

УДК 677.496

Рецензент:
Будаш Ю.О. — к.т.н., доцент Київського національного
університету технологій та дизайну

І.Л. Слепцова — аспірант, Київський національний університет технологій та дизайну (КНУТД)

Б.М. Савченко — д.т.н., професор, КНУТД

Н.В. Сова — к.т.н., доцент, КНУТД

Р.Ш. Іскандаров — студент, КНУТД

ВІДХОДИ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ. КИСЛОТНИЙ ГІДРОЛІЗ

Досліджені особливості кислотного гідролізу відходів кополімерів поліетилентерефталату, а саме: вплив температури і тривалості реакції на вихід технічної терефталевої кислоти (ТФК). Запропонована область застосування технічної ТФК.

Исследованы особенности кислотного гидролиза отходов сополимеров полиэтилентерефталата, а именно: влияние температуры и длительности реакции на выход технической терефталевой кислоты (ТФК). Предложена область применения технической ТФК.

Сучасна промисловість широко використовує поліетилентерефталат (ПЕТФ) як в текстильній промисловості, так і для виробництва пляшок, контейнерів, упаковки харчових продуктів та листів. Таке широке застосування потребує, у свою чергу, встановлення додаткових вимог до матеріалу в різних галузях, що й обумовило необхідність введення різних добавок і наповнювачів, нових мономерів у ПЕТФ ланцюг для одержання полімеру з визначеними властивостями. Наприклад, у ПЕТФ, який використовують для виготовлення пляшок, для зменшення швидкості кристалізації знижують температуру плавлення полімеру, що, у свою чергу, знижує деструкцію ПЕТФ за високих температур. Додавання діетиленгліколю (ДЕГ), ізофталевої кислоти (рис. 1) або циклогексаметанолу (ЦГДМ) до диметилтерефталату (ДМТ) чи терефталевої кислоти (ТФК) (рис. 2.) у процесі синтезу ПЕТФ дає можливість отримувати кополімери ПЕТФ з високою прозорістю, що не здатні до кристалізації [1].

Одним із перших кополімерів ПЕТФ є поліетилентерефталатгліколь (ПЕТГ) виробництва Eastman Chemical, у якому близько 35% етиленгліколю замінено на ЦГДМ. ПЕТГ має ряд переваг перед ПЕТФ, зокрема: 100% аморфність, покращена ударна в'язкість, простота вторинного перероблення завдяки більшій в'язкості розплаву. Існує і ряд інших мономерів, використання яких спрямовано на усунення кристалічності ПЕТФ: 2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутандіол, біциклічний мономер нор-

борнату 2,3-дикарбонової кислоти (НБДК) або трет-бутил ізофталевої кислоти (ТБІК) [2].

Широке розповсюдження таких нових полімерних матеріалів підвищує актуальність питання їх утилізації та пошуку нових сфер застосування продуктів переробки.

Метою дослідження було проведення кислотного гідролізу ПЕТГ з різним вмістом сульфатної кислоти та вивчення впливу температури на перебіг процесу гідролізу та вихід ТФК. У попередніх дослідженнях отримані дані щодо процесу кислотного гідролізу ПЕТГ сульфатною кислотою з концентрацією 6–8,5 М та максимальним виходом продукту деполімеризації 92–93%, за температури 170 °С протягом 5 годин. Реакція кислотного гідролізу ПЕТГ перебігає за схемою, відображеною на рис. 2.

У якості вихідних компонентів для проведення експерименту було обрано вторинний ПЕТГ марки Skygreen S2008 у вигляді пластівців розміром 0,1–0,25 мм та сульфатну кислоту з концентрацією 96%.

Експеримент кислотного гідролізу проводився в скляній колбі при постійному перемішуванні за кімнатної температури та нагріванні до 80 °С, на водяній бані. Під час експерименту з кислотою, яка мала концентрацію 6,5; 8 і 10 М, випадання осаду спостерігалось через 48 год, а за температури 80 °С — через 30 хв. У разі зменшення концентрації сульфатної кислоти до 4 М реакція не перебігала і поява осаду не спостерігалась.

Продукт, отриманий у процесі кислотного гідролізу ПЕТГ, промивали дистильованою водою для видалення залишків етиленгліколю (ЕГ) та сульфатної кислоти. ТФК із отриманої суміші виділяли шляхом оброблення терефта-

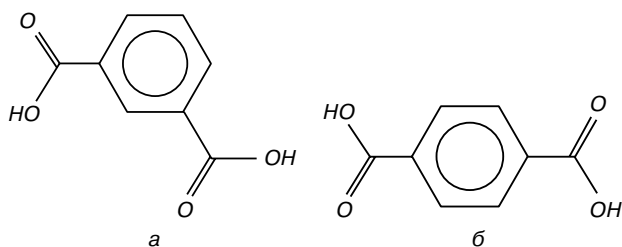


Рис. 1. Хімічна структура ізофталевої кислоти (а), терефталевої кислоти (б)

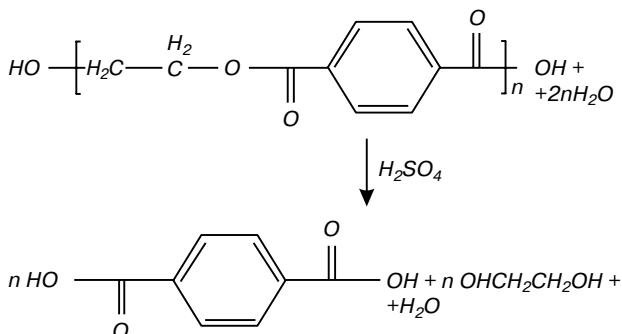


Рис. 2. Схема перебігу реакції кислотного гідролізу ПЕТФ

левої солі 1М розчином NaOH (оскільки ТФК розчинна в лугах) і осаджували 15% розчином HCl. Отриману ТФК у вигляді білого осаду промивали дистильованою водою та сушили на

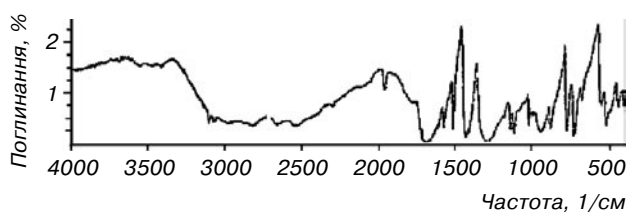


Рис. 3. Дані результатів інфрачервоної спектроскопії комерційної ТФК [3]

фільтрувальному папері за 80–100 °С у вакуум-сушильній шафі протягом декількох годин до постійної маси.

Відомо, що під час кислотного гідролізу ПЕТФ за температури 170 °С протягом 1 год вихід ТФК складає 10%, за температури 170 °С протягом 3 год — 58%, а протягом 4 год — 82%. У нашому випадку під час кислотного гідролізу ПЕТГ за температури 100 °С протягом 1 год вихід ТФК складав 16%, а протягом 3 год — 82%. Це свідчить про те, що ПЕТГ краще піддається кислотному гідролізу, ніж ПЕТФ.

Отримані зразки були проаналізовані методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧС) (рис. 4–6) та порівняні зі спектром комерційної ТФК (рис. 3).

Отримані дані ІЧС показують, що продукт, одержаний кислотним гідролізом відходів ПЕТГ, за хімічним складом аналогічний комерційній ТФК. Про це свідчать характерні піки на частоті поглинання 700–800 і 1680 1/см, що відповіда-

Таблиця 1

Вихідні дані кислотного гідролізу ПЕТГ

| № | ПЕТГ, моль | H ₂ SO ₄ , моль | Температура, °С | Час, год | Вихід, % |
|---|------------|---------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| 1 | 1 | 6,5 | | | 76,5 |
| 2 | 1 | 8,5 | 25 | 48 | 81,0 |
| 3 | 1 | 10 | | | 72,0 |
| 4 | 1 | 8,5 | 100 | 1 | 16,0 |
| 5 | 1 | 8,5 | 100 | 3 | 82,0 |

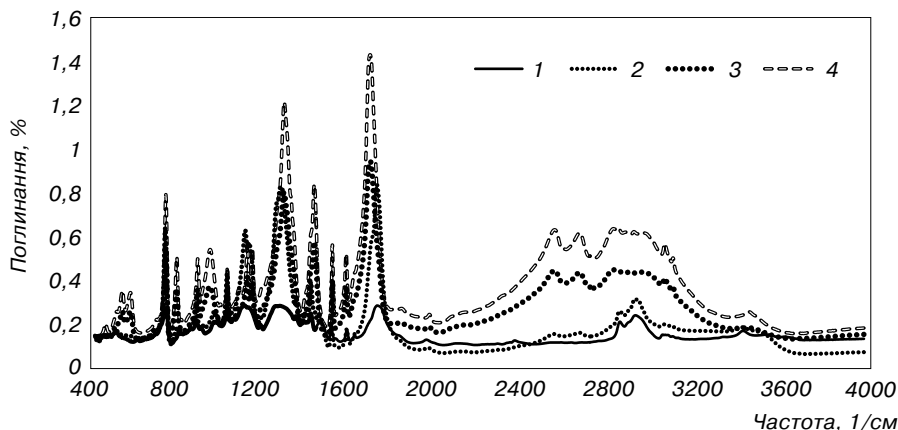


Рис. 4. Оглядовий спектр продуктів кислотного гідролізу ПЕТГ: 1 — ПЕТГ; 2 — ПЕТГ/8,5 М H₂SO₄ за кімнатної температури, протягом 48 год; 3 — ПЕТГ/8,5 М H₂SO₄ за температури 100 °С протягом 1 год; 4 — ПЕТГ/8,5 М H₂SO₄ за температури 100 °С протягом 3 год

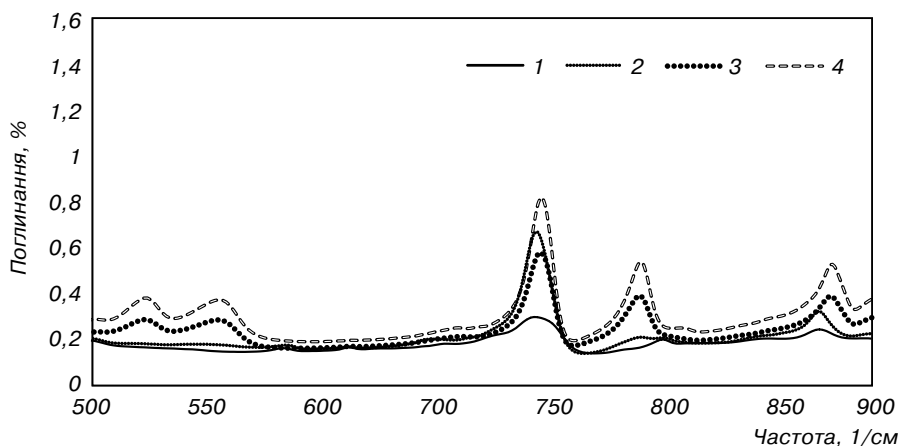


Рис. 5. Піки поглинання ароматичних груп продуктів кислотного гідролізу ПЕТГ: 1 — ПЕТГ; 2 — ПЕТГ/8,5 М H_2SO_4 за кімнатної температури протягом 48 год; 3 — ПЕТГ/8,5 М H_2SO_4 за температури 100 °С протягом 1 год; 4 — ПЕТГ/8,5 М H_2SO_4 за температури 100 °С протягом 3 год



Рис. 6. Піки поглинання карбоксильних груп отриманої ТФК: 1 — ПЕТГ; 2 — ПЕТГ/8,5 М H_2SO_4 за кімнатної температури протягом 48 год; 3 — ПЕТГ/8,5 М H_2SO_4 за температури 100 °С протягом 1 год; 4 — ПЕТГ/8,5 М H_2SO_4 за температури 100 °С протягом 3 год

ють коливанням ароматичних кілець, та піки на частоті поглинання 1300, 1440, 2500–3100 $1/\text{cm}$ (широкий) — карбоксильні групи [4]. Отже, можна припустити, що отриманий продукт кислотного гідролізу ПЕТГ являє собою ТФК з невисоким ступенем чистоти та іншими мономерними залишками.

Із даних ІЧС також чітко видно, що процес кислотного гідролізу за кімнатної температури протягом 48 год не відбувався, оскільки значних змін та появи нових груп не спостерігалось.

Очищення ТФК до мономерного комерційного ступеня чистоти є дуже складним, оскільки потребує як складного технологічного обладнання, так і застосування сильноагресивних речовин. Тому доцільним є проведення етерифікації технічної ТФК метанолом з отриманням ДМТ з виходом до 98%. Диметиловий естер терефталевої кислоти широко використовується в промисловості для синтезу поліефірних смол (в основному — для поліефірного волокна). Іншими областями споживання є отримання поліетилентерефталату для плівок і бутлів [5].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ізофталева кислота [Електронний ресурс]. — Режим доступу : [http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C121915&Mask=80\(07.12.15\)](http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C121915&Mask=80(07.12.15)).
2. Scheirs J. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters / J. Scheirs, T. E. Long. — John Wiley & Sons Ltd, 2003. — 761 p.
3. Al-tamimi Raed K. Post consumer poly(ethylene terephthalate) depolymerization by waste of battery acid hydrolysis / Raed K. Al-tamimi, Moayad N. Khalaf, May Sabri, Luma Sabri // J. Mater. Environ. Sci. — 2011. — № 2(2). — P. 88–93.
4. Tabekh H. Chemical recycling of polyethelene-terephthalate using sulfuric acid / H. Tabekh, Y. Koudsi, Z. Aji // Rev. Roum. Chim. — 2012. — № 57(12). — P. 1031–1036.
5. Технологические и экономические аспекты получения диметилового эфира терефталевой кислоты [Електронний ресурс] : Курсовая работа / Ю.В. Тарасова. — 1998. — Режим доступу : [http://www.examen.ru/add/School-Subjects/Natural-Sciences/Chemistry/8508/8543\(01.12.15\)](http://www.examen.ru/add/School-Subjects/Natural-Sciences/Chemistry/8508/8543(01.12.15)).

Стаття надійшла до редакції 16 грудня 2015 р.