

УДК 621.365.55

*Н. С. САТБАЕВА, Т. М. БОГАЧЕВА, А. П. РАХМАТУЛЛИНА*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия.  
E-mail: nazgul-satbaeva@mail.ru

**Аннотация.** Исследован процесс деполимеризации отходов полиэтилентерефталата под воздействием микроволнового излучения в сравнении с проведением деструкции при термическом нагреве при 140-180°C. В качестве деструктирующего агента использовали этиленгликоль, в качестве катализатора – ацетат цинка. Определены оптимальные условия деструкции полиэтилентерефталата: температура и время деструкции, концентрация катализатора, соотношение исходных компонентов. Установлено, что проведение реакции в поле микроволнового излучения приводит к значительному сокращению времени деполимеризации и существенно увеличению выхода бис-2-гидроксиэтилтерефталата, который был идентифицирован различными методами анализа. Продукт деструкции вторичного полиэтилентерефталата может быть использован для получения, например, полиуретанов или биодegradируемых полимеров медицинского назначения.

**Ключевые слова:** деструкция, отходы полиэтилентерефталата, микроволновое излучение, гликолиз.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) используют главным образом для производства пластиковых контейнеров различного вида и назначения, в первую очередь для изготовления пластиковых бутылок. На сегодняшний день стоимость затрат на утилизацию отходов ПЭТФ остается достаточно высокой. Основные затраты приходятся на сбор и заготовку отходов потребления [1]. ПЭТФ не разлагается в естественных условиях в течение длительного времени, что требует определенных мер по налаживанию их утилизации (известно, что естественное разложение пластика длится более 100 лет), либо вторичной переработки [2]. Выделяют три основных группы переработки вторичного полиэтилентерефталата: механические, химические и термические, среди которых доля химической переработки минимальна и составляет

всего 5 % от общего объема перерабатываемых отходов ПЭТФ [2]. Основной химической переработки является получение конечного продукта в виде мономера или олигомера, который может быть использован в качестве нового сырья для полимеров. Значительное улучшение качества протекающих реакций при химической переработке ПЭТФ и сокращение продолжительности необходимого теплового воздействия можно обеспечить использованием энергии электромагнитного поля МВИ-диапазона [3].

В связи с этим разработка эффективных методов переработки ПЭТФ-отходов является актуальной задачей.

### Экспериментальная часть

Деструкцию ПЭТФ проводили этиленгликолем (ЭГ) в трехгорлой колбе, снабженной термометром, холодильником и механической мешалкой, при массовом соотношении ЭГ/ПЭТФ = 10/1, в присутствии катализатора - ацетата цинка (0,125-1,0 % мас.). Нагрев реакционной массы осуществляли двумя способами: обычным термическим нагревом в интервале температур 140÷180°C и с использованием энергии микроволнового излучения (МВИ), мощность которого варьировали от 150 до 450 Вт. Степень разложения ПЭТФ определяли гравиметрическим способом. Для этого через определенные промежутки времени отбирали пробы, взвешивали их с точностью до 0,0002 г и вычисляли конверсию. Деполимеризацию проводили до полного разложения ПЭТФ с получением гомогенной массы. Из деструктата выделяли продукт реакции методом переосаждения дистиллированной водой. Образовавшийся осадок отфильтровывали и высушивали до постоянной массы.

Полученный продукт анализировали методом ИК-спектроскопии на инфракрасном Фурье-спектрометре марки «ИнфраЛЮМ ФТ-08» с приставкой Нарушенного Полного Внутреннего Отражения с кристаллом ZnSe.

Температуру плавления определяли капиллярным методом [4].

Гидроксильное число продуктов деструкции определяли по методике [5].

Основные характеристики используемых веществ: полиэтилентерефталат (плотность 1,38-1,40 г/см<sup>3</sup>); этиленгликоль (плотность 1,11 г/см<sup>3</sup>, температура кипения 197,3°C); ацетат цинка (плотность 1,735 г/см<sup>3</sup>).

Исследование деполимеризации ПЭТФ в присутствии ацетата цинка (1 мас.%) в температурном интервале 140-180°C показали, что с повышением температуры деструкции происходит закономерное сокращение времени реакции и увеличение конверсии ПЭТФ (рисунок 1). Так, например, полная деструкция ПЭТФ при 140°C протекает в 2 раза дольше, чем при 160°C и в 3 раза дольше, чем при 180°C [6-8].

Увеличение концентрации катализатора с 0,125 до 1,0 мас.% также приводит к снижению времени деполимеризации (рисунок 2).

С целью интенсификации процесса проведены исследования деструкции ПЭТФ с использованием МВИ. Результаты исследований показали, что применение энергии электромагнитного поля МВИ-диапазона (450 Вт) приводит к более глубокой степени деструкции макромолекул полиэтиленте-

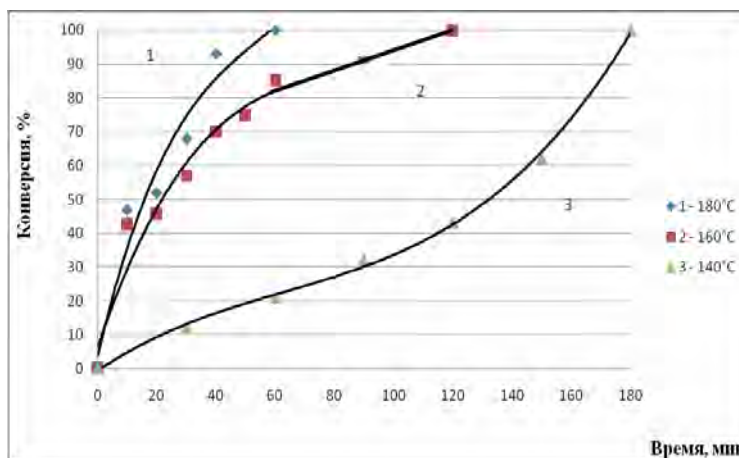


Рисунок 1 – Изменение конверсии ПЭТФ в присутствии ацетата цинка (1,0 мас. %) от времени его деструкции при температурах, °С: 1 – 180; 2 – 160; 3 – 140

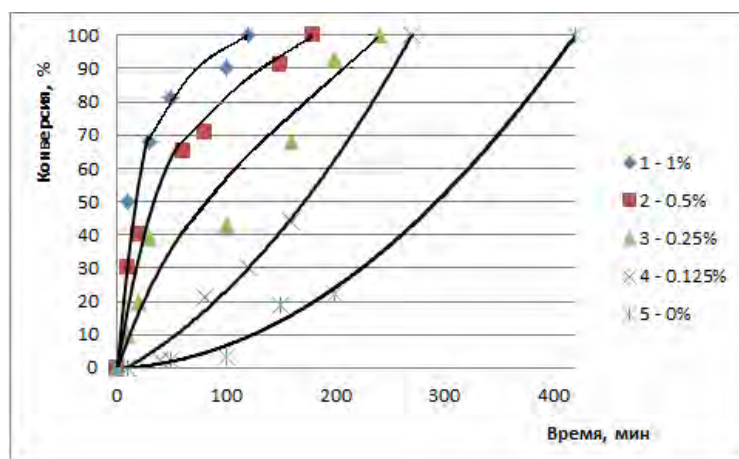


Рисунок 2 – Изменение конверсии ПЭТФ от концентрации ацетата цинка (при 160 °С), мас. %: 1 – 1,0; 2 – 0,5; 3 – 0,25; 4 – 0,125; 5 – 0 %

рефталата в сравнении с традиционным термическим нагревом. При этом наблюдается значительное сокращение продолжительности деградации полимера, а выходы бис-2-гидроксиэтилтерефталата возросли независимо от концентрации катализатора (таблица 1). Следует отметить, что увеличение концентрации катализатора от 0,25 до 1,0 мас.% в случае использования МВИ не приводит к снижению времени реакции. Поэтому оптимальная концентрация ацетата цинка составляет 0,25 % мас.

При варьировании мощности микроволнового излучения установлено, что при 150 Вт в присутствии 1 мас.% катализатора деструкция ПЭТФ протекает медленно и с невысоким выходом целевого продукта (таблица 2), поэтому использование такой мощности нецелесообразно. Увеличение мощности

Таблица 1 – Влияние способов проведения деструкции ПЭТФ на продолжительность процесса и выход бис-2-гидроксиэтилтерефталата

Наименование показателей процесса	Способы проведения деструкции							
	Термический нагрев (160 °С)				Микроволновое излучение (450 Вт)			
Соотношение реагирующих компонентов, ПЭТФ : ЭГ	1:10				1:10			
Концентрация катализатора, мас. %	0,125	0,25	0,5	1,0	0,125	0,25	0,5	1,0
Выход БГЭТФ, мас. %	37,8	33,2	30,5	29,1	51,8	52,5	51,0	51,2
Продолжительность процесса, мин.	420	240	180	120	100	60	60	60

Таблица 2 – Влияние мощности микроволнового излучения и концентрации катализатора на продолжительность деструкции ПЭТФ и выход бис-2-гидроксиэтилтерефталата

Мощность МВИ, Вт	Концентрация ацетата цинка, мас. %							
	0,125		0,25		0,5		1,0	
	Время реакции, мин.	Выход БГЭТФ, мас. %	Время реакции, мин.	Выход БГЭТФ, мас. %	Время реакции, мин.	Выход БГЭТФ, мас. %	Время реакции, мин.	Выход БГЭТФ, мас. %
450	90	51,8	60	52,5	60	51,0	60	51,2
300	90	52,0	80	52,7	80	52,3	80	51,0
150							180	33,3

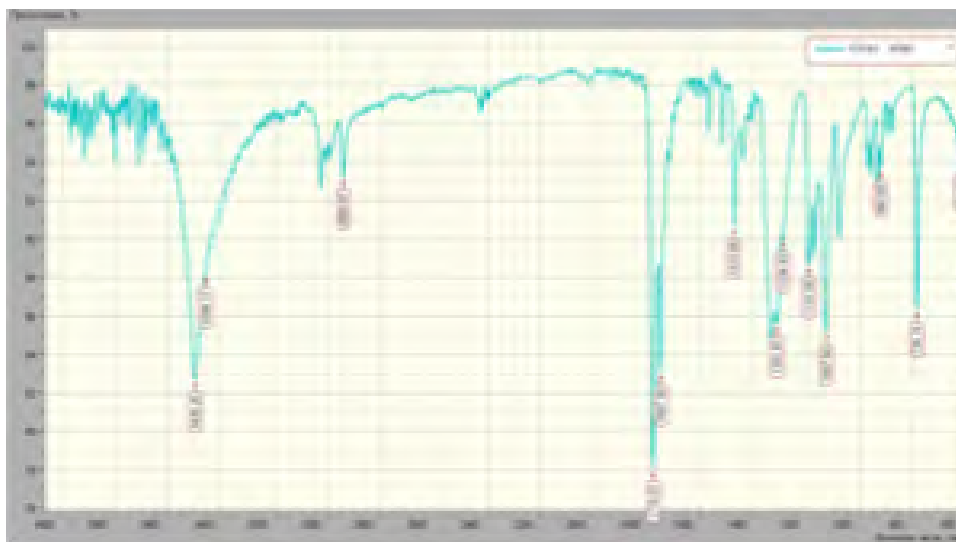


Рисунок 3 – ИК-спектр продукта деструкции ПЭТФ - бис-2-гидроксиэтилтерефталата

с 300 до 450 Вт приводит к сокращению времени деполимеризации, в среднем, на 30 % в интервале концентраций катализатора 0,25-1,0 мас.%. В связи с этим за оптимальную принята мощность МВИ – 450 Вт.

Полученный продукт деструкции представляет собой белый порошок, с температурой плавления 106-108 °С (по литературным данным  $T_{пл}$  БГЭТФ = 106-109 °С) и гидроксильным числом  $ГЧ_{эксп} = 436$  мг КОН/г, практически совпадающим с теоретическим значением гидроксильного числа бис-(2-гидроксиэтил)терефталата ( $ГЧ_{теор} = 442$  мг КОН/г). ИК-спектр исследуемого соединения (рисунок 3) практически полностью совпадает с ИК-спектром бис-2-гидроксиэтилтерефталата. Таким образом, гликолизом ПЭТФ нами получен и идентифицирован бис-2-гидроксиэтилтерефталат, который может найти применение в качестве мономера для синтеза, например, полиуретанов или биodeградируемых полимеров медицинского назначения.

**Выводы.** Установлен положительный эффект применения МВИ в химической деструкции ПЭТФ, приводящий к значительному сокращению времени деполимеризации и увеличению выхода бис-2-гидроксиэтилтерефталата по сравнению с термическим нагревом. Выявлены оптимальные условия проведения реакции: мощность микроволнового излучения – 450 Вт, концентрация катализатора (ацетата цинка) - 0,25 мас.%, время деполимеризации – 60 мин.

#### Литература

- [1] Масленников А. Вторая жизнь, Деловой журнал паковочной индустрии // PakkoGraff. – 2004. – № 8. – С. 64-72.
- [2] Goto M., Sasaki M., Hirose T. Applied Polymer Science, Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Kumamoto University, 860-8555. – Japan, 2008. – P. 1509-1514.
- [3] Насыбуллин А.Р. Разработка и исследование СВЧ-устройств для технологий переработки полиэтилентерефталата: Дис. ... канд. технич. наук. – Казань: КНИТУ им. А. Н. Туполева, 2012. – С. 17-21.
- [4] Дерябина Г.И., Потапова И.А., Нечаева О.Н. Практикум по органической химии. – Ч. I: Методы очистки и идентификации органических соединений. Учебное пособие. – Самара: «Универс-Групп», 2005. – 84 с.
- [5] Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 127 с.
- [6] Сатбаева Н.С., Богачева Т.М., Рахматуллина А.П., Яруллин Р.С. Химическая переработка отходов полиэтилентерефталата // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 2. – С. 195-197.
- [7] Сатбаева Н.С., Богачева Т.М., Рахматуллина А.П. Утилизация пластика на основе полиэтилентерефталата // Мат-лы Всерос. научно-метод. конф. молодых ученых, специалистов и студентов, посвящ. актуальным проблемам газовой отрасли «Инновационные проекты и технологии в газохимической отрасли». – Казань: КНИТУ, 2014. – С. 137-139.
- [8] Сатбаева Н.С., Богачева Т.М., Рахматуллина А.П. Химическая переработка отходов полиэтилентерефталата // Сборник материалов докл. IV Всероссийской конф. с международным участием "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды". – Чебоксары, 2014. – С. 24.

---

---

**Summary**

*N. S. Satbaeva, T. M. Bogachyova, A. P. Rakhmatullina*

THE STUDY OF THE MICROWAVE IRRADIATION ASSISTED DEPOLYMERIZATION  
OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WASTE

The process of microwave irradiation assisted depolymerization of polyethylene terephthalate waste as compared to the thermal degradation at 140-180°C was studied. Ethylene glycol was used as a degrading agent, zinc acetate – as a catalyst. The optimal conditions for PET degradation temperature and time of degradation, the concentration of catalyst, the ratio of the starting components were estimated. It is found that conducting the reaction in the field of microwave irradiation leads to a significant reduction in time and substantially increases the yield of bis(2-hydroxyethyl)terephthalate. It was identified by various analytical techniques. The product of the degradation can be used to produce, for example, biodegradable polymers or polyurethanes for medical purposes.

**Key words:** destruction, polyethylene terephthalate waste, microwaves, glycolysis.