

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК:541.64:539.42

ХАКИМОВА ГАВХАР АБДУКАЮМОВНА

**ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОЭФИРОВ С РАЗЛИЧНОЙ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ ПУТЕМ
ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО
И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА (АЛКОГОЛИЗА)
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ СОДЕРЖАЩИХ (ПЭТФ)
ОТХОДОВ**

ДИССЕРТАЦИОННАЯ

работа на соискание ученой степени магистра по специальности
5А522425 – Химическая технология высокомолекулярных соединений

Научный руководитель,
д.т.н., профессор

Магруппов Ф.А.

Представлено к защите на основании
решением заседания кафедры
«Технология высокомолекулярных соединений
и пластмасс» № _____ от “__” _____ 2012 года

Заведующий кафедры, к.т.н., доцент

Адилов Р.

Начальник отдела
«Магистратуры», к.т.н., доцент

Мухамедов К.М.

ТАШКЕНТ - 2012

СОДЕРЖАНИЯ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. Источники образования отходов ПЭТФ.....	9
1.2. Организация сбора и подготовка отходов к переработке...	13
1.3. Основные направления переработки вторичного полиэтилентерефталата.....	14
1.4. Химический переработка полиэтилентерефталата.....	26
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	33
2.1. Характеристика материалов и исходное сырье.....	33
2.2. Изучение процесса алкоголиза полиэтилентерефталата диэтиленгликолем.....	35
2.3. Методы и проборы определения физико-химических и физико-механических показателей.....	36
ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА...	41
3.1. Влияние условия синтеза свойств продуктов алкоголиза	42
3.2. Изучения состава продуктов алкоголиза полиэтилентерефталата.....	45
- ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	50
- СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	51
- ПРИЛОЖЕНИЕ.....	57

В В Е Д Е Н И Е

Президент Республики Узбекистан И.А.Каримов неоднократно в своих докладах, делает ударение на то, что мы должны думать о посткризисном периоде нашего развития, выработке глубоко продуманной долгосрочной Программы целевых проектов по модернизации и техническому обновлению базовых отраслей нашей экономики, внедрению современных инновационных технологий, призванных дать мощный толчок по выходу Узбекистана на новые рубежи, обеспечивающие конкурентоспособность нашей страны на мировом рынке.

Приоритетной задачей настоящего времени является внедрение новых безотходных промышленных технологий, производящих продукты, основанных на местном сырье, как для внутреннего потребительского рынка Узбекистана, так и для внешнего.

Экономика Узбекистана развивается высокими темпами. В республике уделяется большое внимание реформированию производства и экономику в целом.

19 января состоялось заседание Кабинета Министров Республики Узбекистан, посвященное итогам социально-экономического развития республики в 2011 году и важнейшим приоритетам устойчивого развития экономики в 2012 году.

На заседании с докладом выступил Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов.

В выступлении главы государства было отмечено, что в результате последовательной реализации общепризнанной в мире собственной «узбекской модели» развития и приоритетных направлений принятой Концепции дальнейшего углубления демократических реформ и формирования гражданского общества в стране, несмотря на продолжающиеся кризисные явления в МИРОВОЙ экономике, обеспечены устойчивость высоких темпов роста и макроэкономическая сбалансированность экономики страны.

Особо подчеркивалось, что эффективность реформ и принимаемых в республике антикризисных мер высоко оцениваются авторитетными международными финансовыми и экономическими институтами, в числе которых Международный валютный фонд, Всемирный банк, Азиатский банк развития. Так, например, в заявлении миссии Международного валютного фонда, посетившей нашу страну в ноябре 2011 года, отмечено, что Узбекистан добился динамичного роста и хорошо справляется с глобальным финансовым кризисом, а также дан позитивный прогноз о сохранении высоких темпов экономического роста в среднесрочной перспективе.

По итогам 2011 года прирост валового внутреннего продукта страны составил 8,3 процента. объемов производства промышленной продукции - 6,3 процента, сельского хозяйства - 6,6 процента, платных услуг населения -16,1 процента. Государственный бюджет исполнен с профицитом в размере 0,4 процента к ВВП. Уровень инфляции не превысил установленный прогнозный показатель.

Целенаправленная работа по реализации в полной мере конкурентных преимуществ отечественных предприятий-экспортеров, диверсификации структуры экспорта и активному освоению новых внешних рынков сбыта обеспечила в 2011 году прирост объемов экспорта на 15,4 процента, значительный размер положительного сальдо внешнеторгового баланса и рост золотовалютных резервов страны.

Продолжение реализации комплексных мер по дальнейшему углублению реформирования финансово-банковской системы и повышению ее финансовой устойчивости обеспечивает сохранение высокого уровня достаточности капитала банковской системы республики и расширение масштабов кредитования. В отчетном году активы банков возросли на 32,4 процента. Прогноз стабильного и позитивного развития коммерческих банков Узбекистана также подтверждается ведущими

международными рейтинговыми агентствами.

Осуществление активной инвестиционной политики и реализация приоритетных инвестиционных проектов по модернизации, техническому и технологическому перевооружению важнейших отраслей экономики, развитию транспортных и инфраструктурных коммуникаций позволили увеличить объем освоенных капитальных вложений на 11,2 процента. Введены 1 006 новых производственных мощностей, завершена реализация 144 крупных инвестиционных проектов.

Продолжалось осуществление системной работы по комплексному строительству новых жилых массивов и созданию современной инфраструктуры в сельской местности. В 156 сельских районах за счет льготных кредитов АКБ «Кишлок курилиш банк» в 2011 году осуществлено строительство 7,4 тысячи жилых домов по типовым проектам.

Проведенная в рамках Государственной программы «Год малого бизнеса и частного предпринимательства» широкомасштабная работа по формированию максимально благоприятной деловой среды для развития малого бизнеса и частного предпринимательства способствовала увеличению доли малого бизнеса в валовом внутреннем продукте страны по итогам 2011 года до 54 процентов против 52,5 процента в 2010 году.

Принятые меры по безусловному выполнению параметров Программы создания рабочих мест и повышения занятости населения в 2011 году обеспечили создание около 1 миллиона рабочих мест, из них более 68 процентов приходится на сельскую местность.

В своем докладе Президент страны детально и всесторонне проанализировал имеющиеся нерешенные проблемы и подробно остановился на программных задачах по выполнению важнейших приоритетов и направлений социально-экономического развития страны на 2012 год.

Перед руководителями министерств, ведомств, хозяйственных

объединений и органов исполнительной власти на местах поставлены задачи по выработке и осуществлению комплекса мер, обеспечивающих сохранение высоких и устойчивых темпов роста экономики, дальнейшее укрепление макроэкономической стабильности, а также повышение конкурентоспособности экономики страны за счет последовательного реформирования, углубления структурных преобразований и диверсификации экономики, опережающего развития новых высокотехнологичных производств, ускорения процесса модернизации и технологического обновления действующих производств. Определены конкретные меры по обеспечению опережающего развития транспортной и инженерно-коммуникационной инфраструктуры, коренного обустройства села и развития сельского жилищного строительства, эффективного решения вопросов создания новых рабочих мест и на этой основе повышения занятости и благосостояния населения.

Особое внимание обращено на необходимость реализации программных мер по достижению намеченных на текущий год целей, определенных в связи с объявлением его Годом семьи, включая повышение значения семьи в дальнейшем развитии духовных основ общества, усиление внимания и заботы со стороны государства и общества в решении проблем повышения материального благосостояния каждой семьи.

По вопросам повестки дня выступили руководители министерств, ведомств, организаций и территорий республики. По итогам обсуждения поставленных вопросов на заседании правительства республики принято решение, в котором определены практические меры по обеспечению реализации важнейших приоритетов программы социально-экономического развития страны на 2012 год. [1]

Актуальность темы: В мировом производстве и потреблении конструкционных материалов доля пластмасс и полимерных композиционных материалов (ПКМ) продолжает увеличиваться. По своим

техническим характеристикам (прочность, коррозионная стойкость, легкость и др.) они успешно конкурируют, в первую очередь с металлом и стеклом в производстве автомобилей, предметов бытового потребления, электронной, электротехнической промышленности. Эти направления использования, потребляют основную массу производимых в мире конструкционных пластмасс - 54, 16, 14% соответственно. При использовании пластмасс образуется достаточное количество отходов.

Нами на сегодняшний день изучены основные закономерности химической деструкции полиэтилентерефталатсодержащих бытовых отходов в присутствии диэтиленгликоля. Установленные закономерности позволили синтезировать гидроксилсодержащие сложноэфирные олигомеры с различной молекулярной массой, физико-химическими свойствами.

Степень изученности проблемы: Рациональная утилизация ПЭТФ-содержащих бытовых отходов является многогранной проблемой и над её решением проводятся многочисленные исследования. Однако до сегодняшнего дня их химическая деструкция, в частности гликолиз глубоко всесторонне не исследованы, полностью не исследован состав полученных продуктов.

Цель и задачи исследования: Фракционирование продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата с целью получения гидроксилсодержащих полиэфирполиолов с заданной молекулярной массой.

Поставленная цель достигалась путем решения следующих задач:

1. Алкоголиз вторичного полиэтилентерефталата с диэтиленгликолем при их различных соотношениях.
2. Фракционирование продуктов алкоголиза;
3. Изучение физико-химических свойств отдельных фракций.

Научная новизна работы: Показано, что фракционированием продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата с

диэтиленгликолем можно получить гидроксилсодержащие полиэфирполиолы с молекулярной массой 650-4000.

Установлено, что строение и физико-химические свойства продуктов гликолиза определяются соотношением полиэтилентерефталат (ПЭТФ):диол.

Объект исследования:

Методы исследования:

Апробация работы: Основные результаты исследований доложены и обсуждены на научно - технической конференции магистрантов, аспирантов, преподавателей и научных работников ТашХТИ г.Ташкент 2011-2012 г.

Структура и объем диссертационной работы: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, списка использованной литературы, и занимает 65 страниц компьютерного текста включая 5 рисунка, список литературы содержит 61 наименований.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Источники образования отходов ПЭТФ

Полиэтилентерефталат не растворяется в воде и в органических растворителях; сравнительно устойчив к действию разбавленных растворов кислот (например, 70%-ной H_2SO_4 , 5%-ной HCl , 30%-ной CH_3COOH), холодных растворов щелочей и отбеливающих агентов (например, гипохлорита натрия, перекиси водорода). При температурах выше $100\text{ }^\circ C$ полиэтилентерефталат гидролизуеться растворами щелочей, а при $200\text{ }^\circ C$ - даже водой. ПЭТФ является кристаллическим полимером, при быстром охлаждения расплава можно получить аморфной полимер, который при нагреве выше $80\text{ }^\circ C$ начинает кристаллизоваться. Наличие в основной цепи “шарнирных” кислородных атомов придает полимеру хорошую теплостойкость ($-70\text{ }^\circ C$), а наличие бензольного кольца – высокую теплостойкость. Полиэфирные пленки жестки и прочны, высоко прозрачны. Однако скольжение у них плохое, если не введены специальные скользящие добавки, хотя они придают пленке легкую мутность; никаких других добавок материалов не вводят. ПЭТФ – прекрасный диэлектрик. Область его использования достаточно широка. Из ПЭТФ изготавливают термо усадочные пленки и многослойные материалы, используемые в тароупаковочной отрасли, шестерни, кронштейны, канаты, ремни и другие материалы технического назначения [2].

ПЭТФ перерабатывается экструзией, вакуум-формованием, литьём под давлением, вытяжкой из расплава и т.д. Для защиты от деструкции ПЭТФ перерабатывается в композиции с термостабилизаторами и другими

компонентами. Материал подвержен гидролизу даже при атмосферной влаге при температуре выше точки плавления, поэтому перед пластикацией ПЭТФ необходимо сушить до уменьшения содержания влаги, по крайней мере, до 0,01 %.

Впервые полученный в 1940-е годы, ПЭТФ первоначально предназначался для производства волокон, но уже в 1960-е годы начал использоваться для производства пленки. Торговые названия полиэтилентерефталата – «полиэстер», «лавсан», «дакрон» и др. Первые литьевые материалы на основе ПЭТФ появились на мировом рынке в конце 60-х годов, и пионером в этом деле является фирма «Du – Pont», США. В 1977 году компания Pepsi начала выпуск своих напитков в бутылках из ПЭТФ.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – сложный полиэфир, выпускается в России под названием “лавсан”, в других странах – майлар, терилен.

Отходы полиэтилентерефталата образуются без исключения во всех процессах переработки сырья в изделия: при экструзии, литье, прессовании, вакуум-формовании, выдувании из заготовки. Отходы появляются во всех стадиях технологического процесса, начиная с переработки сырья в полуфабрикаты и кончая их переработкой в изделия, поэтому отходы полиэтилентерефталата имеют самые разнообразные формы и размеры, начиная с маленьких обрезков до больших компактных кусков или разной конфигурации литников и облоев.

Большую часть отходов из полиэтилентерефталата составляют изделия, выбывшие из употребления. К ним относятся товары ширпотреба, упаковка, емкости для жидкостей, композиционные материалы и т.п.

С развитием химической промышленности употребление пластмасс в быту резко увеличивается, что приводит к повешению уровня загрязнения окружающей среды различными бытовыми отходами. В результате этого остро встает вопрос камеральной утилизации полимерных отходов. Большая часть бытовых отходов составляет полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) упаковочные материалы (бутылки из над напитка, масел, флакон и т.д.). Решения данной задачи позволит найти полезные применения полиэтилентерефталатсодержащих бытовых отходов и предотвратит загрязнения окружающей среды.

Успешнее всего в мире перерабатывают отходы ПЭТФ, главным образом, бутылки из-под шипучих напитков, соков, масла и других. Сосуды-емкости закрывают крышками из полиэтилена, которые из измельченной смеси отделяются методом флотации. Это наиболее дорогая стадия во вторичной переработке и забирает на себя до 30% стоимости процесса.

Наиболее прогрессивной является переработка полимерных отходов во вторичное полимерное сырье. Особенно это касается отходов ПЭТФ, цена на 1т. которого достигает 1200 долларов США. Поиск рационального решения этого вопроса ведется в направлениях, рассмотренных ниже [3].

Очень распространенным способом утилизации отходов потребления пластмасс является сжигание. Теплотворная способность 2 т. пластиковых отходов упаковки эквивалентна теплотворной способности 1 т. нефти (теплотворная способность ПЭТФ – 22700 кДж/кг). В некоторых странах работают небольшие ТЭЦ по сжиганию бытовых отходов, в состав которых входит до 50% отходов полимерной упаковки. В 2003 году в России объем использования полиэтилентерефталата в сырье составил

около 400 тыс.т. Общее количество использованных бутылок из-под напитков, образующихся за год, составляет около 175 тыс.т. Около 28 тыс. т. емкостей и бутылок используется для розлива других пищевых продуктов (растительное масло, соусы и пр.) По данным ученых Великобритании пиролиз ПЭТФ при 550°C дает следующие продукты в %:

Масло	воск	кокс	H ₂	этилен	Пропилен	CO ₂	CO
23,1	15.9	12.8	0.06	1.27	1.6	24.3	21.5

Этот «химический суп» используется как топливо или как сырье для нефтехимической промышленности [4].

Тканей и одежды из полиэстера за год (в перерасчете на вес) потребляется около 60 тыс.т. Пленок и листов из полиэтилентерефталата потребляется около 7 тыс.т. Значительное количество ПЭТФ потребляется в виде волокнистых наполнителей и нетканого полотна. По различным оценкам их объем составляет 50-70 тыс.т. в год. Не поддается оценке объем использования ПЭТФ для упаковки предметов быта, бытовой химии и парфюмерии. Косвенно этот объем может составлять от 30 до 70 тыс.т. С учетом направлений использования различных изделий и сроков службы ежегодно в России образуется порядка 300-400 тыс.т. отходов полиэтилентерефталата.

Мировое производство пластмасс возрастает на 5 – 6% ежегодно, а к 2010 г. достиг 250 млн. тонн. Увеличение объёма потребления полимерных материалов ведет к накоплению неразлагающегося мусора из отслуживших свой срок пластмассовых изделий, что в итоге приводит к

загрязнению воздуха, почвы, грунтовых вод продуктами неполного разложения [5].

Использование только пластмассовой упаковки сопряжено с образованием отходов в размере 40 – 50 кг/человека в год. Основной удельный вес в общей массе полимерных отходов занимает полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – примерно 25%. Уже сейчас объемы его отходов только в России составляют 10,2 млн. т/год, а к 2010 году этот показатель может составить 18,4 млн. т/год. В 2010 год в Японии было переработано 77% полимерных отходов, и которым относятся в том числе ящики, крошки, стаканчики, лотки, трубчатые контейнеры, крышки и колпачки [6].

1.2. Организация сбора и подготовка отходов к переработке

На сегодняшний день стоимость затрат на утилизации отходов ПЭТФ остаётся достаточно высокой. Основные затраты приходятся на сбор, заготовку отходов потребления.

Сбором и заготовкой отходов полиэтилентерефталата занимаются в основном предприятия отрасли вторичных ресурсов, а также коммунального хозяйства. Основной объем вторичного ПЭТФ заготавливается в компактных источниках образования, т.е. на промышленных предприятиях, где образуются производственные отходы в процессе литья изделий (в основном преформ) и при изготовлении емкостей путем раздува.

Сбор выбывших из употребления изделий и упаковки производится через приемные пункты вторичного сырья, а также и путем отдельного сбора в местах образования.

Заготовка вторичного полиэтилентерефталата (в основном бутылок из-под напитков) через сети приемных пунктов экономически малоэффективна, о чем свидетельствуют расчеты, а также низкая заготовительная стоимость бутылки, не стимулирующая население к сдаче вторичного сырья.

Наиболее эффективен отдельный сбор выбывших из употребления изделий из полиэтилентерефталата. Этот метод получил широкое распространение за рубежом и начинает развиваться в России. В некоторых городах есть удачный опыт отдельного сбора бытовых отходов, где сортировкой ПЭТФ-бутылок занимаются дворники по договору с заготовителями. Такой способ заготовки видимо наиболее перспективен в российских условиях, т.к. обеспечивает достаточную чистоту собранного материала (с бутылок снимаются крышки, кольца и этикетки).

1.3. Основные направления переработки вторичного полиэтилентерефталата

Настоящее время существуют несколько направлений переработки отходов ПЭТФ, в основе которых лежат химические и механические переработки. Основным механическим способом переработки отходов ПЭТФ является измельчение, которому подвергаются некондиционная

лента, литьевые отходы, частично вытянутые или невытянутые волокна. Такая переработка позволяет получить порошкообразные материалы и крошку для последующего литья под давлением. Характерно, что при измельчении физико-химические свойства полимера практически не изменяются [7].

При переработке механическим способом ПЭТФ-тары получают флексы, качество которых определяется степенью загрязнения материала органическими частицами и содержанием в нём других полимеров (полипропилена, поливинилхлорида), бумаги от этикеток. На ЗАО НПП «Полипластик» [8] организована переработка бутылок из под напитков во флексы на шведской линии фирмы Retech. Линия рассчитана на переработку чистой бутылки, получаемой по системе раздельного сбора, т.е. ПЭТФ не контактирует с другим мусором.

Очистка отходов от загрязнений может быть осуществлена различными способами: путем обработки материалов в воде или водных растворах моющих средств, а также в неводных растворах, гравитационным разделением. Наиболее простым и экономичным является отмывка отходов ПЭТФ в водных и неводных средах на аппаратах непрерывного или периодического действия.

Физико-химические методы переработки отходов ПЭТФ могут быть классифицированы следующим образом [9]:

- деструкция отходов с целью получения мономеров или олигомеров, пригодных для получения волокна и плёнки;
- повторное плавление отходов для получения гранулята, агломерата и изделий экструзией или литьём под давлением;

– переосаждение из растворов с получением порошков для нанесения покрытий; получение композиционных материалов;

– химическая модификация для производства материалов с новыми свойствами. Авторами получена новая композиция на.....ПЭТФ . Полученная композиция хорошо совмещается с полиолефинами [10]. Кроме этого китайские ученые получили электроизоляционные пленки из вторичных ПЭТФ. Полученная композиция высокими электроизоляционными свойствами [11]. Полученные данные хорошо согласуются с данными [12]. Которое приведено гликолиз полиэтилентерефталата.

В работе [13] мягкие ПЭТФ бутылки емкостью 2 л. переработаны на высококачественные частицы в виде чешуйки, выходом 88,4 % при чистоте 99,9%. Кузнецов С.В. разработал процесс переработки бутылок из ПЭТФ в чистые хлопья на оборудовании Шведской компании RETECH [14]. Показано, что в переработке пищевой упаковки из полимеров, в том числе и ВПЭТФ наблюдается тенденция роста рециклирования [15], т.е. фракция остающаяся после разделения отходов, не пригодна для контакта с пищевыми продуктами, хотя она по свойствам близка к исходному ПЭТФ. Это связано с миграцией в упаковку неизвестных веществ, которые превышают допустимую концентрацию. В работе отмечено о экологической безвредности многократного использования ПЭТФ бутылок [16], и поэтому американское министерство по продуктам питания и лекарствам (FDA) разрешает применение рециркулята из бутылок для новых упаковок [17]. Получен ВПЭТФ со свойствами исходного ПЭТФ и пригодного для производства однослойных бутылок, путем

предварительного удаления этикетки обдувкой, промывки бутылок в щелочи, затем в воде, сушки [18,19].

Композиции получают смешением в расплаве ПЭТФ и смеси (1:1) ПП и СПЛ этилена и винилацетата. Методом сканирующей электронной микроскопии показано получение морфологии типа ядро в оболочке. С использованием СПЛ разной вязкости исследовано влияние вязкости композиции на размер частиц диспергированной фазы. Девиацией модели Такая нажи получена модефицированная модель. Полученные с использованием модели результаты хорошо соответствуют экспериментальным [20].

Гидролиз можно проводить сухим и растворенным каустиком [21]. По Ресо-РЕТ-процессу используют сухой каустик для омыления ПЭТФ в смеси с <10% поливинилхлоридом (ПВХ), полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП), полипропиленом (ПП). По этому процессу вышеуказанные отходы измельчают, промывают, освобождают от бумаги. Омыление сухим каучуком полученной массы проводят без нагрева и без давления. Причем реакция протекает быстро. Реакционную массу нагревают, отгоняют гликоль, к терефталату натрия добавляют воду, фильтруют от остатков ПВХ, полимерных отходов (ПО), очищают адсорбентами от пигментов, добавок, УФ-стабилизаторов. Очищенную соль терефталевой кислоты осаждают действием HCl или другой кислоты. Терефталевую кислоту сушат, кристаллизуют и снова используют в синтезе ПЭТФ.

Новейшим способом переработки отходов ПЭТФ является гидролиз с использованием суперкритической воды [22], осуществляемый за 30 минут

при температуре 350 – 400°C и давлении 25 – 30 МПа. Изучение зависимости степени превращения от температуры реакции показывает, что выход терефталевой кислоты может достигать 99%. Преимущество разработанного способа по сравнению с метанолизом и гликолизом заключается в простоте и непродолжительности процесса [23]. Степень чистоты вторичного полиэтилентерефталата имеет первостепенную важность в механическом процессе рециркуляции. Даже незначительные количества ПВХ могут вызвать материальную деградацию и в процессе переработки могут даже повредить оборудование. Приемлемое содержание ПВХ в перерабатываемом ПЭТФ – 0,25 %. В настоящее время, автоматизированное сортирующее оборудование позволяет разделять ПЭТФ от других пластмасс.

Отходы ПЭТФ могут использоваться в качестве добавок для улучшения тех или иных механических или электромеханических свойств другого полимера.

Для переработки бутылок ПЭТФ используют дробилки, мельницы, грануляторы. В ходе процесса под механическим и тепловым воздействием отходы переходят из твердого в смолоподобное состояние. Далее на выходе из гранулятора расплав продавливают через калибровочные отверстия и нарезают на гранулы, которые затем охлаждаются. Одним из перспективных направлений в этой области является производство гранулята из отсортированного сырья с использованием различных добавок, повышающих его качество (стабилизаторов, красителей, модификаторов и пр.), идущего на переработку в изделия различными способами переработки [24].

Для обработки отходов упаковки используются ножевые дробилки мокрого измельчения в комплекте со шнековыми промывателями [25]. Отходы загружаются в измельчитель. Одновременно в измельчитель подается вода. В результате интенсивного ударного воздействия происходит отделение загрязнений с поверхности изделий и их перевод в моющую среду. Соотношение подаваемых отходов и воды составляет 1:10-1:15. Образующаяся пульпа направляется в промыватель. Вода для промывки подается в аппараты противотоком [26].

Отмывка изношенных изделий может быть осуществлена в стиральных машинах периодического действия. Очистка отходов от загрязнений производится в водном растворе моющего средства и тринатрийфосфата, соотношение которых составляет 1:2. Концентрация моющих средств в моющем растворе должна обеспечивать эффективную отмывку отходов от загрязнений и возможность биоочистки сточных вод. (Содержание моющего средства в воде не должно превышать 20 гр/л.) [27].

Сильно загрязненные отходы предварительно обрабатываются отработанным стиральным раствором в течение 10-15 мин.

Сушка измельченных отходов после их отмывки осуществляется в сушилках, работающих по принципу взвешенного слоя, ленточных, полочных и т.д.

В связи с тем, что очистка и отмывка отходов позволяют значительно повысить свойства получаемых из них изделий, постоянно совершенствуются технологии этих процессов. Как правило, очистка материала производится в 2-3 ступени. После очистки материал измельчается, затем сушится до 0,5% остаточной влажности.

Отходы полиэтилентерефталата измельчают ножевыми роторными дробилками различной конструкции. Основное требование при измельчении - не допустить перегрева материала. Для этого применяют различные воздушные системы, которые играют роль воздушного охлаждения и служат для удаления измельченного материала из дробилки. Насыпная плотность ПЭТФ-хлопьев размером 5-10 мм составляет 200-300 кг/м³[28].

Агломерация ПЭТФ позволяет снизить расходы на подготовку материала к дальнейшей переработке, т.к. агломерация требует значительно меньших затрат электроэнергии и более производительна, чем грануляция. Для переработки полиэтилентерефталата наиболее подходят дисковые агломераторы непрерывного действия. Такие машины производятся, например, фирмой NETZSCH - CONDUX Mahltechnik GmbH или Herbold Zerkleinerungstechnik GmbH. Отходы ПЭТФ, измельченные до размера хлопьев 5-10 мм, непрерывно подаются в зону агломерации и по мере формирования компактных зерен скатываются вниз. Излишки тепла выводятся водяным охлаждением и пневмотранспортом [29].

Одним из наиболее распространенных способов переработки измельченных отходов полиэтилентерефталата является экструзия. Для этой цели используют как одно-, так и двухшнековые экструдеры. ПЭТФ перерабатывается литьем под давлением во всех типах литьевых машин, предназначенных для переработки термопластов. При этом необходимо соблюдать чрезвычайно жесткий режим во избежание деструкции полимера [30].

Способ вторичной переработки использованных бутылок «бутылка в бутылку» (bottle-to-bottle) объединяет различные методы, позволяющие получать продукт, который можно снова использовать для производства пищевой упаковки и бутылок для напитков. Рециркуляция «бутылка в бутылку» развивается в США в течении многих лет, в Европе, это направление осваивается сравнительно недавно. Причиной тому послужило ограничение в законодательстве ЕС относительно переработанного материала, предназначенного для контакта с пищевыми продуктами. Упаковка, изготовленная из вторичного сырья, не допускалась к контакту с продовольствием. Производитель мог разливать в такие бутылки технические жидкости, но не имел право разливать напитки [31].

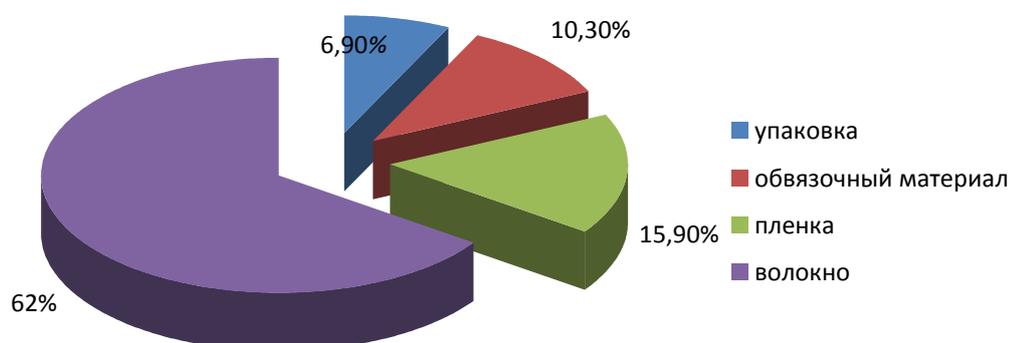
В некоторых способах «бутылка в бутылку», вторичный ПЭТФ «зажат» между двумя слоями первичного полимера. Способ известен как «многослойная» технология. Многослойные бутылки могут содержать до 50 % вторичного ПЭТФ причем отдельные емкости могут включать более высокие количества вторичного материала. Многослойные бутылки используют для розлива напитков во многих странах, например в Швейцарии, Швеции и США. Это применение, как ожидается, будет быстро распространяться после формализации в законодательстве [32]. Технология «бутылка в бутылку» внедренная на предприятиях Германии включает экструзию ПЭТФ под вакуумом, сопровождаемым поликонденсацией в твердом состоянии (SSP), что приводит к увеличению вязкости расплава. Обычная экструзия неизбежно снижает вязкость материала из-за частичного гидролиза расплава. Данная технология

позволяет получить регранулят ПЭТФ, полностью пригодный для производства пищевой упаковки, включая бутылки для напитков. Основная задача этой технологии - обеспечить замкнутый оборот упаковочного ПЭТФ [33].

Так как использованные ПЭТФ бутылки составляют значительную проблему, существует множество различных предложений на поставку комплектных технологических линий для их переработки. В основном оборудование рассчитано на переработку использованных ПЭТФ бутылок. Все линии включают мойку и отделение посторонних включений, а также измельчение. Конечным продуктом переработки таких линий являются чистые ПЭТФ хлопья до 10 мм [34].

Основные принципиальные различия технологического процесса состоят в последовательности операций, способе измельчения и процессах отделения примесей. Это в свою очередь продиктовано видом перерабатываемого сырья. Многие линии включают в состав участки сортировки и контроля поступающего сырья, позволяющие принимать загрязненную и смешанную бутылку. Производительность установок в основном зависит от загрязненности исходного сырья и способностью оборудования эффективно отделять примеси вторичного полиэтилентерефталата.

Направления использования вторичного ПЭТФ



Около трети вторичного ПЭТФ используется для изготовления волокна для ковров, синтетических нитей, одежды и геотекстиля. Остальные направления применения вторичного ПЭТФ включают производство листа и пленки, бандажной ленты и процесс «бутылка в бутылку».

Декоративные изделия можно отливать из смеси 40% измельченных отходов ПЭТФ и 60% измельченных отходов ПЭНД после сушки и смешения.

Волокна из вторичного ПЭТФ находят самое различное применение. Геотекстильное полотно возможно станет изготавливаться полностью из вторичного ПЭТФ при условии обеспечения стабильного качества и гарантированных объемов поставок. Другие применения волокна включают изготовление автомобильных частей (ковры, обивка), а также ковровые покрытия для жилых и офисных помещений. Приблизительно 70 % всего вторичного европейского ПЭТФ используются для производства волокон полиэстера. Волокна большого диаметра используются как

утеплитель спортивной одежды, спальных мешков и как наполнитель для мягких игрушек [35].

Волокнистый материал, полученный из вторичного полиэтилентерефталата можно использовать в качестве сорбента на очистных сооружениях АЗС, в качестве утеплителя или наполнителя [36]. Изучено влияния технология условий переработке (кратность экструзии, условия мойки и сушки, температуры расплава и оформляющих элементов оснастки) на изменения структуры и свойств пищевого ПЭТФ и материалов на его отходов, показана, что уже после первой стадии экструзионной переработки как первичного ПЭТФ, так и его бытовых отходов (флекссы, бутылок для газированных напитков происходит за местное снижения.

Фирмой ТрейдИнвест [37], отработана технология, основная идея которой состоит в том, что оборудование рассчитано на переработку грязной бутылки, поступающей с мусорных полигонов и мусоросортировочных станций. В целом, такая технология производства флексов схожа с технологией ЗАО НПП «Полипластик», за исключением того, что разбивка кип и сортировка производится вручную, а предварительно измельчённая масса промывается более тщательно с использованием горячей воды и моющих средств.

Известен способ получения пористого материала из расплавов полимеров, при котором экструдированный полимерный материал с последующим его утонением с помощью высокоскоростного газового потока, подаваемого под давлением в направлении перемещения экструдированного материала и с образованием газоволокнистого факела, а

затем наслаивают волокна полосами на формообразующую подложку по криволинейной траектории, причем утонение производят закрученной струей газового потока, а криволинейную траекторию при укладке волокон витками на формообразующую подложку выбирают согласно приведенным уравнениям (Патент РБ 417) [38].

Отходы ПЭТФ (например, бутылки из-под напитков) подвергают очистке, измельчают, сушат и в нагретом состоянии при температуре выше температуры стеклования ПЭТФ (70–85°C) подают в цилиндр экструзионного генератора волокон. В процессе транспортировки измельченные отходы ПЭТФ разогреваются, плавятся и гомогенизируются. Полученный расплав продавливается через фильеру волокнообразующей головки в виде вязкотекучего волокна. На выходе из фильеры волокно подхватывается нагретой до температуры 190–350°C закрученной по спирали струей газа (например, воздуха). При этом происходит вытяжка волокна и его утонение. Закрученный поток газа увеличивает интенсивность силового и теплового воздействия по сравнению с прямоточной струей, а следовательно, и усилие растяжения, что приводит к кристаллизации ПЭТФ в условиях интенсивного растяжения волокна. Это позволяет получить волокно с более высокой степенью молекулярной ориентации и однородного по диаметру [39].

Полимербетон образуется из отходов ПЭТФ и минеральных наполнителей, таких как зола, песок. Это очень прочный и долговечный материал имеет разнообразное применение. ПЭТФ от использованных бутылок для напитков может стать потенциально дешевым сырьем, а его вторичная переработка в полимербетон позволит также решить проблемы

утилизации. Главное преимущество применения вторичного ПЭТФ для полимербетона заключается в том, что его не нужно очищать от других материалов и красителей. Оптимальное соотношение наполнителя и смолы составляет 9:1. Применение полимербетона для ремонта бетона из портландцемента может быть весьма эффективным. Поверхностный слой полимербетона может иметь толщину всего 10-25мм, что обеспечивает износостойкость и кислотоустойчивость [40].

Способ вторичной переработки изделий из слоистого пластика напр. Бутылок из ПЭТФ с покрытием из алифатик. Процесс включает их дробление и промывку в щелочной воде (напр. В 1-3 % растворе каустик. Сода) при 70-98 °С для удаления покрытия [41].

1.4. Химический переработка ПЭТФ

Направление охватывает наиболее распространенный, экономичный, непрерывный и безопасный для окружающей среды способ переработки отходов ПЭТФ - деполимеризации отходов ПЭТФ нейтральным гидролизом до терефталевой кислоты и этиленгликоля, снова идущих на синтез ПЭТФ. Также распространен способ переработки отходов ПЭТФ - получение сравнительно недорогой ненасыщенной полиэфирной смолы. Для этого отходы ПЭТФ, подвергаются гликолизу и поликонденсации с добавлением ненасыщенных многоосновных кислот или их ангидридов с целью получения ненасыщенной полиэфирной смолы [42].

Рассмотрены способы вторичной переработки отходов ПЭТФ, в частности нетрадиционный способ утилизации ПЭТФ аминализом и механохимическая переработка, в процессе которой конечные изделия

изготавливаются из расплава полимера [43]. Вторичный ПЭТФ посредством аминолиза превращается в исходные мономеры, используемые для производства полиамидов. Awodi и др. [44], деструктивировали ПЭТФ - волокна в 40%-ном водном растворе метиламина при температуре 200°C. При этом образуется N1,N1-диметилтерефталатамид.

Деполимеризация полиэтилентерефталата производится различными методами в результате которых получают продукты для реполимеризации до первичного ПЭТФ, а также новые продукты используемые в других областях химической промышленности. К сожалению до сих пор деполимеризация остается весьма дорогим способом переработки вторичных пластмасс, в основном из-за значительных энергетических затрат или использование дорогих химических продуктов. Понятие сольволиз объединяет различные способы деполимеризации (метанолиз, гидролиз, ацидолиз, алкоголиз).

Химическая метод заключается в деструкции вторичного ПЭТФ, в присутствии различных класса органических соединений до мономеров с разнообразными функциональными группами. В зависимости от типа химического деструктурирующего агента (вода, водные растворы, и ключи, спирты, кислоты и т.д.) процесс можно разделить на следующие методы: гидролиз, алкоголиз, аминолиз и др., которыми можно получить мономеры, различные полиэфиры, олигоэфиры и т.д.

Химической деструкцией вторичного ПЭТФ с помощью воды или водного раствора щелочи, получают олигоспирты, олигокислоты и даже добиваются деполимеризации их до исходного сырья. Гидролиз ПЭТФ протекает по ионному механизму, сильно ускоряется ионами водорода или

гидроксила. Авторами [45] была изучена кинетика деполимеризации ПЭТФ в растворе гидроксида калия при разных температурах. В результате выявлено, что деполимеризация имеет первый порядок по щелочи и по ПЭТФ. Продукты деструкции состояли из этиленгликоля и калиевой соли терефталевой кислоты. Их отделяли с помощью подкисления. Разложение ПЭТФ на терефталевую кислоту и этиленгликоль ускоряется при добавлении растворителя [46]. Следует отметить, что гидролиз ПЭТФ наиболее широко используется для получения исходного сырья.

Изучено разложение ПЭТФ в атмосфере водяного пара и инертного газа. При этом образуются терефталевая кислота, альдегиды, эфиры и <1% коксованные остатки. Установлено, что максимальный выход терефталевой кислоты (~87%) может быть достигнут при температуре 723 К в смесях состава (70:30 водяной пар:N₂) [47]. Мономеры образуются и без использования инертного газа при температуре выше температуры плавления полимера и давлении выше давления насыщенных паров воды при этой температуре. 99% терефталевой кислоты рециклизуется за 6 мин. при 350°C. Однако степень рециклизации этиленгликоля в этих же условиях составила только 35% [48]. Отставание степени рециклизации этиленгликоля, а может быть улетучивание его при гликолизе авторами не объясняется. Установлено, что использование суперкритической воды для гидролиза ПЭТФ позволяет закончить процесс за 30 минут при температуре (350- 400)⁰С и давлении 25-30 МПа. При этом удается достигнуть 99% - ного выхода терефталевой кислоты [49] .

Авторами деполимеризация осуществлено проведение процесса деполимеризации отходов ПЭТ нейтральным гидролизом до терефталевой кислоты и этиленгликоля, снова идущих на синтез ПЭТ. Процесс является непрерывным. Это наиболее распространенный, экономичный и безопасный для окружающей среды способ переработки отходов ПЭТ [50].

Расщепление отходов водой до терефталевой кислоты может быть проведено за 1 ч при давлении 2 – 3 МПа при 215 – 220°C или за 5 ч при 1,5 МПа. Оптимальными условиями щелочного расщепления являются: давление 0,9 – 1 МПа; температура 180 – 185°C; продолжительность 1 – 2 ч; концентрация щелочи 5 – 7% при количестве раствора 8,5 – 7 об. ч. на 1 масс. ч. полиэфира. Продукт щелочного расщепления представляет собой водный раствор динатриевой соли терефталевой кислоты. Терефталевую кислоту осаждают минеральной кислотой, промывают и после сушки направляют на очистку или на метилирование [51].

Для регенерации терефталевой кислоты применяют гидролиз в присутствии серной, азотной или фосфорной кислоты в качестве катализатора [52, 53] или гидролиз без добавок, изменяющих рН среды; лучшие результаты достигаются, когда на 1 звено ПЭТФ приходится 2 моля воды при температуре 215°C [54].

Сущностью химический метода является деструкция вторичного ПЭТФ в присутствии различных классов органических соединений до олигомеров с разнообразными функциональными группами и вплоть до исходных мономеров. В зависимости от типа химического деструктирующего агента (вода, водные растворы щелочи, спирты, кислоты и т.п.), процесс можно разделить на следующие подметоды:

гидролиз, алкоголиз, аминализ и др., которыми можно получить мономеры, различные полиэфирполиолы, олигоэфиры и т.п.

Рассмотрено разложение ПЭТФ в атмосфере водяного пара и инертного газа с образованием терефталевой кислоты, альдегидов, эфиров и < 1 % коксованных остатков. Установлено, что максимальный выход терефталевой кислоты (-87%) может быть достигнут при 723 К в смесях (70:30/водяной пар/N₂).

Щелочной гидролиз ПЭТФ ведут с целью либо разрушить полимер полностью до этиленгликоля и соли терефталевой кислоты, либо разрушить частично в строго дозируемом количестве при обработке лавсановых тканей, достигая при этом значимого улучшения потребительских свойства текстильных материалов в направлении приближения их к натуральным [55].

При использовании в качестве деструктирующего агента спирта, вторичный ПЭТФ претерпевает деструктивную реакцию –_алкоголиз.

Продукты алкоголиза ВПЭТФ находят широкие применения в различных отраслях промышленности: в строительстве, при производстве композиционных материалов, пленкообразующих веществ, обуви, ненасыщенных полиэфиров и эпоксидных олигомеров. Используют различных многоатомные спирты, в частности этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин. В результате алкоголиза образуются гидроксилсодержащие полиэфирполиолы, которые могут применяется для получения полиуретанов, волокнообразующих полимеров, алкидных олигомеров, ненасыщенных полиэфиров.

При метанолизе ПЭТФ отходов в основном образуется этиленгликоль и диметилтерефталат. В последнее время в Японии разработаны высокотехнологичные методы переработки использованных ПЭТФ – бутылок в сырьё для ПЭТФ бутылок (терефталевую кислоту и деметилтерефталат) по реакции ВПЭТФ с сверх критичным метанолам щавелевой кислотой, методами разложения аммиаком и аминами в сверх критичном состояниях [56].

Ионообменной материал для извлечения катионных загрязнений из воды получен поверх. Гидролизом отходов ПЭТФ в нейтральной, кислой HNO_3 и щель (NaOH) средах. В процессе кислотного гидролиза на Пв частиц ПЭТФ образуется до 0,5 моль./ г COOH – групп ионии обладают высокой способностью адсорбировать модельные соединения (Cd^{+2} , метиленовый синий) из вод растворов. нейт. и. щель. Гидролиз приводит к получению материалов с низким содержанием поверх. COOH – групп, которым не адсорбируют модельные соединения [57].

Для утилизации отходов ПЭТФ [58], отходы вместе с гликолем подают в горизонтальный цилиндрический аппарат, снабжённый рубашкой, горизонтальным перемешивающим устройствам, и при перемешивании нагревают содержимое аппарата до 175-250°C до полного завершения реакции. Из отходов ПЭТФ переэтификацией продуктами окисления циклогексана, гликолями (диэтилен- или дипропиленгликоль) трёхатомными спиртами (триметилол-пропан, глицерин в присутствии Mn и Zn катализаторов получены полиэфирполиолы [59]. Алкоголизом триэтаноламином ПЭТФ отходов получены олигоэфиры, представляющие собой твердые вещества с температурой размягчения 35-95°C.

Авторами показано принципиальная возможность и целесообразность использования продуктов деструкции ПЭТФ и качестве связующего для получения древесностружечных плит [60].

Литературный анализ показал, что для Республики Узбекистан оптимальным методом рациональной утилизации ПЭТФ-содержащих отходов является их химическая переработка. При этом наиболее приемлимым вариантом химической переработки является химическая деструкция ПЭТФ-содержащих отходов с участием спиртов - алкоголиз. Подводя итог краткому анализу состояния утилизации бытовых отходов полиэтилентерефталата можно сказать: на сегодняшний день остро встала проблема повторного использования отходов упаковки различных жидких продуктов – ПЭТФ бутылок; в развитых странах эта проблема решается, в основном, двумя путями - физической и химической переработкой, причем выбор способа определяется потребностями и уровнем развития отраслей экономики; в странах, не производящих полиэтилентерефталат, преобладает химическая переработка отходов с целью получения ценного нового исходного полимера для нужд экономики; большие перспективы и разносторонние направления применения имеет, несомненно, химическая переработка бытовых отходов из полиэтилентерефталата, о чем свидетельствуют много о численные исследования, проводимые в таких странах, как Япония, Америка, Россия и т.п. Авторами получена композиция на основе ПЭТФ. Полученная композиция хорошо совмещается с полиолефинами [61].

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Характеристика материалов

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)



Молекулярная масса15000-24000

Плотность, ρ_4^{15} 1,33-1,44

Коэффициент преломления 25°1,574

2°2,48

Температура плавления, °С.....265

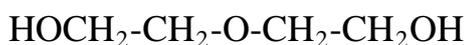
Температура кристаллизация, °С.....80-90

ПЭТФ растворим в серной кислоте, фенолах, диметилформамиде.

Инертен к действию микроорганизмов.

Диэтиленгликоль (ДЭГ)

По ГОСТ 10136-77, диэтиленгликоль должен соответствовать следующим данным:



Молекулярная масса106,2

Плотность, ρ_4^{15} 1,118

Коэффициент преломления n_D^{25} 1,4475

Температура плавления, °С.....-6,5

Температура кипения, °С.....244,8;133(14мм рт.ст)

Содержание основного вещества не менее 97,4%, бесцветная вязкая жидкость без запаха жгуче сладкого вкуса. Гигроскопичен смешивается с

водой, ацетоном и этиленгликолом. Растворим в эфире, не растворим в бензине, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Очищали вакуум перегонкой при 1,6-2,2 кПа, собирая фракцию с температурой кипения 403-411 К. Очищенный продукт имеет $d_{20} = 1,118$ г/см³, $n_d^{20} = 1.4472$.

Вязкость динамическая – 18 мПа·с,

Исходное сырье:

Отходы полиэтилентерефталата. Использовали дробленные отходы ПЭТФ бутылей в виде бесформенной чешуйки, со средним размером частиц 0,5-1,5 см.

В работе использовали растворители со следующими свойствами (таблица 2.1.1.):

Таблица 2.1.1.

Свойства растворителей и органических соединений использованные в работе

Наименование	Температуре кипения, °С	Плотность Кг/М ³	Показатель преломления	Степень чистоты
Ацетон	56,2	792	1,3591	Хим.т
Глицерин	160-161	1,26362	1,47399	Хим.т
Камфара	178,5*	990	-	Хим.т
Уксусный ангидрид	140,0	108,2	1,3904	Хим.т
Пиридин	115,3	982	1,5092	Хим.т

* - температура плавления

Очистке растворителей и органических соединений проводили по методам по методам, описанным в литературе.

2.2. Изучение процесса алкоголиза полиэтилентерефталата

диэтиленгликолем

В трех – горлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с ловушкой Дина-Старка, термометром загружали 192гр (масс.ч) вторичный полиэтилентерефталат (ПЭТФ), 64гр (0,6 масс.ч.) и 0,3-1,1 моль диэтиленгликоля (ДЭГ), продолжительность реакции от 6 часов, процесс идет без применения катализатора и 3 часа с катализатором ацетат цинка ($Zn(CH_3COO)_2$). Температуру реакционной смеси при постоянном перемешивании доводили до $220^{\circ}C \pm 2$. После достижения этой температуры реакционную среду поддерживали. Выход от теоретического – 95-97 %. Продукт алкоголиза в зависимости от условий проведения процесса, представлял собой вязкую или твердую массу от серого, коричноватого цвета. Температура плавления от $40^{\circ}C$ до $180^{\circ}C$ молекулярная масса от 500 до 4000, растворим в кетонах, хлорированных углеводородах.

Отмывка продуктов алкоголиза

Отмывку продуктов алкоголиза осуществляли следующим образом: Для отмывки брали 50 гр продукта алкоголиза ПЭТФ (ПАПЭТ) и помещали в химический стакан (150 мл) добавляли по 50-100мл дистиллированной воды и нагревали при перемешивании до до $(95-98)^{\circ}C$ и выдерживали в течении 3-5 минут при интенсивном перемешивании, сливали воду и добавляли новую воду. Процесс повторяли 5-7 раз. Далее в горячем виде фильтровали и отделяли нерастворимую часть ПАПЭТ, а фильтрат охлаждали до комнатной температуры $(20 \pm 5)^{\circ}C$. Отмытый

продукт помещаем на бумажный фильтр и сушим в вакуум шкафу при 40 °С и давлении 0,9-0,8 кр/см², до постоянного веса образца. Определяли выход каждой фракции.

2.3 Методы и проборы определения физико-химических и физико-механических показателей

2.3.1. Физико-химические методы анализа

Изменение концентрации гидроксильных групп в процессе алкоголиза ПЭТФ и ДЭГ определяли методом ацетлирования [50].

Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина (1:3) .

Реактивы: ацетилирующая смесь КОН , 0.5 н раствор ; фенолфталеин , 1% спирт. Раствор

Приборы: колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 мл, трубки с хлористым кальцием, пипетка емкостью 10,20 мл , сосуд для водяной бани.

Ход определения: В колбу помещают 0.2 -0.5 гр гидроксил содержащего соединения, взвешенного с точностью до 0.0002г и добавляют пипеткой 5 мл ацетилирующей смеси (1:3). К колбе присоединяют обратный холодильник, сверху закрытый пробкой с хлоркальциевой трубкой. Колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 часа. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 10 мл дистиллированной воды бане 10 минут.

После этого охлаждают, и через верх холодильника наливаем 20 мл толуол для отмывки. После этого смесь титруют щелочного присутствии

3-5 капля фенолфталеина до появления розного окрашивания. Анализируют в тех же условиях контрольный опыт.

Содержания гидроксильных групп X , мг КОН /г рассчитывают по формуле:

$$X = (V_1 - V_2) F \cdot 0.028 / 1000g$$

Где, V_1 - объем 0.5 н раствора КОН , из расходуемого на титрование контрольной пробы, мл;

V_2 - объем 0.5 н раствора КОН , из расходуемого на титрование рабочей пробы, мл;

F - поправочный коэффициент 0.5 н раствора КОН ;

g - навеска , г;

0,028 – количество ОН – групп , соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора КОН, г ;

2.3.2. Определение среднечисловой молекулярной массы

Среднечисловую молекулярную массу определяли криоскопическим методом.

Криоскопический метод основан на определении понижения температуры плавления ($T_{пл}$) или кристаллизации ($T_{кр}$) растворов по сравнению с теми же величинами для чистого растворителя. Важнейшей характеристикой растворителя является его криоскопическая константа K , показывающая понижения $T_{пл}$ или $T_{кр}$ чистого растворителя, при растворении исследуемого вещества в 1000 гр растворителя. Высокими значениями K обладают вещества с относительно высокой $T_{пл}$ такие, как фенол, бензойная кислота и камфара, хорошо растворяющие олигомера.

	$T_{пл}$	K
Фенол	43,0	72,0
Бензойная кислота	122,5	87,88
Камфора	178,4	400

Использовали $T_{пл}$ чистого растворителя. Заполняем 2 капилляра тонко измельченным порошком вещества, (диаметр капилляра не должен превышать 2 мм). Порошок уплотняем так, чтобы высота его столбика в капилляре составляла 4-5 мм.

Капилляр прикрепляем к термометру, следя за тем, чтобы столбик порошка находился на уровне ртутного шарика термометра. Термометр с капилляром помещаем в пробирку, которую вставляем в колбу, заполненную глицерином или кремний органической жидкостью ВМ-5. Температуру поднимаем со скоростью 2°C/мин.

Ход определения: В пробирку взвесить 0.1-0.2 гр исследуемого компонента с точностью до 0.0001 гр добавить 2-4 гр растворителя и сплавить смесь в плотно закрытой пробирке на масляной бане при температуре на 20°C выше $T_{пл}$ растворителя в течении 2-5 минут.

Потом пробирку охладить, сплав извлечь растереть в порошок на ступке, заполнить капилляр и определит $T_{пл}$ сплава.

Средне числовую молекулярную массу исследуемого компонента рассчитывают по формуле

$$M_n = Km_2 1000 / mT$$

где: K - молекулярная дисперсия растворителя;

m_1, m_2 - навеска растворителя и исследуемого вещества соответственно;

T - разность $T_{пл}$ чистого растворителя и раствора;

ИК-спектры снимали на приборе «Спекорд-75 IR». ИК-спектры жидких образцов снимали из тонкой пленки между двумя пластинками из KBr, твердых – на пластинках, прессованных с KBr.

2.3.3. Определение температуры плавление полимеров

Переход от твёрдого состояния на жидком состоянии примера называется температуры плавления. Чистые примеры имеет конкретного температуры плавления. Поэтому, температуры плавления характеризует уровень чистоты испытательных примеров. Интервал температуры плавления для чистых примеров составляет 1...3 °С.

В составе полимерных материалов имеющих разных технологические добавки и малой влажности кроме полимера больше влияет температуры плавления, и увеличить интервал температуры плавления. Поэтому, до определения температуры плавления какого-либо реагента, сначала их перекристаллизуется и сушится, а потом раздробливает (умельчает) до состояния порошка. Потому что, мелкие реагенты быстрее растворяется.

Порядок выполнения работы. Длина полимерного реагента в состоянии порошка 40...60 мм, внутренний диаметр 1 мм и вводится высота до 3...4 мм на стеклянного капилляра с одной стороны закрытого. Для этого открытый сторон капилляра вводится на испытательного реагента. Потом, с помощью стеклянной трубки высотой 1 м и диаметром 60-80 мм, реагент от капилляра выбросившая несколько раз на твердую площади уплотняется. Это работа продолжается до достижение реагенту

на высоту 2-3 мм. Реагент вводимый на капилляр поставляется в показанному рисунке 45.

Сначала, колба установленным лабораторным термометром, поставленная асбестной сетки, нагревается грелкой газа ниже вероятно примерного температуры 20...30 °С от температуры плавления. Потом, уменьшая нагрева, достигая его скорость на минуту до 1...2 °С.

Если, температуры ниже чем ожидаемой температуры от 10 °С, лабораторной термометр быстрее отводиться и в место его поставляется капилляр с установленным термометром, имеющийся со шкалой 0,5 °С. Капилляр устанавливается в термометр с помощью резинового кольца и его край имеющий реагент будет в середину края рутинного термометра. Если достигли на ожидаемую температуры без 5 °С, еще уменьшается скорость нагрева и детально наблюдается состояния реагента.

Появление первая капля жидкости и появление мениск в капиллярах принимается называемого начало плавление. А потом, с потери подледные порошки твёрдого реагента заканчивается плавления и это температура принимается как конец плавления.

ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Увеличение потребности полимерных материалов привела к увеличению этих отходов, которые могут загрязнять окружающую среду. Одним из широко распространенных отходов является ПЭТФ содержащие отходы, утилизация которых весьма актуально.

На сегодня почти все научные конференции посвящаются к утилизацию ПЭТФ отходов. Существующие методы утилизации можно разделить на две крупные группы: физическую, химическую. Анализ литературного материала по данной тематике показал, что в развитых странах, где есть производство почти всех полимеров, отходы подвергают рециклированию или из них получают менее ответственные изделия.

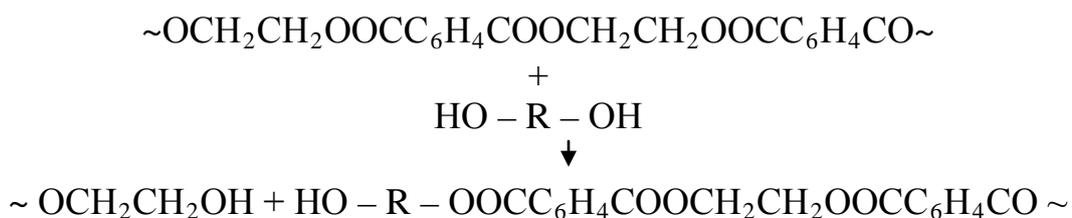
Исследования начали синтеза химической деструкции ПЭТФ с диэтиленгликолом. Показано влияния диола на молекулярную массу продуктов алкоголиза. Изучено состав синтезированных продуктов, отличающихся по величине молекулярной массы.

Показано влияния физико-химических свойств от соотношения диола. Исследования начали с изучением химической деструкции ПЭТФ диолами (диэтиленгликолем). Показана полная картина алкоголиза и предложена схема данного процесса. Синтезированы серия продуктов алкоголиза, отличающихся по величине молекулярной массы. Из продуктов алкоголиза синтезировали ненасыщенные полиэферы. Показано влияние физико-химических свойств продуктов алкоголиза на характеристики ненасыщенных полиэфиров. Установлено, что среднечисловая молекулярная масса продуктов алкоголиза является определяющим параметром, который позволяет управлять свойствами полимерных материалов из него. Оптимизированы режимы синтеза

ненасыщенных полиэфиров. В итоге этих работ синтезированы ряд ненасыщенных полиэфиров, отличающихся физико-химическими свойствами. Проведены опытно-производственные испытания.

3.1. Влияние условия синтеза свойства продуктов алкоголиза

Анализ литературных данных показано, что алкоголиз ПЭТФ отходов продуктов протекает с образованием гидроксилсодержащих осколков.



Физико-химические свойства зависит от условий проведения синтеза. При этом исходя из влияния поставленной цели не выясненным остается состав этих продуктов.

Одним из основных параметров процесса является температура. Температуры выбрали из работ А.Жураева [3]

Другие параметром влияющим на молекулярную массу продуктов алкоголиза полиэтилентерефталата является количества деструктирующею агента –диэтиленгликоля, взятого для гликолиза.

Варьируя количества диэтиленгликоля взятого для синтеза дает возможность регулировать молекулярную массу. Продуктов с целью получения высокомолекулярных сегментов продуктов алкоголиза диапазон концентрации ДЭГ выбрали в пределах 0,3-1 г экв. полимера.

Химическую деструкцию провели при 3 часа в присутствии катализатора ацетата цинка (рис. 3.1.1.).

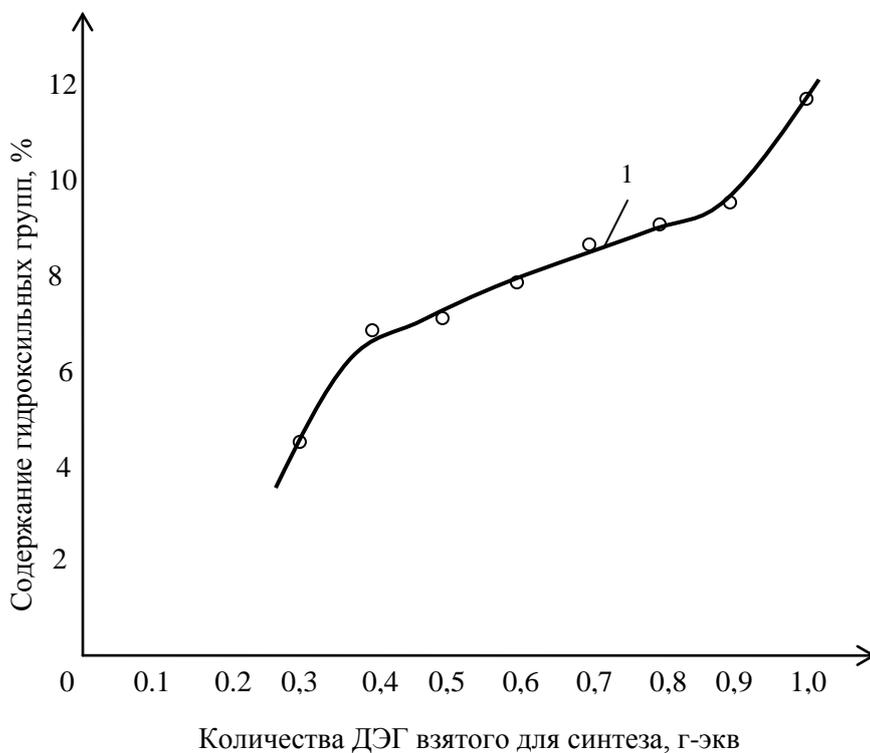


Рис.3.1.1. Влияние количество гидроксильных групп (1) от количества ДЭГ взятого для синтеза продуктов алкоголиза.

Из рис. 3.1.1. видно, что при продолжительности алкоголиза 3 часа с увеличением количества диэтиленгликоля реакционной система происходит уменьшение гидроксильного числа от 4,5 до 11,5 %. Полученные данные хорошо согласуются с данными [11] которое приведен гликолиз полиэтилентерефталата.

Исходя из поставленной задачи далее нами была изучено влияние физико-химических свойств синтезированных продуктов.

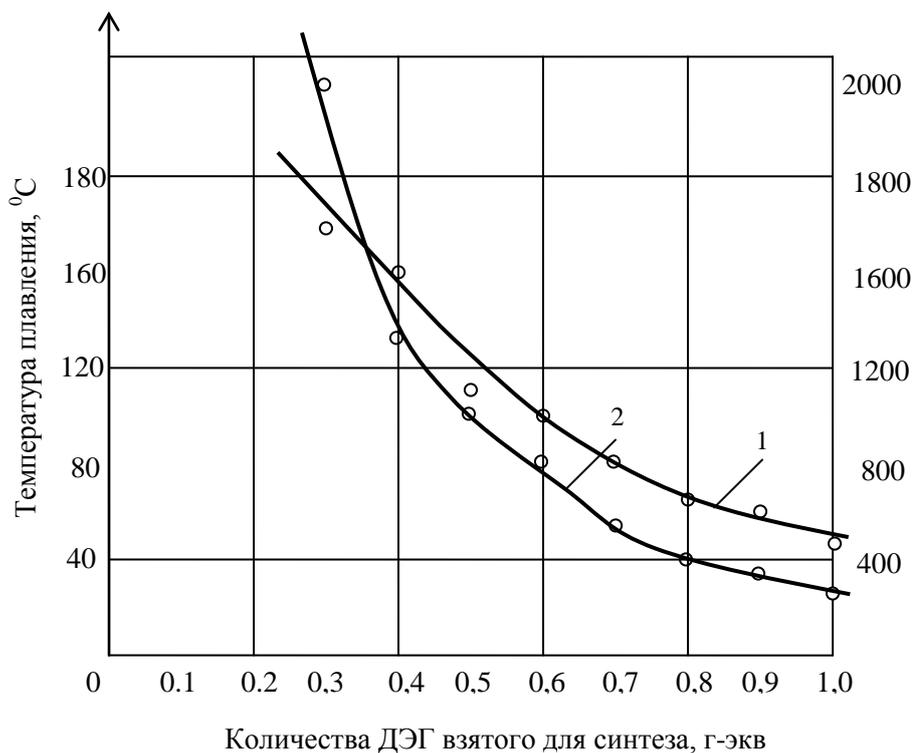


Рис.3.1.2. Влияние количества ДЭГ, взятого для алкоголиза ПЭТФ на физико-химические свойства продуктов алкоголиза 1-Температура плавления, °C, 2- среднечисловая молекулярная масса.

Так, из рис.3.1.2. видно что с увеличением количества ДЭГ от 0,3-1 г. экв. наблюдается резкое понижения температура плавления от 170 до 45⁰C и среднечисловая молекулярная масса от 2000 до 380. Такое явления полнее соответствует теоретическими данными [11]. Резкое уменьшения температуры плавления до 80⁰ свидетельствует от образования низкомолекулярного продукта.

Таким образом, проведенным исследования показали, что с увеличением количества деструктирующего агента, уменьшается среднечисловая молекулярная масса с образования гидроксилсодержащими осколками. Но наш взгляд для уточнения размеров синтезов и выше поставленной цели привело нас к изучению

состава продуктов алкоголиза, следующая глава посмешено изучению состава продуктов алкоголиза.

3.2. Изучения состава продуктов алкоголиза полиэтилентерефталата

Наши исследования проведенных в предедущей разделе потребовало осуществления исследования по направления состава продуктов алкоголиза.

Для этого нами осуществлено промывка каждого продуктов алкоголиза горячей водой .

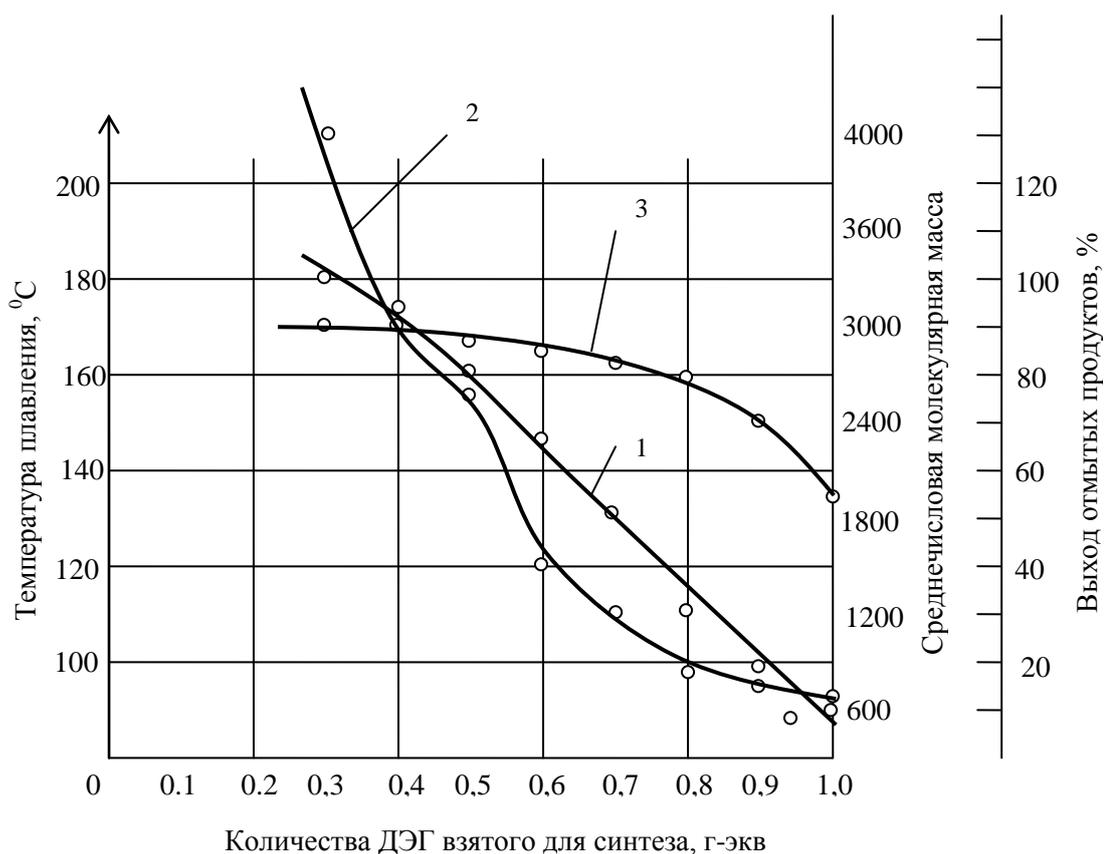


Рис.3.2.1. Влияние количества ДЭГ, взятого для алкоголиза ПЭТФ на физико-химические свойства промытых продуктов алкоголиза.
1-Температура плавления, °C, 2- среднечисловая молекулярная масса, 3- выход промытых продуктов

Из данного рис.3.2.1. видно, что с увеличением количества ДЭГ приводит к уменьшению температуры плавления от 182 до 70 молекулярной массы 4000 до 650 и выхода нерастворимой горячей воде 91 до 55 % . Уменьшения выхода после промывке свидетельствует от образования низкомолекулярных водорастворимых гидроксилсодержащих продуктов. Такое наблюдения происходит и в работах индийских ученых.

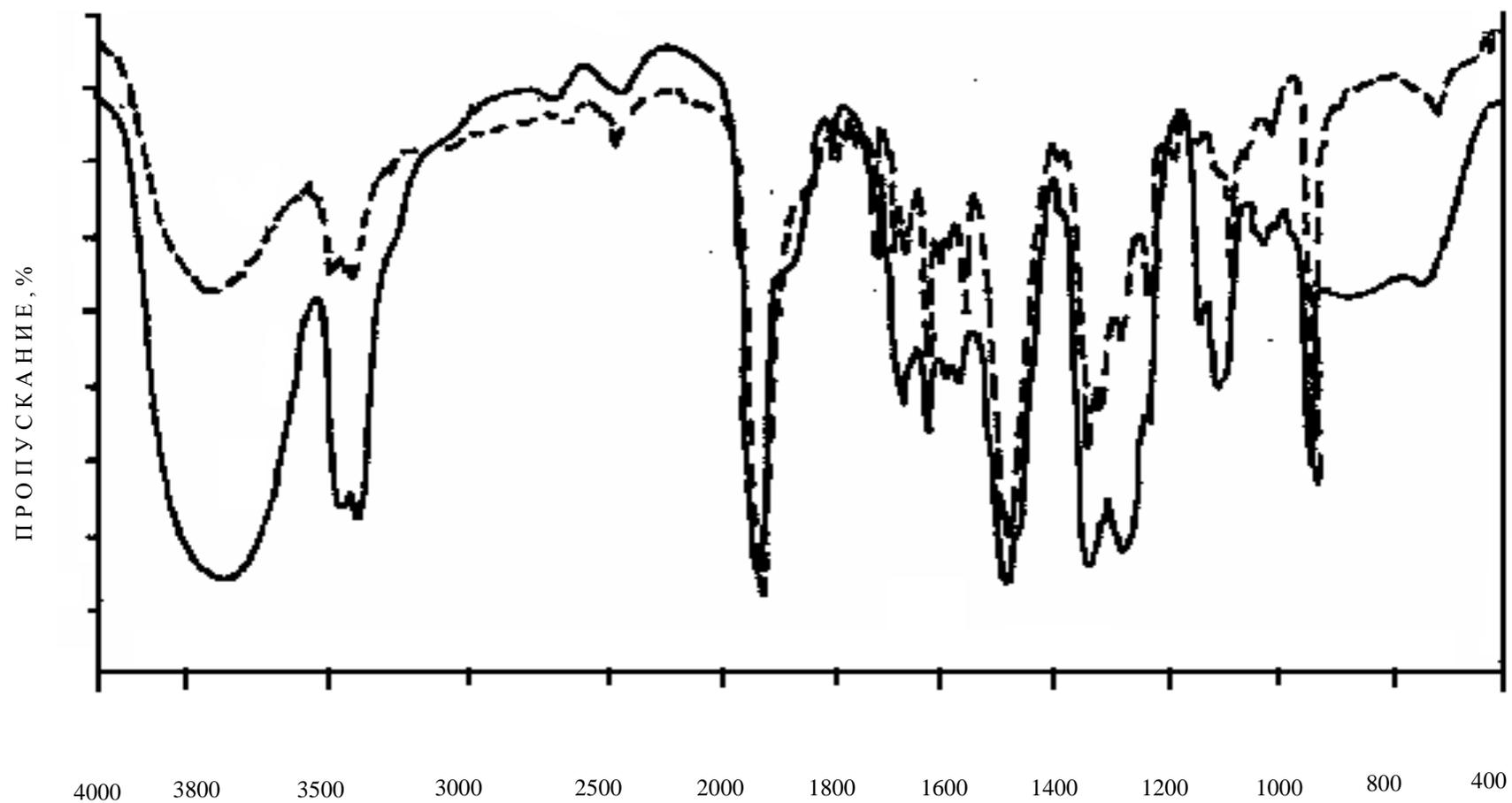


Рис.3.2.2. ИК- спектры синтезированных продуктов алкоголиза ПЭТФ.
1-синтезированные продукты алкоголиза при соотношении ПЭТФ:ДЭГ=1:0,4 г-
экв/г-экв, 2- промывные продукты алкоголиза при соотношении ПЭТФ:ДЭГ=1:0,4 г-

Из значения молекулярных массы позволяет нам получения высокомолекулярных олигомеров, который была целью нашей исследования. Кроме это при малых концентрации диэтиленгликоля от 0,3 до 0,6 г-экв образуются достаточно высокомолекулярные продукты нерастворимые в горячей воде.

Для подтверждения выше сказанного нами изучения строения продуктов алкоголиза ПЭТФ содержащих отходов (ПАПЭТ), применением метод инфракрасной спектроскопии (ИК- спектроскопия). (Рис.3.2.2.)

На ИК-спектрах рис.3.2.2. продуктов алкоголиза (неотмытого продукта алкоголиза кр.1) имеются полосы поглощения гидроксильных групп при 3419 см^{-1} , метиленовых групп при 2967 см^{-1} , карбонильных, сложноэфирных групп при $1715, 1270\text{ см}^{-1}$, 1,4-дизамещенного ароматического кольца при 1132 см^{-1} , ароматических колец при $1578, 1506, 715\text{ см}^{-1}$, простых эфирных связей при $1129, 1075\text{ см}^{-1}$, ацетатной полосы при 1276 см^{-1} , первичных гидроксильных групп при 1020 см^{-1} . Наличие полос при $2967, 1471, 1455, 1373, 1344, 974, 873\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о аморфно-кристаллической структуре ПАПЭТ. На ИК-спектрах отмытого продукта алкоголиза (2) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения гидроксильных, метиленовых групп, происходит уширение и уменьшение полосы поглощения сложноэфирных групп при $1715, 1270\text{ см}^{-1}$. Эти изменения на ИК-спектрах отмытых и неотмытых образцах свидетельствуют, по видимому, о том, что при отмывке из ПАПЭТ удаляются растворимые, низкомолекулярные гидроксилсодержащие продукты деструкции (низкомолекулярные соединения). При этом образец становится аморфным. В структуре отмытых

ПАПЭТ сохраняются полосы поглощения $-C-O-C-$, характерных для ДЭГ, то есть в состав ПАПЭТ входят остатки ДЭГ.

Таким образом, исходя из полученных данных в присутствии катализатора алкоголиз ПЭТФ с диэтиленгликолем протекает образованием гидроксилсодержащих олигоэфиров. При этом при использовании ДЭГ в малом количестве образуются высокомолекулярные гидроксилсодержащие олигоэфиры. Это дает ответы на выше поставленной цели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены исследования по синтезу гидроксилсодержащих олигоэфиров реакцией алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата содержащих в присутствие катализатора

2. Показано влияния количества деструктурирующего агента на молекулярную массу продуктов алкоголиза.

3. Изучение состав продуктов алкоголиза с помню промывки . При этом показано образование гидроксилсодержащих олигоэфиров в различной молекулярной массой .

4. Изучен строение синтезированных продуктов методом ИК-спектроскопия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад Президента Республики Узбекистан И.А.Каримова на заседании Кабинет Министров посвященном основным итогам 2011 года и приоритетом социально-экономического развития на 2012 год.
2. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М., Химия , 1996. 768с.
3. Влияние технологических параметров на процесс деструкции отходов ПЭТФ. Жураев А.Б , Низамов Т. А, Адилов Р. И, Алимухаммедов М. Г., Магруппов Ф. А, Хим. –пром-сть, 2007. N:11 ст 25-29, Библ 7. Рус.
4. PET – recycling: een technisch – economisch overzicht ,/ Kunst. en rubber.- 1991. – 44, №7с, 12-17.
5. <http://www.allbest.ru/> Рынок вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) Ст.14.
6. <http://www.allbest.ru/> Рынок вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) Ст.15.
7. Пат. 5446078. - США. - 1995. Черных А.Л., МГУИЭ. Проблема утилизации отходов полиэтилентерефталата (Аналитический обзор). Из электронной библиотеки Waste.ru
8. Технология переработки ПЭТ-бутылок «ТрейдИнвест».
9. Коростелев В.И., Левин В.С. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. – М.: НИИТЭХИМ, 1979. – С. 36–39.
- 10.. Песецкий С. С., Агабеков В.Е., Ковал В.Н., Иванова Н.А., Янь Тянь. Полиэтилентерефталатная композиция для пластиковых карт. РЖХ 2011.03-19С.457

11. Zhang Liying. Процесс получения электроизоляционных пленок с использованием полиэтилентерефталата РЖХ 2011.03-19Т.201.
12. Коршак. «Практикум по высокомолекулярным соединениям.»
13. Trezek G.J., Tixier J. Processing PET bottles into high-purity flake. // Resour. and conserve. 1987, 15, -№1-2, -С. 151-159.
14. С.В. Кузнецов. Вторичные пластики: переработка ПЭТФ отходов // Пласт. массы. –Москва, 2001. -№9. -С. 3-7.
15. Ein klares «Jein» // Sekundar Rohst.— 1998.— 15, № 10. -С. 370-372.
16. PET-Flaschen in Mehrwegquote einbeziehen, Kunststoffe. 2000. 90. -№12, -С. 9.
17. FDA-Zulassung für PET-Flaschen-Recycling-Technologie. Osterr: Kunstst. Z. 2001. 32, №1-2, -С. 30-31.
18. Neue PET-Recyclinganlage. Sekundar Rohst. 2001. 18, №2, -С. 54-57.
19. Заявка 10002682 Германия, МКИ7 С 08 J 11/04. Verfahren zum Wiederaufbereiten von PET-Bestandteilen und Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens. Krones AG Klenk Klaus. – 100026826; заявл. 24.01.2000; Опуб. 02.08.2001.
20. Влияние состава диспергированной фазы на морфологию и механические свойства композиций на основе полиэтилентерефталата, полимера этилена и винилацетата и полипропилена. Abolhasani M.M., Arefazar A., Mozdianfard M. J. Polym. Sci. A. 2010. 48, №3, с.251-259.
21. <http://www.allbest.ru/> Рынок вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) Ст.42-43.
22. Пат. №3 364 251, США.

23. Пат. №3 377 376, США.
24. Пат. №610 135, Англия.
25. Ризен Р., Шаве Ю., / Usercom magazine .2004 .№18., с. 2-5.
26. Odrobina E ., et al / macromolecules , 1998 V.31.№ 8. P. 7239-7247.
27. Шиббаев Л.А и др Высокомогл.соед. Сер. А.2002. Т.44.№ 5.С. 815-823.
28. А.Б. Жураев, Р.И. Адилов, М.Г.Алимухаммедов, Ф.А.Магруппов. Пути утилизации бытовых отходов полиэтилентерефталата/ Пластические массы,2005.№3 с. 47-53.
29. Multilayer plastics packaging a myth or reality . // polym laminations and Coat .Conf., Boston , Mass., Sept. 4-7, 1990. – book2/ - Atlanta с. 629-632.
30. Kronen : PET – Recycling auf höchstem Niveau. Osterr. Kunstst.Z. 2002.33, №7-8, с. 165.
31. Заявка 19953659 Германия. Verfahren und Vorrichtung zur decontamination von polykondensaten. Buhler AG Christel Andreas , Borer Camille, Hersperger Thomas. Опубл 10,05,2001,РЖХ 2002, 07-19Т.248 п.
32. Пат.5693278 США, Method of producing disposable articles utilizing polyethylene terephthalate(PET) . Clements Jack; Solo Cup . Co . Опубл. 2.12.97; НПК 264/176. РЖХ 1999, 12Т 323 П.
33. Erema und SML: Kooperation bei der PET – Foilen – Produktionstechnologie. Osterr. Kunstst.2001.32, № 9-10, с.231.
34. Gargiulo G., Bellety G./ Polyester fiber from 100% recycled PET bottles for apparel// Chem. Fiber. Int.[Chemiefas. – Textilind]/- 1997/-47 №1.с.28-30.
35. French recycling agency sets goals//Mod/plast/Int.-1997-27. №3.-с.19.

36. Заявка 19643479 Германия, Verfahren zur Herstellung von Polyethylenterephthalat aus Polyethylenterephthalat – Abfall. Boos Frank. Schnitker Norman. Seelig Joachim; Zimmer A. G. Опубл.23.4.98, РЖХ 1999, 9 Т347П.

37. Kishuro Osamu// Kagaku to kogvo= Chem.and chern.Ind.-1998.-51..v-12-с.1884-1888

38. Вторичного переработка пластмасс/Под ред. Франческо Ла Мантии. – С. ПБ.: Профессия, 2007

39. Овчинникова Г.П., Артеменко С.Е. Рециклинг вторичных полимеров: Учебное пособие . – Саратов, СГТУ, 2000. -22с

40. Современных подходы к рециклингу вторичного полиэтилентерефталата. Овчинникова Г.П., Артеменко С.Е., Р.А. Абдуллаев., //2008 Пластическая массы , №1, с 27-29.

41. Rosmaninho Marcelo , Jardim erike, Yoshida Maria I ., AraujoMariah, Lago Rochel M,J Appl.Polym. Sei.2006. 102.N:6 с 5284-5291.Библ.17.АНГ.

42. Берштейн В.А., Егоров В.М., Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров., Л.; Химия, 1990. 284 с.

43. Вторичная переработка полимерных отходов на основе ПЭТ. Хацукова Р. Б., Борукаев Т. А. Новые полимерные композиционные материалы: Материалы 5 Международной научно-практической конференции. Нальчик, 10-14-сент., 2009. Нальчик: КБГУ. 2009, с. 224-229. Рус.

44. Awodi Y.W., Johnson A., Peters R.H., Popoola A.V. // J.Appl. Polym. Sci. 1987.33. -№7. -С. 2503-2512.

45. Wan Ben-Zu, Kao Chih-Yu. Kinetics of depolymerization of poly(ethylene terephthalate) in a potassium hydroxide solution // Cheng Wu-Hsun. Ind. and Eng. Chem. Res. –London, 2001. 40, -№2, -С. 509-514. Англ.

46. <http://www.allbest.ru/> Рынок вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) Ст.16.

47. Wan Ben-Zu, Kao Chih-Yu. Kinetics of depolymerization of poly(ethylene terephthalate) in a potassium hydroxide solution // Cheng Wu-Hsun. Ind. and Eng. Chem. Res. –London, 2001. 40, -№2, -С. 509-514. Англ.

48. <http://www.allbest.ru/> Рынок вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) Ст.16.

49. <http://www.allbest.ru/> Рынок вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) Ст.36.

50. Schut Jan H. New alchemy for PET arrives // Plast. World. 1995. 53,№ 8. С. 27-28.

51. <http://www.allbest.ru/> Рынок вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) Ст.10.

52. Масленников А. Вторая жизнь/Деловой журнал упаковочной индустрии, PakkoGraff, №8, 2004г, <http://www.pakkograff.ru/>

53. <http://www.allbest.ru/> Рынок вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) Ст.37.

54. Пат. №3 364 251, США.

55. Kinetics of poly (ethyleneterephthalate) glycol sis by diethyleneglycol. Evolution of liquid and solid phases Pardal francis, Tersac Gilles polym. Degrad.and Stab .2006. 91 N:12. С 2840-2847. Англ.

56. Пилунов Г.А. Переработка отходов полиэтилентерефталата/ Химическая промышленность. -2001. № 6. –с 22-28.
57. Прокопова Н.П., Вавилова С.Ю. Модифицирующее действие нитрата аммония и гидроксида натрия на полиэтилентерефталатные материалы / Химические волокна.-2004.№6 .с, 19-21.
58. Ризен Р., Шаве Ю., / Usercom magazine. 2004 .№18., с. 2-5.
59. Химический способ переработки полигонного полиэтилентерефталата. Митрофанов Р. Ю, Бочкарев . П.Н Севедин В.П. Ж. прикл. Химии 2007. 80. N: 6. С 1017-1019. Библ. II Рус.
60. Влияние природы Щелочи и ее содержания в исходной реакционной смеси на макрокинетические характеристики глубокого гидролиза ПЭТФ в водных и спиртовых растворах. А.М. Иванов, А.С. Харичкин/ Пластические массы, 2008. №6, с 9-13.
61. Pet Verwertung ohne zwischenschritt. Siebenlist Jurgen. VDI- Nachr.2001, №46. с-3.

ПРИЛОЖЕНИЕ

МОЛЕКУЛА МАССАГА ЭГА ГИДРОКСИЛ САҚЛОВЧИ ОЛИГОМЕРЛАР СИНТЕЗИ

Маг. Ҳакимова Г.А.

Илмий раҳбар: проф. Магруппов Ф.А.

Ҳозирги кунда Республикамизда йилига 10000 (ўн минг) тоннадан ортиқ полиэтилентерефталат (ПЭТФ) идишлари (баклашкалар) йиғилиб қолмоқда. Ушбу иккиламчи маҳсулотдан оқилона фойдаланиш атроф муҳитни экологик ҳолатини яхшилашдан ташқари, Республикамизда ишлаб чиқарилмайдиган хом-ашё базасини яратишда ҳам катта аҳамият касб этади. Қилинган ишларда [1] ПЭТФ чиқиндиларини қайта ишлаш усуллари кўрсатилган, бу ерда тола ва плёнкаларни қайта ишлашга асосий урғу берилган ва қисман қадокли тараларни қайта ишлаш усуллари кўриб чиқилган.

Иккиламчи полиэтилентерефталат(ИПЭТФ)ни қайта ишлаш жаҳонда 2 усулда амалга оширилади.

1-усул Механик усул бўлиб, бу усулда ИПЭТФни қайта ишлаш асосан ўзида бирламчи ПЭТФ ишлаб чиқарувчи мамлакатларда қўлланилади [1].

Бу мамлакатларда ИПЭТФдан жуда катта талаблар қўйилмайдиган маҳсулотлар (ҳар хил идишлар, челақлар ва уй-рўзғор маҳсулотлари) ишлаб чиқарилади.

2-усул Кимёвий усул бўлиб, бу усулдан асосан ўзида бирламчи ПЭТФ ишлаб чиқармайдиган мамлакатлар фойдаланадилар [2]. Кимёвий усулда ИПЭТФни маълум шароитларда сув билан гидролизга, спиртлар билан эса алкоголизга учратиш мумкин. Агарда алкоголиз жараёни метил спирти

иштирокида олиб борилса, ПЭТФни синтез қилишда ишлатиладиган диметилтерефталат ва этиленгликоль ҳосил бўлгунча парчалаш мумкин [3].

Биз ўз олдимизга келгусида турли хил олигомер ва полимерлар синтез қилишга яроқли ўз таркибида реакцион фаол гидроксил сақловчи полиэфирполиолларни ИПЭТФдан алкоголиз усулидан синтез қилишни мақсад қилиб кўйдик. Синтез қилинаётган гидроксил сақловчи олигомерларни таркибида гидроксил гуруҳлар миқдори ва гидроксил гуруҳлар миқдори билан боғлиқ бўлган ўртача молекула массаси, улардан кейинчалик қандай полимерлар олишда асосий катталиклар ҳисобланади. Шу сабабли, биз ўз тажрибаларимизни ИПЭТФни турли миқдорда олинган диэтиленгликоль (ДЭГ) иштирокида алкоголизга учратдик. Алкоголиз жараёни 220 °С ҳароратда ўтказилди (Жадвал-1).

Жадвал-1

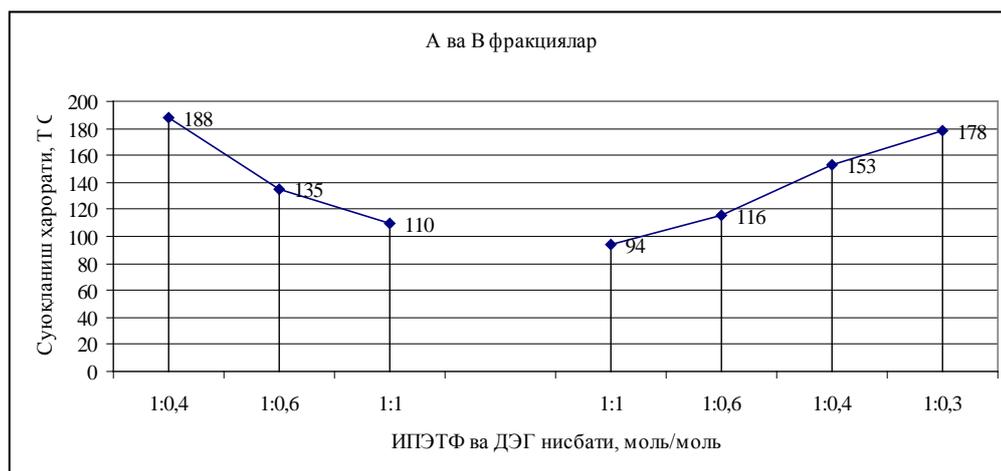
Иккиламчи полиэтилентерефталатни алкоголиз қилиш шароитлари ва алкоголиз маҳсулотларини хоссалари

№	ИПЭТФ ва ДЭГ нисбати (моль/моль)	Алкоголиз вакти (соат)	Катализатор тури ва миқдори	Суюқланиш ҳарорати, оС
1.	1:0	0	-	252-257
2.	1:0,4	6	-	188
3.	1:0,6	6	-	135
4.	1:1	6	-	110
5.	1:1	3	1% Zn(OOCCH ₃) ₂	94
6.	1:0,6	3	1% Zn(OOCCH ₃) ₂	116
7.	1:0,4	3	1% Zn(OOCCH ₃) ₂	153
8.	1:0,3	3	1% Zn(OOCCH ₃) ₂	178

Жадвал-1даги келтирилган катталиклардан кўриниб турибдики, ИПЭТФга нисбатан алкоголиз учун олинган ДЭГнинг моляр миқдори ортиб бориши билан ҳосил бўлаётган гидроксил сақловчи полиэфирполиолни суюқланиш

ҳарорати (суюқланиш ҳарорати камайиши билан полиэфирполиолни ўртача молекула массаси ҳам пасаяди) сезиларли даражада пасайиши кузатилади. Масалан, агар ИПЭТФни ўзи 252-257 °С ҳарорат оралиғида суюқланма ҳолига ўтаётган бўлса, ИПЭТ:ДЭГ нисбати 1:0,4; 1:0,6 ва моль/моль бўлганида ҳосил бўлган полиэфирполиоллар мос равишда 188, 135 ва 110 °С ҳароратларда суюқланма ҳолига ўтаяптилар. А-фракциядаги ПЭТФ:ДЭГ=1:0,6 нисбатда алкоғолиз қилинган олигомерни молекуляр массаси 3300га тенг бўлди. В-фракциядаги ҳудди шу олигомерни молекуляр массаси 600га тенг бўлди. Алкоғолиз жараёнини 1% $Zn(OOCCN_3)_2$ рух ацетати катализатори иштирокида олиб бориш эса алкоғолиз жараёни тезлигини оширишга ва анча паст молекула массали поиэфирполиолларни ҳосил бўлишига олиб келади. Бунда, ИПЭТФ:ДЭГларнинг юқорида келтирилган моляр нисбатларида 3 соат алкоғолиз қилиб олинган полиэфирполиоллар мос равишда 153, 116, 94 °Сда суюқланма ҳолига ўтадилар. Демак, ушбу ишда ИПЭТФ:ДЭГни турли моляр миқдорларида алкоғолиз жараёнини ўтказиш жараёнида турли ҳароратларда суюқланма ҳолига ўтади ва натижада, турли молекула массага эга полиэфирполиоллар олишга эришдик.

Юқорида келтирилган 1-жадвал ва унинг хулосасини қуйидаги 1-расмда тўлиқроқ англаш мумкин.



1-расм. А ва В фракциялар бўйича алкоғолиз маҳсулотининг суяқланиш ҳарорати

Бу реакциядан бизнинг асосий мақсадимиз - иккиламчи полиэтилентерефталат алкоғолиз натижасида олинган олигомерлардан юқори молекуляр терморреактив олигомер ва ППУ (пеннаполиуретан) олиш учун полиол сифатида фойдаланамиз. Бу эса иқтисодий жиҳатдан самаралидир.

Адабиётлар

1. Пилунов Г.А., Михитарова З.А., Цейтлин Г.М. Переработка отходов полиэтилентерефталата // Химическая промышленность. -2001, № 6. - С. 22-26.
2. Захаров Д.Б., Вахтинская Т.Н., Аренина С.В., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Переработка вторичного ПЭТФ // Пластические массы. -2003, № 11. - С. 40-42.
3. Вторичное использование полимерных материалов / под. ред. Е.Г. Любешкиной - М.: Химия, 1985. - С. 81-96.

Презентационные материалы

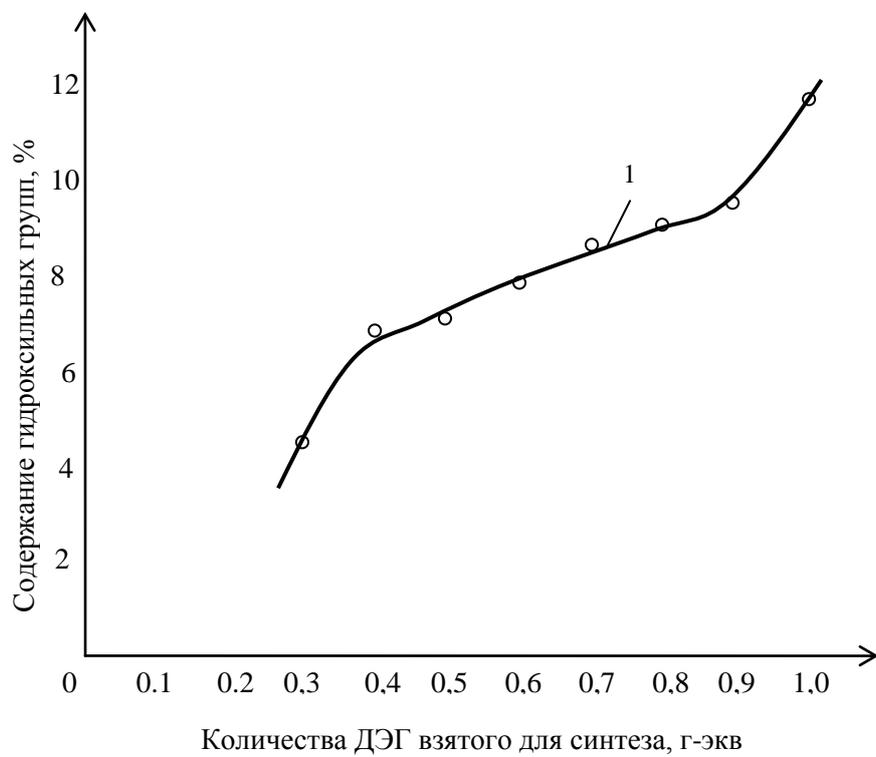


Рис.1. Влияние количество гидроксильных групп (1) от количества ДЭГ взятого для синтеза продуктов алкоголиза.

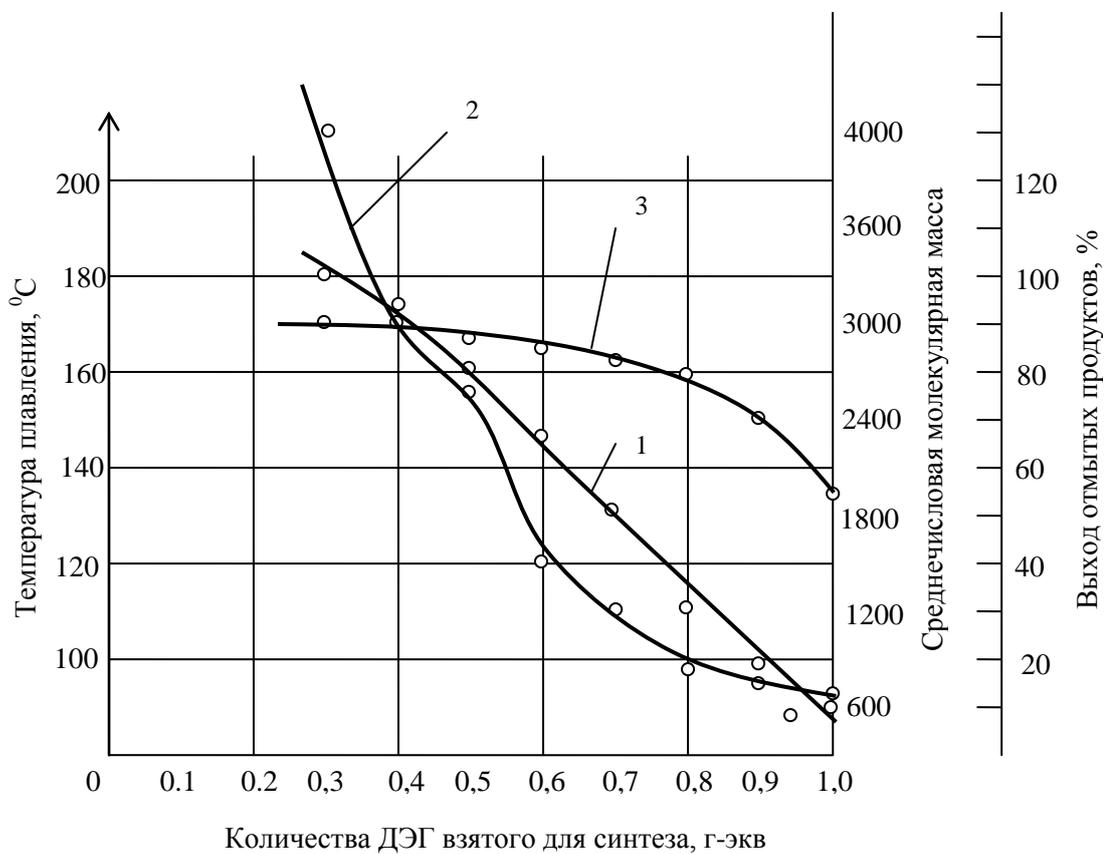


Рис.1. Влияние количества ДЭГ, взятого для алкоголиза ПЭТФ на физико-химические свойства промытых продуктов алкоголиза.
 1-Температура плавления, °C, 2- среднечисловая молекулярная масса, 3- выход промытых продуктов

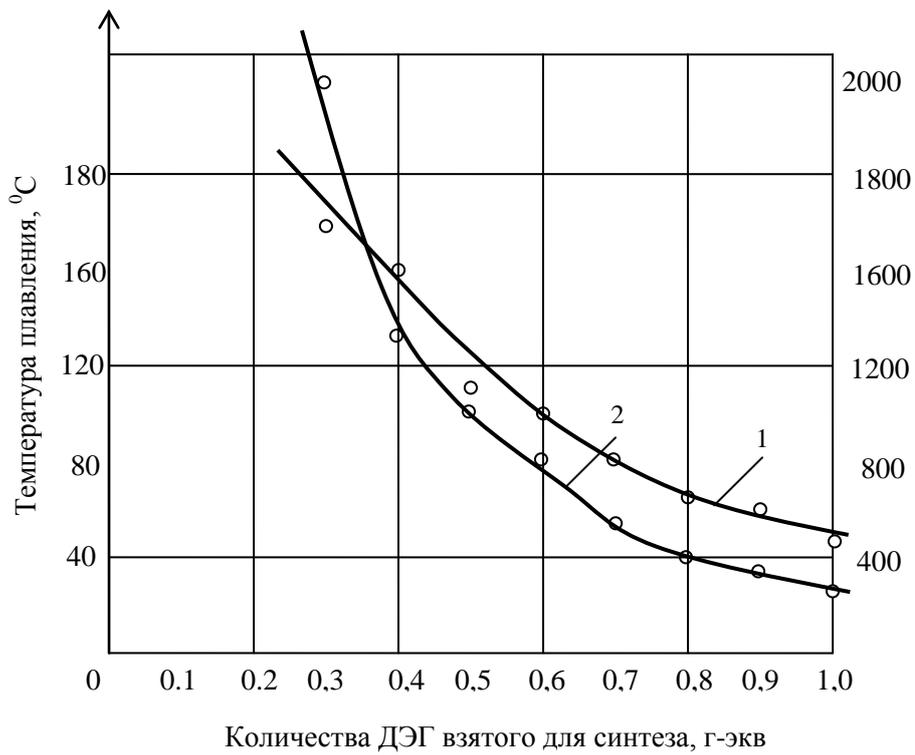


Рис.2. . Влияние количества ДЭГ, взятого для алкоголиза ПЭТФ на физико-химические свойства продуктов алкоголиза 1-Температура плавления, °C, 2- среднечисловая молекулярная масса.