

Получение сложных олигоэфиров направленной гликолитической деструкцией отходов полиэтилентерефталата

Obtaining oligoesters by directed glycolytic destruction of polyethylene terephthalate waste

К.А. КИРШАНОВ, А.Ю. ГЕРВАЛЬД, Р.В. ТОМС

K.A. KIRSHANOV, A.YU. GERVAL'D, R.V. TOMS

МИРЭА – Российский Технологический Университет

MIREA – Russian Technological University

kirill_kirshanov@mail.ru

В работе направленной гликолитической деструкцией полиэтилентерефталата получены сложные олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами. Показана возможность получения бифункциональных реакционноспособных олигомеров со средней молекулярной массой 865 г/моль направленной гликолитической деструкцией по методу растворения-разложения в диметилсульфоксиде при низкой концентрации этиленгликоля (32,3 массовых части на 100 массовых частей полиэтилентерефталата). Такой процесс позволяет частично решить актуальную задачу переработки вторичного полиэтилентерефталата.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, ПЭТФ, гликолиз, утилизация отходов, сложные олигоэфиры, реакционноспособные олигомеры

In this work, oligoesters with terminal hydroxyl groups were obtained by directed glycolytic degradation of polyethylene terephthalate. The possibility of obtaining bifunctional reactive oligomers with an average molecular weight of 865 g/mol by directed glycolytic destruction via a dissolution-degradation strategy in dimethyl sulfoxide at a low concentration of ethylene glycol (32.3 mass parts per 100 mass parts of polyethylene terephthalate) was shown. This process allows us to partially solve the urgent problem of recycling post-consumer polyethylene terephthalate.

Keywords: polyethylene terephthalate, PET, glycolysis, recycling, oligoesters, reactive oligomers

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-51-53

В настоящее время актуальной задачей охраны окружающей среды является переработка полимерных отходов, образованных как в процессах получения и переработки полимеров (технологические отходы), так и при использовании изделий из полимерных материалов (бытовые отходы).

Среди полимерных отходов значительную часть составляют отходы из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Доля отходов из ПЭТФ в общем количестве пластиковых отходов составляет порядка 25% или 300 миллионов тонн в год [1]. В России ежегодно на захоронения отправляют порядка 500 тысяч тонн использованных изделий из полиэтилентерефталата [2]. Таким образом, проблема переработки ПЭТФ актуальна как в мире, так и в России.

Известные сегодня способы переработки отходов из ПЭТФ основаны на механических, термических и химических процессах [3]. Химические процессы переработки отходов из ПЭТФ вызывают наибольший интерес, так как позволяют проводить направленную деструкцию макромолекул ПЭТФ, в результате которой получают ценные мономеры и олигомеры. Наиболее широко применяют гидролиз, метанолиз и гликолиз отходов из ПЭТФ [3].

Сегодня наиболее актуальным направлением в химической переработке отходов из ПЭТФ является гликолиз, что доказывает высокая публикационная активность в этой области (рис. 1). Направленная гликолитическая деструкция ПЭТФ позволяет получать мономер – бис(2-гидроксиэтил) терефталат (БГЭТ) и реакционноспособные олигомеры с гидроксильными группами на концах цепи [4]. На схеме 1 приведена общая структурная формула таких олигомеров.

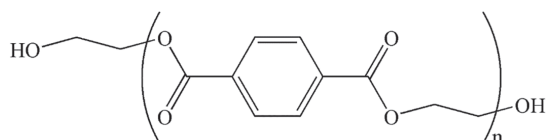


Схема 1. Общая структурная формула олигомеров, полученных гликолизом ПЭТФ.

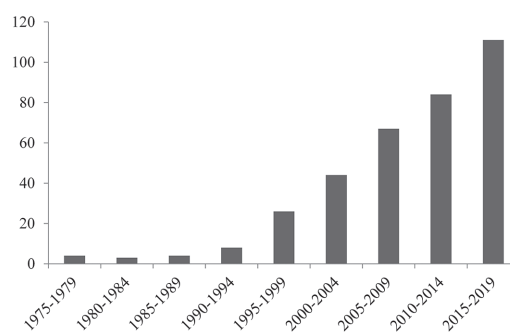


Рис. 1. Количество статей, входящих в Scopus (scopus.com), в которых упоминают (в заголовке, аннотации или ключевых словах) гликолиз ПЭТФ.

При этом в промышленном масштабе гликолиз ПЭТФ в большей степени направлен на получение БГЭТ. Однако в последние время интерес вызывает и получение олигоэфиров, которые находят широкое применение.

На основе сложных олигоэфиров получают различные функциональные сополимеры полиэтилентерефталата, термопластичные полиэфирные эластомеры [6], пенополиуретаны [7] и полиуретановые эластомеры [8, 9]. Их отличает степень кристалличности, модуль прочности, гибкость и термические свойства [5]. В зависимости от требований к этим материалам, используют олигомеры с молекулярными массами от 400 до 3500 г/моль.

Такие реакционноспособные олигомеры возможно синтезировать из БГЭТ, который получен гликолизом ПЭТФ, и, как уже упоминали, гликолитической деструкцией ПЭТФ до олигомеров. Первый способ имеет больше технологических стадий, а полученные олигомеры обладают молекулярными массами ниже 450 г/моль, что недостаточно для их применения в производстве полиэфирных и полиуретановых материалов, а также в качестве активных разбавителей эпоксидных смол [4].

Поэтому целью работы было получение направленной гликолитической деструкцией полиэтилентерефталата бифункциональных реакционноспособных олигомеров с концевыми гидроксильными группами с требуемой молекулярной массой.

Известно, что кинетика гликолиза ПЭТФ и конверсия по сложнотермическим группам зависят от таких параметров, как мольное соотношение этиленгликоля и звеньев ПЭТФ, природа и концентрация катализатора, время проведения процесса, температура [10].

Гликолиз сложнотермических групп происходит статистически по всей длине цепи макромолекул, поэтому в системе первоначально происходит образование преимущественно олигомеров. Следовательно, для преимущественного получения олигомеров целесообразно вести процесс при более низких концентрациях этиленгликоля, чем для получения мономера БГЭТ. Поэтому в работе этиленгликоль использовали в мольном отношении к звеньям ПЭТФ 1:1.

При гликолизе ПЭТФ используют различные катализаторы [11]. Наиболее изученными и часто используемыми катализаторами гликолитической деполимеризации являются ацетаты цинка, магния, кобальта, оксид свинца, соли и оксиды металлов. Влияние концентрации катализатора на кинетику гликолиза зависит от его химической природы. В работе [11] использовали ацетат цинка при его мольном отношении к звеньям ПЭТФ, равном 1:245.

Повышение температуры увеличивает скорость реакции гликолиза и конверсию. Однако её максимальное значение ограничено температурой кипения этиленгликоля в условиях реакции. Поэтому гликолиз проводили при температуре ниже 197°C.

В качестве объекта гликолиза использовали пластины вторичного ПЭТФ размером 5,0×5,0×0,6 мм, этиленгликоль (ЭГ), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетат цинка (Sigma Aldrich). ЭГ и ДМСО были предварительно очищены вакуумной перегонкой.

Поскольку проведение гликолиза при низкой концентрации этиленгликоля препаративно затруднительно, процесс вели по способу растворения-разложения [12]. Способ основан на введении в систему растворителя, в котором происходит набухание и растворение ПЭТФ. Введение растворителя позволяет значительно ускорить деструкцию ПЭТФ и проводить ее с эквимолярной концентрацией этиленгликоля относительно звеньев ПЭТФ или ниже. При этом система из гетерогенной переходит в гомогенную.

Гликолиз ПЭТФ проводили в колбе объемом 250 мл с обратным холодильником. Температуру реакционной смеси поддерживали около 190°C. Рецепт включал 100 массовых частей (м.ч.) ПЭТФ, 400 м.ч. растворителя диметилсульфоксида, 1,14 м.ч. катализатора ацетата цинка (дигидрата), концентрацию этиленгликоля (ЭГ) изменяли от 32,3 до 194 м.ч. После завершения процесса горячий раствор отделяли от остатков непрореагировавшего ПЭТФ и переносили его в 1000 мл воды, полученную систему охлаждали при температуре 6°C в течение двух часов. Затем осадок отфильтровывали.

Конверсию ПЭТФ измеряли гравиметрически по методике [4], гликолизат исследовали методами ДСК на калориметре DSC 204 F1 Phoenix® (NETZSCH Geratebau GmbH, Германия) и ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре Spectrum 65 FT-IR (Perkin Elmer, США). В таблице 1 приведены условия получения олигоэфиров и их характеристики.

Образец №1 представляет собой БГЭТ, полученный взаимодействием диметилтерефталата с этиленгликолем, который очищали перекристаллизацией в воде. Образец №2 – гликолизат, полученный при избытке этиленгликоля (194 м.ч. ЭГ на 100 м.ч. ПЭТФ), конверсия ПЭТФ за 20 минут составила 83%. Образец №3 – гликолизат, полученный при невысокой концентрации этиленгликоля

(32,3 м.ч. ЭГ на 100 м.ч. ПЭТФ), конверсия ПЭТФ за 20 минут составила 57%.

На рис. 2 приведены кривые ДСК для указанных трёх образцов.

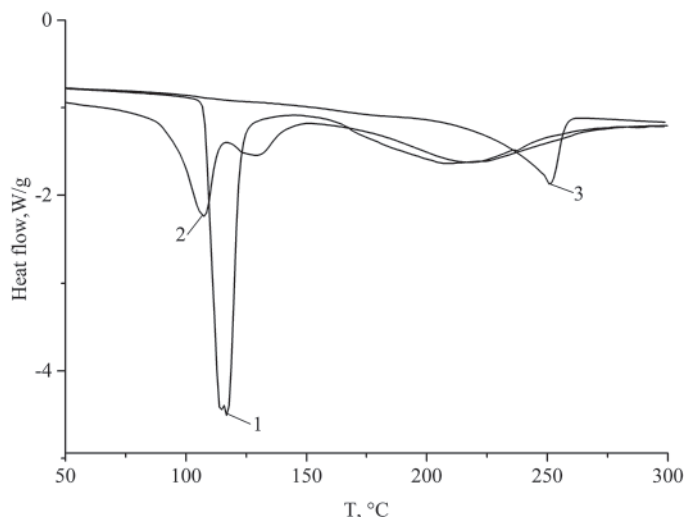


Рис. 2. Кривые ДСК для образцов 1 (синтетический БГЭТ), 2 (гликолизат при избытке ЭГ) и 3 (гликолизат при невысокой концентрации ЭГ), инертная среда – аргон, скорость сканирования – 10 град/мин.

На кривой ДСК для образца 1 (рис. 2) можно наблюдать пик, соответствующий температуре 110°C, что, согласно литературным данным, соответствует плавлению БГЭТ [13]. Второй пик, более пологий, соответствует плавлению остаточного диметилтерефталата и примеси олигомеров, а также кипению остаточного этиленгликоля. На кривой ДСК для образца 2 (рис. 2) также присутствует пик БГЭТ, а также пик, соответствующий температуре плавления димера – около 130°C. Третий пик отвечает за плавление тримера (около 210°C), высших олигомеров и кипение остаточного этиленгликоля [13]. На кривой 3 (рис. 2) можно наблюдать один пик с началом около 110°C. Можно предположить, что он соответствует плавлению высших олигомеров и небольшой примеси мономера, димера и тримера, а также кипению остаточного этиленгликоля.

На рис. 3 приведены ИК-Фурье спектры полученных образцов.

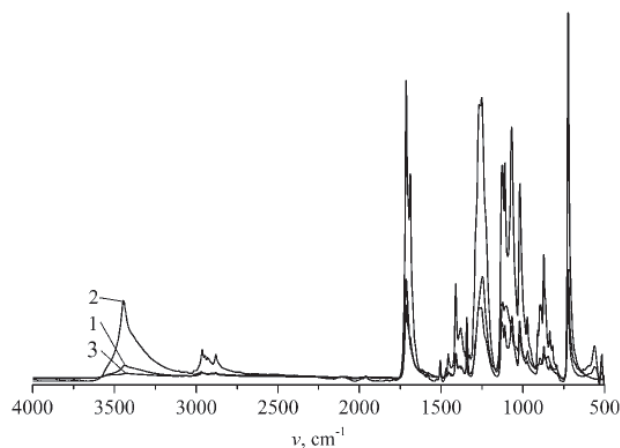


Рис. 3. ИК-Фурье спектры образцов 1 (синтетический БГЭТ), 2 (гликолизат при избытке ЭГ) и 3 (гликолизат при невысокой концентрации ЭГ).

ИК-Фурье спектр БГЭТ (образец 1) соответствует данным, представленным в литературе [14]. Спектры образцов 2 и 3 отличны друг от друга и от спектра образца 1 только интенсивностью, положение полос примерно совпадает. Коэффициент корреляции

Таблица 1. Условия получения образцов и их характеристики.

Маркировка образца	Тип реакции	Мольное отношение ЭГ к звеньям ПЭТФ или к ДМТФ	Температура, °C	Мольное отношение $Zn(OAc)_2$ к звеньям ПЭТФ или к ДМТФ	ММ, г/моль	Конверсия ПЭТФ за 20 минут, %	Положение пиков на кривой ДСК, °C
1	Прямой синтез	2,5:1	195	1:100	245	87	107,1
2	Гликолиз	6:1	190	1:100	341	83	107,6 129,0 217,4
3	Гликолиз	1:1	190	1:100	865	57	240,9

спектров образцов 2 и 1 составил 96% (коррелируют), что говорит о преимущественном образовании БГЭТ, образцов 3 и 1 – 85% (не коррелируют).

Среднечисловую молекулярную массу определяли по соотношению полос, соответствующих частотам приблизительно 3350 см⁻¹ для концевых гидроксильных групп и 1720 см⁻¹ для карбонильных групп в составе цепи [14]. Среднечисловая молекулярная масса для образца 2 составила порядка 340 г/моль, что соответствует литературным данным [4], для образца 3 – порядка 865 г/моль.

Таким образом, отсутствие пика плавления БГЭТ и отсутствие корреляции ИК-Фурье спектра БГЭТ со спектром образца 3, полученного гликолитической деструкцией при малой концентрации ЭГ, подтверждают предположение о преимущественном образовании олигомеров при низкой концентрации этиленгликоля. Показано, что за счёт последовательного перевода реакционной системы в одну фазу при растворении ПЭТФ возможно успешно проводить гликолитическую деструкцию с низкими концентрациями этиленгликоля для получения олигомеров. В случае проведения гетерогенной реакции без растворителя процесс будет протекать до глубоких конверсий на поверхности частиц ПЭТФ, причём преимущественно происходит образование БГЭТ, а основная масса ПЭТФ в реакцию не вступает. Предложенным способом получены реакционноспособные бифункциональные олигомеры с концевыми гидроксильными группами и молекулярной массой, которая соответствует требованиям производства различных полиэфирных и полиуретановых материалов или применения в качестве активных реагентов.

Литература

1. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов. 2018 год. Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики. Центр развития [Электронный ресурс]. URL: <https://dcenter.hse.ru>. Дата обращения: 15.04.2020.
2. Волкова А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров. Часть II. Полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат. 2016 год. Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики. Центр развития [Электронный ресурс]. URL: <https://dcenter.hse.ru>. Дата обращения: 15.04.2020.
3. Ишалина О.В. Анализ методов переработки отходов полиэтилентерефталата / О.В. Ишалина, С.Н. Лакеев, Р.З. Миннигулов, И.О. Майданова // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2015. – № 3. – С. 39–47.
4. Stoski A. Oligomer production through glycolysis of poly(ethylene terephthalate): effects of temperature and water content on reaction extent / A. Stoski, M.F. Viente, C.S. Nunes, E.C. Muniz, M.L. Felsner, C.A.P. Almedia // Polymer International. – 2016. – V. 65. – I. 9.
5. Пат. WO 2007/072748 A1 всемирный, МПК C08G 63/91. Thermoplastic polyester elastomer, thermoplastic polyester elastomer composition, and method for production of thermoplastic polyester elastomer / Gaku Maruyama, Shoji Koketsu, Kenta Susuki, Katsuaki Kuze, Shigeo Ukyo. – № 2006/325015; заявлено 15.12.2006; опубликовано 28.06.2007. – 68 с.
6. Порфирьева С.В. Метод утилизации вторичного полиэтилентерефталата для получения пенополиуретанов / С.В. Порфирьева, О.В. Радужан, В.Г. Петров, Н.И. Кольцов // Вестник Чувашского Университета. – 2007. – № 2. – С. 37–41.
7. Данилов В.А. Полиуретановые эластомеры на основе сложных полиэфиров и гидроксидсодержащих соединений / В.А. Данилов, В.М. Козлов, О.А. Колямин, Н.И. Кольцов // Вестник Чувашского Университета. – 2004. – № 2. – С. 10–12.
8. Бедоева А.М. Влияние химического строения полиэфируретановых каучуков на температуру стеклования / А.М. Бедоева, Н.Н. Ильичева, К.А. Пчелинцев // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 14. – С. 63–64.
9. Scheirs J. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters / J. Scheirs, T.E. Long. – London: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. – 750 с.
10. Lopez-Fonseca R. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts / R. Lopez-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J.I. Gutierrez-Ortiz // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – V. 95. – P. 1022–1028.
11. Raheem A.B. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review / A.B. Raheem, Z.Z. Noor, A. Hassan, M.K.A. Hamid, S.A. Samsudin, A.H. Sabeen // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 225. – P. 1052–1064.
12. Bo Liu Ultrafast homogeneous glycolysis of waste polyethylene terephthalate via a dissolution-degradation strategy / Bo Liu, Xingmei Lu, Zhaoyang Ju, Peng Sun, Jiayu Xin, Xiaoqian Yao, Qing Zhou, Suojian Zhang // Industrial & engineering chemistry research. – 2018. – V. 57. – I. 48. – P. 16239–16245.
13. Viana M.E. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction / M.E. Viana, A. Riul, G.M. Carvalho, A.F. Rubira, E.C. Muniz // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 173. – P. 210–219.
14. Sce F. Comparing Conventional and Microwave-Assisted Heating in PET Degradation Mediated by Imidazolium-Based Halometallate Complexes / F. Sce, I. Cano, C. Martin, G. Beobide, O. Castilloc, I. de Pedro // New Journal of Chemistry. – 2019. – I. 43. – P. 3476–3485.