические науки. 2021. №8-2(89). С. 89–95. DOI: 10.32743/UniTech.2021.89.8.12147.
- Zhou X., Wang C., Fang C., Yu R., Li Y., Lei W. Structure and thermal properties of various alcoholysis products from waste poly(ethylene terephthalate) // Waste Management. 2019. Vol. 85. P. 164–174. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.12.032.
- Ouyang S., Xie Y., Fu W., Ding Y., Shen L. Preparation of autoxidative water-reducible alkyd resins from waste polyethylene terephthalate // Royal Society Open Science. 2021. Vol. 8. No. 6. DOI: 10.1098/rsos.202375.
- Жураев А.Т., Каримов Ю.Х., Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Адилор Р.И. Исследование закономерностей гликолиза отходов полиэтилентерефталата и свойств конечного продукта // Пластические массы. 2025. №1. С. 47–51. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-47-52.
- Khudayberdiev A., Sayidov B., Juraev A., Alimukhamedov M. Ik-kilamchi polietilentereftalati ko'p atomli spirtlar aralashmasi bilan alkogolizlash qonuniyatlarini o'rganish [The study of the alcoholysis regularities of secondary polyethylene terephthalate with the mixture of polyhydric alcohols] // Chemistry and Chemical Engineering. 2019. N1. P. 26–30. DOI:10.70189/1992-9498.1094.
- Shalaby S.E., Al-Balakocy N.G., Abo El-Ola S.M. Alkaline treatment of polyethylene glycol modified poly(ethylene terephthalate) fabrics // Journal of the Textile Association. 2007. Vol. 68, No. 1. P. 31–38.
- Peng Y., Yang J., Deng C., Deng J., Shen L., Fu Y. Acetolysis of waste polyethylene terephthalate for upcycling and life-cycle assessment study // Nature Communications. 2023. Vol. 14. No. 1. 3249. DOI: 10.1038/s41467-023-38998-1.
- Абдувохидов И.К., Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А., Худойбердиев А.И. Влияние условий проведения алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата на выход бисгидроксиэтилтерефталата // Химия и химическая технология. 2019. №4. С. 54–57. DOI: 10.70189/1992-9498.1132.
- Уроков Х.Б., Жураев А.Б., Низамов Т.А., Алимухамедов М.Г. Изучение процесса синтеза алкидных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата // Узбекский химический журнал. 2022. №1. С. 70–75.
- Sarim M., Alavi Nikje M., Dargahi M. Synthesis and characterization of polyurethane rigid foam by using feedstocks received from renewable and recyclable resources // Journal of Porous Materials. 2023. Vol. 30, N4. P. 1337–1356. DOI: 10.1007/s10934-023-01425-3.

17. Nikje M., Farazfar M. Synthesis and characterization of polyurethane nanocomposites formulated by incorporation of polyols from PET waste // *Cellular Polymers*. 2012. Vol. 31, N2. P. 69–82. DOI: 10.1177/026248931203100201.
18. Курский Р.М., Козлов Н.Н., Шойхет М.Г., Майофис И.М., Антонова Э.Р., Полякова Н.П. Исследование процесса и технологии получения электроизоляционного лака ТЛ-1 из отходов лавсана // *Журнал ЛКМ*. 1963. №6. С. 25–28.
19. Spychaj T. Chemical recycling of PET: methods and products // *Handbook of Thermoplastic Polyesters*. 2005. P. 1252–1290. DOI:10.1002/3527601961.ch27.
20. Chen Jinyang, Li Huangliang, Xing Luyao, Li Zhilian, Ji Yimei, Chen Lei, Lü Jingxiao. Method for preparing alkyd resin coating by glycerol alcoholysis of waste PET: CN201310227828.6. 08.06.2013. URL: <https://patents.google.com/patent/CN103436145A/en> (1988.12.21).
21. Ла Мантия Ф. (ред.) Вторичная переработка пластмасс: пер. с англ. / ред. Г.Е. Зайкова. СПб.: Профессия, 2006. С. 292–327. ISBN: 5-93913-116-6.
22. Pilati F., Toselli M., Stramigioli C., Baldi G., Capra M., Osella M., Bava Pilone G. Process to prepare bis(2-hydroxyethyl) terephthalate: Pat. EP 0723951 A1 (European patent). ARS ING Srl; publ. 31 Jul 1996. Priority: 24 Jan 1995.
23. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пенополиуретаны на основе олигоэфирных продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата // *Естественные и технические науки*. М.: Спутник+. 2014. №5 (73). С. 179–183. EDN: SIRKMT.
24. Панфилов Д.А. Химический рециклинг полиэтилентерефталата как метод получения эффективных модификаторов полимерных материалов // *Пластические массы*. 2021. №7–8. С. 25–30. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-7-8-25-30>.
25. Sonnenschein M.F. Polyurethanes: science, technology, markets, and trends. Hoboken. NJ: Wiley. 2014. 400 p. ISBN: 978-1118737835.
26. Rossi P., Kosior E., Iovenitti P., Massod S., Sbarski I. Flexible polyurethane foams from recycled PET // *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2003. Vol. 19, N1. P. 51–60. doi:10.1177/147776060301900104.
27. Кудюков Ю.П., Маслош В.З., Савицкая А.В., Литвинова У.В. Перезэтерификация полиэтилентерефталата полиолами // *ЛКМ и их применение*. 1993. №3. С. 3–4.
28. Paberza A., Fridrihsone-Girone A., Abolins A., Cabulis U. Polyols from recycled poly(ethylene terephthalate) flakes and rapeseed oil for polyurethane foams // *Polimery*. 2015. Vol. 60, N9. P. 572–578. DOI:10.14314/polimery.2015.572.
29. Bui T.T.L., Nguyen D.A., Ho S.V., Uong H.T.N. Using ionic liquid catalyst for conversion of waste polyethylene terephthalate and soybean oil to polyester polyol // *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. Vol. 133(37). P. 1–11. DOI:10.1002/app.43920.
30. Ivdre A., Fridrihsone-Girone A., Abolins A., Cabulis U. Effect of different concentration of rapeseed oil and recycled poly(ethylene terephthalate) in polyols for rigid polyurethane foams // *Journal of Cellular Plastics*. 2016. P. 1–17. doi:10.1177/0021955X16670585.
31. Химтраст СП 81/3: Сложный полиэфир; ТУ 20.16.40-105-27903090-2022 // Каталог Химтранст 2022. URL: <https://himtrust.ru/upload/iblock/794/7948b9e1e3227ba92dca4418ce0c87d3.pdf> (дата ознакомления 22.12.2022).
32. Урманцев У.Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В., Лакеев С.Н., Ишалина О.В. Химия и технология производства полиэтилентерефталата: учеб. пособие. 2015. 130 с. ISBN: 978-5-905153-79-2.
33. Цейтлин Г.М., Пилунов Г.А., Михитарова З.А., Титов А.Ю. Алкоголиз полиэтилентерефталата с пентаэритритом // *Химическая промышленность*. 2002. №11. С. 16–20.
34. Nikje M., Farazfar M. Synthesis and characterization of polyurethane nanocomposites formulated by incorporation of polyols from PET waste *Cellular Polymers* 2012. 31(2). 6–82. DOI: 10.1177/026248931203100201.
35. Todorov N., Radenkov M.F. Todorova D.D. Utilization of crude glycerol and waste polyethylene terephthalate for production of alkyd resins // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2015. P. 240–248. <https://www.researchgate.net/publication/281734861>.
36. Абдувохидов И.К., Джураев А.Б., Алимхамедов М.Г., Маргулов Ф.А., Адилов Р.И. 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>.
37. Bohre A., Jadhav P.R., Tripathi K., Pant K.K., Likozar B., Saha B. Chemical recycling processes of waste polyethylene terephthalate using solid catalysts // *Chem Sus Chem*. 2023. DOI: 10.1002/cssc.202300142.
38. Barredo A., Asueta A., Amundarain I. Chemical recycling of monolayer PET tray waste by alkaline hydrolysis // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. T. 11, N 3. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109823.
39. Alzuhairi M., Khalil B., Hadi R. Nano ZnO Catalyst for Chemical Recycling of Polyethylene terephthalate (PET) // *Engineering and Technology Journal*. 2017. T. 35, N8. P. 831–837. DOI: 10.30684/etj.35.8a.7.
40. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные таблицы. М: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии. 2012. 52 с.
41. Дехант Й., Данц Р., Киммер В., Шмолько Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров / пер. с нем. В.В. Архангельского; под ред. З.О. Олейник. М.: Химия. 1976. 472 с.