

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬТЕРЕФТАЛАТА

Калугина Н.Л.¹, Варламова И.А.¹, Гиревая Х.Я.¹, Бодьян Л.А.¹, Чурляева Н.А.¹

¹ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: Varlamova156@gmail.com

Проведена химическая деструкция отходов полиэтиленгликольтерефталата (ПЭТ-тары). Методом масс-спектрометрии было определено, что органические компоненты полученной при деструкции ПЭТ-тары смеси имеют молекулярную массу 210, 254, 402, 594 и содержат гидроксильные –OH, сложноэфирные –C(O)-O-C, карбоксильные –C(O)-O-H группы и ароматические структуры. По совокупности исследований, проведенных методами хромато-масс-спектрометрии, ИК-Фурье-спектрометрии, газовой хроматографии, установлен состав смеси: моноэтиленгликольтерефталат (27-33%), диэтиленгликольтерефталат (48-52 %), терефталевая кислота (13-17 %), этиленгликоль (3-7 %). Исследованы физико-химические свойства полученной смеси. Продукт химической деструкции ПЭТ может быть использован в качестве композиционного материала для антикоррозионного покрытия металлов, реагентов-собирающих для флотации углей низкой стадии метаморфизма, для флотационного извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод предприятий гидрометаллургического цикла, а также в качестве мономеров для получения полимерных материалов.

Ключевые слова: полиэтиленгликольтерефталат, сложные эфиры терефталевой кислоты, химическая деструкция, композиционный материал, реагент-собирающий.

STUDY OF THE PRODUCTS OF POLYETHYLENEGLYCOLTEREPHTHALATE'S CHEMICAL DESTRUCTION

Kalugina N.L.¹, Varlamova I.A.¹, Girevaya H.Y.¹, Bodyan L.A.¹, Churlyayeva N.A.¹

¹Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia (455000, Magnitogorsk, Lenina, 38), e-mail: Varlamova156@gmail.com

The chemical destruction of the waste polyethyleneglycolterephthalate (PET containers) was carried out. The organic components that were obtained by degradation of PET containers' mixture have molecular weights 210, 254, 402, 594 as by mass spectrometry was determined. They contain hydroxyl -OH, ester -C (O) -O-C, carboxyl -C (O) -O-H groups and aromatic structures. Using the results of chromatography-mass spectrometry, FTIR spectrometry, gas chromatography the mixture composition was estimated: monoethyleneglycolterephthalate (27-33%), diethyleneglycolterephthalate (48-52%), terephthalic acid (13-17%), ethylene glycol (3-7%). The physic-chemical properties of the mixture were investigated. The product of PET's chemical destruction can be used as a composite material for anticorrosion coating of metals, as a collecting reagent for the lower stage metamorphism coals' flotation, for the flotation extracting of heavy metal ions from waste waters of hydrometallurgical plants, and as monomer for the synthesis of polymeric materials.

Keywords: polyethyleneglycolterephthalate, esters of terephthalic acid, chemical destruction, composite material, collecting reagent.

По оценкам экспертов в России за год образуется почти 800 тысяч тонн полимерных отходов. Каждые десять лет потребление полимерных материалов удваивается, и, следовательно, постоянно растут объемы отходов, большая часть которых складывается на свалках, образуя целый ряд токсичных соединений и ухудшая экологическое состояние окружающей среды, поэтому проблема утилизации полимерных отходов является чрезвычайно актуальной.

Полимерные отходы подразделяют на отходы полимерного производства (брак, обрезки кромок рулонных и листовых материалов, литников при литье под давлением, высечке или вырубке изделий) и бытовые отходы. Наиболее предпочтительным способом

утилизации таких отходов (вторичного полимерного сырья) с экономической и экологической точек зрения представляется его вторичная переработка в новые виды материалов и изделий различного назначения. Из всех полимерных отходов утилизация полиэтиленгликольтерефталата (ПЭТ) представляет собой наибольшую проблему.

Цель исследования: исследование состава и свойств композиционного материала, получаемого при химической деструкции отходов полиэтиленгликольтерефталата.

Материал и методы исследования

В ходе исследования состав композиционного материала, полученного в процессе деструкции отходов полиэтиленгликольтерефталата, устанавливался методами хромато-масс-спектрометрии, ИК-Фурье-спектрометрии, газовой хроматографии. Физико-химические характеристики продукта деструкции отходов ПЭТ устанавливали по ГОСТ 18995.1-73, ГОСТ 33-2000, ГОСТ 20287-91-2, ГОСТ 27184-86 и ГОСТ 19652-89.

Результаты исследования и их обсуждение

Предварительные лабораторные исследования показали, что продукты химической деструкции отходов ПЭТ могут быть использованы в качестве композиционного материала для антикоррозионного покрытия металлов [3], реагентов-собирателей для флотации углей низкой стадии метаморфизма [1, 4], для флотационного извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод предприятий гидрометаллургического цикла [2, 5-9], а также в качестве мономеров для получения полимерных материалов.

Процесс подготовки ПЭТ-тары к химической деструкции включает следующие стадии: отделение этикеток; удаление крышек, колец, этикеток во флотационном танке; полное отделение этикеточного клея щелочным раствором в моечном агрегате; отделение моечной воды от обрезков ПЭТ/ПЭ в емкости с фильтрующим дном; измельчение тары с колпачками из полиэтилена (ПЭ) в роторной мельнице; разделение ПЭТ и ПЭ трехступенчатым процессом; дробление ПЭТ, сушку дробленного ПЭТ и окончательное измельчение ПЭТ.

Для проведения деструкции ПЭТ методом гликолиза в реактор, оснащенный перемешивающим устройством и терморегулятором, помещали этиленгликоль и предварительно измельченный вторичный ПЭТ в массовом отношении 2:1, вводили катализатор – 0,01 %-ный раствор ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$. Полученную смесь нагревали до 190 °С и выдерживали при постоянном перемешивании в течение часа, затем смесь охлаждали.

Было установлено, что растворять отходы ПЭТ в этиленгликоле в других соотношениях нецелесообразно, так как при меньшем содержании полиэтиленгликольтерефталата в растворе снижается количество эфирных группировок,

которые в основном проявляют реакционную активность при дальнейшей реутилизации полученного продукта. При избытке полиэтиленгликольтерефталата в растворе получается густая масса, содержащая хлопья недеструктированного ПЭТ.

Смесь, полученная в процессе гликолиза полиэтиленгликольтерефталата, хорошо растворима в воде, устойчива при хранении, перевозке и приготовлении рабочих растворов. Физико-химические характеристики полученного после деструкции продукта представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики продукта деструкции отходов ПЭТ

Показатель	Значение показателя	ГОСТ
Плотность смеси, г/см ³	1,17-1,20	ГОСТ 18995.1-73
Динамическая вязкость, МПа·с	20,59	ГОСТ 33-2000
Кинематическая вязкость, мм ² /с	17,87	ГОСТ 33-2000
Температура застывания, °С	7,50	ГОСТ 20287-91-2
Температура кипения, °С	210,50	ГОСТ 20287-91-2
Средняя величина остатка после прокаливания, %	0,207	ГОСТ 27184-86
Йодное число, г йода/100 г	0,25	ГОСТ 19652-89

Масс-спектр полученной в процессе гликолиза смеси был снят на квадрупольном хроматомасс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010 с использованием программного обеспечения Isoform, масс-спектры и положительных и отрицательных ионов записывали в режиме электрораспылительной ионизации (ESI) для растворов в водном метаноле (1:1) при скорости потока 0,3 см³/мин (мобильная фаза метанол-вода 95:5) и расходе азота 4,5 дм³/мин без хроматографического разделения на колонке. Параметры масс-спектрометра были установлены по процедуре автонастройки.

Методом масс-спектрометрии было определено, что органические компоненты смеси имеют молекулярную массу 210, 254, 402, 594 Да и содержат гидроксильные –ОН, сложноэфирные –С(О)-О-С, карбоксильные –С(О)-О-Н группы и ароматические структуры. Достоверность обнаруженных органических структур смеси сложных эфиров подтверждается наличием соответствующих отрицательно заряженных ионов (-209; -253, -401; -593) в масс-спектре смеси в отрицательном режиме съемки.

С помощью метода Фурье ИК-спектрометрии провели идентификацию функциональных групп в молекулах полученной смеси (рис. 1). Регистрацию и обработку ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 Thermo Fisher Scientific с

разрешением 4 см^{-1} в диапазоне частот от 4000 до 400 см^{-1} и с использованием приставки однократного нарушенного внутреннего полного отражения (НПВО) Smart Orbit с алмазным кристаллом. Математическую обработку результатов выполняли с помощью программного обеспечения Thermo OMNIC, а также сторонних ИК-библиотек с указанием показателя качества совпадения Hit Quality Index (HQI), что позволило дополнительно подтвердить достоверность полученных данных.

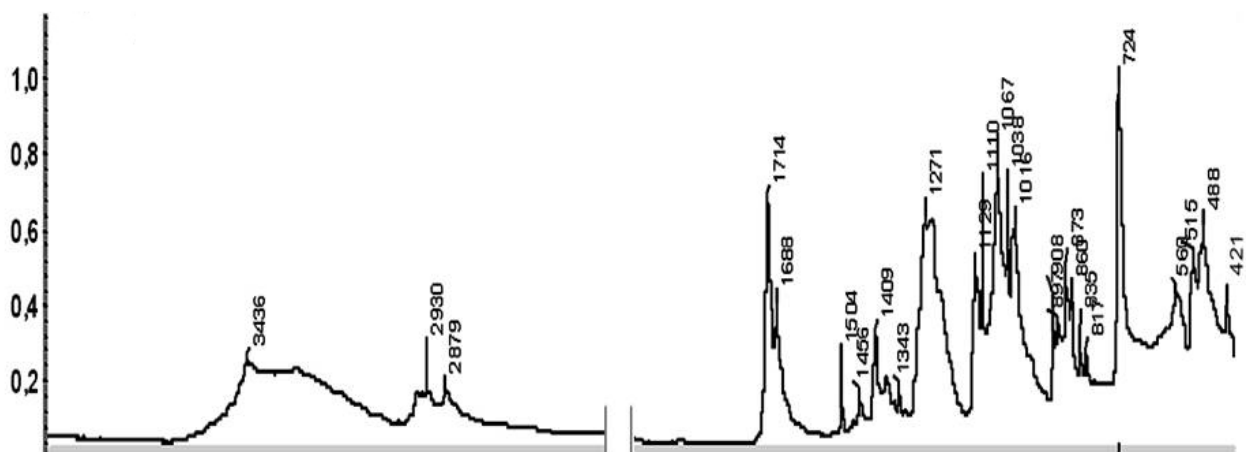


Рис. 1. Фурье ИК-спектр продукта деструкции ПЭТ-тары

Анализ ИК-спектра продукта гликолиза ПЭТ показал: в области наиболее высоких частот ($3500\text{-}2800 \text{ см}^{-1}$) находятся полосы, отвечающие валентным колебаниям групп, содержащих легкий атом водорода (*C-H*, *N-H*, *O-H*). В ИК-спектре смеси наблюдается полоса поглощения в области 3436 см^{-1} средней интенсивности, которую следует отнести к колебаниям *O-H* группы. Участие гидроксильной группы в образовании межмолекулярных водородных связей проявляется в смещении полосы поглощения в сторону более низких частот ($3280\text{-}3550 \text{ см}^{-1}$). Интенсивная полоса поглощения в области $1270\text{-}1274 \text{ см}^{-1}$ связана с плоскими деформационными колебаниями группы *O-H*.

Полярная связь *C-O* вызывает появление интенсивной полосы поглощения в области 1016 см^{-1} , обусловленной участием этой группы в скелетных колебаниях. Наличие в ИК-спектре смеси сложных эфиров ароматического кольца обнаруживается по поглощению в трех областях: $2930\text{-}2879 \text{ см}^{-1}$, $1688 - 1456 \text{ см}^{-1}$ и ниже 908 см^{-1} . При 2930 см^{-1} проявляются валентные колебания связи *C-H*, имеющие низкую интенсивность.

Поглощение в области $1520\text{-}1450 \text{ см}^{-1}$ проявляется в виде двух полос при 1504 и 1456 см^{-1} , оно соответствует скелетным колебаниям углерод-углеродных связей ароматического кольца. Полоса при 1504 см^{-1} интенсивнее полосы при 1456 см^{-1} . Интенсивное поглощение в спектре ниже 900 см^{-1} относится к внеплоскостным деформационным колебаниям связей *C-H* ароматического кольца. По количеству полос поглощения и их положению в этой области

спектра устанавливается тип замещения бензольного кольца: 1,4-дизамещенные бензола, в том числе и терефталевая кислота, имеют полосы поглощения в области при 860-815 см⁻¹.

В ИК-спектрах карбоновых кислот и их функциональных производных проявляются интенсивные полосы поглощения в области 1900-1600 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями связи C=O. На положение и интенсивность полос поглощения влияет масса атомов, связанных с карбонильной группой, а также проявляемые ими электронные эффекты и пространственные факторы. Большое влияние на частоту колебаний связи C=O оказывают внутри- и межмолекулярные водородные связи, координация молекул, электростатические взаимодействия. Следовательно, интенсивная полоса поглощения 1714 см⁻¹ принадлежит валентным колебаниям карбонильной группы C=O карбоксила. Идентифицировать карбоновые кислоты в составе молекул смеси можно также по интенсивному поглощению в области 1450-1200 см⁻¹, вызванному деформационными колебаниями O-H и валентными колебаниями C=O групп. Но при одновременном присутствии в молекуле гидроксильных и карбоксильных групп происходит наложение полос.

Наличие полос с частотой 1271 и 1067 см⁻¹, вызванных колебаниями с участием эфирной связи -C(O)-O-C-, подтверждает, что смесь содержит как свободные карбоксильные, так и сложноэфирные группы, связанные с ароматическими кольцами, влияющими на распределение электронной плотности в молекулах.

Таким образом, по результатам хромато-масс-спектрометрии, ИК-Фурье-спектрометрии установлено, что продукт химической деструкции ПЭТ-тары содержит в своем составе гетерополярные соединения, молекулы которых включают гидроксильные – OH, сложноэфирные –C(O)-O-C, карбоксильные –C(O)-O-H группы и ароматические структуры.

Химический состав смеси, определённый по совокупности полученных результатов хромато-масс-спектрометрии, ИК-Фурье-спектрометрии, подтверждается исследованиями, проведенными методом газовой хроматографии (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2

Химический состав продукта деструкции ПЭТ

Компоненты продукта деструкции ПЭТ-тары	Содержание, масс. %:
Диэтиленгликольтерефталат	48-52
Моноэтиленгликольтерефталат	27-33
Терефталевая кислота	13-17
Этиленгликоль	3-7
Этиленпроизводные терефталевой кислоты	остальное

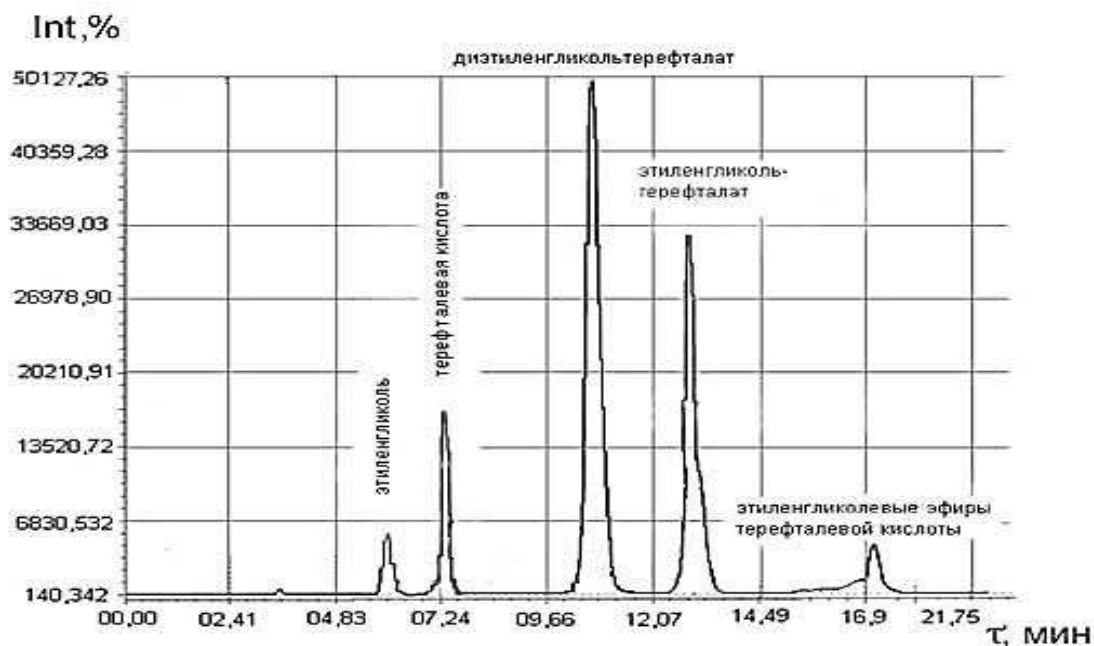


Рис. 2. Хроматограмма продукта деструкции ПЭТ-тары

Результаты определения состава смеси сложных эфиров, полученные на хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010, также хорошо согласуются с данными функционального (рис. 1) и элементного анализа (табл. 3) продукта деструкции ПЭТ-тары.

Таблица 3

Элементный анализ соединений, входящих в состав продукта химической деструкции ПЭТ

Вычислено, %			Найдено, %		
С	Н	О	С	Н	О
55,29	5,26	39,45	55,73	5,17	39,10

Таким образом, установлено, что полученная при химической деструкции полиэтиленгликольтерефталатной тары смесь представляет собой устойчивую эмульсию моноэтиленгликольтерефталата *MonoEtgl-tPht* (~ 30 %), диэтиленгликольтерефталата *DiEtgl-tPht* (~ 50 %), терефталевой кислоты *tPht-H* (~ 15 %) в слабополярном растворителе – этиленгликоле (~ 5 %).

Выводы

Несмотря на сложность переработки, отходы ПЭТ являются ценным вторичным сырьем. Предлагаемый процесс химической деструкции осуществляется безотходно в замкнутом цикле, экологически безопасен и отличается высокой производительностью.

Получаемый в процессе химической деструкции продукт содержит моноэтиленгликольтерефталат (~ 30 %), диэтиленгликольтерефталат (~ 50 %), терефталевую кислоту (~ 15 %), этиленгликоль (~ 5 %). Данный продукт может быть использован в качестве композиционного материала для антикоррозионного покрытия металлов, реагентов-

собирателей для флотации углей низкой стадии метаморфизма, для флотационного извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод предприятий гидрометаллургического цикла, а также в качестве мономеров для получения полимерных материалов.

Список литературы

1. Бодьян Л.А., Варламова И.А., Гиревая Х.Я., Калугина Н.Л., Медяник Н.Л. Продукт химической деструкции полиэтилентерефталата как комплексный реагент для извлечения органической массы угля // Современные проблемы науки и образования. - 2014. - № 2. - С. 700.
2. Варламова И.А., Гиревая Х.Я., Калугина Н.Л., Медяник Н.Л. Физико-химические закономерности извлечения тяжёлых металлов из техногенных гидроминеральных месторождений. - Магнитогорск: Минитип, 2010. - 246 с.
3. Куликова Т.М., Гиревая Х.Я., Шубина О.И., Шубина Н.И. Использование продуктов химической деструкции ПЭТ для антикоррозионного покрытия металлов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: Сб. трудов 68-й Межрегиональной научно-технической конференции. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2010. С. 87 – 90.
4. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Гиревая Х.Я. Разработка реагента для флотации углей низкой стадии метаморфизма на основе квантово-химических расчетов. Депонированная рукопись № 72-В2006 25.01.2006.
5. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л. Квантово-химический метод подбора органических реагентов-комплексообразователей для селективного извлечения катионов цинка и меди (II) из растворов // Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития: сборник материалов Международной заочной научно-технической конференции. – Магнитогорск, 2012. - С. 3-12.
6. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л. Особенности подбора органических реагентов-комплексообразователей квантово-химическим методом для селективного извлечения катионов тяжелых металлов из растворов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2013. - № 3 (43). - С. 14-19.
7. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л., Гиревая Х.Я. Выбор высокоэффективных реагентов для флотационного извлечения ионов меди (II) и цинка из техногенных гидроминеральных ресурсов // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2010. - № 3 (43). - С. 91-96.
8. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л., Строкань А.М. Прогнозирование флотационной активности реагентов для извлечения цинка и меди (II) по квантово-химическим дескрипторам // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. - 2011. - № 3. - С. 83-89.

9. Медяник Н.Л., Калугина Н.Л., Варламова И.А., Строкань А.М. Методология создания ресурсовоспроизводящих технологий переработки техногенного гидроминерального сырья // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2011. - № 1. - С. 5-9.

Рецензенты:

Стеблянко В.Л., д.т.н., профессор кафедры химии ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск;

Черчинцев В.Д., д.т.н., профессор, зав. кафедрой промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.