

ПОЛУЧАВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА АЛКИДНИ СМОЛИ НА БАЗА ОТПАДЪЧЕН ПОЛИЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ И СУРОВ ГЛИЦЕРОЛ

Никола Тодоров

Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Факултет по Природни Науки, 8010 Бургас, България, steel_nick@yahoo.com

PREPARATION AND STUDY OF ALKYD RESINS BASED ON WASTE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND CRUDE GLYCEROL

Nikola Todorov

“Prof. dr. Assen Zlatarov” University, Natural Sciences Faculty, 8010 Burgas, Bulgaria, steel_nick@yahoo.com

ABSTRACT

In the present work a possibility for utilizing two waste materials (PET flakes from beverage bottles and crude glycerol (CGly)) is reviewed. Using particular conditions PET glycolysis, is carried out. The depolymerisation product has been separated into two fractions – water soluble and water insoluble. Some main characteristics of these fractions were investigated.

Three different types of alkyd resins were prepared: 1. Water soluble fraction (WSF), CGly, Sunflower oil and Phtalic Anhydride (PA); 2. Water insoluble fraction (WIF), CGly, Sunflower oil and PA; 3. Glycerol, Sunflower oil and PA.

The kinetics of the process is revealed using the Acid Value method, samples were taken every 20 min. Condensation process is carried out till the Acid Value is less than 10 mgKON/g.

Thermo stability of the samples is studied by DTA.

Key words: *depolymerization, PET, Crude Glycerol, Alkyd resin*

ВЪВЕДЕНИЕ

Опазването на околната среда е една от основните теми в политиката на страните от цял свят. Стремешът е различните видове производствата да не оказват вредно въздействие върху околната среда или това въздействие да е минимално.

Проблемът със суровия глицерол възниква във връзка с трайната криза, свързана с намаляване на количествата на суров петрол в световен мащаб и възстановяването на производството на биодизел в средата на 90-те години на XX век в Европа и Америка. Съгласно директивите на Европейския съюз през 2020 г. 20 % от дизеловите горива, предлагани в търговската мрежа, трябва да бъдат „био“. При получаването на всеки тон биодизел се получават по 110 кг. отпадъчен глицерол като страничен продукт. Свърхпроизводството на отпадъчен глицерол налага да се търсят начини за оползотворяването му [1].

От друга страна е PET. Той се наложи като най-подходящ материал за бутилки за безалкохолни напитки и като опаковъчен материал за хранителни продукти и медикаменти. Нарастването на потреблението на PET води до задръстване на депата за отпадъци и не прекъснато увеличаване на заеманата от тях територия. Оползотворяването на отпадъците от PET има голямо екологично и икономическо значение. Сред различните техники за рециклиране, от особено значение е химическото рециклиране [2].

Литературните данни за провеждане на деполимеризация на PET с глицерол са твърде малко. В предишна наша разработка [3] съобщихме за провеждане на деполимеризация на PET със суров глицерол, получен като страничен продукт при производството на биодизел. Проведени са изследвания за доказване на състава и структурата на получения гликозат.

В литературата няма данни за използване на продукти от гликолизата на PET с отпадъчен глицерол при получаването на алкидни смоли. Целта на настоящата работа е да се проучи възможността за използване на тези продукти като потенциални суровини за производството на алкидни смоли.

2. ИЗПОЛЗВАНИ МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

2.1. Използвани материали

Суровият глицерол и слънчогледовото олио са купени от търговската мрежа. Полиетилентерефталатът е получен от бутилки за безалкохолни напитки. Фталов анхидрид /РА/, Калиева основа, Фенолфталеин, Фармакопееен глицерол/Gly/ и Толуен са с чистота ч.з.а. и са използвани без допълнително пречистване.

2.2. Получаване на алкидна смола

2.2.1. Провеждане на гликолизата

В тригърлена колба, от 500 ml, снабдена с бъркалка, апарат на Дийн-Старк и контактен термометър се поставят 107,6 g CGly (1 mol Gly). Включва се бъркалката, прибавят се 10 ml толуен и се загрява при температурата на кипене до пълно изпарение на съдържащата се в CGly вода. Прибавят се 96 g (0,5 mol) мленки от PET бутилки и температурата се повишава до 220°C). Гликолизата се провежда в продължение на 180 min.

Цялото съдържание на реактора се излива в гореща дестилирана вода. Разтворът се филтрува на горещо и се охлажда за 8 ч. при 4 °C. Отделената бяла утайка се пречиства, суши се при 60°C се етиkira като водоразтворима фракция (WSF). Продуктът, който не се разтваря в гореща вода се промива няколко пъти с гореща дестилирана вода и се суши при 60°C. Етиkira се като водонеразтворима фракция (WIF).

За двете фракции се определят:

- Киселинното число – чрез титруване на проби, разтворени в алкохолно-толуенова смес (1:1) с 0.1 N разтвор на KOH при индикатор фенолфталеин.
- Хидроксилното число – провежда се ацетилиране с оцетен анхидрид на пробата, разтворена в пиридин, след което излишъкът от реагента се титрува с 1N разтвор на натриев хидроксид (ASTM D2849).
- средната молекулна маса – определя се с гел-проникваща хроматография/GPC/. Определянето на молекулно-масовите характеристики (MMX) е направено с помощта на полистиренови стандарти с известна молекулна маса (MM) и тясно молекулно-масово разпределение (MMP) при използване на CLARITY софтуер. Анализът е проведен с двойна детекция – рефрактометрична и UV.

2.2.2. Получаване на моноглицериди

В облодънна колба от 500 ml, снабдена с обратен хладник, механична бъркалка и вход за азот се поставят 170 g слънчогледово олио (0,2 mol). Загрява се до 150°C и към него се прибавят 36,8 g глицерол (0,2 mol) и 0,4 g калиева основа, която се използва като катализатор. Температурата на реакцията се повишава до 220°C.

На 15 минути се прави метанолов тест. Маслото не се разтваря в метанол, а моноглицеридите са разтворими в него. Когато 1ml от пробата се разтвори напълно в 3ml метанол, се счита, че процесът е приключил. Получават се основно моноглицериди (~ 98 wt.%) с малки количества (~2 wt. %) диглицериди и триглицериди. Намалването на температурата води до увеличаване на времето за протичане на реакцията.

2.2.3. Синтез на алкидна смола

Към получените моноглицериди се прибавят WSF (или WIF) и фталов анхидрид, в количества, при което алкидната константа K да бъде в границите 1,02-1,07. Прибавят се 15 ml толуен за отстраняване на водата. Температурата на реакцията през първите 100 min е 170°C, а след това се поддържа - 220-240°C. За кинетиката на процеса се съди по

изменението на киселинното число. За целта на всеки 20 минути се вземат проби и се определя киселинното число. Кондензационната реакция се оставя да продължи, докато киселинната стойност на смолата достигне стойност < 10 mgKOH /g.

2.2.4. Характеризиране на смолата:

- Киселинното число
- Диференциална сканираща калориметрия. Анализът е проведен на апарат : „STA – TG-DSC/DTA F3 JUPITER” на фирмата NETZSTH – Германия в температурен интервал от 20 до 650 °C в азотна атмосфера.

3.ОБСЪЖДАНЕ НА ОПИТНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

3.1. Гликолиза на PET с CGly

Основните онечиствания в използвания отпадъчен глицерол са вода, соли и органични съединения от производството на биодизел - метилови естери на мастни киселини, свободни мастни киселини и глицериди/Табл.1/ Съдържанието на глицерол е определено чрез газова хроматография, съдържанието на пепел и на вода - по стандартизирани методи. Съдържанието на органичните вещества без глицерол по разликата (100 - (% съдържание на глицерол + % съдържание на вода + % съдържание на пепел))

Табл.1. Основни характеристики на използвания отпадъчен глицерол

Отпадъчен глицерол	
Съд. на глицерол, тегл.%	85,5
Съд. на вода, тегл.%	7,1
Съд. на MONG, тегл.%	2,5
Съд. на пепел, тегл.%	4,9
Плътност при 20°C, г/см ³	1,21
pH	7,1
Цвят	кафяв

Гликолизата протича в една сложна система, в която има PET, глицерол, неорганични соли, вода и остатъчни органични вещества от производството на биодизел. В предходна наша работа [11], е установено, че онечистванията влияят на скоростта на протичане на гликолизата и на състава на получения продукт. Водата води до намаляване на конверсията и добива на фракция А, затова още в началото се вземат мерки за пълното ѝ отстраняване от реакционната система. Намерено е, че в отсъствие на влага, скоростта на гликолизата с отпадъчен глицерол е няколкократно по-голяма от тази с фармакопееен глицерол. Основно влияние върху реактивността оказват минералните соли. В предишна наша работа съобщихме, че гликолизата на PET с отпадъчен глицерол протича при температура 220°C за 3 часа без да се внася допълнително катализатор. Това е от особено значение, защото единият от двата недостатъка на процеса на гликолиза е използването на катализатор, който най-често съдържа тежък метал и не е възможно да бъде отделен. Каталитично действие при гликолизата на PET с ОГ имат солите, които се съдържат като онечистващо вещество. Солта в отпадъчния глицерол, с който е работено в настоящата работа са отделена и анализирана. С метода на ИЧ-спектроскопията е доказано, че това е Na2SO4.

В условията на реакцията, Na2SO4 и MONG не се включват в молекулите на получените полиестери, затова процесът на гликолиза най-общо може да се представи със следната реакция:

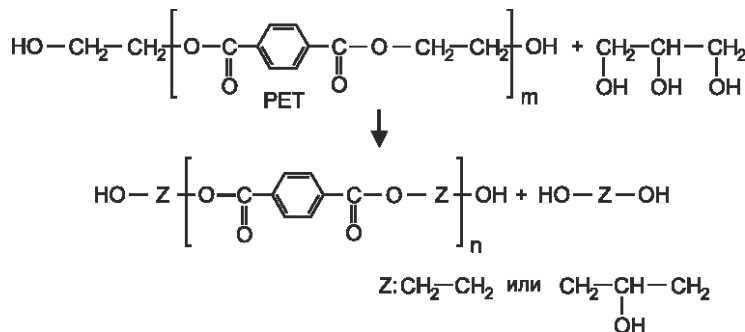


Схема 1. Гликолиза на PET с отпадъчен глицерол

Разликата в големината на молекулната маса води до изменение на разтворимостта във вода. Това позволи да се получат 2 фракции – водоразтворима- с по-малка молекулна маса и водонеразтворима – с по-голяма молекулна маса. Количеството на тези фракции зависи основно от температурата на провеждане на гликолизата и от родължителността на процеса. За целите на настоящата работа са подбрани условия, при които се получава оптимален добив и средна молекулна маса /Табл.2./ Проведени са някои изследвания на WSF и WIF – по стандартизирани методики са определени хидроксилно число и киселинно число, а среднатамолекулна маса е определено с метода на GPC/Табл.2./.

Следва да се отбележи, че продуктът на гликолиза е тъмно кафяв, което се дължи на оцветяването на отпадъчния глицерол и съдържащите се във него онечиствания. Разделянето на WSF и WIF се извършва във вода, която разтваря онечистванията. Това е обстойно разгледано в предишни наши изследвания [11] . За настоящата работа от значение е това, че WSF има бял цвят, а WIF –светло жълт, което няма да се отрази неблагоприятно върху цвета на получените алкидни смоли.

Табл.2. Условията за провеждане на гликолизата и основни характеристики на получените фракции

Фракции	Условията за провеждане на гликолизата			Основни характеристики на продуктите на гликолиза			
	CGly/PET, mol	Темп., °C	Продължителност на процеса, min	Цвят	ХЧ, mg KOH/g	КЧ, mg KOH/g	Средна молекулна маса
WSF	2	220	180	Бял	520	4	476
WIF	2	220	180	Св.жълт	292	6	885

3.2.Получаване на моноглицериди

И трите вида смоли са получени по метода на алкохолизата, което означава, че отначало се получават моноглицериди по формулата:

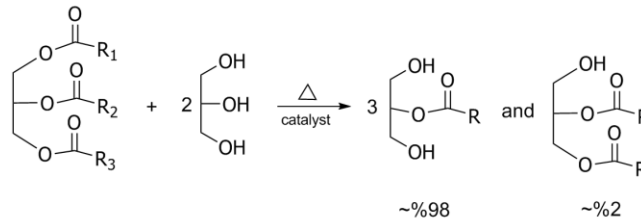


Схема 2. Трансестерификация на триглицеридите и глицерол

Трансестерификацията на слънчогледовото олио е проведена при температура 220°C в присъствие на катализатор KOH. За приключване на взаимодействието се следи с т.н. метаноловия тест.

3.3. Синтез на алкидни смоли

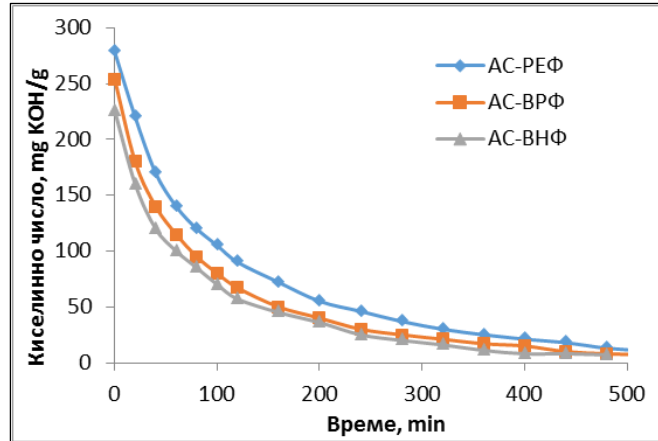
За целите на настоящата работа са получени 3 вида алкидни смоли/Табл. 3/. При двете от тях изходните продукти са слънчогледово олио, глицерол, фталов анхидрид и продукти от гликолизата на PET и CGly, съответно водоразтворимата и водонеразтворимата фракция. За сравнение е получена референтна смола на база слънчогледово олио, глицерол и фталов анхидриди.

Табл. 3. Изходни продукти и киселинно число на алкидните смоли

Алкидна смола	Изходни продукти			Киселинно число, mgKOH/g
	Растително масло	Поливалентен алкохол	Анхидрид	
АС-WSF	Сл.олио	Gly + WSF	РА	8,0
АС-WIF	Сл.олио	Gly + WIF	РА	8,7
АС-РЕФ	Сл.олио	Gly	РА	9,8

За да протече взаимодействието и за да се получи качествена алкидна смола, се спазват строги стехиометрични съотношения. И за трите алкидни смоли алкидната константа $K = \sum m_o / \sum e_A$ има стойности от 1,02 до 1,07. За получаването на качествени алкидни смоли значиние имат както редът на прибавяне на компонентите, така също и съотношението между тях.

За кинетиката на процеса се съди по изменението на киселинното число. За целта на всеки 20 минути се вземат проби и се определя киселинното число. Кондензационната реакция се оставя да продължи, докато киселината стойност на смолата достигне стойност $< 10 \text{ mgKOH/g}$ /Фиг.1/.



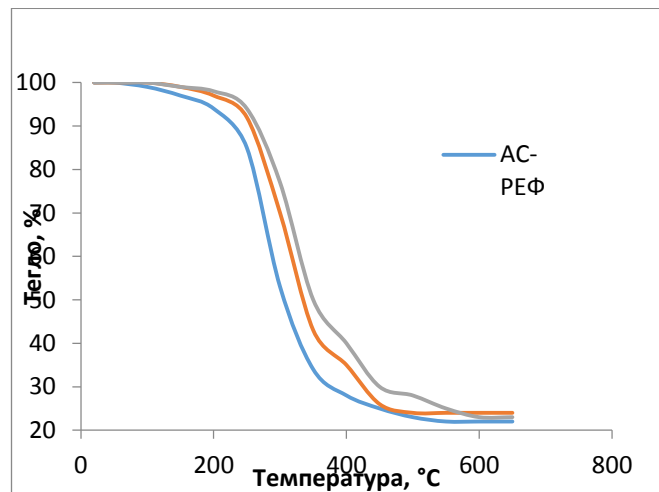
Фиг.1. Изменението на киселинното число с времето

Може да се види, че в началото киселинното число бързо намалява до стойност 80-100 mgKOH/g – това е в резултат на взаимодействието на по-активните първични ОН групи на глицероловите звена с фталовия анхидрид. След това киселинното число започва много бавно да се променя. Причината е, че първичните хидроксилни групи са взаимодействали, а вторичните имат по-ниската реактивоспособност. За да се активират температурата се повишава до 220 - 240°C. Взаимодействието е продължено да постигане на стойност на киселинното число $< 10 \text{ mgKOH/g}$.

От Фиг.1 се вижда, че най-бързо се достига необходимата стойност на киселинното число при АС-WIF.

На трите вида смола е изследвана термостабилността. За целта е използван методът на диференциално-термичния анализ/фиг.2/.

От ТГ кривите /фиг.2/ се вижда че всички смоли показват еднакво поведение на разграждане. А-REF смола показва най-лошия устойчивостта на термично разграждане. Алкидните смоли в състава на които е включена WIF или WSF са по-стабилни от референтната смола. Това може да се дължи на присъствието на етиленерэфталови звена, които са много термостабилни.



Фиг.2. TG криви на алкидни смоли

Литература

1. Leoneti A.B., V.Aragão-Leoneti, 2012,,: Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy*, 45, pp.138–145.
2. Pingale N.D., V.S Palekar, S.R. Shukla, 2010 Glycolysis of postconsumer polyethylene terephthalate waste -*Journal of Applied Polymer Science*, 115 (1), pp. 249-254
3. Todorov N, M.Radenkov, D.Todorova, 2011, On the Structures of Products of Depolymerization of waste Polyethyleneterephthalate and raw Glycerol obtained from Biodiesel Production, *Journal of International Scientific Publications:Ecology & Safety*, Volume 5, Part 2, 247-261.