УДК:536.63/541.64/678/743

# ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА И ГЛИЦЕРИНА

# STUDY OF THE INTERACTION OF DIMETHYL TEREPHTHALATE AND GLYCERINE

# Джалилов Абдулахат Турапович

доктор химических наук, профессор, академик академии наук Республики Узбекистан, Директор ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

## Киёмов Шарифжон Нозимович

доктор философических наук, старший научный исследователь, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

### Соттикулов Элёр Сотимбоевич

PhD (техника), старший научный сотрудник, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

# Соатов Сирожиддин Уроливич

младший научный сотрудник, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии elyor-s88@mail.ru

Аннотация. Получены терефталевой кислоты из вторичный ПЭТ. Полученного терефталевой кислоты изучено с методом ИК-спектроскопии. Этого терефталевой кислотой использовали для получения диметилевой эфир терефталевой кислоты. Полученного диметилтерефталат взаимодействовали с глицерином, полученного продукта растворяется в диоксан-1,4, ацетон, диметилформамида и не растворяется в воде, щелочи, бензол, толуоле.

Ключевые слова: щелочной гидролиз, терефталевой кислоты, диметилтерефталат, глицерином, минеральной кислоты, вторичного ПЭТ, переэтерификации.

#### Jalilov Abdulakhat Turapovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,

Director of the Tashkent Research Institute of

Chemical Technology, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

#### Kiyomov Sharifjon Nozimovich

Doctor of Philosophy (technical) Senior Researcher, Tashkent Research Institute of Chemical Technology

#### Sottikulov Elyor Sotimboevich

PhD (technical), Senior Researcher, Tashkent Research Institute of Chemical Technology

#### Soatov Sirojiddin Urolivich

Junior Researcher, Tashkent Research Institute of Chemical Technology elvor-s88@mail.ru

Annotation. Obtained terephthalic acid from recycled PET. The obtained terephthalic acid was studied using IR spectroscopy. This terephthalic acid was used to produce terephthalic acid dimethyl ester. The resulting dimethyl terephthalate was reacted with glycerol, the resulting product was soluble in dioxane-1,4, acetone, dimethylformamide and not soluble in water, alkali, benzene, toluene.

Keywords: alkaline hydrolysis, terephthalic acid, dimethyl terephthalate, glycerin, mineral acid, secondary PET, transesterification.

роблема химической переработки отходов – весьма актуальна для всех стран, основательно загаженных остатками пластиковых бутылок и прочего мусора. Химическая переработка отходов называется деполимеризацией, то есть получение из полимерных отходов исходных мономеров и других низкомолекулярных или олигомерных продуктов. За рубежом такая технология действует уже давно и успешно, а вот в нашей Республике, пока, совершенно не используется. Считается, что эта технология экономически не целесообразна.

Кардинально ситуация начала меняться в 90-е годы. Резко возрос поток одноразовой импортируемой пластиковой тары и упаковки, преимущественно, пищевого назначения. При этом материалы на основе полиэфиров и ПЭТ заметно опередили другие полимеры, такие как ПВХ и ПО, основным источником которых является переработка тары и упаковки продуктов бытовой химии и родственных продуктов. [1] Кроме источника отходов ПЭТ пищевого происхождения, существуют также отходы производства лавсановых волокон и пленок, однако объем их образования существенно ниже, чем от бутылок и от тары пищевого назначения.

Щелочной гидролиз ПЭТФ впервые был описан Уотерсом в 1950 г [2]. Как известно, ПЭТФ весьма стоек к слабым растворам щелочей, и стоек к концентрированным, при комнатной температуре, начинает разрушаться лишь при температуре кипения [3]. Это объясняется большой плотностью упаковки ПЭТФ не только в кристаллических, но и в значительной степени, упорядоченных аморфных областях.

Только в результате многократного повторения актов гидролитического расщепления полимер может быть разложен на фрагменты, соответствующие одной мономерной единице. Следует отметить, что рельеф поверхности формируется за определенный промежуток времени и далее не меняется [3]. Особенностью данной реакции является наличие автоускоренного режима, который объясняется хорошей реакционной способностью аморфной фазы и как полагают некоторые исследователи, с наращиванием количества, концевых кислотных групп. Реакция гидролиза ПЭТФ гидроксидом натрия имеет следующий вид:

Для получения терефталевой кислоты применяли стеклянный реактор, снабженный вращающейся со скоростью 1750 об/мин механической мешалкой лопастного типа, приводимой в движение электродвигателем мощностью 750 Вт, закрепленным лапкой штатива, крышкой с отверстием для термометра и отверстием для отбора проб.

Гидролиз полиэтилентерефталата выполняется в следующей последовательности. Для исследований брали не только чистую ПЭТФ крошку, но и ПЭТФ отходы (бутылки), которые предварительно расплавляли и охлаждали путем выливания расплава в холодную воду. Для реакции оптимальными условиями щелочного расщепления являются: температура 95–100 °С и выше; продолжительность 2–3 ч; концентрация гидроксида натрия 40 %. Продукт щелочного расщепления представляет собой водный раствор динатриевой соли терефталевой кислоты. Полученный раствор динатриевой соли терефталевой кислоты.

В раствор, содержащий соль терефталевой кислоты (например, терефталат натрия); вводят раствор минеральной кислоты для нейтрализации остатков основания и осаждения практически нерастворимой в воде терефталевой кислоты:

Выпавшую в осадок терефталевую кислоту отфильтровывают, а фильтрат подвергают перегонке под пониженным давлением для выделения этиленгликоля.

Побочным продуктом процесса разложения ПЭТФ является выделенный раствор этиленгликоля. Избыток образовавшегося продукта может найти применение в качестве антифриза. Таким образом, единственным отходом данного способа разложения ПЭТФ является соль хлорида натрия, которую возможно использовать как техническую соль хлорида натрия, например, для обработки дорог от наледи в зимнее время.

Полученный осадок отфильтровали и промыли теплой водой, после окончания полученную терефталевую кислоту просушили при температуре 50–60 °C в течение 4 часов. Полученная терефталевая кислота представляет собой белый порошок. Состав и строение полученного продукта изучали методом ИК-спектроскопии.

На рисунке 1 показан ИК-спектр полученной терефталевой кислоты.

На ИК-спектре терефталевой кислоты (рис. 1) содержатся полосы поглощения при 2979—2552 см $^{-1}$  соответствующие валентным колебаниям СООН группы, некоторые характеристические частоты карбоксильных групп тесно связаны с образованием внутримолекулярной водородной связи. Практически наиболее важной является полоса валентных колебаний vCOOH в области 2824—2666 см $^{-1}$ , а в интервале 1019 см $^{-1}$  находятся полосы, отнесенные к свободным деформационным колебаниям ароматической группы, а также в области 1574 см $^{-1}$  узкий пик сдвигается к большим частотам с усилением водородной связи. Полосы, относящиеся к -CH- группам, колеблются в интервале 2979 и 1425 см $^{-1}$ . Валентные колебания карбоксильной группы -COOH выражены в области 2979 см $^{-1}$ , а относящиеся к деформационным колебаниям выражены узкими полосами в интервале 1287 и 1425 см $^{-1}$ . Полосы в области 1684—1697 см $^{-1}$  обусловлены соответственно валентными колебаниями групп  $^{-1}$  с  $^{-1}$  и 1136 см $^{-1}$ . В области 731 см $^{-1}$  и 782 см $^{-1}$  появляются четыре смежных атома водорода. Колебание в области 1019 см $^{-1}$  относится к двухзамещенному ароматическому кольцу.



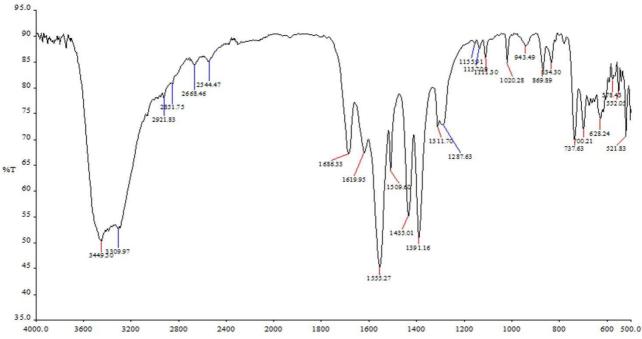


Рисунок 1 – ИК-спектр терефталевой кислоты

Далее по реакции взаимодействия полученной терефталевой кислоты с метанолом получили диметиловый эфир терефталевой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты. Реакция идет по ниже указанной схеме:

Для синтеза диглицеринового эфира терефталевой кислоты, на основе полученного по методу переэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты и глицерина, подобрано мольное соотношение исходных веществ 1 : 2. Реакция протекает в присутствии оловоорганического катализатора в течение 6 часов. Температурный интервал реакции медленно поднимается от 65 °C до 220 °C, скорость подъёма температуры 0,5 °C/мин. В процессе реакции выделяется метанол. В конце реакции образуется пастообразная масса светло-коричневого цвета, прозрачная при температуре выше 50 °С.

В таблице 1 изложены результаты исследования растворимости олигомера в органических и неорганических растворителях.

Таблица 1 – Растворимость полученного олигомера

Растворители	Растворимость
Вода	-
Щелочь	-
Диоксан-1,4	+
Ацетон	+
Диметилформамид	+
Толуол	-
Бензол	-

# Литература:

- 1. Изучение синтеза терефталевой кислоты из вторичного полиетилентерефталата / С.Ў. Соатов [и др.] // Труды XXVII научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. Тошкент, 2018. С. 68–69.
- 2. Пилунов Г.А. Переработка отходов полиэтилентерефталата // Химическая промышленность. 2001. № 6. С. 22–28.
- 3. Кинетика и механизм гидролиза полиэтилентерефталата в водных растворах гидроокиси калия / Т.П. Рудокова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. 1972. Т. (A) XIV. № 2. С. 449–453.

#### References:

- 1. Study of terephthalic acid synthesis from secondary polyethylene terephthalate / C.Ў. Soatov [et al.] // Proceedings of XXVII Scientific and Technical Conference of Young Scientists, Master's and Bachelor's Students. Toshkent, 2018. P. 68–69.
- 2. Pilunov G.A. Processing of the polyethylene terephthalate wastes (in Russian) // Chemical industry. 2001. № 6. P. 22–28.
- 3. Kinetics and mechanism of polyethylene terephthalate hydrolysis in aqueous solutions of potassium hydroxide / T.P. Rudokova [et al.] // High-molecular compounds. 1972. V. (A) XIV. Nº 2. P. 449–453.