

**ИККИЛАМЧИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТДАН
БИСГИДРОКСИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ СИНТЕЗИ ВА УНИНГ
АСОСИДА ОЛИНГАН БИРЛАМЧИ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИНГ ЎРТАЧА МОЛЕКУЛЯР
МАССАСИНИ АНИҚЛАШ.
SYNTHESIS OF BIS(HYDROXYETHYL) TEREPHTHALATE FROM
SECONDARY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND
DETERMINATION OF THE AVERAGE MOLECULAR MASS OF THE
PRIMARY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE OBTAINED FROM IT.**

*Ассистент АДТИ Абдувохидов И.Қ.,
Ассистент НамМТИ Эгамбердиев С.А.,*

Аннотация: Ушбу мақолада иккиламчи полиэтилентерефталатдан ҳамда саноат усулида олинадиган бисгидроксиэтилентерефталатнинг физик-кимёвий тахлили, ҳамда улар асосида олинган бирламчи полиэтилентерефталат олинган. Олинган бирламчи полиэтилентерефталатнинг ўртача молекуляр массасини ҳисоблаш усуллари келтирилган.

Annotation: This article presents a physicochemical analysis of secondary polyethylene terephthalate and bis(hydroxyethyl) terephthalate obtained by industrial methods. It also discusses the synthesis of primary polyethylene terephthalate based on these materials. Methods for calculating the average molecular weight of the synthesized primary polyethylene terephthalate are provided.

Калит сўзлар: алкоғолиз маҳсулоти, бисгидроксиэтилентерефталат, ЯМР-спектр, полиэтилентерефталат, технологик хоссалари.

Keywords: alcoholic products, bis(hydroxyethyl) terephthalate, NMR spectrum, polyethylene terephthalate, technological properties.

Бугунги кунда дунёда полиэтилентерефталат полимерини ишлаб чиқариш ҳажми 130 млн. тоннагача ортди. Полиэтилентерефталатнинг 27%, тоннаси полимер қадоклар – бутилкалар ишлаб чиқаришда, 65% га яқини полэстер тола олишда 3 % бошқа соҳаларда қўлланилади. Ушбу микдордаги полимер буюмлари фойдаланилгандан сўнг шунча микдорда полимер чиқиндилари ҳосил бўлади. Бу борада уларни фойдали хом-ашёга айлантириш, қайта ишлаш усуллари яратишга қаратилган илмий ишлар алоҳида аҳамиятга эга. Дунёда ва Республикамизда кенг тарқалган поликонденсацион полимер чиқиндиларидан бири полиэтилентерефталат (ПЭТ) сақлавчи қадоклардир.

Юқоридаги маълумотлар асосида полиэфир толалари йилдан йилга ўсишини сақланиши яна бир бор ушбу йўналишда ишлар олиб боришимизга асос бўла олади.

Ўзбекистонда йилига тахминан 65 минг тонна ПЭТ қадокловчи (бутилка, флакон) пластик идишлар ишлатилади. Ҳар бир Ўзбекистон фуқаросига тахминан 165 кг маиший чиқинди тўғри келади. Республикада 10

га яқин заводларда ПЭТ бутилка қолдиқ маҳсулотларга қайта ишлов бериш билан шуғулланиб келмоқда. Улардан бири PET Recycling Group. Бу компания майдаланган ПЭТ (флекса) ва гранула ишлаб чиқармоқда [1]. Бу чиқинди маҳсулот синтетик тола ишлаб чиқариш учун идеал хом ашё манбасидир.

Шу билан бирга ҳозирда Самарқанд вилоятида ишлаб чиқариш ҳажми 10 минг тонна/йилига бўлган ПЭТ бутилкаларни флексага айлантириб ва ПЭТ гранула хом ашёси асосида синтетик (PET POY) полиэстер толаси ишлаб чиқарилмоқда. Ушбу чиқарилган иплар ёрдамида турли текстил материаллар олишда хизмат қиляпти.

Адабиётлардан ва олимлар томонидан олиб борилаётган тадқиқотлардан ПЭТ синтез қилишнинг асосий хом-ашёси сифатида иккиламчи полиэтилентерефталатни этиленгликол билан алкоғолиш маҳсулоти бўлган бисгидроксиэтилентерефталат (БГТФ) ҳисобланади. Юқоридаги баён қилинган маълумотларни инобатга олиб, 2016 йилдан бери Тошкент кимё-технология институти Т.Р. Абдурашидов номидаги Юқори молекулали бирикмалар ва пластмассалар технологияси кафедраси олимлари профессор Магруппов бошчилигида иккиламчи полиэтилентерефталатни этиленгликол билан алкоғолислаб БГТФ олиш устида изланишлар олиб бориляпти [2].

Олдинги тадқиқотларимизда биз ИПЭТни алкоғолислаб БГТФ олиш шароитлари, уларга таъсир қилувчи омиллар (реакция давомийлиги, катализатор миқдори ва тури), маҳсулот тузилиши, БГТФ чиқиш унумига таъсир қилувчи омилларни кўриб чиқилган эди ва ҳозирда ушбу жараённи такомиллаштириш устида тадқиқотлар олиб бориляпти. Олиб борилган тадқиқотлар натижасида қўйидаги хоссаларга эга бўлган бисгидроксиэтилентерефталат ҳосил бўлган эди (1-жадвал).

1-жадвал

Номи	Суюқланиш харорати, °С	Ўрта молекуляр масса	Гидрокси л сони, %
БГТФ ИПЭТ асосида	109-110	261	13,3

1-жадвалдан кўриниб турибдики БГТФни хоссалари умумий хоссаларига тўғри келяпти. Шуларни инобатга олиб, кейинги босқич тадқиқотларимизни олинган БГТФ асосида бирламчи полиэтилентерефталат синтез қилишга шароитларини ўрганиш, саноат усулида полиэтилентерефталат синтез қилиш ва уларни технологик хоссаларини солиштиришга қаратилди.

Дастлабки тадқиқотларни [3] адабиётнинг 142 бетида келтирилган 24-чи расм кўрилмасини йиғишдан бошланди ва ушбу кўрилмада диметилтерефталатдан (ДМТФ) бисгидрокситерефталат синтез қилиш усули

Ўзлаштирилди ҳамда олинган маҳсулотни хоссаларини аниқлади ва уни иккиламчи ПЭТ асосида олинган БГТФ билан солиштирилди (2-жадвал).

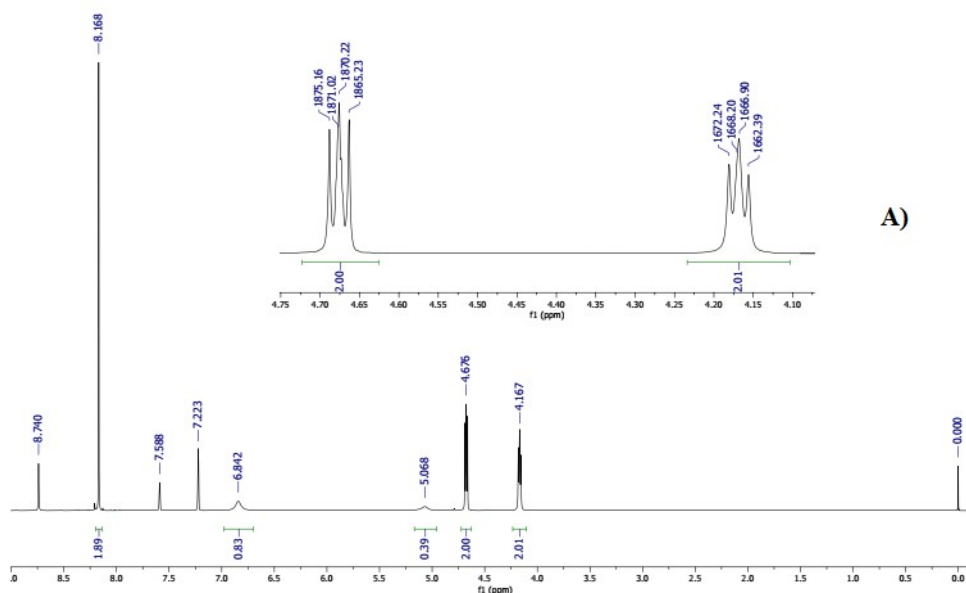
2-жадвал

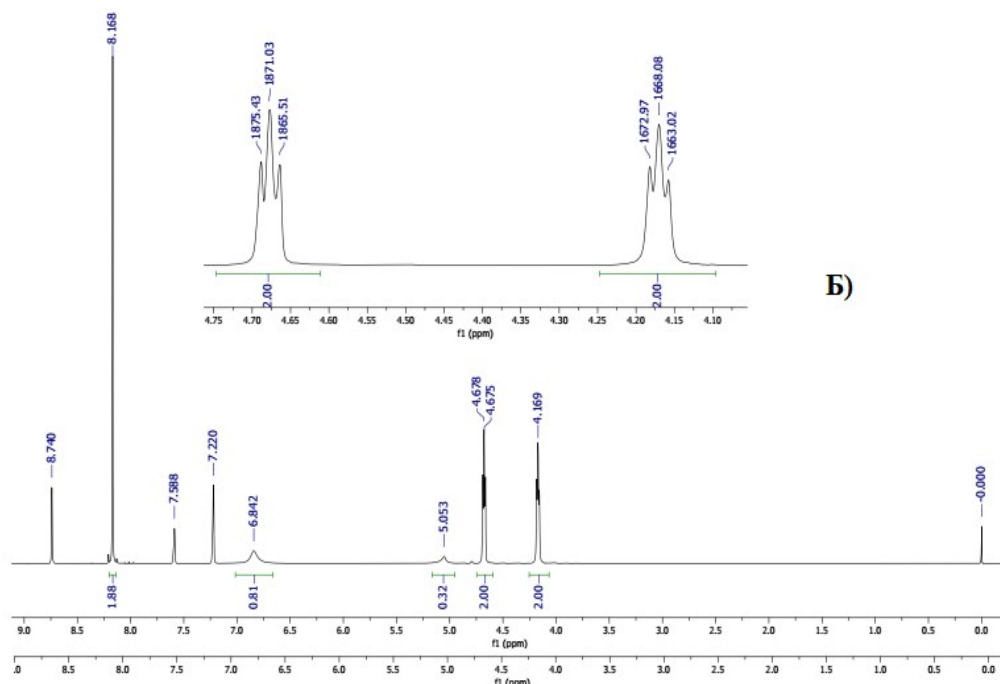
№	Номи	Суюқланиш ҳарорати, °С	Ўрта молекуляр масса	Гидроксил сони, %
1	БГТФ ДМТФ асосида	109-112	231/241	
2	БГТФ ИПЭТ асосида	109-110	261/245	13,3

2-жадвалдан кўриниб турибдики, саноат усулида синтез қилинган БГТФ нинг физик-кимёвий хоссалари иккиламчи ПЭТ асосида синтез қилинган БГТФ физик-кимёвий хоссалари бир бири билан мос келиши аниқланган.

Сўнгра синтез қилиб олинган бис-(2-гидроксиэтилен) терефталатнинг ядро магнит резонанс (ЯМР) ёрдамида структура тузилишини ўргандик.

Бис-(2-гидроксиэтилен) терефталатнинг ЯМР спектри куйидаги 1-расмда келтирилган.

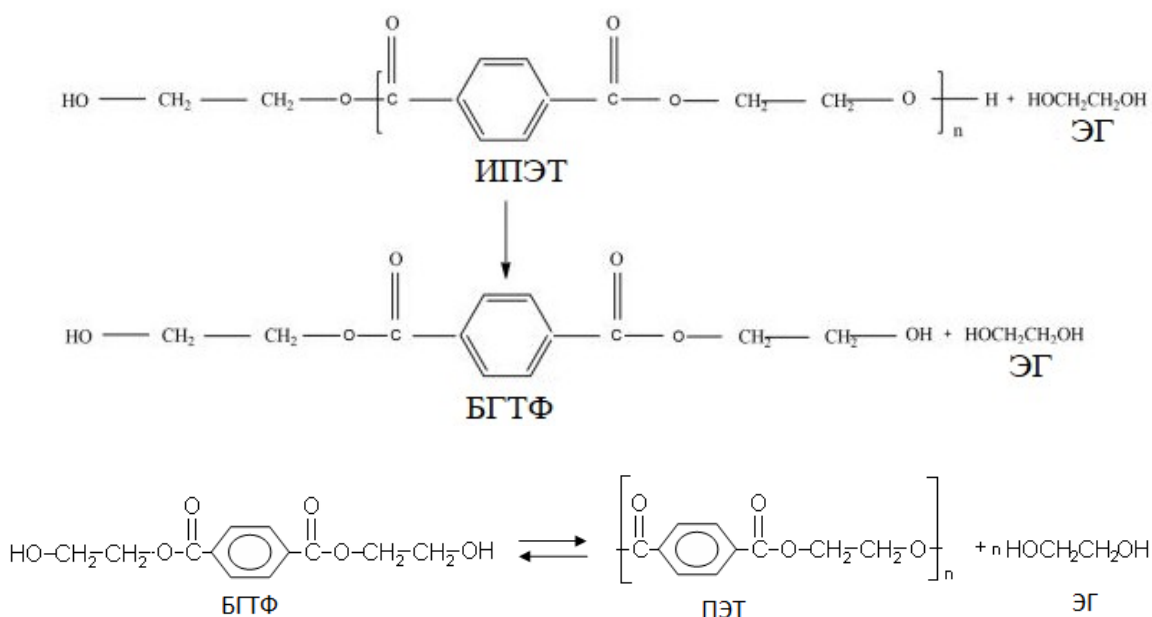




1- Бис-(2 -гидроксиэтилен)терефталатларнинг ЯМР спектри а) ИПЭТ асосида; б) ДМТФ асосида.

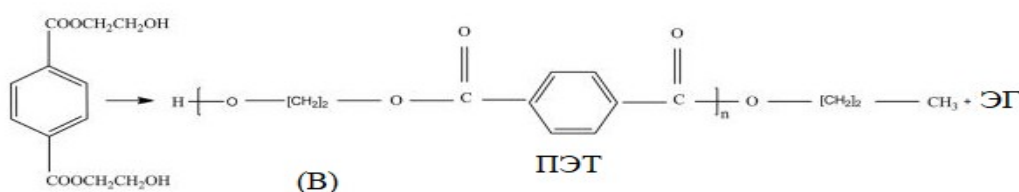
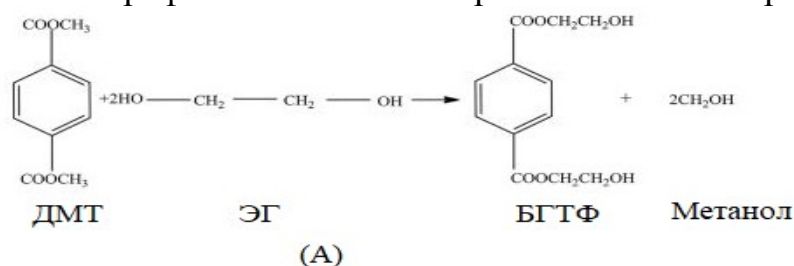
ЯМР спектри, сигналлар 1, 2, 3 ва 4 деб белгиланган ароматик ҳалқанинг протонларига тегишли ($\delta\text{H}=8,11$ ppm, s, 4H), гидроксил гуруҳлари ($\delta\text{H}= 4,96$ ppm, t, 2H), метиленлар (-CH₂-) –ОН гуруҳларига улашган ($\delta\text{H}= 3,53$ ppm, m, 4H), метиленлар (-CH₂-) га улашган - COO гуруҳлари ($\delta\text{H}= 4,33$ ppm, t, 4H), соҳаларда кузатилди. Бундан шундай хулоса қилиш мумкинки, иккиламчи полиэтилентерефталат ва ДМТ асосида синтез қилинган БГТФ ларнинг ЯМР спектрлари бир –бирига яқинлигини кўриш мумкин[3].

Навбатдаги тадқиқотимизда алкоғолиз маҳсулотидан олинган БГТФ асосида полиэтилентерефталат синтез қилишга эришдик ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўргандик. Ушбу жараёнларнинг реакция тенгламалари куйида келтирилган:



2-расм. БГТФ асосида полиэтилентерефталат синтез қилиш услублари.

Олинган натижаларини саноатда олинадиган БГТФ ва унинг асосидаги полиэтилентерефталатнинг хоссалари билан солиштирилди.



3-расм ДМТ асосида полиэтилентерефталат синтез (периэтерификация) қилиш механизми

Олинган натижалар 3- жадвалида келтирилган.

3-жадвал

Олинган БГТФ ва улар асосида синтез қилинган ПЭТ ни хоссалари

№	Номи	Суюқланиш ҳарорати, °С	Ўрта молекуляр оғирлиги (г/моль)	Гидроксил сони, %
1	БГТФ ДМТФ асосида	109-112	231	13,8
2	БГТФ ИПЭТ асосида	109-110	261	13,3
3	Тоза ПЭТ	253-258	29510~42657	
4	Иккиламчи ПЭТ	220-238	19952	
5	БГТФ (ДМТФ) асосида ПЭТ	239-247,13	22838	
6	БГТФ асосида ПЭТ	245-248,1	23896	

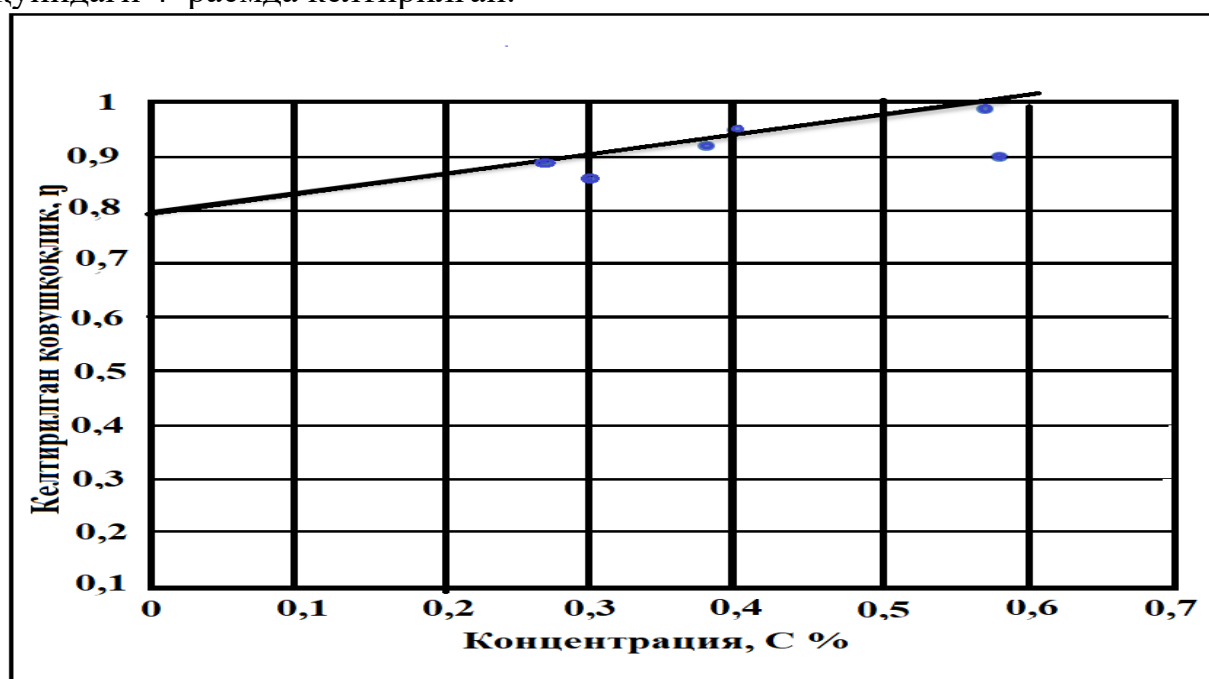
Синтез қилиб олинган полиэтилентерефталатнинг характеристик қовушқоқлиги вискозиметрик усул ёрдамида аниқланди. Олинган полиэтилентерефталатнинг 60/40 дихлоретан/фенолдаги 1 % ли суюлтирилган эритмаси тайёрланди ва капиллярининг диаметри 1.31 мм бўлган вискозиметр ёрдамида характеристик қовушқоқлиги аниқланди[4]. Олинган натижалар қуйидаги 4—жадвалда келтирилган.

4—жадвал

Полиэтилентерефталатнинг 60/40 дихлоретан/фенолдаги суюлтирилган эритмасининг ўтиш вақти ва қовушқоқликлари

№	Эритма концентрацияси, %	Эритманинг ўтиш вақти, сек	$\eta_{\text{нис}} = t_1/t_0$	$\eta_{\text{сол}} = t_1/t_0 - 1$	$\eta_{\text{кел}} = \eta_{\text{сол}}/C$	$\eta_{\text{лог}} = \ln \eta_{\text{нис}}/C$	$[\eta]$
1	0 (эритувчи)	25	—	—	—	—	—
2	0,5	41.4	1.65	0.65	0.65	1	0.8
3	0,25	40.15	1.6	0.6	0.72	0.83	
4	0,125	37.6	1.5	0.5	0.7	0.71	
5	0,0625	36.25	1.45	0.45	0.75	0.6	

Олинган натижалар асосида эритманинг характеристик қовушқоқлиги ва эритманинг концентрацияси орасидаги боғлиқлик графиги тузилди ва қуйидаги 4–расмда келтирилган.



4-расм. Полиэтилентерефталат учун келтирилган қовушқоқлигининг концентрацияга боғлиқлик графиги

Юқорида келтирилган Марк-Кун Хаувинк тенгламасига мувофиқ полимернинг ўртача молекуляр массаси аниқланди. Полиэтилентерефталат учун K ва α нинг қийматлари $\eta = 0,8$ ва (1) формула қуйидагича кўринишга келади:

$$\lg M = \frac{\lg \eta - \lg K}{\alpha}; \text{буерда } K = 1,7 \cdot 10^{-4}; \alpha = 0,83 \quad (1)$$

$$\lg M = \frac{\lg 0,8 - (1,7 \cdot 10^{-4})}{0,83}$$

$$M_r = 10^{4,42} = 26302 \text{ г/моль}$$

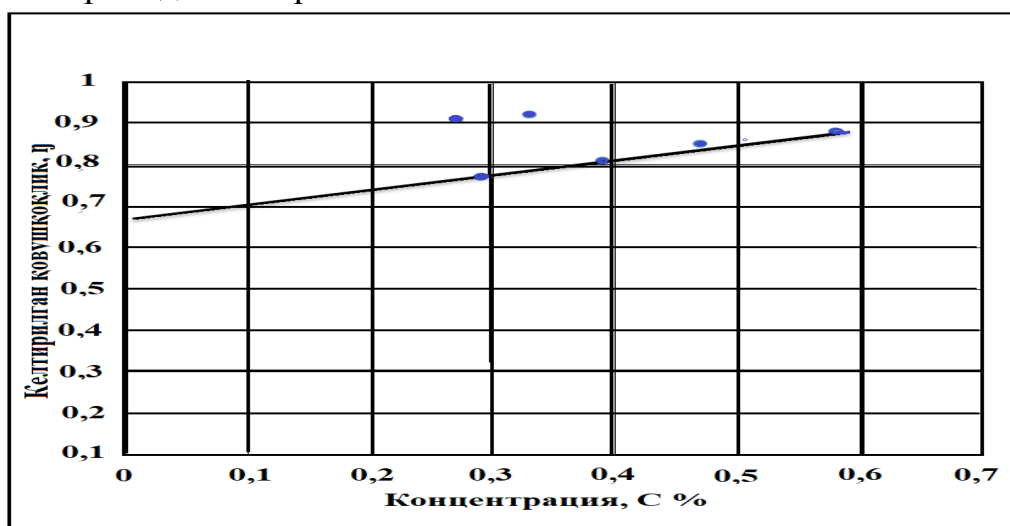
Ҳисоблаш натижасида полиэтилентерефталатнинг ўртача молекуляр массаси 26302 г/мольга тенг эканлиги аниқланди.

**Бис-(2-гидроксиэтилен) терефтлат асосида олинган
Полиэтилентерефтлатнинг 60/40 дихлоретан/фенолдаги суюлтирилган
эритмасининг ўтиш вақти ва қовушқоқликлари**

5-жадвал

№	Эритма концентрацияси, %	Эритманинг ўтиш вақти, сек	$\eta_{\text{нис}} = t_1/t_0$	$\eta_{\text{сол}} = t_1/t_0 - 1$	$\eta_{\text{кел}} = \eta_{\text{сол}}/C$	$\eta_{\text{лог}} = \ln \eta_{\text{нис}}/C$	$[\eta]$
1	0 (эритувчи)	5.8	–	–	–	–	–
2	0,5	8.91	1.54	0.54	0.54	1	0.67
3	0,25	8,51	1.47	0.47	0.57	0,83	
4	0,125	8.17	1.4	0.4	0.56	0,71	
5	0,0625	7.96	1.37	0.37	0.6	0,625	

Олинган натижалар асосида эритманинг характеристик қовушқоқлиги ва эритманинг концентрацияси орасидаги боғлиқлик графиги тузилди ва қуйидаги 5–расмда келтирилган.



**5–расм. Бис-(2-гидроксиэтилен) терефтлат асосида синтез олинган
полиэтилентерефтлатни келтирилган қовушқоқлигининг
концентрацияга боғлиқлик графиги.**

Юқорида келтирилган Марк-Кун Хаувинк тенгламасига мувофиқ полимернинг ўртача молекуляр массаси аниқланди. полиэтилентерефтлат учун K ва α $\eta = 0,67$ ва (1) формула қуйидагича кўринишга келади[5]:

$$\lg M = \frac{\lg \eta - \lg K}{\alpha}; \text{ буерда } K = 1,7 \cdot 10^{-4}; \alpha = 0,83 \quad (1)$$

$$\lg M = \frac{\lg 0,67 - (1,7 \cdot 10^{-4})}{0,83}$$

$$M_r = 10^{4,33} = 21838 \text{ г/моль}$$

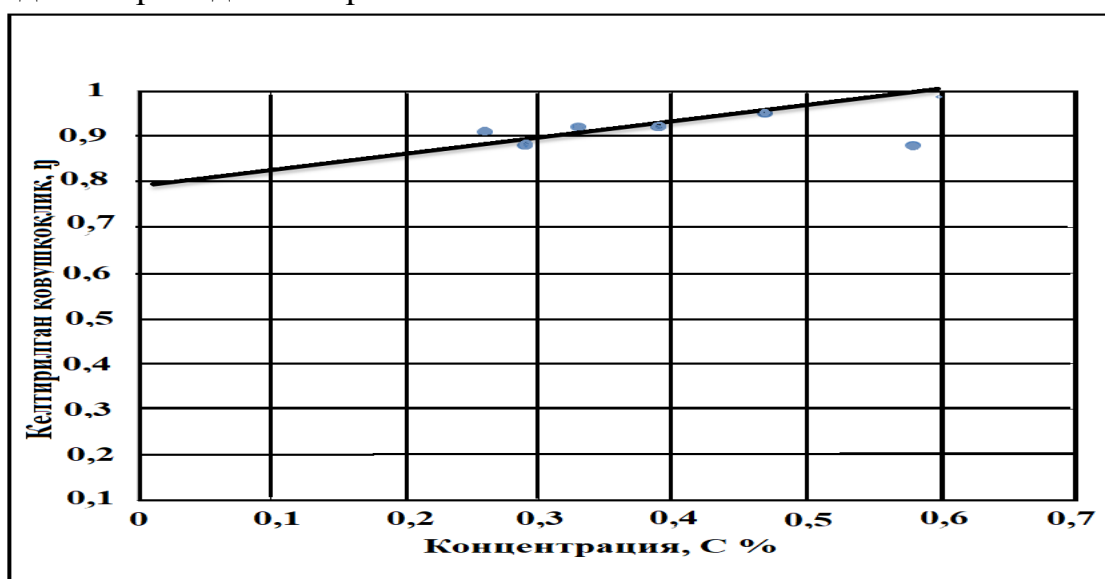
Ҳисоблаш натижасида Бис-(2-гидроксиэтилен) терефталат асосида олинган полиэтилентерефталат нинг ўртача молекуляр массаси 21838 г/мольга тенг эканлиги аниқланди.

6-жадвал

Диметилтерефталат асосида олинган Полиэтилентерефталатнинг 60/40 дихлоретан/фенолдаги суюлтирилган эритмасининг ўтиш вақти ва қовушқоқликлари

№	Эритма концентрацияси, %	Эритманинг ўтиш вақти, сек	$\eta_{\text{нис}} = t_1/t_0$	$\eta_{\text{сол}} = t_1/t_0 - 1$	$\eta_{\text{кел}} = \eta_{\text{сол}}/C$	$\eta_{\text{лог}} = \ln \eta_{\text{нис}}/C$	$[\eta]$
1	0 (эритувчи)	5.43	—	—	—	—	—
2	1	8.56	1.58	0.58	4.8	0.12	0.79
3	0.83	7.89	1.45	0.45	4.5	0.1	
4	0.71	7.56	1.39	0,39	4.7	0.83	
5	0,62	7.43	1,37	0,37	5.7	0.648	

Олинган натижалар асосида эритманинг характеристик қовушқоқлиги ва эритманинг концентрацияси орасидаги боғлиқлик графиги тузилди ва қуйидаги 6-расмда келтирилган.



7-расм. Диметилтерефталат асосида олинган полиэтилентерефталат учун келтирилган қовушқоқлигининг концентрацияга боғлиқлик графиги

Юқорида келтирилган Марк-Кун Хаувинк тенгламасига мувофиқ полимернинг ўртача молекуляр массаси аниқланди. полиэтилентерефталат учун K ва α нинг қийматлари $\eta = 0,79$ ва (1) формула қуйидагича кўринишга келади:

$$\lg M = \frac{\lg \eta - \lg K}{\alpha}; \text{буерда } K = 1,7 \cdot 10^{-4}; \alpha = 0,83 \quad (1)$$

$$\lg M = \frac{\lg 0,79 - (1,7 \cdot 10^{-4})}{0,83}$$

$$M_r = 10^{4.43} = 26915 \text{ г/моль}$$

Ҳисоблаш натижасида Диметилтерефталат асосида олинган полиэтилентерефталатнинг ўртача молекуляр массаси 26915 г/мольга тенг эканлиги аниқланди.

Синтез қилинган намуналарни характеристик қовушқоқлиги келтирилган Марк-Хувин тенгламалари асосида аниқланилди. Аниқланган кўрсаткичлар 7-жадвалда келтирилган.

7-жадвал

Синтез қилинган ПЭТ ва саноат намуналарини технологик хоссалари

Номи	Кўрсаткичлар		
	Характеристик қовушқоқлик, $[\eta]$	Ўртача молекуляр оғирлиги г/моль	Зичлик, г/см ³
Бирламчи ПЭТ	0,91	42657	1.394
Иккиламчи ПЭТ	0,63	19952	1.248
ДМТФ асосида ПЭТ	0,73	23865	1.284
БГТФ асосида ПЭТ	0,68	21896	1.278

7- жадвалдан кўришиб турибдики, олиб борилган тадқиқотлар шуни кўрсатдики, иккиламчи полиэтилентерефталат этиленгликол билан алкоголизлаб, олинган бирламчи полиэтилентерефталатнинг физик-кимёвий хоссалари, бирламчи ПЭТ ва анъанавий усулларда олинган ПЭТлар билан солиштирилганда уларнинг физик-кимёвий хоссалари яқинлиги аниқланди. Олинган натижалар ўзини аниқлиги ва қайтарувчанлиги билан ўз тасдиғини топди.

Шундай қилиб, иккиламчи полиэтилентерефталат этиленгликол билан алкоголизлаб, айнан бисгидроксиэтилентерефталат ҳамда уларни димерлари ҳосил бўлиши аниқланди. БГТФ ни ҳосил бўлиши ва чиқиш унумига қўлланилаётган катализатор, алкоголиз давомийлиги тўғридан тўғри таъсир кўрсатилиши аниқланди ва улар асосида олинган бирламчи ПЭТни анъанавий усулларда олинган ПЭТ билан солиштирилди. Синтез қилинган ПЭТ технологик хоссалари аниқланиб, олинган натижалар ўзини аниқлиги ва қайтарувчанлиги билан ўз тасдиғини топди. Келгуси тадқиқотларимиз БГТФдан ПЭТ синтез қилиш шароитларини такомиллаштириш ҳамда тола олиш учун яроқли ПЭТ синтез қилишга қаратамиз.

АДАБИЁТЛАР

1. От бутылки к бутылке: как в Узбекистане перерабатывает пластик. “ЛИВЕНЬ.Living Asia”.<http://livingasia.online/category/stories>.
2. Angel B. Polyester Fibres. The 23RD PCI Consulting Group European Polyester Industry Conference, 3 October, Berlin. Available at: <https://www.plastics.ru/pdf/journal/2015/12/PET.pdf>. (01.02.2016).
3. Masardi N., G.S.I. PET market Overview. CREON, Moskva. Available at: <http://arpet.ru/material/4824>. (accessed 18.02.2015).
4. Абдувохидов И.Қ., Хошимов Қ.Н., Жураев А.Б. Бисгидрокситерефталат олиш шароитларини ўрганиш. Материалы. Республиканская научно – техническая конференция. Ресурсо – и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные и нанокоспозиционные материалы, ТГТУ им. И. Каримова, - С.88-89.
5. А.П. Григорьев, О.Я. Федотова Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластических масс. Учебн. пособие для химико-технологических специальностей вузов. М., «Высш. школа», 1971. 232 с.
6. Казицын Л. А., Куплетска Н. Б. Применение УФ -, ИК -, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М., Изд-в Моск. ун-та, 1979, 240 с.
7. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М.Бондоренко. «Лабораторный практикум по технологии высокомолекулярных соединений». – Л: Химия.1972. 415с.