

- канд. хім. наук: 02.00.06 / О.М. Бурмістр. — Дніпропетровськ, 2011. — 157 с.
5. Nanjundiah C., McDevitt S.F., Koch V.R.J. / Electrochem. Soc. — 1997. — V. 144, — P. 3392–3397.
 6. Ue M., Takeda M., Toriumi A., Kominato A., Hagiwara R., Ito Y.J. / Electrochem. Soc. — 2003. — V. 150. — P. 499–502.
 7. Papageorgiou N., Athanassov Y., Armand M., Bonho^{te} P., Pettersson H., Azam A., Gra^{tz}zel M.J. // Electrochem. Soc. — 1996. — V.143. — P. 3099–3108.
 8. Kawano R., Matsui H., Matsuyama C., Sato A., Susan M.A.B.H., Tanabe N., Watanabe M.J. / Photochem. Photobiol. A, Chem. — 2004. — V.164. — P. 87–92.
 9. Noda A., Susan M.A.B.H., Kudo K., Mitsushima S., Hayamizu K., Watanabe M. // J. Phys. Chem. B. — 2003. — V. 107. — P. 4024–4033.
 10. Мамуня Є.П. Електроактивні полімерні матеріали / Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко, Є.В. Лебедєв, В.В. Левченко, О.В. Черваков, О.К. Матковська, О.С. Свердліковська [у співавторстві з М.В. Бурмістром]. — К.: Альфа Реклама, 2013. — С. 151–227. — ISBN 978-966-2477-94-8.
 11. Welton T. // Chem. Re V. — 1999, — V. 99, — P. 2071–2083.
 12. Holbrey J.D., Seddon K.R. / Clean Prod. Process. — 1999. — V. 1. — P. 223–236.
 13. Wassersheid P., Keim W. / Angew. Chem., Int. Ed. — 2000. — V. 39. — P. 3772–3789.
 14. Anderson J.L., Ding J., Welton T., Armstrong D.W. / J. Am. Chem. Soc. — 2002. — V. 124. — P. 14247–14254.
 15. Свердликоская О.С. Полиионены на основе производных оксирановых соединений и морфолина / О.С. Свердликоская, М.В. Бурмістр, О.А. Феденко / Тезисы доклада. X Международная научно-практическая конференция “TRANS-MECH-ART-CHEM”, 27–28 мая 2014 года. — М. — С. 34–36.

УДК 678.78.85

Рецензент:
Мельник І.А. — к.т.н., ст. наук. співробітник кафедри ПЕТПХВ Київського національного університету технологій та дизайну

ВІДХОДИ ПОЛІЕСТЕРІВ. ХІМІЧНІ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ

І.Л. Слепцова, Б.М. Савченко, В.О. Пахаренко, д.т.н., А.В. Юрас, Н.В. Сова, к.т.н.

Київський національний університет технологій та дизайну

Розглянуті питання щодо утилізації сильнозабруднених відходів поліетилентерефталату (ПЕТ) та досліджено хімічне розкладання ПЕТ і його кополімеру поліетилентерефталат гліколю (ПЕТГ). Обґрунтовані особливості процесу гліколізу та гліцеролізу для ПЕТ і ПЕТГ, визначені відмінності кінцевих продуктів деполімеризації. Встановлені переваги та недоліки проведення хімічного розкладання в екструзійному устаткуванні та реакторі.

Рассмотрены вопросы утилизации сильнозагрязненных отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и исследовано химическое разложение ПЭТ и его сополимера полиэтилентерефталат гликоля (ПЭТГ). Обоснованы особенности процесса гликолиза и глицеролиза для ПЭТ и ПЭТГ, определены различия конечных продуктов деполимеризации. Установлены преимущества и недостатки проведения химического разложения в экструзионном оборудовании и реакторе.

Питання перероблення та утилізації полімерних відходів ніколи не втратить своєї актуальності, адже наука не стоїть на місці — у світі постійно з'являються нові полімерні композиції та добавки. Рівень споживання полімерної тари та пакування людиною в побуті не зменшується. Використання новітніх технологій у медицині, авіа- та машинобудуванні без полімерів є неможливим. Розроблення методів, що дозволяють багаторазове використання полімерних відходів у виробництві, дає можливість раціо-

нально використовувати та зберігати природні ресурси без заповідання шкоди навколишньому середовищу.

Основними методами перероблення відходів полімерів, а саме поліетилентерефталату, є механічний, фізичний і хімічний. Найбільший інтерес представляє хімічний метод — проведення деполімеризації до мономерів чи олігомерів, які в подальшому можна використовувати у виробництві алкідних клеїв, ненасичених поліестерних смол та поліуретанових композицій.

Поліетилентерефталат (ПЕТ) — складний ароматичний поліестер, який є одним із найпоширеніших полімерів під час виготовлення пляшок, контейнерів, плівок та синтетичних волокон.

Вторинний ПЕТ являє собою змішану суміш різних марок ПЕТ, забруднених відходів пляшок (з етикетками, клеєм), волокон та плівок. У порівнянні з первинним ПЕТ вторинний має невизначений молекулярно-масовий розподіл (ММР) та більш розгалужену структуру. Серед загальної кількості відходів є сильнозабруднений ПЕТ, який не піддається переробленню класичними методами (механічним, що включає подрібнення, миття і грануляцію; спалюванням; захороненням та термічним) через низьку в'язкість, велику кількість домішок та колір. Кополімери створені для блокування кристалічності, що є необхідним у процесі виготовлення ПЕТ пляшок. Новітнім матеріалом з високим вмістом кополімеру та відсутністю кристалічності є поліетилентерефталат гліколю (ПЕТГ), перероблення якого поки що не досліджено навіть класичними методами.

ПЕТГ — це аморфний термопласт (рис. 1), що відноситься до поліестерів і представляє собою прозорий матеріал, створений шляхом кополімеризації терефталевої кислоти (ТФК) і циклогександиметанолу (ЦГДМ).

Основними властивостями цього кополімеру є прозорість і високий блиск поверхні, висока ударостійкість (на рівні полікарбонату), неймовірна пластичність, чудова хімічна стійкість та легке термоформування [3].

Однією із важливих переваг ПЕТГ у порівнянні з ПЕТ є те, що він прозоріший, менш крихкий за низьких температур та простіша технологія його термоформування. У свою чергу ПЕТ є дешевшим, більш жорстким і має кращу хімічну стійкість.

Традиційно процес деполімеризації здійснюють в реакторах. Але більш перспектив-

ним є використання екструзійного обладнання для здійснення різних реакцій: полімеризації в масі, поліконденсації, реакції прищеплення, кополімеризації, зшивання, контрольованого розщеплення і модифікації функціональних груп. У разі об'єднання реактора і екструдера в одній системі доцільною стає реакційна екструзія, що використовується для процесу модифікації ПЕТ вторинних пластівців. Багато дослідників використовували системи реакційної екструзії для того, щоб змінити хімічні та реологічні властивості первинного ПЕТ [1].

Для реакційних процесів екструзії вторинних ПЕТ пластівців можуть бути використані одно- або двошнекові екструдери. Одношнекові екструдери мають перевагу перед двошнековими через більшу економічність. Це є причиною, чому вони широко використовуються в екструзійній промисловості. У свою чергу двошнекові екструдери характеризуються високоякісним змішуванням полімерів. Зворотний тиск та його пульсація є серйозними проблемами під час проведення реакційної екструзії. Bulters і Elemans стверджують, що конструкція шнека є важливим параметром стабільності процесу реакційної екструзії. Дегазація або вакуумна система, передбачені в процесі реакційної екструзії, можуть призвести до коливання тиску під час роботи [2–3].

Реакція гліколізу є хімічним розщепленням ПЕТ гліколем (етиленгліколем, пропіленгліколем, діетиленгліколем, 1,4-бутандіолом або їх сумішшю) у присутності каталізаторів трансетерифікації. В основному, це ацетати металів, де ефірні зв'язки замінені на гідроксильні терміналі. Типовими каталізаторами є аміни, алкоксиди металів або солі оцтової кислоти. Зазвичай час реакції гліколізу триває 3–8 годин, залежно від обраного гліколю, за нормального чи підвищеного тиску і температури 180–250 °С. Тривалість та завершеність процесу залежать від співвідношення ПЕТ/гліколь. ПЕТ відходи деполімеризують за реакцією гліколізу для отримання олігомерних діолів і поліолів або мономерних блоків для отримання біс-гідроксиетилтерефталату (БГЕТ) чи диметилтерефталату (ДМТ) [4].

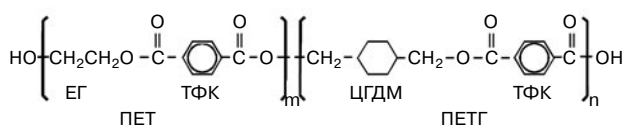


Рис. 1. Хімічна структура ПЕТ і ПЕТГ

Таблиця 1

Характеристики ПЕТ і ПЕТГ

Матеріал	Характеристика			
	Щільність, г/см ³	Температура склування, °С	Характеристична в'язкість, дл/г	Середня молекулярна маса, а.о.м.
ПЕТ	1,3–1,4	76	0,70	23000
ПЕТГ	1,27	81	0,65	16000

Гліцероліз — реакція ПЕТ з гліцерином або моногліцеридами, яка дає можливість отримувати проміжні олігомерні продукти для синтезу алкідних смол, призначених для покриттів. Реакції гліцеролізу включають наступні стадії: деструкція ПЕТ під дією гліцерину з розривом естерного етиленглікольфталатного зв'язку головного ланцюга та заміна його на гліцеринфталатний; видалення поліолу, утворення тривимірних сполук, що являють собою желеподібну масу.

Для проведення деполімеризації в реакторах і екструдерах як вихідна сировина використовувались відходи ПЕТ і ПЕТГ, пропіленгліколь (ПГ) та гліцерин (ГЛ). Хімічну деполімеризацію методом гліцеролізу проведено на лабораторному одношнековому екструдері L/d 25/16 (рис. 2) з трьома зонами обігріву. Завантаження вихідних продуктів здійснено роздільним методом. Відходи ПЕТ/ПЕТГ у зв'язку з їх неоднорідною насипною щільністю завантажували через живильник 2, а гліколь з розчиненим каталізатором — за допомогою перистальтичного насоса-дозатора 3. Під час загрузки спостерігалось википання гліколю, тому в цій зоні шнек охолоджувався. Тривалість проходження реакційної суміші в екструдері складає 2–4 хвилини в залежності від швидкості обертання шнека, що контролюється. Стабільність процесу деполімеризації забезпечувалась контролем тиску в системі за допомогою датчика тиску 7. Продукт деполімеризації фільтрувався через фільтрувальну сітку, що встановлена перед головкою 6, після чого рециклат капав на транспортерну стрічку 9, виготовлену із термостійкого матеріалу, і охолоджувався системою вентиляторів. Температура розплаву на виході з головки 6 реєструвалась датчиком температури 5.

У процесі досліджень були підібрані температурні режими для проведення деполімеризації ПЕТ та ПЕТГ на екструдері (табл. 2).

Процес гліколізу відходів ПЕТ і ПЕТГ здійснювався в реакторі (рис. 3) протягом 5 годин за температури 180÷220 °С. Для досліджень були обрані співвідношення за масою ПЕТ/ПГ 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 і 2:1. Гліцероліз проводився в таких же умовах за співвідношення ПЕТ (і ПЕТГ) /ГЛ 1:1, 1:3, 3:1.

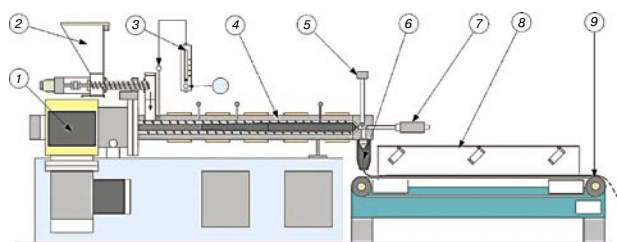


Рис. 2. Одношнековий черв'ячний прес реакційної екструзії: 1 — двигун; 2 — живильник; 3 — перистальтичний насос-дозатор; 4 — шнек; 5 — датчик температури розплаву; 6 — головка; 7 — датчик тиску; 8 — вентилятори; 9 — транспортерна стрічка

Реактор (рис. 3) оснащений системою контролю та регулювання технологічних параметрів процесу з виходом на ПК-1. Для перемішування і гомогенізації реакційної маси слугувала мішалка з приводом 2. Визначення температури реакційної суміші здійснювалось за допомогою терморпар 3. Реактор 4 облаштований електронагрівачем 5 потужністю 1 кВт·с. Процес деполімеризації здійснювався у вакуумі, який створювався вакуумною системою 6, у присутності азоту. Азот подавався генератором 7, а його подача контролювалась ротаметром 8.

Протягом усього часу реакції проводився запис даних зміни температури в залежності від часу (рис. 4). Одержані дані дають можливість контролювати стабільність процесу деполімеризації.

У разі надлишку ПЕТ процес деполімеризації відбувається за більш низької температури, що можна пояснити утворенням продуктів, відмінних за складом від продуктів, одержаних за інших співвідношень.

Визначення кислотного і гідроксильного чисел та молекулярної маси продуктів деполімеризації проводили за стандартною методикою ГОСТ 50490–93. Вміст БГЕТ та олігомеру визначали за методикою, основою на властивості БГЕТ розчинятися в гарячій воді.

У разі використання ПГ у великому надлишку отримують рециклат з високим вмістом БГЕТ, а за надлишку ПЕТ — суміш олігомерів. Відсотковий вміст олігомерів у рециклаті залежить від типу і вмісту обраного гліколю. Середня молекулярна маса (ММ) олігомерів залежить

Таблиця 2

Параметри деполімеризації ПЕТ та ПЕТГ на одношнековому екструдері

№	Матеріал	Температура по зонах, °С			Швидкість обертання шнека, об/хв
		I	II	III	
1	ПЕТ	150	265	180	10–12
2	ПЕТГ	100	200	150	10–12

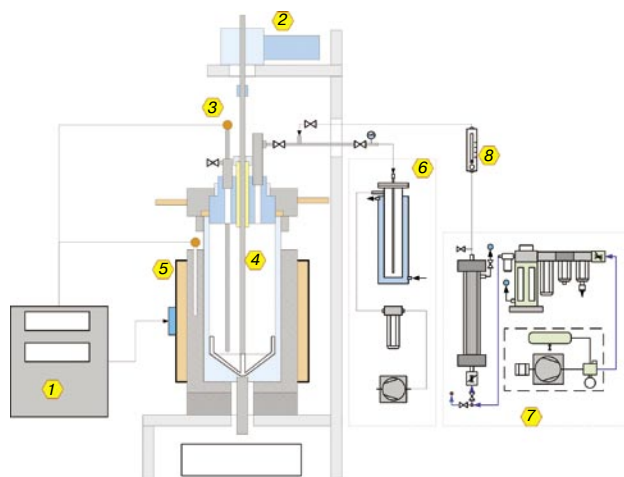


Рис. 3. Схема реактора: 1 — система управління; 2 — привод мішалки; 3 — термопара; 4 — реактор; 5 — система нагрівання; 6 — вакуумна система; 7 — генератор азоту; 8 — ротаметр азоту

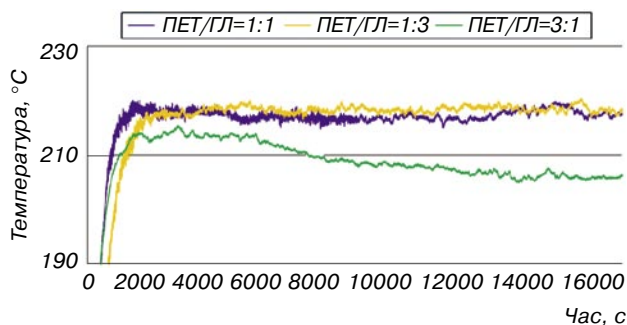


Рис. 4. Зміна температури в часі під час деполімеризації ПЕТ в реакторі

від вмісту гліколю, за більшого вмісту ПЕТ ММ вища. Присутність реакційних груп (переважно гідроксильних) на кінцях молекул дає можливість отримати продукти різноманітного складу, застосовуючи різні гліколі.

Щоб оцінити характер зв'язку між молекулами продукту гліколізу (рециклату) ПЕТ та охарактеризувати зміни їх положення, було застосовано інфрачервону спектроскопію. ІЧ спектроскопії піддавались продукти гідролізу (рис. 5) з різним вмістом ПГ (мас. ч.): P_1 — ПЕТФ/ПГ=1:1; P_2 — ПЕТФ/ПГ=1:2; P_3 — ПЕТФ/ПГ=1:3; P_4 — ПЕТФ/ПГ=1:4; P_5 — ПЕТФ/ПГ=2:1.

Після деполімеризації відбулася зміна інтенсивності піків на частотах $C=O$ групи (1721 см^{-1}), бензольних циклів ($1576, 1524\text{ см}^{-1}$), метиленових груп ($2940, 2891, 1452\text{ см}^{-1}$), простих етерних груп $-C-O-C$, складних естерних груп ($1271, 1124, 1020\text{ см}^{-1}$), метиленових груп, з'єднаних кисневим містком (733 см^{-1}), гідроксильних груп OH (3400 см^{-1}).

Інтенсивність піка 3400 см^{-1} (рис. 6), що відповідає OH групам, зростає при збільшенні вмісту гліколю. Кінетика процесу деполі-

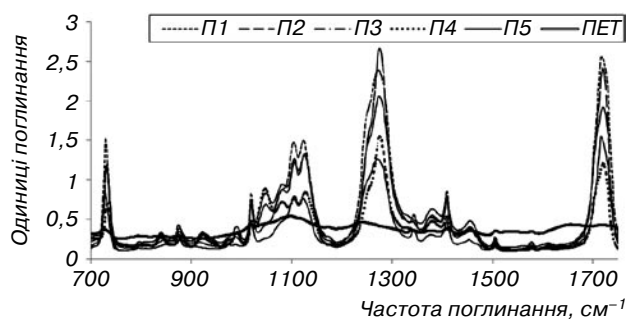


Рис. 5. Зміна інтенсивності піка рециклатів

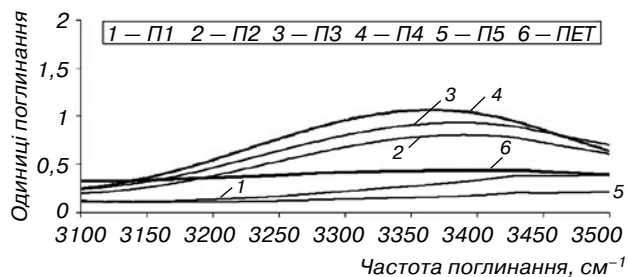


Рис. 6. Зміна інтенсивності піка на частоті поглинання гідроксильних груп рециклатів

меризації в екструдері і реакторі аналогічна. Рециклат ПЕТГ, отриманий на одношнековому екструдері, має більший вміст БГЕТ (табл. 3), що пояснюється більш інтенсивним перебігом процесу деполімеризації.

Висновок

У процесі досліджень був проведений гліцероліз ПЕТГ і встановлено, що кінетика цього процесу аналогічна процесу гліцеролізу ПЕТ.

Визначена відмінність рециклатів ПЕТ і ПЕТГ за ММ, яка оцінювалася кислотним та гідроксильним числами. За більшої ММ рециклату вміст олігомерної частки більший, а за меншої ММ — більший вміст БГЕТ.

На склад рециклату впливає тип гліколю. У разі використання ГЛ вміст олігомерів більший, а при використанні ПГ — більший вміст БГЕТ.

Отриманими ІК спектрами встановлена зміна інтенсивності піків на частотах $730, 1020, 1274, 1720, 2800-3000$ і 3400 см^{-1} , що свідчить про зміну хімічної структури поліестеру.

Проведено порівняння продуктів деполімеризації, отриманих методом гліколізу і гліцеролізу, які відрізняються вмістом олігомеру і БГЕТ. Встановлено, що в разі застосування процесу гліцеролізу за більшого вмісту гліколю вміст БГЕТ та олігомерної частки більший, ніж у процесі гліколізу.

Виявлений ряд переваг у разі проведення деполімеризації на екструзійному обладнанні в порівнянні з реактором, а саме: чіткий контроль параметрів системи — температури, інтенсивності перемішування, тиску в реакційній системі, температури розплаву рециклатів.

Таблиця 3

Вплив вмісту гліколей на склад та властивості рециклатів ПЕТ і ПЕТГ

Матеріал	Обладнання	Співвідношення	Кислотне число, мг NaOH/г	Гідроксильне число, мг NaOH/г	Молекулярна маса, а.о.м.	Вміст олігомеру, %	Вміст БГЕТ, %	Вміст інших домішок, %
ПЕТФ/ПГ (мас. ч.)	Хімічний реактор	2/1	13,0	16,0	3080	64	28	8
		1/1	8,0	20,0	2860	41	52	9
ПЕТФ/ПГ (мас. ч.)		1/2	5,0	37,0	1900	28	61	11
		1/3	4,5	50,0	1470	15	75	10
		1/4	3,0	72,0	1070	8	82	10
ПЕТФ/гліцерин (мас. ч.)		3/1	12,5	18,0	2620	82	6	12
		1/1	11,0	38,0	1630	72	12	16
		1/3	8,5	70,0	1020	58	31	9
ПЕТГ/гліцерин (мас. ч.)		3/1	7,5	27,0	2320	83	8	9
		1/1	6,0	54,0	1330	75	10	15
	1/3	4,0	80,0	950	68	11	21	
ПЕТГ/гліцерин (мас. ч.)	Екструдер	3/1	12,0	20,0	2500	78	10	12
		1/1	10,0	42,0	1540	71	13	16
		1/3	9,0	58,0	1190	66	14	20

Можливість отримання чистих продуктів, без забруднень, досягнута завдяки фільтрувальній сітці, що встановлена перед головою екструдера. Важливим фактором є зменшення тривалості процесу, що є вигідним як з технологічної, так і з енергоефективної точок зору.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Bulters MJH, Elemans PHM*. The influence of screw design on the stability of a reactive twin-screw extrusion process. The Conference Proceedings, SPE ANTEC, Dallas, Texas, USA. — 2001.
2. *Patterson Joan D*. Melt glycolysis of poly(ethylene terephthalate) using CO₂-assisted extrusion / Joan D. Patterson, Saad A. Khan and George W. Roberts // *Chemical & Biomolecular Engineering*, North Carolina State University, Raleigh, NC USA. — 2007. — P. 119.
3. Continuous depolymerization of poly(ethylene terephthalate) via reactive extrusion, [Електронний

ресурс]:/уклад. Joan Diana Patterson. Режим доступу: <http://repository.lib.ncsu.edu/ir/bitstream/1840.16/3783/1/etd.pdf>

4. *Viksne Armanda*. Unsaturated polyester resins based on PET waste products from glycolysis by ethylene, propylene and diethylene glycols and their mixtures / Armanda Viksne, Martins Kalnins, Ligita Rence and Rita Berzina // *The Arabian Journal for Science and Engineering*. — 2002. — № 27 (1C). — P. 33–42.
5. *Awaja Firas*. Recycling of PET / Firas Awaja, Dumitru Pavel // *European Polymer Journal*. — 2005. — № 41. — P. 1453–1477.
6. *Погребняк И.Л.* Древесно-наполненная композиция на основе вторичного ПЭТФ. Получение и свойства / И.Л. Погребняк, Б.М. Савченко, Н.В. Сова, В.А. Пахаренко // *Пластические массы*. — 2013. — № 6. — С. 41–43. — ISSN: 0544–2901.