

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ФАКУЛЬТЕТ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И
ПЛАСТМАСС»

УДК541.64:539.42

УСМАНОВ ИКРОМЖОН ТОЖИБАЕВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ
ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

научная дипломная работа бакалавра
по направлению 5522400-«Химическая технология высокомолекулярных
соединения и пластических масс»

Научный руководитель

д.х.н., проф.Магруппов Ф.А.

Заведующий кафедрой ТВМСП

к.х.н., доц. Тешабаева Э.У.

Ташкент-2013

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.	
1.1. Физическая переработка.....	6
1.2. Химическая переработка.....	10
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	
2.1 Исходный сыре.....	19
2.2 Методы определения физико-химических показателей.....	20
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ.	
3.1 исследования алкоголиза полиэтилентерефталат присутствия этиленгликоля.	29
ВЫВОДЫ.....	35
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	36
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	41

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы: Решение и воплощение в жизнь задач поставленных перед Олий мажлисом республики Узбекистан президентом Каримовым И.А. является первостепенной и наиважнейшей областью применения научных разработок в промышленность. Поиск возможностей получения материалов аналогичным импортируемым, на основе местного сырья является наиболее целесообразным. Создание новых высоко реакционноспособных полимеров и полимерных продуктов в области химии, наряду с производством требует интенсивных поисков по созданию научных основ для получения полимеров обладающих комплексом ценных и прогнозируемых свойств.

В соответствии с принятой Программой первоочередных мер по расширению объемов производства и освоению выпуска новых видов конкурентоспособной продукции предусматривается в 2012-2016 годах реализация более 270 инвестиционных проектов расчетной стоимостью 6,2 миллиарда долларов, а также отраслевых программ модернизации, технического и технологического перевооружения производства.

На сегодняшний день во многих предприятиях Республики используют большие количества полиэтилентерефталата, для получения упаковочных и текстильных материалов. Это ставит перед учеными задачу использования накапливающегося количества вторичного полиэтилентерефталата для разработки технологии получения первичного ПЭТФ. На их основе анализ литературных данных показали возможность получения полиэтилентерефталата из продуктов метанолиза при больших давлениях. Корейскими учеными было показано получения полиэтилентерефталата на основе бисгидроксиэтилентерефталата, при этом процесс проводится в двух этапах, который заключается в получение бисгидроксиэтилентерефталата, затем метилированием диметилтерефталата, его получения исходного сырья для синтеза полиэтилентерефталата. В связи с этим перед нами стоит задача

изыскания возможности синтеза полиэтилентерефталата на основе вторичного полиэтилентерефталата.

Цель работы: Синтез и исследование процесса алкоголиза полиэтилентерефталата с получением исходного сырья для получения первичного полиэтилентерефталата

Научная новизна диплома: Показана возможность глубокой деструкции полиэтилентерефталата в присутствии этиленгликоля с образованием бисгидроксиэтилентерефталата. Изучено влияние продолжительности алкоголиза на образования бисгидроксиэтилентерефталата. Показана принципиальная возможность получения полиэтилентерефталата на основе бисгидроксиэтилентерефталата.

Публикации: Результаты дипломной работы докладывались и публиковались на Республиканских научно-технических конференциях и конференциях института. По результатам исследований опубликованы 5 работ.

1. “Пути утилизации бытовых отходов” “Умидли кимёгарлар - 2010” Тошкент Кимё Технология Институту ёш олимлари: докторант, аспирант, илмий ходим, магистратура ва баклаврият талабаларини XIX илмий-техникавий анжуманини мақолалар тўплами. Тошкент 2010й. 1 том, 207 бет. Р.И.Адилов, У.З.Мирсагатова, И.Т.Усманов.
2. “Иккиламчи полиэтилентерефталатни кимёвий қайта ишлаб, улардан кимё саноати учун хом ашёлар олиш” “Умидли кимёгарлар - 2012” Тошкент Кимё Технология Институту ёш олимлари: докторант, аспирант, илмий ходим, магистратура ва баклаврият талабаларини XXI илмий-техникавий анжуманини мақолалар тўплами. Тошкент 2012й. 1 том, 244 бет. А.Б.Жураев, М.Г. Ишмухаммедова, И.Т. Усманов.
3. “Перспективы переработки полиэтилентерефталата до исходных мономеров” I-я Республиканская научно – практическая конференция «Зеленая химия» - в интересах устойчивого развития. Самарқанд 2012й. 195 бет. Ф.А.Магруппов, А.Б.Жураев, И.Т.Усманов.

4. “Олигомеры на основе вторичного полиэтилентерефталата” Ўзбекистон Республикаси иқтидорли ёшларни қўллаб-қувватлаш “Улуғбек” жамоат фонди томонидан “Интеллектуал ёшлар-Ватанзимиз келажаги” илмий мақолалар тўплами. Тошкент – “Таълим нашриёти”- 2012й 251 бет.
5. “Полиэтилентерефталат полимерлари” “Кимёгар” Тошкент Кимё Технология Институтининг газетаси. ТКТИ 2012й. 10 бет. А.Б.Жураев, И.Т.Усманов.

Структура и объем дипломной работы: Дипломная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, списка использованной литературы, приложения и составляет 35 страниц машинописного текста, включая 2 рисунка, 7 таблиц, список использованной литературы содержит 44 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современное состояние утилизации вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

На сегодняшний день стоимость затрат по переработке отходов остается достаточно высокой. Чтобы собрать и переработать 1 т. пластмассовых отходов, требуется затратить около 3.200 немецких марок (или 2.048 долларов США за 1 тонну) [1].

Утилизация отходов полимерного производства проводится следующими способами:

- 1) сжигание;
- 2) использование в качестве вторичного полимерного сырья.

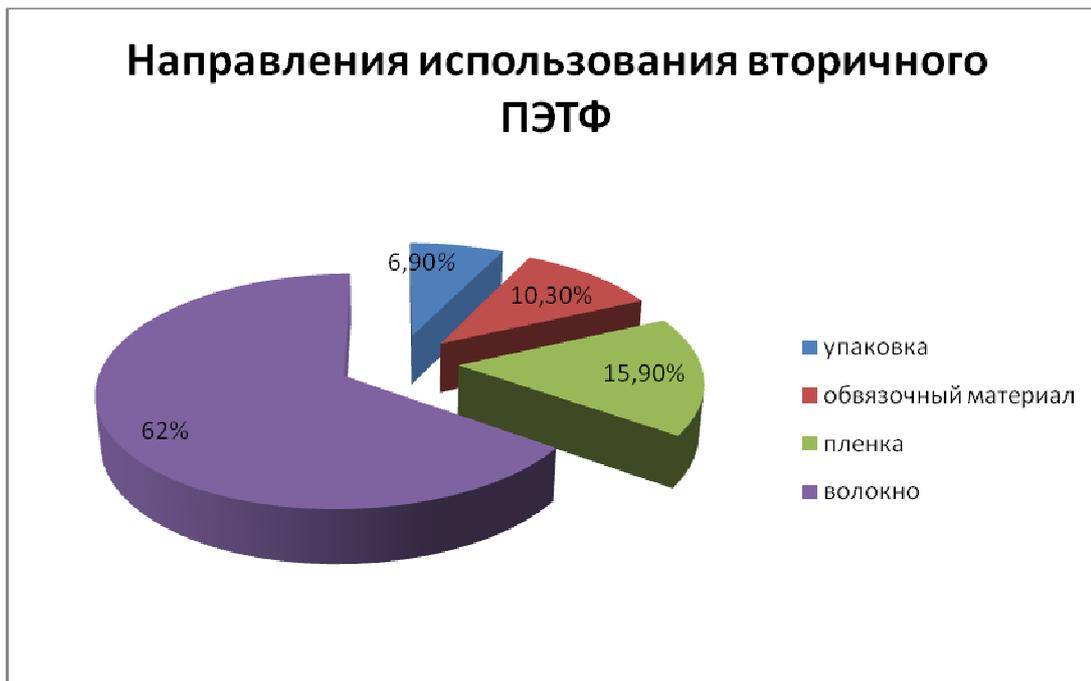
Очень распространенным способом использования отходов упаковки (полимерной и комбинированной) является сжигание. Теплотворная способность 2 т. отходов упаковки эквивалентна теплотворной способности 1 т. нефти.

Однако, с экологической точки зрения этот способ неприемлем. Успешнее всего в мире перерабатывают отходы ПЭТФ, главным образом, бутылки из-под шипучих напитков, соков, масла и других. Многие бутылки имеют многослойную структуру с высокой адгезией между слоями и высокими барьерными свойствами (для CO_2 , O_2). Это не позволяет разделять слоевую пленку по типам пластиков. Такие отходы используют только индивидуально для определенных назначений - изготовления досок, плит, мебели или как добавку в асфальт [2].

Выделено два основных направления переработки отходов ПЭТФ:

- механическая переработка в новые изделия;
- Химическая - деполимеризация до мономеров или олигомеров;

Направления использования вторичного полиэтилентерефталата



Механические направления заключаются, в измельчении отходов, их промывке, удалении остатков этикетки, пробок, сушки с получением вторичного ПЭТФ, пригодного для переработки традиционными методами.

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.

Регенерированные ПЭТФ находят применение в производстве разнообразных изделий. Основными сферами потребления получаемой из них продукции являются:

-производство упаковки (коробки, мешки, пленки, барабаны для кабеля и проводов);

-строительство (перегородки, крыши, навесы, сваи, опоры, ограды, трубы, мусорные мешки);

-изготовление предметов домашнего обихода;

-оборудование площадок и парков (скамейки, столы, стенды, мусорные ведра и баки, ящики для овощей, розетки, каркасы светильников, ручки (дверные, для ножей, чемоданов и т.п.);

-сельское хозяйство (пленки для оранжерей и теплиц, ирригационные трубы);

-очень распространенным является изготовление полимерного бетона на основе вторичного ПЭТФ [3].

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. [4].

Вторичный ПЭТФ также используется для изготовления волокон меньшего диаметра. Из них получают искусственную шерсть, используемую для трикотажных рубашек, свитеров и шарфов. Такие ткани могут содержать до 100 % вторичного материала (теплый свитер из искусственной шерсти использует 25 переработанных ПЭТФ бутылок [5].

Лист и лента - "классические" продукты из вторичного полиэтилентерефталата. Лист производится для изготовления пластмассовых коробок (для фруктов и яиц). Контейнеры для яиц и другие пластмассовые коробки (типа коробок для ягод) занимают приблизительно 9% общего

объема использования вторичного ПЭТФ. Другие области применения вторичного ПЭТФ включают упаковку для туалетных принадлежностей и товаров народного потребления. Считается, что это "закрывает петлю рециркуляции", поскольку позволяет упаковке быть переработанной в новую упаковку. Все переработанные упаковки остаются доступными для вторичной переработки [6].

Волокнистый материал, полученный из вторичного полиэтилентерефталата можно использовать в качестве сорбента на очистных сооружениях, в качестве утеплителя или наполнителя. 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[7].

Характеризуя техническую политику фирмы , необходимо отметить, что победно шествие ПЭТФ- бутылок было таким успешным еще и потому, что были вовремя разработаны соответствующие методы рециклинга. Впервые годы пустые использованные бутылки применялись для изготовления гранулята и волокон. Так как количество ПЭТФ – бутылок продолжало стремительно возрастать, возник вопрос о высококачественной вторичной переработке для применения вторичного материала в пищевой промышленности. С тех пор, как FDA (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION) допустила использование разработанного фирмой EREMA метода “ Вакурема” и полученного с его помощью продукта в пищевой промышленности (ноябрь 2000г.), использование этой техники рециклинга расширилось [8].

Авторами изучено влияние технологические условия переработки (кратность экструзии, условия мойки и сушки, температуры расплава и оформляющих элементов оснастки) на изменение структуры и свойств пищевого ПЭТФ и материалов на основе его отходов. Показано что уже после первой стадии экструзионной переработки как первичного ПЭТФ, так

и его бытовых отходов происходит заметное снижение характеристической вязкости и рост показателя текучести расплава, а также концентрации концевых карбоксильных групп. При литье в холодную форму ($T=30\text{ C}$) наблюдается уменьшение значений динамического модуля сдвига в широком интервале температур по сравнению с горячей формой [9].

Утилизацию ПЭТФ осуществляют его измельчением до частиц размером 5-500 мкм, смешением с технологическими добавками (антиоксиданты, красители, восстановители, смазки, наполнители) и поведением переработки с осуществлением разбавления ПЭТФ до достижения требуемой консистенции [10].

Изучена переэтерификация, протекающая в процессе смешения в расплаве ПЭТФ и полибутилтерефталате, наполненных наночастицами SiO_2 , необработанными и обработанными силановым агентом сочетания. Показано, что наночастицы SiO_2 ингибируют процесс переэтерификации. По сравнению с обработанным нанопополнителем необработанный SiO_2 является более эффективным ингибитором [11].

Химическое направления заключается деструкции ПЭТФ отходов в присутствии различных классов органических соединений до олигомеров с разнообразными функциональными группами вплоть до исходных мономеров. В зависимости от типа химического деструктирующего агента (вода, водные растворы щелочи, спирты, кислоты) процесс можно разделить на гидролиз, алкоголиз, аминализ и другие, которые позволяет получить полезные продукты для химической промышленности.

Влияние природы щелочи и ее содержания в исходной реакционной смеси на макрокинетические характеристики глубокого гидролиза ПЭТФ в водных и спиртовых растворах [12].

Расщепления отходов водой до терефталевой кислоты может быть проведено за 1 ч при давлении 2-3 МПа при $215-220^{\circ}\text{C}$ или за 5 ч при 1,5 МПа. Оптимальными условиями щелочного расщепления является: давление 0,9-1 МПа; температура $180-185^{\circ}\text{C}$; продолжительность 1-2 ч; концентрация

щелочи 5-7% при количестве раствора 8,5-7 об.ч. на 1 масс.ч. полиэфира. Продукт щелочной расщепления представляет собой водный раствор динатревой соли терефталевой кислоты. Терефталевую кислоту осаждают минеральной кислотой, промывают и после сушки направляют на очистку или на метилерование.

С помощью суперкритической воды был осуществлен гидролиз, при этом процесс осуществлен за 30 минут при температуры 350-400⁰С и давления 25-30 МПа. Изучено зависимость степени превращения от температура реакции, выход терефталевой кислоты может достигнут 99%.

Полигонный полиэтилентерефталат был деструктирован присутствии воды до исходного соединений. Исследована возможность получения диэтилового эфира терефталевой кислоты в отсутствие катализатора в качающемся автоклаве цилиндрической формы с осью качаний проходящей через геометрический центр [13].

Исследовано влияние факторов окружающей среды на растрескивание под действием напряжений ПЭТФ – бутылей для напитков. Механизм растрескивания ПЭТФ включает действие бикарбонатных ионов с их превращением в карбонатные и гидроксидионы и последующий гидролиз сложноэфирных связей. Влажность и щелочные воды оказывают значительное влияние на разрушение бутылей [14].

Авторами получен ионообменный материал из гидролиза отходов ПЭТФ в нейтральной кислой (HNO₃) и щелочи (NaOH) средах для извлечения катионных загрязненных из воды. В процессе кислотного гидролиза на ПВ частиц ПЭТФ образуется до 0,5 моль/г COOH- групп и они обладают высокой способностью адсорбировать модельные соединения из водного растворов. Гидролиз приводит к получению материалов с низким содержанием поверх. COOH- групп, которые не адсорбтруют модельные соединения [15].

Наряду с вышеописанными методами деструкции полимера, разработан способ утилизации отходов ПЭТФ амминолизом [16] с получением исходных

мономеров, используемых для производства полиамидов. Другие авторы изучали аминолиз отходов полиэтилентерефталата этаноламином при 190⁰С в присутствии дибутиловогоксида. Полученный белый осадок изучен спектроскопическими методами [17].

Из самых распространенных методов является алколиз. Для алкоголиза используют различные много атомные спирты, в частности этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликол, глицерин и т.д.

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 полиэфирполиоли, которые могут применяется для получения полиуретанов, волокнообразующих полимеров, алкидных олигомеров, ненасыщенных полиэфиров. Химическая рециркуляция - другой распространенный метод для переработки отходов потребления. Однако, затраты на оборудование слишком высоки, это требует для обеспечения рентабельности большие товарообороты. Химические способы переработки пластиковых отходов в основном направлены на использование ПЭТФ отходов потребления, потерявших первичные свойства и которые сложно переработать материальными способами [18].

Исследованы скорость деструкции и изменение молекулярной массы смесей ПЭТФ/полилактид (ПЛА) с различным соотношением компонентов, полученных смешением в растворе. Скорость разложения мембраны из ПЭТФ/ПЛА=9:1 была наивысшей среди четырёх полисмесей. Изменение молекулярной массы ПЭТФ в поли смесях в естественных условиях было аналогичным изменению скорости разложения поли смесей во всех условиях разложения. [19].

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 [20].

Также распространенный способ переработки ПЭТФ-отходов - получение сравнительно недорогой ненасыщенной полиэфирной смолы. Для этого отходы ПЭТФ, с содержанием влаги 0,1 - 10 %, подвергаются гликолизу и поликонденсации с добавлением α - , β - ненасыщенных многоосновных кислот или их ангидридов с целью получения ненасыщенной полиэфирной смолы [21].

Изучена возможность использования различных технологий химической деструкции отходов ПЭТФ (алкоголиз, гидролиз в основной среде) с целью получения из них терефталевой кислоты (с использованием КТ, различных активирующих добавок, напр. неогранич. солей) [22].

Показано, что введение добавок этиленгликоля и четвертичных аммониевых соединений значительно увеличивает скорость щелочного гидролиза полиэтилентерефталата. [23].

Для регенерации из отходов ПЭТФ диметилтерефталата наиболее часто используют метанолиз, который может быть проведен как периодический, так и непрерывный способом. Метод дает высокие выходы и отличается быстротой. Исследовано состав продуктов метанолиза полимерного геля ПЭТФ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показано, что различие в составе продуктов метанолиза полимерного геля и продуктов метанолиза ПЭТФ обнаруживается не на качественном, одного из двух неидентифицированных соединений в продуктах метанолиза полимерного геля заметно выше. [24].

На основе гидролиза проводились ряд экспериментов и изучено химические свойства продукта реакции. Водные ПУ- дисперсии (ПУД) получают на основе продуктов деполимеризации отходов ПЭТФ проводимой

в присутствии бутандиола-1,4. Структура продуктов ПУД проанализирована методами ДСК, ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием гель-хроматографически. Сделан вывод что использование отходов ПУ улучшает качество получаемых полуретановых дисперсий.

Обработана методика гидролиза полиэтилентерефталата количественного определения исходных веществ и продуктов в реакционной смеси. При этом контролировано механизм протекания процесса, а также для определения его кинетических характеристик [25].

Изучено влияние компонентов (пентаэритрит, триметилопропан/ смеси низкомолекулярных спиртов на деструкцию отходов ПЭТФ. Установлено, что при основных условиях процесса: соотношение ПЭТФ и пентаэритрида 1:2-3, температура 180-190⁰С, продолжительность 6 часов степень деструкции достигает 90% и не меняется при увеличении доли катализатора до 0,3% [26].

Авторами рассмотрено состояние проблемы и перспективы химической рециркуляции отходов ПЭТФ. Исследована кинетика процесса алкоголиза отходов ПЭТФ под действием глицерина, установлено влияние технологических факторов. Предложен механизм реакции глицеролиза отходов ПЭТФ, которые могут в дальнейшем использовать для разработки клеев расплавов, полиуретановых композиций, ненасыщенных сложных полиэфиров [27].

Изучен алкоголиз отходов пищевой тары из полиэтилентерефталата пентаэритритом при различных соотношения реagens в интервале температур от 215 до 255 С при атмосферном давлении. Обнаружено что реакция сопровождается образованием продукта, отличающегося высоким содержанием гидроксильных групп, который в результате поликонденсации может превращаться в полимер трехмерной структуры. Установлено, что в ходе процесса алкоголиза эффективен катализ соединениями цинка, которые по убыванию активности располагаются в следующий ряд: (бис)-салицилато Zn(II), >линолеат цинка > ацетат цинка > оксид цинка. Отмечено, что оксид

цинка не оказывает влияния на вторичные процессы с участием продуктов алкоголиза.

Предложен способ регенерации раствора, содержащего хим. соединения, полученных путём деполимеризации ПЭТФ из материала, содержащего ПЭТФ, в форме бутылок (отходы, мусор) путём реакции материала, в отсутствие воды, с реагентом, состоящим из >1 соли металла и кислоты, более слабой, чем терефталевой кислоты и этиленгликоля. [28].

Патентуют способ химической реутилизации отработанного полиэтилентерефталата с получением терефталевой кислоты и этиленгликоля, включающий в себя гидролиз утильного ПЭТФ а с целью его деполимеризации отличающийся тем, что способ состоит из последующих этапов (а) отделения ПЭТФ ого компонента исходного сырья путём его перевода в хрупкую форму при помощи процессов кристаллизации [29]. Разработана технология производства композиционных материалов на основе вторичного ПЭТФ и различных наполнителей (бой стекла, кирпича, отсева гравия, песок) и изделий на их основе. Приведена также схема технология процесса производства таких материалов [30].

Процесс удаления ионов из раствора образующегося при обработки ПЭТФ этиленгликолем и содержащего продукты гликолиза, этиленгликоль, катионы и анионы заключается в пропускании раствора через катионно обменную смолу при температуре <100 в течение 30 мин [31].

Рассмотрены состояние проблемы и перспективы хим. рециклинга отходов ПЭТФ. Исследовано кинетика процесса алкоголиза отходов ПЭТФ под действием глицерина, установлено влияние технологическим факторов, с помощью которых можно управлять процессом, состава реакции смеси свойства рециклатов. Предложен механизм реакции глицеролиза отходов ПЭТФ, которые можно дальнейшем использовать для разработки клеев-расплавов, полиуретановых композиции, ненасыщенных сложных полиэфиров. [32].

Алкоголиз проводится при атмосферном давлении, при температуре

210-220°C и с добавлением трансэтерификационных катализаторов для уменьшения продолжительности реакции. Продукты, которые можно получить в результате гликолитических процессов, зависят как от типа используемого гликоля, так и от соотношения ПЭТФ/гликоль [33]. Если ЭГ используется в большом избытке, то можно получить бис-оксиэтилтерефталат (БОЭТ) с высоким выходом (> 90%) и с высокой степенью чистоты. Для снижения времени реакции нужен катализатор [34-35]; среди различных опробованных катализаторов наиболее эффективным оказался ацетат цинка.

Чистый БОЭТ можно добавлять в реактор на втором этапе полимеризации для получения нового ПЭТФ, либо его можно использовать в различных химических процессах, например, для приготовления твердого полиуретанового полимера.

При снижении молярного отношения ЭГ/ПЭТФ получается смесь олигомеров (их средняя молекулярная масса выше при более низком отношении). После фильтрации для отделения твердых примесей эту горячую смесь олигомеров можно использовать для получения восстановленных полиэфиров прямой полимеризацией в реакторе второго этапа полимеризации ПЭТФ, сочетая олигомерную смесь с потоком продуктов из реактора первого этапа. Благодаря исключению шагов по разделению и очистке конечный продукт становится более привлекательным с экономической точки зрения, но ПЭТФ, полученный таким способом, нельзя применять в контакте с пищевыми продуктами, поскольку в этом процессе не удаляются примеси, растворенные в утильном полимере (поэтому эта технология предпочтительна для переработки ПЭТФ с низкой степенью загрязнения). Если продукты деструктивной трансэтерификации ПЭТФ получают с высоким выходом, то их можно использовать без дальнейшей очистки. Часто цена этих материалов оказывается относительно низкой, если сравнивать с эквивалентными материалами, полученными классическим синтезом. Технологии этого типа являются безотходными или

же отходы минимальны, и они менее сложны, чем традиционные технологии.

Когда для деполимеризации ПЭТФ из отходов используются иные гликоли, нежели ЭГ, получается смесь олигомерных сополимеров. Усредненный состав олигомеров зависит, конечно, от типов и относительного содержания гликолей, и после реакций трансэтерификации обычно наиболее вероятным будет распределение мономеров [36]. Что касается гликолиза с ЭГ, то средняя молекулярная масса конечных олигомеров зависит от молярного отношения гликоль/ПЭТФ; она выше, когда отношение ниже.

Для утилизации отходов ПЭТФ [37], отходы вместе с гликолем подают в горизонтальный цилиндрический аппарат снабженный рубашкой, горизонтальным перемешивающим нагревают содержимое аппарата до 175-250 ° до полного завершения реакции. Образующиеся при разложении ПЭТФ газовые продукты отводят из аппарата в конденсатор, а жидкий полиэфирполиол выгружают в промежуточную ёмкость, для охлаждения и последующим фильтрации. Сообщается [38], о методике рециклирования смеси отходов ПЭТФ и ПВХ. В процесс получают олигомеры, которые конденсируются с капролактамом. Полученные диолы удлиняются гексаметилендиизоцианатом в ПУ, которые смешивают с ПВХ и получают продукты с высокими механическими характеристиками. Механически прочный ППУ для теплоизоляции было получена на основе термодеструкции отходов ПЭТФ [39]. Авторами показано принципиальная возможность и целесообразность использования продуктов деструкции ПЭТФ в качестве связующего для получения древесностружечных плит. [40]

Авторами получали нанокompозиты на основе ПЭТФ и диоксида кремния (I). Процесс осуществлялась на две стадии: в первой стадии реакцию терефталевой кислоты с избытком этиленгликоля и на второй стадии – взаимодействие получаемого бис(гидроксиэтил)терефталата и тетераэтоксисилана. При реакции золь-гель способом при относительно высоких температурах образуется полисилоксановая сетка. Методом

просвечивающей электронной микроскопии показано, что наночастицы I равномерно распределены в ПЭТФ – матрице. Методом ТГА показано, что энергия активации термической деструкции композитов увеличена. Методом ДСК определена пониженная способность композитов к неизотермич. кристаллизации [41].

Исследовано кинетика образования ПЭТФ из очищенного (БОЭТ) в присутствии Zn-КТ. При этом описано выражение скорости образования ДЭГ из очищенного БОЭТ в присутствии Zn-КТ. Применения в качестве катализатора Sb-КТ при одинаковых концентрациях показало, что скорость реакции БОЭТ с Zn-КТ в образовании ДЭГ выше аналогичной скорости с Sb в качестве катализатора. Методами высокоточной ЖХ, ЯМР, масспектрометрии и ДСК исследовали деструкцию отходов ПЭТФ этиленгликоля в атмосфере азота. Рассмотрено влияние времени гликолиза (до 10 часов). При этом найдено, что продуктах гликолиза содержится $\geq 75\%$ мономера бис(оксиэтил)терефталат в кристаллическом форме [42]. А другими авторами запатентован способ извлечения из полиэтилентерефталатной крошки полезные продукты в присутствии этиленгликоля. Полученный продукт может использоваться для получения исходного ПЭТ [43].

Как видно из выше перечисленных работ получения бисгидрокситерефталат из вторичных отходов полиэтилентерефталата становится более приемлемый, так как с его помощью можно получить первичный полиэтилентерефталат. Но надо отметить что, во всех работах изучали только выход бисгидроксиэтилентерефталата, а изучение различных каждой фракций алкоголиза не проводится. В связи с этим мы в данной работе поставили цель, глубокого исследования синтеза бисгидрокситерефталата для полиэтилентерефталата.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходное сырье

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)



Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) - твёрдое вещество белого цвета без запаха, молекулярная масса 15000-24000 плотность 1,38-1,40 г/см³ (20 °С), $t_{\text{пл.}}$ 255-265 °С, $t_{\text{размягч.}}$ 245-248 °С. Температура стеклования 70-80 °С.

ПЭТФ растворим в серной кислоте, фенолах, диметилформамиде.

Инертен к действию микроорганизмов.

Этиленгликоль (ЭГ) $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

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

Молекулярная масса62,07

Плотность, ρ_4^{15} 1,1171

Коэффициент преломления n_D^{25} 1,4319

Температура плавления, °С.....-12,9

Температура кипения, °С.....197,2;96-98(14мм рт.ст).

Свойства растворителей и органических соединений использованные в работе.

Наименование	Температура кипения, °С	Плотность Кг/М ³	Показатель преломления	Степень чистоты
Ацетон	56,2	792	1,3591	Хим.ч
Камфора	178,4	990	-	Хим.ч

Уксусной Ангидрид	115,3	982	1,5092	Хим.ч
Пиридин	152,0	950	1,4269	Хим.ч

Методики проведения синтеза.

Синтез продукта алкоголиза полиэтилентерефталата.

В трехгорлую колбу снабженную мешалкой, обратным холодильником с ловушкой Дина-Старка, термометром и трубкой для ввода инертного газа загружали 1 моль отходов полиэтилентерефталата и 0,5-4 моль диола (Этиленгликоля). Затем нагревали реакционную массу до 100-120°C, включали мешалку и вновь поднимали температуру до 190±5°C. При этой температуре реакционную массу выдерживали 8 часов.

Выход бисдигидрокситерефталат– 55-65 % от теоретического. Продукт представлял собой белый кристаллический порошок.

Фракционирование продуктов алкоголиза

Отмывку продуктов алкоголиза осуществляли следующим образом: в синтезированный смесь продукта алкоглиза добавляли 500 мл дистиллированной воды, затем нагревали до (94-96) °C и выдерживали в течении 20 минут при интенсивном перемешивании. Далее в горячем виде фильтровали и отделяли нерастворимую часть продуктов алкоголиза, а фильтрат охлаждали до 50°C, опят фильтровали. Далее фильтрат охлаждали до комнатной температуры и опят фильтровали. После фильтрации также охлаждали до температуры 7-10°C и снова фильтровали. Полученные продукты опят фильтровали и сушили до абсолютно сухого состояния.

Методики физико- химических анализов

Определение среднечисловой молекулярной массы криоскопическим методом

Криоскопический метод основан на определении понижения температуры плавления (Тпл) или кристаллизации (Ткр)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 1 моля исследуемого вещества в 1000 растворителя. Высокими значениями K обладают вещества с относительно высокой ($T_{пл}$) такие, как фенол, бензойная кислота и камфора, хорошо растворяющие олигомеры:

	$T_{пл}, ^\circ C$	K
Фенол.....	43,0	72,0
Бензойная кислота.....	122,5	87,88
Камфора.....	178,4	40,0

Использования этих веществ в качестве растворителей не требует специальных высокочувствительных термометров типа термометра Бекмана. Схема прибора для определения молекулярной массы с использованием в качестве растворителя кристаллических веществ приведена на рисунки.

Определить ($T_{пл}$) чистого растворителя. Заполнит капилляр тонкоизмельченным порошком вещества, выбранного в качестве растворителя (диаметр капилляра не должен превышать 2 мм). Порошок уплотнить так, чтобы высота его столбика капилляре составляя 4-5мм. Капилляр прикрепить к термометру 1, следя за тем, чтобы столбик порошка находилась на ртутом шарике термометра. Термометр с капилляром поместить в пробирку 3, которую вставить колбу 4, заполненную глицеринном или кремнийорганической жидкостью ВМ-5. Повышать температуру со скоростью $2^\circ C/мин$. Порошок сначала оплавляется с поверхности, а затем по всему объёму столбика. За ($T_{пл}$) принимается температура, при которой расплав вещества в капилляре образует мениск. Для повышения точности определения прекратить нагревание и охладить капилляр до начала кристаллизации вещества, затем снова нагревать $2^\circ C/мин$ и определить температуру появления мениска. Взять среднее значение из нескольких определений.

Определить понижение ($T_{пл}$) вещества после растворения

исследуемого компонента в нем.

В пробирке взвесить 0,1-0,2 г исследуемого компонента (с точностью до 0,0001г), добавить 2-4 г растворителя и сплавить смесь в плотно закрытой пробирке на масляной бане при температуре 20°С выше (Тпл) растворителя 2-5 мин. Пробирку охладить, сплав извлечь, растереть в порошок на часовом стекле, заполнить капилляр и определить (Тпл) сплава, как описано выше. Тщательно избегать контакта исследуемых веществ с влагой.

Рассчитать среднечисловую молекулярную массу исследуемого компонента по формуле

$$M_n = \frac{K * m_1 * 1000}{m_2 * \Delta T}$$

Где K- молекулярная депрессия растворителя; m_1, m_2 — навески растворителя и исследуемого вещества соответственно; ΔT - разность температур плавления чистого растворителя и раствора.

Определение гидроксильного числа

Ацилирование гидроксильных групп при их определении можно проводить ангидридами различных кислот. Поэтому для единой характеристики содержания гидроксильных групп его принято условно выражать количеством миллиграммов КОН, необходимых для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, которое содержится в 1 г вещества (мг КОН/г). Эту характеристику называют гидроксильным числом.

Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту и устраняет возможность гидролиза образующегося сложного эфира. В процессе анализа протекает реакция:



Соль пиридина устойчива без водной среде и разлагается при

добавлении воды. Выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

Реактивы

Ацетилирующая смесь

NaOH, 0,5н. раствор

Фенолфталеин, 1% спиртовой раствор

Приборы

Колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками ёмкостью 250мл

Трубки с хлористым кальцием

Пипетка ёмкостью 20мл

Цилиндр мерный ёмкостью 50 мл

Ход определения

Для определения гидроксильного числа полиэфир ацетиляют по методики. Навеска полиэфира обычно составляет 1-2 г. Нагревание проводят при 60°C в течение 2 ч.

Гидроксильное число ГЧ (в мг КОН/г) рассчитывают по формуле:

$$\text{ГЧ} = \frac{(V_1 - V_2) * F * 0,028 * 1000}{g}$$

V1- объем 0,5н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы,мл;

V2- объем 0,5н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы,мл;

F- поправочный коэффициент 0,5н. раствора NaOH, 0,028-титр 0,5н раствора КОН, г/мл

g- навеска, г.

Определение плотности гидростатическим методом

Плотность прессованных или литых полимеров может быть определена гидростатическим методом с помощью прибора.

Ход определения

Отпрессованную или литую таблетку полимера взвешивают с точностью до 0,0002 г, погружают в спирт или петролейный эфир для удаления с поверхности таблетки пузырьков воздуха и вытирают фильтровальной бумагой. После этого образец подвешивают на очень тонкой проволоке к крючку над чашкой весов и подставляют стакан с жидкостью, в которой проводят определение (полимер не должен в ней растворяться и набухать). Стакан ставят на специальную подставку, которая не должна касаться чашки весов. Образец с проволокой погружают в воду при 20° С и взвешивают. Затем взвешивают проволоку без образца при том же уровне погружения.

Плотность полимера ρ (в г/см³) вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{g}{g - (b_1 - b_2)} * \rho_0$$

Где g – вес таблетки полимера на воздухе, г

b_1 – вес таблетки и проволоки в воде, г

b_2 – вес проволоки в воде, г

ρ_0 – плотность воды или другой жидкости при 20°С (для воды $\rho_0 = 0,9983$), г/см³

Определение показателя текучести расплава

Ход определения

Перед началом испытаний цилиндр и поршень нагревают до нужной температуры, выдерживают в течении 15 мин, а затем центральный канал вводят навеску испытуемого полимера и опускают поршень без груза. Спустя 3-4мин, когда установится необходимая температура полимера, на поршень помещают рассчитанный по приведенной выше формуле груз (вес груза в месте с поршнем должен составлять 2160 гс для создания давления на

расплав 3 кг/см²).

После приложения нагрузки материал начинает выдавливаться через сопло пластомера. Первую выдавленную порцию загрузки (примерно 1/3) отбрасывают. Последующие порции срезают через определенные промежутки времени острым ножом и после охлаждения – взвешивают.

Масса загружаемого в цилиндр пластомера полимера и промежутки времени, через которые следует срезать выдавливаемый из сопла полимер, зависят от предполагаемого значения показателя текучести:

Показатель текучести расплава, г/10мин	0,15-1,0	1,0-3,5	3,5-10	10-25
Загрузка полимера, г	3-4	4-5	6-8	6-8
Промежуток времени, сек.....	240	60	30	20

$$\text{ПТР} = \frac{m_1 * 600}{t}$$

m₁ - масса полимера, г.

t- время, сек

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большую часть полимерных бытовых отходов составляют полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) упаковочные материалы, в виде бутылок из под напитков, масел и т.д. Анализ литературных данных показывает, что существующие способы переработки отходов ПЭТФ упаковок можно разделить на две основные группы: физический (механический) и химический. Основой физического метода переработки ПЭТФ-отходов является измельчение их механическим воздействием и получение различных изделий повторной переработкой существующими методами переработки. Необходимо отметить, что этот способ полностью не решает проблему утилизации бытовых отходов ПЭТФ. Другим распространенным методом переработки ПЭТФ отходов является их химическая переработка путем гидролиза, алкоголиза, аминализа и т.д. Привлекательность и приемлемость данного направления заключается в том, что с его помощью можно организовывать производства широко применяемых полимеров и полимерных композиционных материалов, отсутствующих по тем или иным причинам в различных регионах. Для Республики Узбекистан оптимальным методом рациональной утилизации ПЭТФ-содержащих отходов является их химическая переработка.

В качестве параметров оптимизации выбрали кислотное число, содержание гидроксильных групп, эфирное число, температуру плавления, среднечисловую молекулярную массу продуктов реакции. Факторами влияющими на эти параметры - температуру, продолжительность алкоголиза, количество ДЭГ.

Предварительные опыты показали, что взаимодействие ПЭТФ и ДЭГ с заметной скоростью протекает с 180°C . При дальнейшем повышении температуры до 240°C наблюдается увеличение значений содержания гидроксильных групп от 6,4 до 8,8 %, кислотного числа от 2,2 до 6,7

мгКОН/г, понижение значений эфирного числа и молекулярной массы от 480 до 395 мгКОН/г и от 550 до 360 соответственно. Изложенные данные свидетельствуют о том, что с повышением температуры растет глубина деструкции. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [10,11], в которых исследован алкоголиз полиэтилентерефталата гликолями. Повышение значения кислотного числа с увеличением температуры, по видимому связано образованием осколков макромолекул, содержащих концевые карбоксильные группы. Наличие карбоксильных групп увеличивает вероятность протекания поликонденсации и роста молекулярной массы продуктов алкоголиза. В этой связи дальнейшие исследования проводили при температуре 220⁰С.

С повышением количества ДЭГ, взятого алкоголиза от 0,72 до 4 г/экв. на 100 г/экв. ПЭТФ, наблюдается увеличение концентрации гидроксильных групп, значительное уменьшение температуры плавления и молекулярной массы продуктов алкоголиза. В таблице 1 приведены основные физико – химические свойства и технологические характеристики синтезированных продуктов алкоголиза отходов ПЭТФ (ПАПЭТ) при температуре 220⁰С и продолжительности 6 часов.

Таблица 1

Зависимость физико – химических свойств продуктов алкоголиза от условий его проведения

Условия алкоголиза	Физико – химические свойства				
	Содержание гидроксильных групп, %	Кислотное число, мгКОН/г	Эфирное число мг КОН/г	Температура плавления °С	Среднечисловая молекулярная масса
1:0,72	8,2	7,6	334	108	415
1:1,8	12,6	4,2	206	101	269
1:4	19,8	3,7	141	жидк.	172

Как видно из таблицы 1. при соотношении отхода ПЭТФ:ДЭГ=1:4 г-экв/г-экв наблюдается образование жидких смесь продуктов даже при

комнатной температуре.

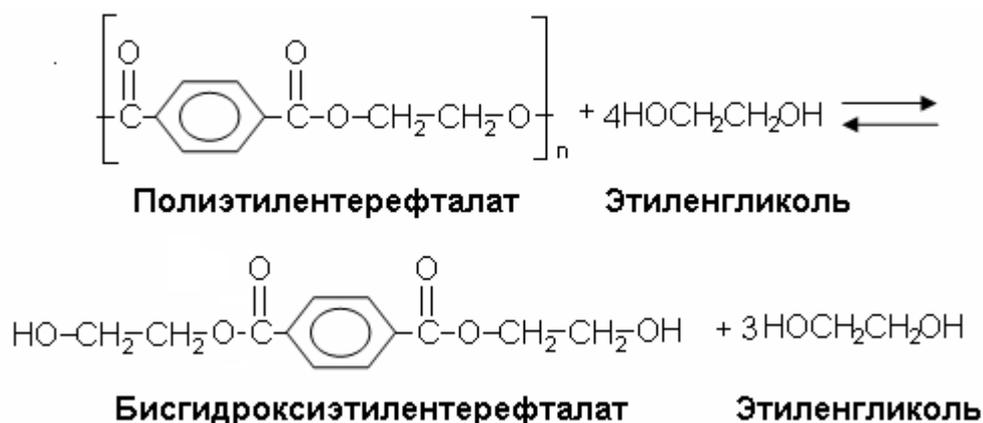
С увеличением продолжительности алкоголиза ПЭТФ диэтиленгликолем происходит закономерное снижение концентрации сложноэфирных групп, температуры плавления и молекулярной массы реакционной системы. При этом наиболее резкое изменение показателей происходит на начальных стадиях процесса. С увеличением количества деструктирующего агента степень деструкции за одно и тоже время алкоголиза растет. С увеличением продолжительности алкоголиза кривые изменения исследуемых показателей выходят на плато, что, по-видимому свидетельствует о наступлении равновесия. Из выше сказанного при нагревании вторичного ПЭТФ в присутствии ДЭГ происходит химическая деструкция, приводящая к образованию гидроксилсодержащих олигоэфиров.

Но надо отметить, что учеными развитых странах таких как, Япония, Китай, Корея исследуется и разрабатывается технология получения полиэтилентерефталата из продуктов алкоголиза ПЭТФ бисгидроксиэтилентерефталата и продукта его метанолиза для получения исходного сырья для синтеза полиэтилентерефталата [44]. В связи с выше поставленной целью нами начаты исследования глубокой деструкция ПЭТФ с образованием бисгидроксиэтилентерефталата, с достаточно высоким выходом. Показано влияния продолжительности на образования бисгидроксиэтилентерефталата. Изучено физико химические свойства полученных продуктов. Исследованы состав полученных продуктов алкоголиза. При этом выход основного продукта составило около 40,68%. Синтезировано предварительно первичной полиэтилентерефталата.

3.1. ИССЛЕДОВАНИЯ АЛКОГОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИСУСТВИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Глубокий алкоголиз ВПЭТФ проводили в 4-х горлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и трубкой для подачи инертного газа-азота. В колбу загружали этиленгликоль 48 г/экв. и ВПЭТФ 62 г/экв. В количестве 4 моля на моль элементарного звена ВПЭТФ. Затем этиленгликоль нагревали до 70-80⁰С и продолжая нагрев и перемешивание в него вводили 0.5% от массы ВПЭТФ ацетата цинка в качестве катализатора алкоголиза и 1 моль измельченных частиц ВПЭТФ. Всю массу нагревали до 190⁰С(±5), при непрерывном перемешивании и пропускании азота алкоголиз проводили в течении 8 часов.

Предполагаемый механизм алкоголиза при избытке этиленгликоля (ЭГ) протекает по следующему механизму.



В данной схеме приведен механизм, когда алкоголиз прошел до конца. При этом образуется бисгидроксиэтилентерефталат. Однако эти процессы как видно из приведенной схемы являются равновесными и следовательно можно предполагать о существовании в реакционной среде ди-, тримеров и т.д. приведенного на схеме продукта.

После окончания алкоголиза реакционную массу охлаждали до 50⁰С и добавлением 500 мл нагретой до 50⁰С дистиллированной воды производили растворение продуктов алкоголиза. Не растворившегося при этой

температуре часть алкоголиза отделяли фильтрованием, которую считали фракцией-1 который составила 36,12 гр.

Состав продуктов алкоголиза

Таблица 2

№	Наименование	Выход (г)	Выход (%)
1.	Фракция №1 (8 часов)	36,12	56,8
2.	Фракция №2	20,72	32,6
3.	Фракция №3	3,07	4,8

Прошедший через фильтр горячий раствор охлаждали до температуры 12-13⁰С. При этом опять выподал осадок, которую также отделяли фильтрованием (фракция-2). Прошедший фильтрат ставили в холодильник и охлаждали до 3-4⁰С. Выпавший при этом осадок опять отделяли фильтрованием (фракция-3). Оставшейся фильтрат подвергали сначала обычной перегонке, затем после отгонки воды, вакуум перегонке для отделения мономерного этиленгликоля. После этого в колбе оставшаяся сначала густая жидкость, которая загустела в холодильнике. Эту фракцию считали фракцией-4. Все выпавшие в осадок фракции сушили в вакуум-шкафе при температуре не выше 60⁰С до абсолютного сухого состояния.

Как видно из данных таблице 1. при отмывке полученного продукта алкоголиза в основном образуется нерастворимый даже при 50⁰С продукт с выходом 56,8%, выход остальных фракции резко снижается. Образование основного нерастворимого части даже при 50⁰С, позволяет тщательно исследовать каждую фракцию. Так, как Satish В. и др. показали при алкоголизе ПЭТФ с этиленгликолем при соотношение 1:4 моль/моль образуется бисгидроксиэтилентерефталат и димер с температурами плавлениям $t_{нач}=106^0С$ и $t_{кон}= 109^0С$ и $t_{нач}=170^0С$ и $t_{кон}= 174^0С$ соответственно.

Для увеличения выход необходимого продукта нами осуществлен процесс алкоголиз при 12 часов (таблица 3.). В колбу загружали

этиленгликоль 144 г/экв. и ВПЭТФ 186 г/экв. В количестве 4 моля на моль элементарного звена ВПЭТФ. Затем этиленгликоль нагревали до 70-80⁰С и продолжая нагрев и перемешивание в него вводили 0.5% от массы ВПЭТФ ацетата цинка в качестве катализатора алкоголиза и 1 моль измельченных частиц ВПЭТФ. Всю массу нагревали до 190⁰С(±5), при непрерывном перемешивании и пропускании азота алкоголиз проводили в течении 12 часов. При этом с увеличением продолжительности алкоголиза увеличивается выход необходимой фракции до 40,68% .

Таблица 3

№	Наименование	Выход (г)	Выход (%)
1.	Фракция №1 (12 часов)	68,65	36,03
2.	Фракция №2	77,50	40,68
3.	Фракция №3	20,83	10,9

Поэтому нами в дальнейшем направлено исследования к изучению свойств этих образцов (таблица 4).

Физико-химические свойства полученных фракции при
продолжительности 8 часов

Таблица 4

№	Наименование	Температура плавления	Молекулярная масса	Гидроксильное число
1.	Фракция №1 (8часов)	106-140	825,67	4,86
2.	Фракция №2 (8часов)	104-112	262,57	13,9
3.	Фракция №3 (8часов)	106-118	271,5	13,1

Физико-химические свойства полученных фракции
при продолжительности 12 часов

Таблица 5

№	Наименование	Температура плавления	Молекулярная масса	Гидроксильное число
1.	Фракция №1 (12часов)	106-128	666,66	6,22
2.	Фракция №2 (12часов)	108-110	242,42	14,75
3.	Фракция №3 (12часов)	106-110	238,53	14,12

Из данных таблице 3. видно в 1-вом фракции при растворении теплом воде основная часть мономеров и исходных продуктов растворяется, то есть высоко молекулярное фрагмент (примерно-бисгидроксиэтилентерефталат) остается. При этом как видно из таблице 2. в 1-вой фракции значения температуры плавления начинается при 106°C , и кончается при 140. Во 2 и 3 фракция значения температуры плавления начинается при 106°C , и кончается при $110-112^{\circ}\text{C}$. Начинание температур плавления у образцов с 106°C свидетельствует об образовании одинаковых фрагментов продукции деструкции – бисгидросиэтилентерефталата. Увеличение конечного температуры плавления до 140°C , свидетельствует о нахождения высокомолекулярной фрагмента – димера. А значения молекулярных массы примерно 242 соответствует теоретической расчеты молекулярной массы бисгидроксиэтилентерефталата. Но надо отметить при фракционировании новерника в составе первой фракции остаётся немного часть этиленгликоля и бисгидроксиэтилентерефталата.

Для этого нами осуществлен опять фракционирования I-ой фракции. При этом получилась следующая показатели.

Таблица 6

№	Наименование	Выход (г)	Температура плавления (° С)
1.	Фракция I-1(12часов)	34,73	154-160
2.	Фракция I-2	13,83	104-124
3.	Фракция I-3	1,71	104-112

Из данных таблице 5. появления после заново отмывке фракции соответствующих значениям предыдущей фракции при продолжительности 12 часов, свидетельствует выше сказанное предположения.

Из полученных продуктов алкоголиза дана ниже следующей установке (рис 1 нами был синтезирована первичный ПЭТФ. Синтез продолжали до окончания выхода ЭГ. При этом образовался максимально густой полимер, светло-желтого цвета. Для уточнения и сравнения полученного ПЭТФ, нами изучены технологические свойства (ПТР, плотность, температура плавления) ПЭТФ и сравнили с первичными ПЭТФ.



Рис.1. Лабораторная установка синтеза полиэтилентерефталата из бисгидроксиэтилентерефталата.

Сравнительный таблица исходных и использованных синтезов ПЭТФ

Таблица 7

№	Наименование	Плотность г/см ³	Показатель текучести расплава (ПТР)	Температура плавления
1.	Первичный ПЭТФ	1,36	8,5	260-265
2.	Вторичный ПЭТФ	1,33	20	258-260
3.	Синтезированный ПЭТФ	1,12	32	252-255

Таким образом, исследования показали возможность получения бисгидроксиэтилентерефталата с достаточно высоким выходом. Но образование в достаточном количестве высокомолекулярного фрагмента требует дальнейшего исследования условия синтеза и состава, которое способствует к определению выше поставленной цели, то есть получения исходных продуктов для синтеза первичного полиэтилентерефталата.

Выводы.

1. Выявлено что проводился алкоголиза ВПЭТФ этиленгликолем при их молярных соотношениях 1:4 моль/моль позволяет осуществить глубокий алкоголиз.
2. Проведения алкоголиза присутствии небольших количествах катализатора позволяет алкоголиз проводить до получения бисгидроксиэтилентерефталата.
3. Показано что бисгидроксиэтилентерефталат образуется в смеси с ди и тримерами.
4. На основе смеси бисгидроксиэтилентерефталата и его димеров получен первичный ПЭТФ основные характеристики которого температура

плавления, молекулярная масса, гидроксилный число, немного уступает промышленным маркам ПЭТФ.

5. По всей вероятности дальнейшие исследования необходимо проводить по пути увеличения выхода основного продукта алкоголиза и повышения молекулярного массы синтезированного ПЭТФ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном основным итогам 2011 года и приоритетам социально-экономического развития на 2012 год.
2. Боравский Б., Рыбальский Н. Кризисное положение с переработкой отходов упаковки//Тара и упаковка. - 1996. - № 2. - С. 22-24.
3. Терехова А.И., Муравин Я.Г., Козина Л.В. Упаковка и проблемы экологии//Упаковка. — 1997. - № 4. - С. 38-39.
4. Милицкова Е.А., Андреева Т.И., Обзор "Конструкционные материалы на основе ПЭТФ", М., НИИТЭХИМ, 1991.
5. Изучение возможности утилизации ПЭТФ-пленки/О.В.Городничая, А. А. Алексеев, Э.А.Кириченко, Т.И.Рыбкина//Материалы науч.-техн.конф.

Новомоск.фил.Рос.хпм.-технол.ун-та,г.Новомосковск,7-9дек.1994г.

Новомосковск, 1995. - Ч. 1. - С. 182-183.Деп. в ВИНТИ 05.10.95,№2685.

Европейский патент, EP, 0766624A1, 09.04.1997.

6. Переработка вторичного полиэтилентерефталата. Кудян С, Ф., Федоров В.Д.,ПесецкийС. С., Филимонов О. В.,Энерго-и материаловлосберегающие экологически чисты технологии; Тезисы 7 международной научно-технической конференции Гродно , 27-28 сент. 2007 Гродно : ГрГУ. 2007 с 105-106 Рус.; рез. Англ.

7. Der Boom des PET. VDI – Nachr. 2001, 2001, №21с, 19.

8. PET – recycling: een technisch – economisch overzicht / Kunst. en rubber.-1991. – 44, №7с, 12-17.

9. Переработка вторичного полиэтилентерефталата. Кудян С.Г., Федоров В.Д., Песецкий С.С., Коваль В.Н., Филимонов О.В. Энерго- и материалосберегающие экологические чистые технологии: Тезисы докладов 7 Международный научно технической конференции, Гродно, 27-28 сент. 2007 Гродно: ГрГУ 2007.с 105-106. Рус.; рез.Англ.[РЖХ 08.12-19Т.271.]

10. Получения полимерных композиций, содержащих дополнительные количества регенерированного полиэтилентерефталата. Process for preparing value added RPET containing polymer blend component: Пат. 7262234. США. МПК. С 08G 63/(2006.01) L.Robert. Заявл. 17.08.2004. Оpubл. 28.08. 2007. НПК. 524/81. Англ. [РЖХ 08.14-19Т.290П.]

11. Ингибирования переэтерификации в смесях полиэтилентерефталата и полибутилентерефталата, Inhibited transesterification of PET/PBT. Wang Feng, Meng Xianfu, Xu Xinfeng, Wen Bin, Polym. Degrad. and Stab. 2008. 93, №8, с. 1397-1404. Англ. [РЖХ 09.12-19Т.47.]

12. Влияние природы щелочи и ее содержания в исходной реакционной смеси на макрокинетические характеристики глубокого гидролиза ПЭТФ в водных и спиртовых растворах. Иванов А.М. Харичкин А.С. Пласт.массы. 2008. № 6, с. 9-12.6 ил. 1 табл. Библ.13. Рус. [РЖХ 08.21-19С.387.]

13. Химический способ переработки полигонного полиэтилентерефталата. Митрофанов Р.Ю. Бочкарев П.Н., Севедин В.П. *Ж. прикл. хими.* 2007. 80, №6, с. 1017-1019, 2 ил. Библ. 11. Рус.
14. Влияние химического окружения на растрескивание под действием напряжений полиэтилентерефталатных бутылей для напитков. Morrison Eric D., Malvey Megan W., Johnson Richard D., Anacker Jessica L., Brown Keith A. *Polym. Test.* 2008.27.№6.с. 660-666. Англ.
15. Поверхностный гидролиз отходов полиэтилентерефталата для получения адсорбентов катионных загрязняющих веществ. Surface hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate to produce adsorbent cationic contaminants. Rosmaninho Marcelo G., Jardim Erica, Moura Flavia C.C, Ferriera Gilmar L., Thom Viviani, Yoshida Maria. *Appl.Polym.Sci.*2006.102. №6. с. 5284-5291. Библ.17.Англ. [РЖХ 08.01-19Т.304.]
16. Оку А, Ну L.C, Yamida E *Appl. Polym.Sci.* 1997. V.63. № 5. p .595-601.
17. Химическая рециклизация отходов полиэтилентерефталата этанол амном. Идентификация конечных продуктов. Tawfik Mogda E, Eskander Samir B. *Polym. Degrad.and Stab* 2010.95 №2, с. 187-194. Англ. [РЖХ 11,01-19Т478].
18. Method of recycling laminated molding : ПАТ. 1707593 . США. МПК с 08 J 11/16 (2006.01) . Kureha corp. Yamane Kazuyuki, Kato Ryo wakamatsu Akiko N: 04799721 заявл 11.11.2004. опубл.0410.2006 г Англ.
19. Биодеструкция смесей полиэтилентерефталата/полилактид. Gao Guili, Xia Yanzhi, Ji Quan, Kong Qingshan, Li Qingyang Huagong хуебао = *J. Chem. Ind. and Eng. (China)*. 2006. 57. № 9. С. 2237-2240. 4 ил. Библ.4.; Кит.; рез. Англ.
20. Жураев А. Б, Адиллов Р. И, Алимухамедов М. Г, Магрупов Ф. А *Пластические массы.* 2005. № 3. Ср. 47-53.
21. Овчинникова Г.П., Артеменко С.Е ., Р.А. Абдуллаев., // 2008 *Пластическая массы* , №1, с 27-29
22. Химическая деструкция полиэтилентерефталата. Chemical degradation of poly(ethyleneterephthalate). Abdelaal Magdy Y., Sobahy Tariq R., Makki

Mohamed S. I. Int. J. Polym. Mater. 2008. 57. №1, с. 73-80. Англ. [РЖХ 09.03-19С.385].

23. Влияние этиленгликоля и четвертичных аммониевых соединений на щелочной гидролиз полиэтилентерефталата. Малютина А.И., Харичкин А.С., Грехнева Е.В. *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов 18 Российской мол. науч. конф, Екатеринбург, 22-25 апр., 2008. Екатеринбург УрГУ. 2008, с. 242-243. Библ. 2. Рус.*

24. Исследование процесса метанолиза полимерного геля полиэтилентерефталата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии Борщ Н.А. Изв. Курск. гос. техн.ун-та 2008, №1, с. 25-30. 131, 5 ил Библ. 2 Рус., рез.Англ. [РЖХ 08.21-19С.377].

25. Хроматоденситометрическое изучение кинетики накопления терефталевой кислоты в процессе гидролиза ПЭТФ. Маркович Ю.Д., Харичкин А.С., Грехнёва Е.В. Пласт. массы. 2009. № 1-2, с. 38-40 [паг. 2]. Библ. 4. Рус. [РЖХ 09.17-19С.47].

26. Изучение условий алкоголиза отходов полиэтилентерефталата. Liao Xian-feng, Chen Quan-liang. Juzhi gongye = Polyester Ind. 2006. 9, №6, с. 20-22. Кит.; рез. Англ. [РЖХ08,13 19Т294].

27. Алкоголиз отхода полиэтилентерефталата. Мандзюк И.А. Иванишена Т.В. Хим. пром-сть. Украина. 2006. №1, с. 42-46 Укр; рез. Рус. [РЖХ07,06 19Т294].

28. Способ регенерации химических соединений путём деполимеризации полиэтилентерефталата. Заявка 1134211 ЕПВ, МПК⁷ С07 с 51/09. Brocatelli, Massimo Brocatelli, № 008 306 65.6; Заявл. 11.10.2000 Оpubл. 19.09.2001. Англ. [РЖХ02,16- 19С496П].

29. Способ химической реутилизации отработанного полиэтилентерефталата: Пат. 2263658 Россия МПК7 С 07С51/9, В29 В17/02 Милан, Ирошек Ярославл. № 2002 126 254/04; заявл. 08,03.2001; Оpubл. 10,11.2005. Рус. . [РЖХ06,02 19Н105П].

30. Эффективная утилизация полиэтилентерефталата и других термопластов создание нового свойства композитов. Кукушкин В.Д. Семенов В.Г. Смирнов О.М. Соловьев В.П. Тулунов С.А. Экол.пром-сть России. 2005. Сент., с. 12-15, 48. Рус, рез. Англ. . [РЖХ 06,04 19Т290].
31. Способ деионизации раствора, полученного разложением полиэфира этиленгликолем. Заявка 1457479 ЕПВ МПК7 C07C67/56 Aies CO., LTD, Inada Shuji, Sata Kikuchi №02788841.1; Заявл. 13.12.2002; опубл. 15.09.2004 Англ. . [РЖХ06,14- 19Т315П].
32. Беданокон А.Ю, Борисов В.А, Микитаев А.К, Керевов Т.О, Давыдов Э.М, Микитаев М.А. Пластические массы. 2007. № 4. Стр. 48-52.
33. 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.
34. Пилунов Г .А. Переработка отходов полиэтилентерефталата/ Химическая промышленность. -2001. № 6. –с 22-28.
35. Е.А. Милицкова, И.И. Потапов. Проблема утилизации отходов полиэтилентерефталата.Москва 2000.
36. Yoshroka Toshiaka, Motoki Tsutomu, Okushaki Akitsuki Ind. and Eng. Chem. Res. 2001. V.40. № 1. p 75-79.
37. Пат 6048907 США. Apparatus and method for converting polyethylene terephthalate into polyester polyols. Peterson Don. Опубл. 11.04.2000; НИК 521 48.5 РЖХ 2001. 17-19Т. 254П
38. Recycling of PET and PVC waste Lusinchi J.M., PietresantaY. Robin J.J., Boutevin B. J. Appl. Polym. Sci-1998.69 №4 С. 657-665.
39. Заявка 59-202217. Япония. Мацубара Киёси. Эдзаки С. Коянаги К. Нодзава Т. Фудзава Хю. Изготовление ППУ. Опубл. 16.11.84. РЖХ 1986. 3Т287П.
40. Титов А.Ю., Михитарова З.А., Крючков А.Н., Пилунов Г.А. Успехи в химии и химической технологии. Вып. 13. Тез.докл. 13-й Междунар. конф.

Мол. Учен.по химии и химической технологии. МКХТ-93. Москва. Дек. 1999. Ч. 2. М. Изд-во РХТУ. 1999. С. 18 Рус.

41. Нанокompозиты на основе полиэтилентерефталата и диоксида кремния, получаемые золь-гель способом, и их анализ методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Wang Xiaolong, Ji Quan, Kong Qingshan, Xia Yanzhi. Huagong xuebao= J. Chem. Ind. and Eng. (China). 2007 58, №11, с. 2926-2931. Кит.; рез. Англ. . [РЖХ 08.16-19Т.32].

42. Демполимеризация отходов полиэтилентерефталата с использованием этиленгликоля. Dtpolymerisation of poly(ethylenterephthalate) fibre wastes using ethleneglycol. Ghaemy M., Massoddegluk Polym. Degrad and Stab 2005.90.№3, с. 570-576. Англ.[РЖХ 06.2019Ф56].

43. Химический способ рециклизации полиэтилентерефталатных отходов.

Заявка 1710226 ЕПВ, МПК с 07с51/02 (2006.01). с07с63/26 (2006.01).

Fregoso-Infante, Arturo, Fregoso-Iufonten A.G., Vega-Rangel Roxonno, Figueroa-Gomez-Crespo Maricruz №04765473.9: Заявл. 27.01.2004. опубл 11.10.2006.

Англ. .[РЖХ 08.02-19Н.73П].

44. Технология переработки утилизационных ПЭТ (полиэтилентерефталат) отходов. The Uzbekistan – Korea Joint Workshop on Recycling Technology.

March 14th 2013. Dr. Kim, Tae-IL. tikim@siontech.com

ПРИЛОЖЕНИЯ