

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ПОЛИМЕРИ

инж. Симона Мирославова Захова

*Получаване на фосфорсъдържащи продукти с добавена
стойност на основата на отпадъчен ПЕТ*

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд
за присъждане на образователната и научна степен „ДОКТОР”

Научен ръководител: Доц. д-р инж. Виолета Митова

Научен консултант: Проф. дхн Кольо Троев

София, 2024

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ПОЛИМЕРИ

инж. Симона Мирославова Захова

*Получаване на фосфорсъдържащи продукти с добавена
стойност на основата на отпадъчен ПЕТ*

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд

за присъждане на образователната и научна степен „ДОКТОР”

Професионално направление: 4.2. Химически науки

Научна специалност: Полимери и полимерни материали

Научен ръководител: **Доц. д-р инж. Виолета Митова**

Научен консултант: **Проф. дхн Кольо Троев**

София, 2024

Дисертационният труд е обсъден и допуснат до защита на заседание на Колоквиума на Института по полимери - БАН.

Дисертационният труд е изложен на 118 страници, включва 37 фигури, 8 таблици и 10 схеми. Използвани са 306 литературни източника. Резултатите са публикувани в 2 научни статии и са докладвани на 7 научни форума.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 28.02.2025 г. от 14:00 ч. на заседание на научното жури в Института по полимери – БАН.

Материалите по защитата са на разположение на интересующите се в канцеларията на Институт по полимери - БАН; София, ул. "Акад. Г. Бончев", бл. 103В.

Автор: инж. Симона Мирославова Захова

Заглавие: Получаване на фосфорсъдържащи продукти с добавена стойност на основата на отпадъчен ПЕТ

Бих искала да изкажа своята благодарност на моя научен ръководител доц. д-р инж. Виолета Митова за експертното ръководство по време на моята докторантура. Благодаря за предоставения ми от нея шанс и най-вече за оказаното доверие! Благодаря за получените безценни знания и съвети, за безрезервната подкрепа и разбиране, за градивната критика, за всеотдавателната и неоценима помощ. Благодаря за търпението! Благодаря, че никога не спря да вярва в мен и в моите възможности! Благодаря за всичко, на което ме научи!

Специални благодарности дължа на проф. д-рн Кольо Троев и проф. д-р Нели Косева за това, че винаги бяха на разположение при решаването на научни проблеми и практически въпроси свързани с моята работа.

Дължа благодарност на колегите доц. д-р инж. Ивелина Цачева и гл. ас. Зорница Тодорова за помощта, която ми оказаха при лабораторната работа, за коментарите, които направиха върху текста на дисертацията и разбира се за приятелската подкрепа.

Огромна благодарност на целия колектив на лаборатория “Фосфорсъдържащи мономери и полимери” при ИП-БАН за това, че са прекрасни колеги и винаги можех да разчитам на тях.

Благодаря на ръководството и служителите на Института по полимери за възможността да работя в приятна творческа атмосфера, за оказаната административна помощ във всички етапи на обучението ми в ОНС “доктор”.

Благодаря на моето семейство!

Използвани съкращения

CR – овъглен остатък

DP- разграден продукт

DP/PPD – продукт получен при взаимодействие на разграден продукт от гликолиза на ПЕТ и дихлорид на фенилфосфонова киселина

DP/TMP - продукт получен при взаимодействие на разграден продукт от гликолиза на ПЕТ и триметилфосфат

DSC - диференциална сканираща калориметрия

FTIR- инфрачервена спектроскопия

GPC – гелпроникваща хроматография

M_n-средна бройна молекулна маса

M_w-средна тегловна молекулна маса

MW нагряване – микровълново нагряване

NMR – ядрено магнитен резонанс

PDI – индекс на полидисперсност

TGA – термогравиметричен анализ

TiP – титанов(IV)фосфат, катализатор

UV- vis спектроскопия- ултравиолетова и видима спектроскопия

XRD – рентгеноструктурен анализ

БХЕТ - бис(2-хидроксиетил) терефталат

ДМТ – диметилтерефталат

ДХФФК – дихлорид на фенилфосфоновата киселина

ЕГ - етиленгликол

ПЕТ – полиетилентерефталат

ТЕА – триетиламин

ТЕА.НСL – триетиламин хидрохлорид

ТЕФ – триетилфосфат

ТК – терефталова киселина

ТМФ – триметилфосфат

ТХФ- тетраhydroфуран

I. ВЪВЕДЕНИЕ

В последните години опазването на околната среда и живота в екосистемите е с приоритет в изследванията и разработките на учени от цял свят. Замърсяването на планетата с отпадъчни продукти от различни производствата за нуждите на бита и индустрията нараства и застрашава природното екоравновесие. Повишеното потребление на пластмасови материали, които имат висока атмосферна устойчивост и ниска биоразградимост, все повече налага нуждата от разработването на технологии, които да осигурят намаляване на натрупаните пластмасови отпадъци.

Полиетилентерефталатът (ПЕТ) е сред най-използваните полимери в две основни области на приложение - текстилна и опаковъчна индустрия. Много от приложенията на полимера са за производство на продукти за еднократна употреба, които имат кратък живот, бързо се превръщат в отпадъци, като по този начин създават икономически и екологични проблеми. Основните методи за рециклиране на ПЕТ са първично (преработка на технологичен отпадък), механично, химично и ензимно разграждане, както и пиролиза. Методът на механично рециклиране не решава проблема за оползотворяване на отпадъците от ПЕТ, а се отнася до тяхното механично смилане и получаване на различни изделия при повторна преработка на материала. Ензимната хидролиза на полиестера има сериозни ограничения за прилагане в индустриален мащаб, а пиролизата е приложима за пластмасови отпадъци, които не могат да бъдат рециклирани чрез друг метод.

Особено значение за оползотворяването на ПЕТ има химичното му рециклиране чрез солволиза. Методът включва солволиза на полиестера в излишък на реагентите като вода (хидролиза), алкохоли (алкохолиза), гликоли (гликолиза), амини (аминолиза) и амоняк (амонолиза). Механизмът на гликолиза в същността си представлява разкъсване на естерни връзки под действие на гликол, в резултат на което се получават бис(2-хидроксиетил) терефталат (БХЕТ) и олигомери. Разработването и прилагането на високоефективни катализатори, оптимизирането на различни реакционни условия, като време за провеждане на реакцията, съотношение ПЕТ:катализатор, ПЕТ:гликол, прилагане на микровълново нагряване и други водят до ефективно разграждане при относително меки условия, пълно превръщане на ПЕТ и постигане на висок добив на мономер. Чрез лесно осъществими процедури като екстракция с вода и кристализация той може да бъде изолиран от

получената разградена смес и включен както в синтез на нов полимер (ПЕТ), така и в състава на голямо разнообразие от други полимерни продукти с висока добавена стойност като полиуретани, ненаситени полиестери, винилови естери и много др., включително и биополимери.

Отпадъчните пластмаси могат да бъдат част от кръговата икономика чрез превръщането им в полезни продукти. Настоящата дисертация представя разработване на метод за решаване на проблема с отпадъците от ПЕТ чрез тяхното химично разграждане и повторна полимеризация в продукти с висока добавена стойност (т.нар. "upcycling" процес).

II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Целта на дисертационния труд е получаване на фосфорсъдържащи продукти с добавена стойност на основата на отпадъчен ПЕТ.

За постигане на целта, бяха поставени следните *задачи*:

1) Синтезиране и охарактеризиране на ефективен катализатор за провеждане на гликолиза на ПЕТ.

2) Химично разграждане на отпадъчни бутилки чрез процес на гликолиза и определяне на оптимални условия за протичане на процеса.

2.1) Гликолиза на отпадъчен ПЕТ в присъствие на катализатор при конвенционално нагряване;

2.2) Гликолиза на отпадъчен ПЕТ в присъствие на катализатор при микровълново нагряване;

2.3) Охарактеризиране на продуктите от разграждането и доказване на структурата им;

3) Получаване и охарактеризиране на фосфорсъдържащи продукти на основата на получения продукт от гликолизата на ПЕТ.

3.1) Получаване и охарактеризиране на полифосфонати;

3.2) Получаване и охарактеризиране на полифосфати;

4) Определяне на област на приложение на получените материали.

III. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

1. Получаване и охарактеризиране на титанов(IV)фосфат катализатор (TiP)

Първата задача на настоящата работа е синтезиране на TiP катализатор. Той беше получен при взаимодействието на титанов (IV) хлорид и ТЕФ при молно съотношение 1:5 (схема 1). Количеството на Ti и P в състава на продукта бе определено чрез рентгенофлуоресцентен анализ, чрез който беше установено съотношение между Ti:P=1:2, което отговаря на структурата представена на схема 1. От широкоъгловата рентгенограма (Фигура 1) става ясно, че материалът е аморфен, с широк пик центриран около $2\theta=22.5$ [1].

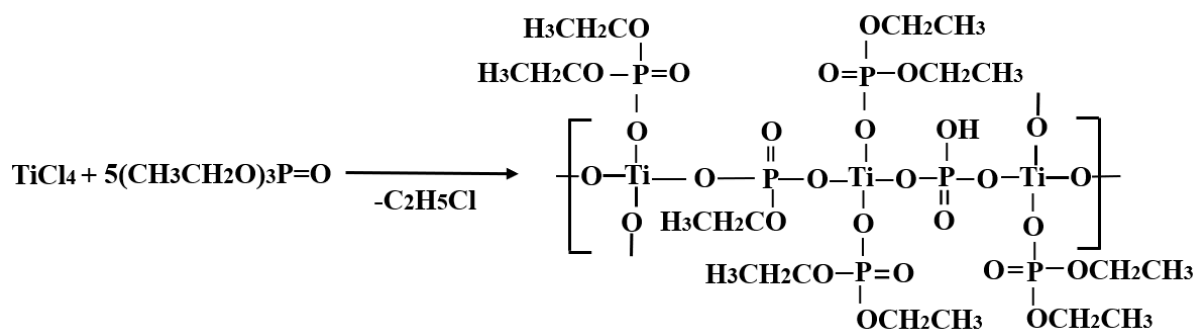
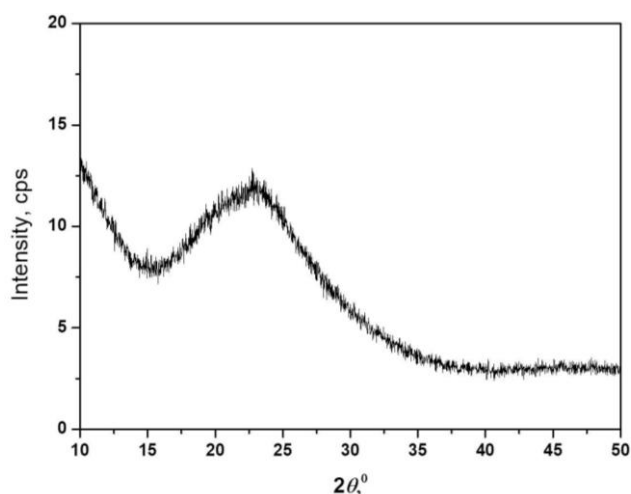


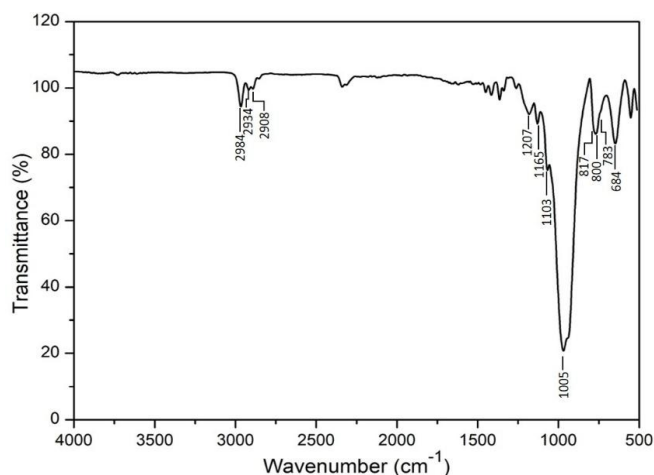
Схема 1. Синтез на TiP катализатор.



Фигура 1. Широкоъглова рентгенограма на TiP.

Структурата на получения TiP катализатор беше потвърдена и от направения анализ чрез инфрачервена спектроскопия. В ИЧ спектъра (Фигура 2) се наблюдава ивица при 684

cm^{-1} , отнасяща се за Ti-O връзката. Ивицата е в спектралната област, където се появява характерната абсорбция за TiO_2 [1]. Ивиците при 718 и 783 cm^{-1} са характерни за Ti-O-Ti връзките [2,3]. Абсорбцията в региона 980-1207 cm^{-1} се отнася за P=O, P-O-C и P-O-Ti връзките [4-7].

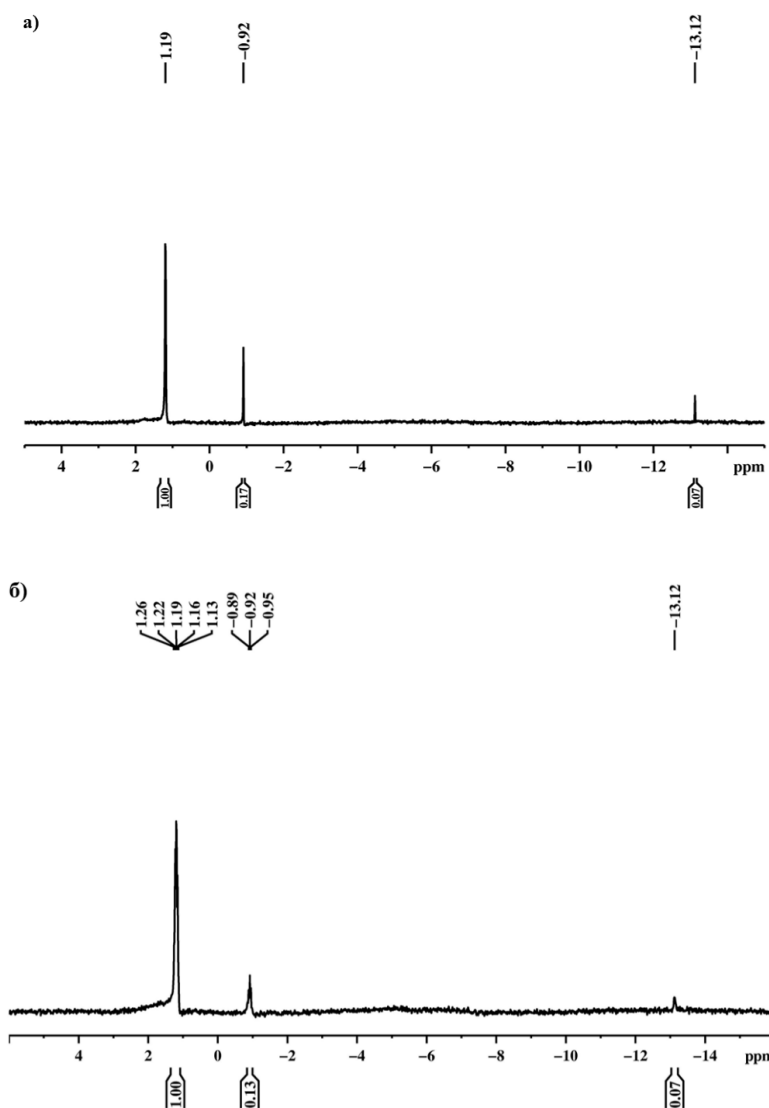


Фигура 2. FTIR спектър на TiP.

Структурата на катализатора бе потвърдена и от ^1H NMR анализ. В ^1H NMR спектър на TiP се наблюдават два сигнала - триплет при 1.29 ppm с константа на разцепване $^3J(\text{P,H})=7$ Hz, който е характерен за метилови протони от $-\text{POCH}_2\text{CH}_3$ структурата и мултиплет в региона 4.00-4.07 ppm характерен за $-\text{POCH}_2\text{CH}_3$ протоните.

Полученият катализатор е охарактеризиран с $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ и ^{31}P NMR анализи (Фигура 3а и 3б). От $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектър на TiP (Фигура 3а) се виждат сигнали за три вида фосфорни атоми при 1.19, -0.92 и при -13.12 ppm. В ^{31}P NMR спектър на катализатора (Фигура 3б), сигналът при 1.19 ppm представлява квинтет, който може да се отнесе за фосфорен атом със следните заместители $-\text{Ti}(\text{O})\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$. Сигналът при -0.92 ppm е триплет, който се определя от фосфора от следната структура $-\text{Ti}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-\text{O}-\text{Ti}-$. Третият сигнал е синглет при -13.12 ppm, който може да бъде отнесен за фосфорния атом от структурата $-\text{Ti}-\text{O}-\text{P}-\text{O}(\text{O})(\text{OH})-\text{O}-\text{Ti}-$, вероятно получена чрез реакция на деалкилиране на етоксигрупата [8]. Съдържанието на тази структура в продукта е по-малко от 8 %. Данните от NMR анализите потвърждават наличието на структурните фрагменти представени на схема 1. Съотношението на интегралните интензивности на сигналите показва сходно съдържание на тези три структури, както е посочено на схема 1.

Резултатите от направените анализи ни дават основание да приемем, че е получен хетероверижен катализатор с добре дефинирана структура и състав.



Фигура 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR спектър (а) и ^{31}P NMR спектър (б) на TiP.

2. Гликолиза на отпадъчен ПЕТ при конвенционално и MW нагряване

2.1. Влияние на реакционните условия при процес на разграждане и анализ на продуктите от гликолизата на ПЕТ

При процеса на гликолиза, ПЕТ с високо молекулно тегло реагира с гликол (най-често ЕГ), което води до частична или пълна деполимеризация на полиестера. Факторите, които

влияят за постигане на висок добив на мономер са: използване на разграждащ агент в излишък, време за протичане на реакцията и концентрация на катализатора. Една от задачите на настоящата работа е чрез оптимизиране на процеса на гликолиза да се постигне пълно разграждане на ПЕТ. Индикатор за край на реакцията се приема пълното разграждане на ПЕТ флейките. За да се избегне възстановяване и рециклиране на големи количества ЕГ, гликолизата на ПЕТ беше поведена при молно съотношение ПЕТ:ЕГ=1:2.77, т.е масата на вложения ЕГ е 90 % от тази на полимера. По този начин, ЕГ се използва едновременно като реагент и като разтворител.

С цел да се намали времето на разграждане беше приложено MW нагряване. Известно е, че чрез прилагане на MW нагряване необходимата температура за провеждане на дадена реакция се достига за по-кратко време. Коефициентът на загуба ($\tan \delta$) на ЕГ е 1.35 [9], което означава, че той може да абсорбира достатъчно енергия, за да достигне „топлинен“ микровълнов ефект при температура от 200 °С, при която разграждането може да се проведе без сусептор (топлопредаващ тефлонов диск). В този случай, ЕГ освен като реагент и разтворител има функция и на MW абсорбер. За сравнение, беше поведено разграждане и при конвенционално нагряване. Условиата, при които бяха извършени експериментите са представени в Таблица 1 и Таблица 2.

Таблица 1. Гликолиза на ПЕТ при конвенционално нагряване, с различно количество TiP катализатор, при молно съотношение ЕГ:ПЕТ (повтарящи се звена) =2.77 и температура от 200 °С.

| проба | TiP (wt. %) * | време за реакция (min) |
|-------|---------------|------------------------|
| 1 | - | 540 |
| 2 | 0.05 | 215 |
| 3 | 0.1 | 195 |
| 4 | 0.2 | 170 |
| 5 | 0.3 | 155 |
| 6 | 0.5 | 165 |

* спрямо теглото на ПЕТ

Таблица 2. Гликолиза на ПЕТ при MW нагряване, с различно количество TiP катализатор, при молно съотношение ЕГ:ПЕТ (повтарящи се звена)=2.77 и температура от 200 °С.

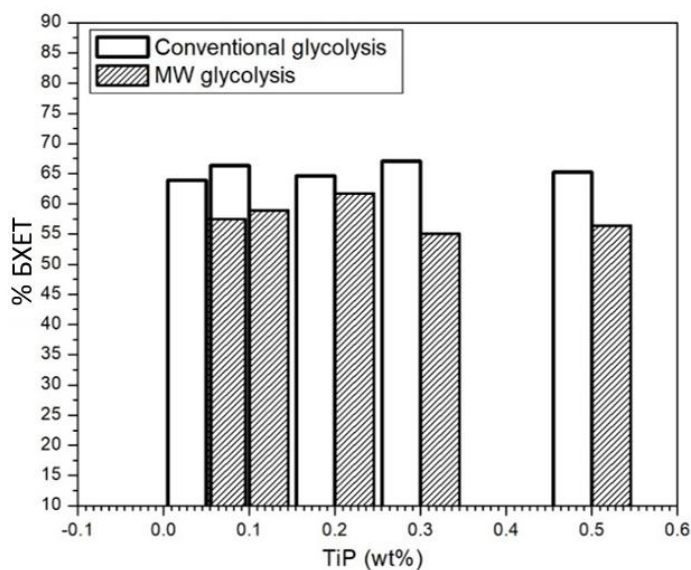
| проба | TiP (wt. %)* | мощност (W) | време за реакция (min) |
|-------|--------------|-------------|------------------------|
| 7 | - | 350 | 410 |
| 8 | - | 450 | 320 |
| 9 | - | 500 | 225 |
| 10 | 0.05 | 450 | 65 |
| 11 | 0.1 | 450 | 50 |
| 12 | 0.2 | 450 | 45 |
| 13 | 0.2 | 500 | 41 |
| 14 | 0.2 | 600 | 38 |
| 15 | 0.3 | 450 | 42 |
| 16 | 0.5 | 450 | 45 |

*спрямо теглото на ПЕТ

С цел да се сравни влиянието на TiP катализатора, първоначално разграждане беше проведено в отсъствие на катализатор при температура от 200 °С чрез прилагане съответно на конвенционално и MW нагряване. Установено беше, че чрез прилагане на конвенционално нагряване пълно разграждане на ПЕТ флейките се постига след 9 часа. Прилагането на MW нагряване доведе до значително намаляване на времето за протичане на реакцията (до 2 пъти), но без съществено увеличаване на количеството мономер в получения разграден продукт (проби 7-9, Таблица 4). Тези резултати биха могли да бъдат обяснени с това, че микровълните не влияят на активизиращата енергия на реакцията, но осигуряват равномерно нагряване в целия обем на сместа, което спомага за по-бързо завършване на разграждането. Гликолизата е равновесна, обратима реакция, а като обратна на нея протича реакция на поликондензация. С напредване на процеса на деполимеризация, протича и процес на поликондензация, което води до намаляване добива на мономер. Тези наблюдения ясно показват необходимостта от използване на катализатор при провеждане на гликолиза на ПЕТ.

За да се определи ефективността на получения катализатор, бяха проведени серия от експерименти при постоянно съотношение ПЕТ:ЕГ=1:2.77 и температура от 200 °С. Варирано беше количеството катализатор (0.05 wt %, 0.1 wt %, 0.2 wt %, 0.3 wt % и 0.5 wt

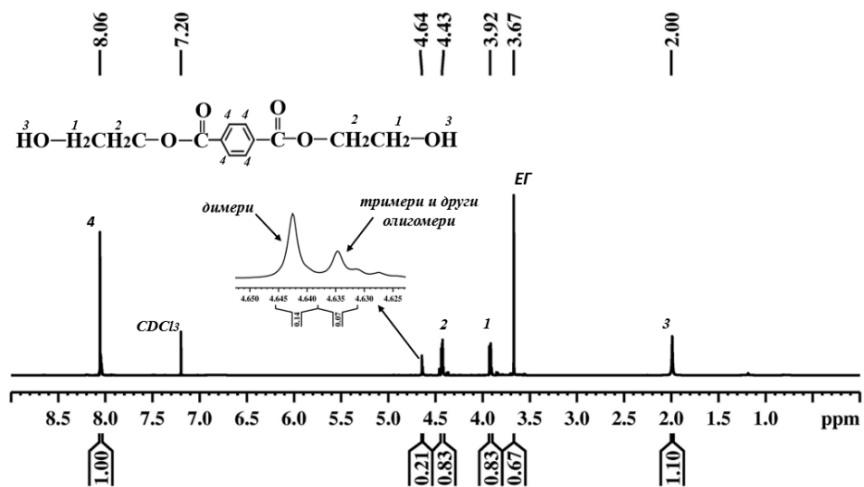
% спрямо количеството ПЕТ). Гликолизата, катализирана с TiP, беше проведена чрез прилагане на конвенционално (проби 2-6, Таблица 1) или MW нагряване (проби 10-16, Таблица 2), а влиянието на съдържанието му е показано на Фигура 4. Установено беше, че добавянето дори на минимално количество катализатор (от 0.05 wt %) има положителен ефект върху съдържанието на БХЕТ в разградния продукт (Таблицы 3 и 4), както при конвенционално, така и при MW нагряване. На фигура 4 е представена зависимостта на съотношението на БХЕТ в разградния продукт от количеството използван TiP. Както се вижда, при прилагане на конвенционално нагряване най-високо съдържание на БХЕТ в разградния продукт (67.1 %) е достигнато при използване на 0.3 wt % TiP, като реакционното време е 155 минути. При прилагане на MW нагряване, съдържание на мономер от 61.7 % е достигнато при използване на 0.2 wt % катализатор, за време от 45 минути.



Фигура 4. Съдържание на БХЕТ в разградния продукт, получен при използване на различни количества TiP катализатор, при конвенционално и MW нагряване.

Съставът на получения продукт от разграждане на ПЕТ е определен чрез NMR и FTIR анализи. В ^1H NMR спектъра на разградния продукт (Фигура 5) се наблюдава сигнал при 8.06 ppm, който може да се отнесе за ароматните протони от ядрото на терефталовия остатък. Сигналят за хидроксилните групи на ЕГ и продуктите от разграждането е при 2.00 ppm. Триплетите при 3.92 и 4.43 ppm са характерни за метиленовите протони съответно от $\text{CH}_2\text{-OH}$ и C(O)O-CH_2 структурите. Допълнителният сигнал в областта 4.64 ppm се отнася

за метиленовите протони от диестерните сегменти $[-C(O)O-CH_2-CH_2-OC(O)-]$, което се дължи на наличието на димери и тримери в състава на разградния продукт.



Фигура 5. 1H NMR спектър на разграден продукт от гликолиза на ПЕТ.

На база интегралните интензивности на тези сигнали е направен количествен анализ за състава на получения продукт от разграждането на ПЕТ. Количеството димери и тримери в разградната смес за проби 1, 5, 8 и 12, получени при различни условия на разграждане е представено в Таблица 5. Получените резултати за състава на разградния продукт са сравними с резултатите от GPC анализа на продуктите от разграждането (Таблица 3 и Таблица 4). Резултатите от NMR и GPC анализите потвърждават, че основните продукти от гликолизата на ПЕТ са БХЕТ, димери и тримери. От резултатите е видимо, че при различни условия за провеждане на деполимеризация (метод на нагряване и количество катализатор), при постоянно съотношение ЕГ:ПЕТ, количеството мономер (БХЕТ) в разградния продукт е почти едно и също. Времето, необходимо за разграждане на ПЕТ флейките е значително намалено (до 12 пъти), от 540 минути при прилагане на конвенционално нагряване (без използване на катализатор) и до 45 минути при използване MW нагряване и добавяне на 0.2 wt % TiP катализатор.

Съдържанието на БХЕТ в разградни продукти 1, 5, 8 и 12 е определено и чрез UV спектроскопия. Получените резултати (Таблица 5) са в много добро съответствие с резултатите от GPC и NMR анализите. Те недвусмислено показват ефективността на процеса на гликолиза, проведен чрез използване на MW нагряване. В допълнение освен значителното намаляване на време за реакция е установено и че съдържанието на БХЕТ е

сравнимо с това получено при конвенционално нагряване (~60 %). Провеждането на гликолиза чрез използване на MW нагряване води до значително намаляване на времето за провеждане на реакцията, както в присъствие, така и в отсъствие на катализатор. Съчетанието на MW нагряване и присъствието на TiP позволи съкращаване на реакционното време до 45 минути и получаване на БХЕТ с висок добив от над 75 % (Таблица 6).

Таблица 3. Състав на продуктите получени от гликолиза на ПЕТ, проведена при конвенционално нагряване, според GPC анализ.

| проба | GPC анализ на разграден продукт | | | |
|-------|---------------------------------|---------|----------|------------------|
| | БХЕТ % | димер % | тример % | тетрамер и др. % |
| 1 | 59 | 29 | 10 | 2 |
| 2 | 64 | 27 | 7 | 2 |
| 3 | 67 | 25 | 7 | 1 |
| 4 | 65 | 26 | 8 | 1 |
| 5 | 67 | 25 | 7 | 1 |
| 6 | 65 | 26 | 8 | 1 |

Таблица 4. Състав на продуктите получени от гликолиза на ПЕТ, проведена при MW нагряване, според GPC анализ.

| проба | GPC анализ на разграден продукт | | | |
|-------|---------------------------------|---------|----------|-------------------|
| | БХЕТ % | димер % | тример % | тетрамери и др. % |
| 7 | 45 | 33 | 16 | 6 |
| 8 | 49 | 29 | 13 | 9 |
| 9 | 48 | 39 | 13 | - |
| 10 | 58 | 28 | 10 | 4 |
| 11 | 59 | 28 | 10 | 3 |
| 12 | 62 | 28 | 8 | 2 |
| 13 | 52 | 29 | 12 | 7 |
| 14 | 56 | 29 | 11 | 4 |
| 15 | 55 | 29 | 12 | 4 |
| 16 | 57 | 28 | 11 | 4 |

Таблица 5. Състав на продуктите получени от гликолиза на ПЕТ, според GPC, NMR и UV анализи.

| проба | БХЕТ % | | | | димери % | | | тримери и др. % | | |
|-------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | NMR ^a | NMR ^b | GPC ^a | UV ^b | NMR ^a | NMR ^b | GPC ^a | NMR ^a | NMR ^b | GPC ^a |
| 1 | 64 | 52 | 59 | 62 | 24 | 20 | 29 | 12 | 10 | 12 |
| 5 | 61 | 53 | 67 | 64 | 28 | 24 | 25 | 11 | 10 | 8 |
| 8 | 47 | 37 | 49 | 48 | 34 | 27 | 29 | 19 | 15 | 22 |
| 12 | 61 | 49 | 62 | 58 | 26 | 21 | 28 | 13 | 11 | 10 |

a - без отчитане на количеството ЕГ в разградната смес; b - с отчитане на количеството ЕГ в разградната смес

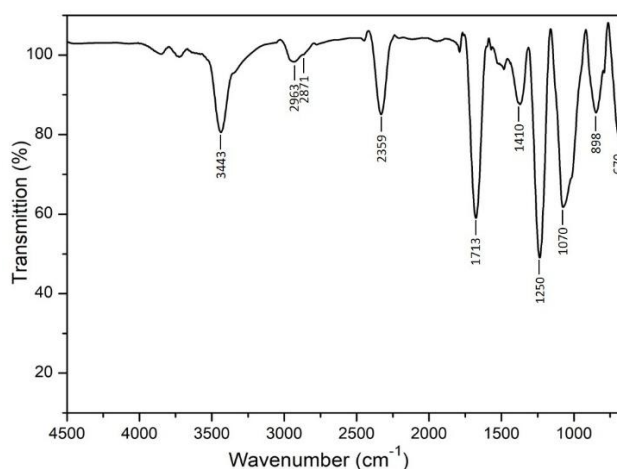
Таблица 6. Добив на БХЕТ получени от гликолиза на ПЕТ, според NMR и UV анализи.

| проба | метод на нагриване | TiP (wt %) * | време за разграждане (min) | добив, % | |
|-------|--------------------|--------------|----------------------------|------------------|-----------------|
| | | | | NMR ^b | UV ^b |
| 1 | конвенционален | - | 540 | 74 | 90 |
| 5 | конвенционален | 0.3 | 155 | 71 | 88 |
| 8 | MW | - | 320 | 53 | 67 |
| 12 | MW | 0.2 | 45 | 75 | 83 |

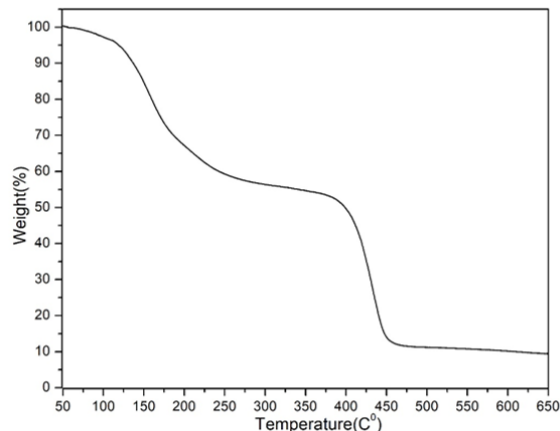
* спрямо теглото на ПЕТ; b - с отчитане на количеството ЕГ в разградната смес

Разградният продукт е охарактеризиран с използването на ИЧ спектроскопия (Фигура 6). Ивиците при 3443 и 1130 cm^{-1} се определят от наличието на хидроксилни групи. Ивицата при 1713 cm^{-1} е характерна за С=О връзка. Характерните ивици при 1250 cm^{-1} и 1070 cm^{-1} се отнасят за асиметричното валентно трептене на С-О-С връзките, и съответно симетричното валентно трептене на С-О-С връзките. Ивиците при 2871 cm^{-1} и 2963 cm^{-1} отговарят на трептенията на С-Н връзките. Ивиците в региона 898 и 670 cm^{-1} се определят от С-Н връзките от ароматното ядро [10].

От TGA кривата на разградния продукт (Фигура 7) може да се види, че термичното разграждане на DP протича на два етапа. Първи етап, при 230 °С със загуба на маса около 44 %, се свързва с разграждането на продуктите на гликолизата (БХЕТ, димери и тримери). Следващият етап, при 420 °С, където загубата на маса е около 46 % се свързва с термичното разграждане на ПЕТ получен от процес на повторна полимеризация по време на нагриването при провеждане на TG анализа [10,11] Овъгленият остатък при 600°С е около 10%.



Фигура 6. FTIR спектър на разграден продукт.



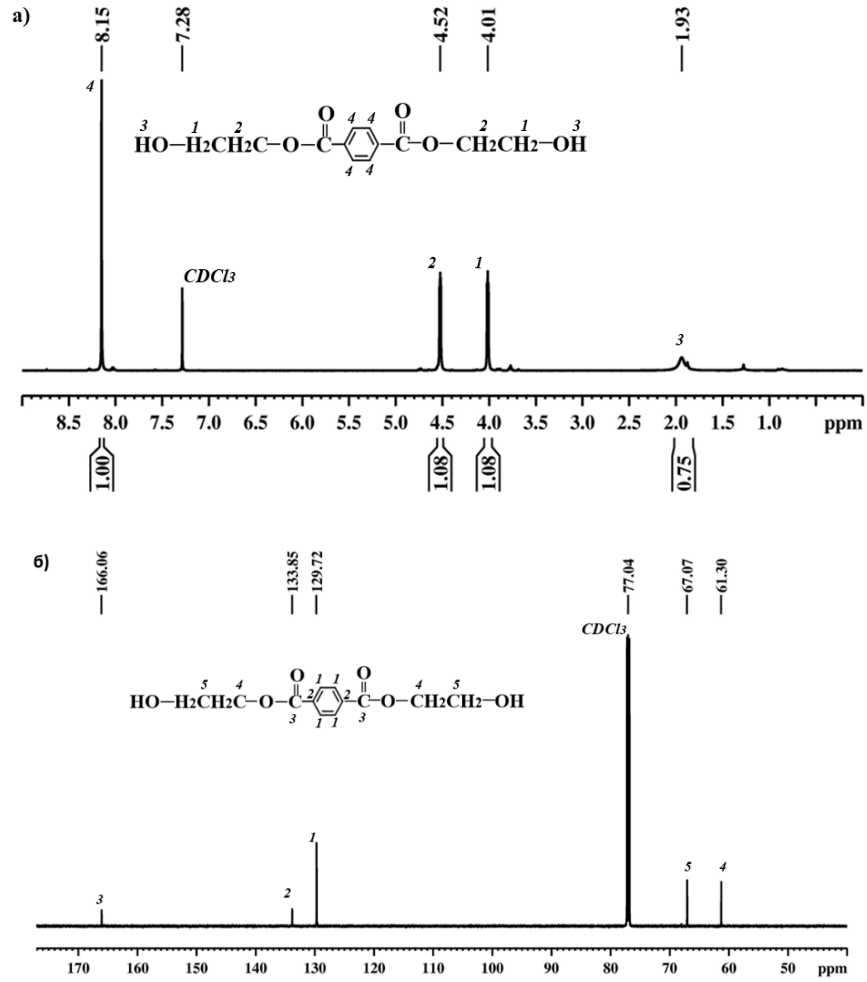
Фигура 7. TGA крива на разграден продукт.

2.2. Охарактеризиране на пречистения мономер

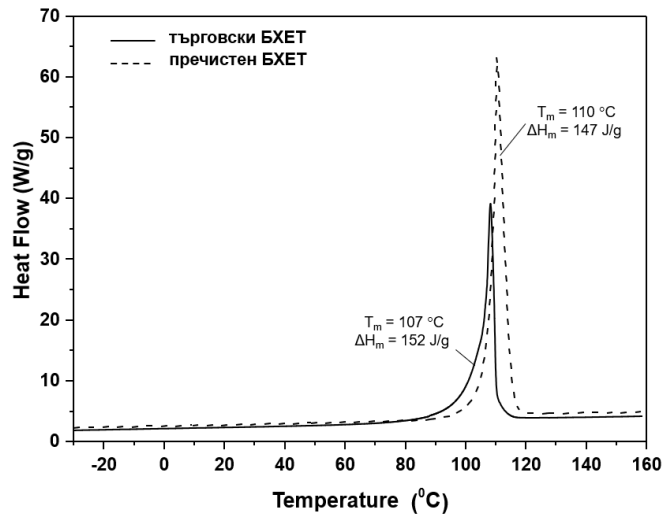
С цел да се потвърди, че основен продукт от деполимеризацията на ПЕТ е БХЕТ се извърши разделяне на основните продукти от разграждането. Разделянето на разградения продукт на твърда и течна фаза и последваща му прекристализация във вода, водят до получаване на чист мономер (БХЕТ). В ^1H NMR спектъра на пречистения мономер (Фигура 8а), сигналът при 8.15 ppm се определя от четирите протона на ароматното ядро. Сигналите при 4.52 и 4.01 ppm са характерни за метиленовите протони съответно от $\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2$ и CH_2-OH структурата. Сигналът при 1.93 ppm се отнася за хидроксилните групи. Резултатът от ^1H NMR анализа е в съответствие с резултатите описани в литературата [12].

Успешното изолиране на мономера се потвърждава и от направения ^{13}C NMR анализ (Фигура 8б). Характерният сигнал за карбонилната група ($\text{C}=\text{O}$) е при 166.06 ppm. Сигналите определящи ароматните въглеродни атоми са при 133.85 и 129.72 ppm. При 61.03 ppm се наблюдава сигнал характерен за въглероден атом от следната структура $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$; сигналът при 67.07 ppm съответства на въглероден атом от структурата $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

DSC анализът също доказва, че основният продукт от гликолизата на ПЕТ е БХЕТ. В термограмата (Фигура 9) на пречистения мономер се наблюдава ендотермичен пик при 110 °C, което съответства с точката на топене на БХЕТ известна от литературата [13]. DSC термограмата на получения мономер може да бъде сравнена с тази на търговски продукт (Фигура 9).



Фигура 8. ^1H NMR спектър (а) и ^{13}C NMR спектър (б) на пречистен мономер (БХЕТ).



Фигура 9. Сравнителна DSC термограма на пречистен БХЕТ и на търговски продукт.

Заклучение:

Използването на MW нагряване при гликолиза на ПЕТ, дава възможност за намаляване на времето за завършване на деполимеризацията без да има отрицателен ефект върху добива на мономер. Времето, необходимо за разграждане на ПЕТ флейките при използване на MW нагряване и 0.2 wt % TiP е намалено 12 пъти в сравнение с това при конвенционално нагряване (без използване на катализатор). Освен това, в съответствие с концепцията за „зелена химия“, базирана на минимално използване на разтворител, реакцията се извършва в малък излишък на ЕГ, при молно съотношение ПЕТ:ЕГ=1:2.77. На база на мощността на използваните топлинни източници – магнитна бъркалка (600W) и микровълнов реактор (450 W), както и на необходимото време за провеждане на разграждането е изчислено, че енергията вложена за провеждане на гликолиза при прилагане на конвенционално нагряване (~1.55 kW/h) надвишава значително тази необходима за провеждане на процеса при прилагане на MW нагряване (~0.34 kW/h) т.е. по този начин може да се постигне икономия на енергия (~22 %). Полученият разграден продукт е добре дефинирана смес от мономери, димери, тримери (и други олигомери) и ниско съдържание на ЕГ. Това позволява последващо използване на продукта от гликолизата без необходимост от прилагане на последващи процедури за разделяне и пречистване на основните продукти, което допълнително оптимизира процеса на рециклиране.

3.Получаване на фосфорсъдържащи продукти с добавена стойност на основата на отпадъчен ПЕТ

От решаващо значение за оползотворяване на отпадъците от пластмаса е тяхното ефективно превръщане в нови суровини. Затова една от основните цели на настоящата дисертационна работа е от получения добре дефиниран продукт от разграждане на ПЕТ да създадем нови продукти с добавена стойност, които да имат приложение като добавки, забавящи горенето на полимери.

3.1. Получаване на фосфорсъдържащи продукти на основата на разграден продукт от гликолиза на ПЕТ и ДХФФК

3.1.1. Моделни реакции – взаимодействие между БХЕТ (търговски продукт) и ДХФФК

В литературата отсъстваха данни за ^{31}P NMR отнасянията на фосфорни атоми за продукт, получен чрез взаимодействие на разграден продукт от гликолиза на ПЕТ и ДХФФК или подобни структури. Тъй като разградният продукт съдържа ~50 wt % БХЕТ (останалата част от състава му е съответно: ~20 wt % димер, ~10 wt % тример и др. олигомери и ~20 wt % ЕГ), както и с цел определяне на отместването на сигналите в ^{31}P NMR спектри, бяха проведени моделни реакции между БХЕТ (търговски продукт) и ДХФФК. Както е представено на схема 2, реакциите бяха проведени при молно съотношение БХЕТ:ДХФФК=1:1 (за реакционен продукт VPCLTEA) и БХЕТ:ДХФФК=2:1 (за реакционен продукт 2VPCLTEA).

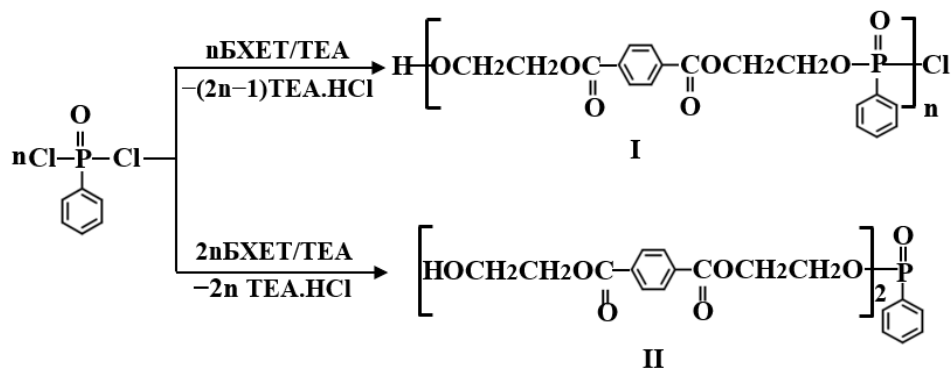
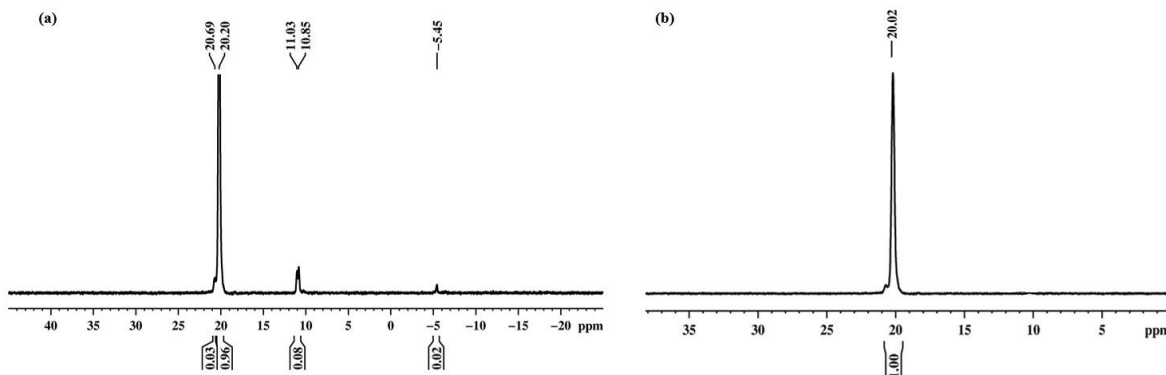


Схема 2. Взаимодействие на БХЕТ и ДХФФК при молни съотношения 1:1 и 2:1.

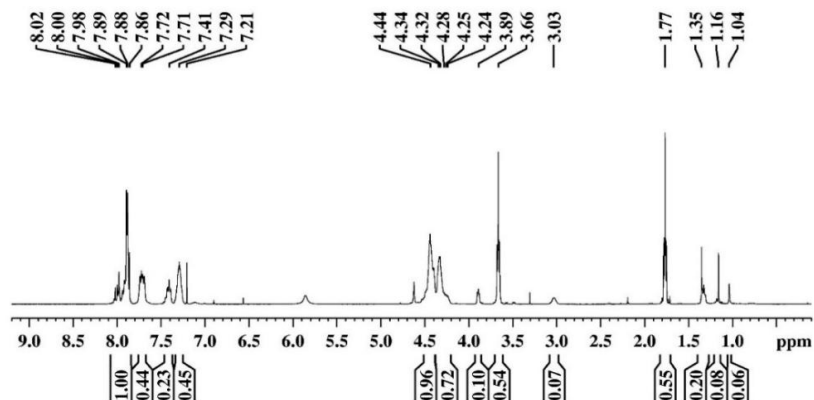
В $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектъра на реакционен продукт VPCLTEA, получен при молно съотношение БХЕТ:ДХФФК=1:1 (Фигура 10а) се наблюдават сигнали при 20.69, 20.20, 11.03, 10.85 и -5.45 ppm, с интегрална интензивност съответно 0.03, 1.00, 0.08 и 0.02. Сигналите при 20.69 и 20.20 ppm са характерни за моноестерите и диестерите на фенилфосфоновата киселина [14,15]. Сигналите при 11.03 и -5.45 ppm следва да се отнесат съответно за фенилфосфоновата киселина [16] и пирофосфатни структури [16]. В $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектъра на реакционен продукт 2VPCLTEA, получен при молно съотношение БХЕТ:ДХФФК=2:1 (Фигура 10б) се наблюдава сигнал при 20.02 ppm. Сигналите при 20.20 ppm (при молно съотношение 1:1) и 20.02 ppm (при молно съотношение 2:1) имат

значително по-силна интегрална интензивност, което дава основание те да бъдат отнесени за фосфорен атом от структурно повтарящото се звено на продукт **I** (схема 2) и на фосфорен атом в ди[бис(2-хидроксиетилтерефталат)] фенилфосфонат **II** (схема 2). Фосфорният атом и в двата продукта има едно и също обкръжение.



Фигура 10. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектри на реакционен продукт, получен при молно съотношение (a) 1:1 (VPCLTEA) и (b) 2:1 (2VPCLTEA).

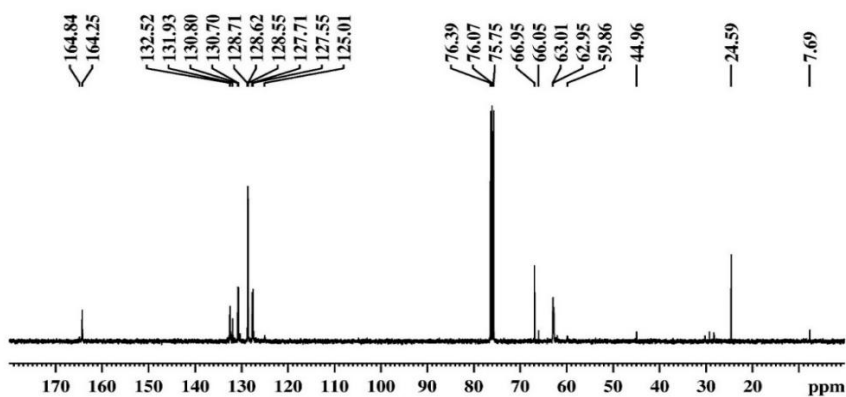
В ^1H NMR спектър на VPCLTEA (Фигура 11) се наблюдават следните сигнали: при 3.89 ppm, триплет с константа на разцепване $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=4$ Hz, който следва да се отнесе за $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$; и триплет при 4.44 ppm, който се отнася за метиленовите протони от структурата $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{OC}(\text{O})-$. Сигналите за ароматни протони на БХЕТ и тези на ДХФФК са в интервала 7.29-8.02 ppm. Мултиплетите в интервала 4.34 – 4.24 ppm са характерни за $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(\text{Ph})(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ протони. Сигналят при 3.03 ppm следва да се определи за протоните от крайна хидроксилна група $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2$. Същите характеристични сигнали са на лице и в ^1H NMR спектър на продукт 2VPCLTEA.



Фигура 11. ^1H NMR спектър на VPCLTEA.

В ^{13}C NMR спектър на VPCLTEA (Фигура 12) се наблюдават характеристични сигнали при 59.86 ppm ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$), при 66.95 ppm ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$), както и в интервала 125.01-132.52 ppm, където са сигналите за въглеродните атоми на БХЕТ и на ароматното ядро на ДХФФК. Сигналите при 164.84 ppm и 164.25 ppm се отнасят за карбонилната група. В спектърта се появяват два нови сигнала, при 62.98 ppm, дублет с константа на разцепване $^3\text{J}(\text{P,C})=6$ Hz, който е характерен за $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(\text{Ph})(\text{O})-$ въглероден атом; и при 66.05 ppm характерен за $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(\text{Ph})(\text{O})-$ въглероден атом. На базата на данните от NMR (^1H , ^{13}C и $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$) анализите ние приемаме, че продуктът получен от взаимодействие на БХЕТ и ДХФФК, при молно съотношение 1:1 има структура, която съвпада с представената на схема 2 (продукт I).

Горепосочените резултати дават основание да се приеме, че сигналът при 20.20 ppm (интегрална интензивност 0.96) във $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектърта на VPCLTEA се отнася за фосфорния атом в повтарящото се звено, а този при 20.69 ppm (интегрална интензивност 0.03) за фосфорния атом в крайното звено. Следователно, молекулната маса (M_n) на VPCLTEA е ~ 12000 g/mol ($n=32$, молекулна маса на повтарящото се звено 376).



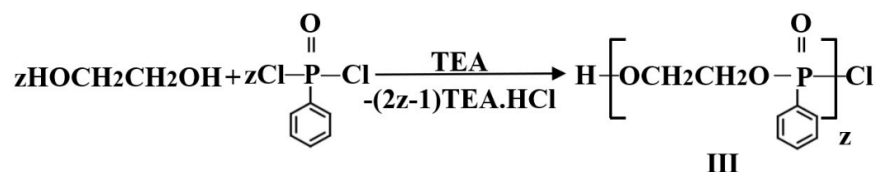
Фигура 12. ^{13}C NMR спектър на VPCLTEA.

3.1.2. Получаване на продукти с добавена стойност на основата на разграден продукт и ДХФФК, при молно съотношение 1:1

От направените анализи за състава на получената разградна смес е известно, че в 10.000 g от нея се съдържат 48.78 wt % (0.0192 mol) БХЕТ; 20.89 wt %, (0.0047 mol) димер; 10.96 wt % (0.0017 mol) тример и 19.37 wt % (0.0312 mol) ЕГ. С най-високо молно съдържание в разградния продукт са ЕГ (0.0312 mol) и БХЕТ (0.0192 mol), докато съдържанието на

димерите и тримерите е с един порядък по-ниско. Това ни дава основание да приемем, че при взаимодействието между получения разграден продукт и ДХФФК, едновременно протичат следните две основни реакции (схема 3):

(А) Взаимодействие между ЕГ и ДХФФК



(Б) Взаимодействие между БХЕТ и ДХФФК

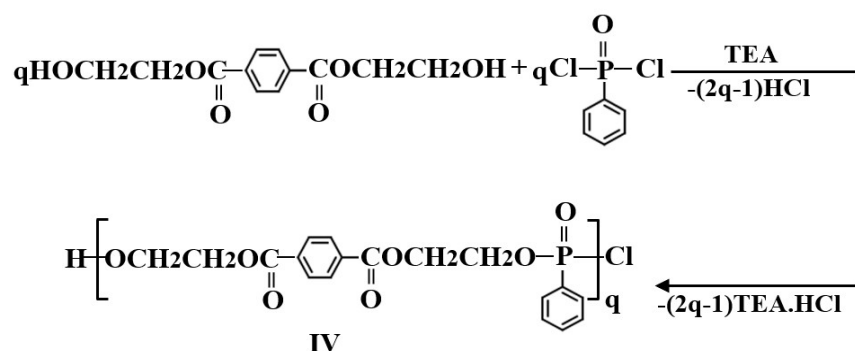
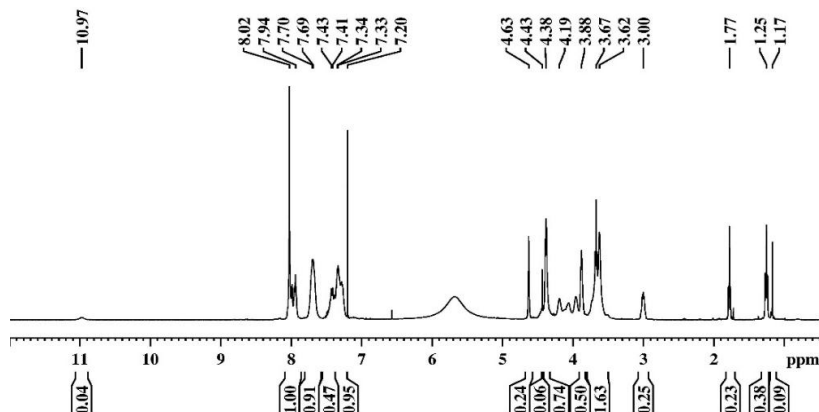


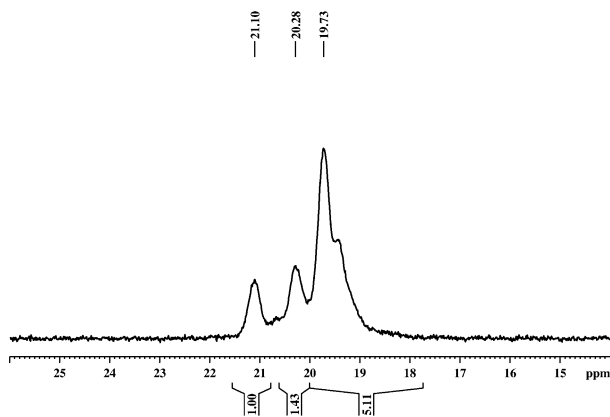
Схема 3. Взаимодействие между (А) ЕГ и ДХФФК и (Б) БХЕТ и ДХФФК.

Взаимодействието между получените продукти със структура III и IV, води до получаване на съполимер VI (схема 5). Общото молно съдържание на ЕГ и БХЕТ е 88.70 % от молното съдържание на разградния продукт. Продукти III и IV, получени на основата на БХЕТ и ЕГ са приблизително 90 % от масата на продукта, т.е това са основни продукти получени от взаимодействие между разграден продукт и ДХФФК. На фигура 13 е показан ¹H NMR спектър на реакционния продукт (DP/PPD). Характерният сигнал за Р-ОН протоните е при 10.97 ppm. Сигналят при 8.02 ppm се отнася за ароматните протони на ПЕТ, а сигналите в интервала 7.33–7.94 ppm се определят от ароматните протони на ДХФФК. Допълнителният сигнал при 4.63 ppm се отнася за метиленовите протони в сегмента -C(O)O-CH₂-CH₂-OC(O)-, които се дължат на наличието на димери и тримери в разградната смес. Сигналите, които се наблюдават при 3.88 ppm и 4.43 ppm могат да се отнесат за метиленовите протони от структурите -CH₂-OH и съответно -C(O)O-CH₂-. Мултиплетите в интервала 4.38 – 4.19 ppm са характерни за метиленовите протони от P(O)O-CH₂CH₂ сегментите. Сигналят при 3.00 ppm е за протон от структурата HOCH₂-CH₂-



Фигура 13. ^1H NMR спектър на DP/PPD.

В $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектър на реакционния продукт (Фигура 14) се наблюдават сигнали при (δ , ppm): 19.73, 20.28 и 21.10. Това определя наличието на три вида фосфорни атоми, а именно: фосфорен атом от структурно повтарящото се звено на продукт **III**, фосфорен атом от структурно повтарящо се звено на продукт **IV**, както и фосфорен атом от крайно звено. На база литературни данни [14,15] може да се приеме, че сигналите при 19.73 ppm и 20.28 ppm могат да бъдат отнесени към фосфорен атом от структурно повтарящото се звено, а този при 21.10 ppm за фосфорен атом от крайното звено. Въз основа на количествения състав на разградния продукт може да се определи, че сигналът при 19.73 ppm се отнася за фосфорен атом от структурно повтарящо се звено на продукт **III**, а сигналът при 20.28 ppm за фосфорен атом от повтарящо се звено на продукт **IV**. Средната бройна молекулна маса (M_n) на фосфорилирания продукт, изчислена на базата на данни от $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектър е ~ 1450 g/mol.



Фигура 14. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектър на DP/PPD.

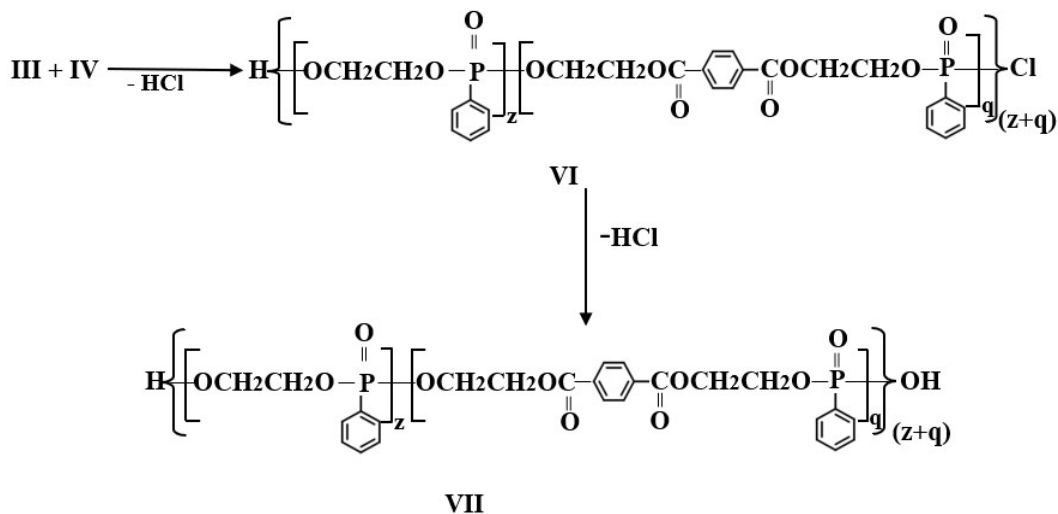


Схема 5. Взаимодействие между III и IV.

3.2. Получаване на фосфорсъдържащи продукти на основата на разграден продукт от гликолизата на ПЕТ и ТМФ

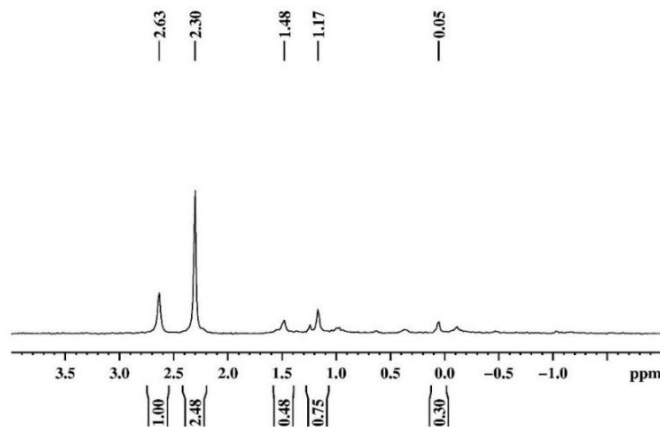
Освен чрез използване на ДХФФК бяха проведени реакции, при които ДХФФК беше заменен с ТМФ за взаимодействие с разграден продукт от гликолиза на ПЕТ.

3.2.1. Моделна реакция - преестерификация на ТМФ и БХЕТ (търговски продукт)

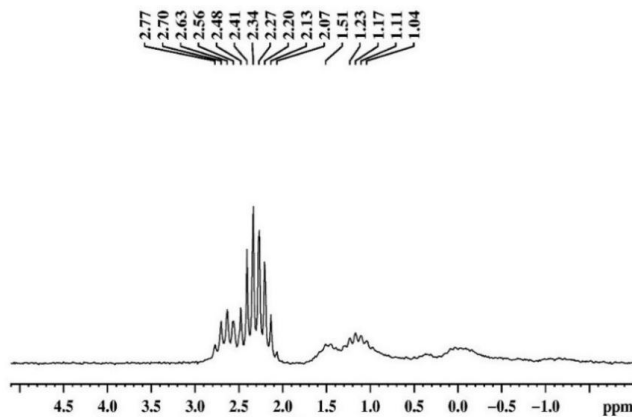
Отново, в литературата отсъстват данни за отмествания на сигналите във ^{31}P NMR спектър за продукт, получен от взаимодействието на ТМФ и продукти от разграждането на ПЕТ или за подобни структури. С цел да бъдат отнесени сигналите в ^{31}P NMR спектрите на получените продукти и липсата на данни за подобни фосфатни структури в литературата, беше синтезиран продукт, получен чрез взаимодействие между търговски БХЕТ и ТМФ. Реакцията беше проведена при молно съотношение БХЕТ:ТМФ=1:2 при температура 190 °C и реакционно време 5 часа (продукт ВТМР5). Полученият реакционен продукт беше нагряван допълнително за още 4 часа, при същата температура (продукт ВТМР9).

В $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектъра на реакционния продукт, получен след 5 часа нагряване, ВТМР5 (Фигура 16) има сигнали при (δ , ppm /интегрална интензивност): 2.63 (1.00), 2.30 (2.84), 1.48 (0.48), 1.17 (0.75) и 0.05 (0.30), които са характерни за фосфатни структури. Основните сигнали са при 2.30 и 2.63 ppm в съотношение 1.00:2.48 (28.70 %, 71.30 %).

В ^{31}P NMR спектъра (Фигура 17) сигналите представляват мултиплети от девет линии с константа на разцепване $^3J(\text{P}, \text{H})=11.38 \text{ Hz}$, което дава информация за обкръжението на фосфорния атом.

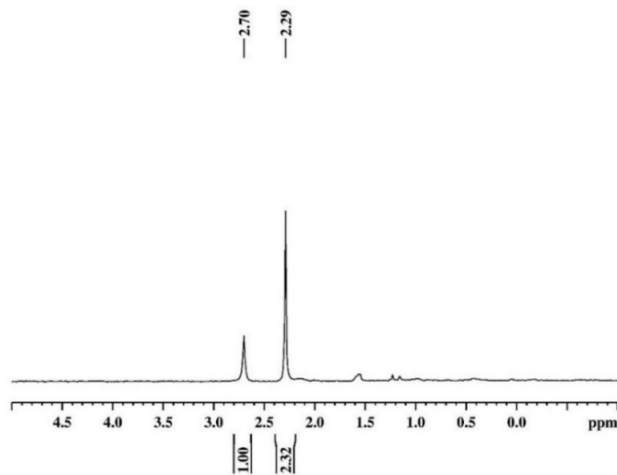


Фигура 16. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектър на VTMP5.

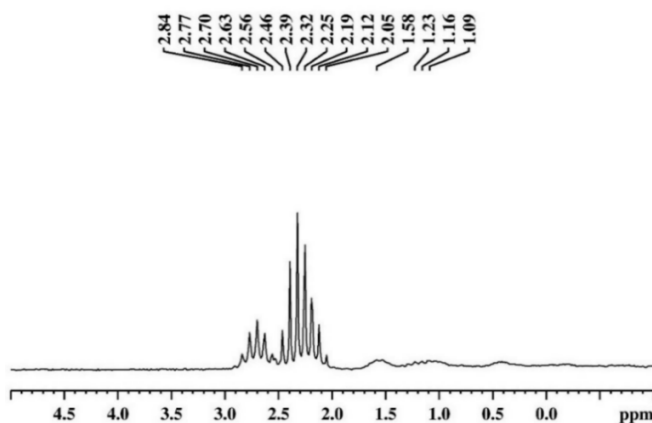


Фигура 17. ^{31}P NMR спектър на VTMP5.

В $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектъра на реакционния продукт, получен след 9 часа нагряване, VTMP9 (Фигура 18) има сигнали при 2.70 и 2.29 ppm в съотношение 1.00:2.32 (30.10 %, 69.90 %). От ^{31}P NMR спектъра на същия продукт (Фигура 19) е ясно, че сигналите представляват мултиплети от девет линии с константа на разцепване $^3J(\text{P}, \text{H})=11.74 \text{ Hz}$.



Фигура 18. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектър на BTMP9.

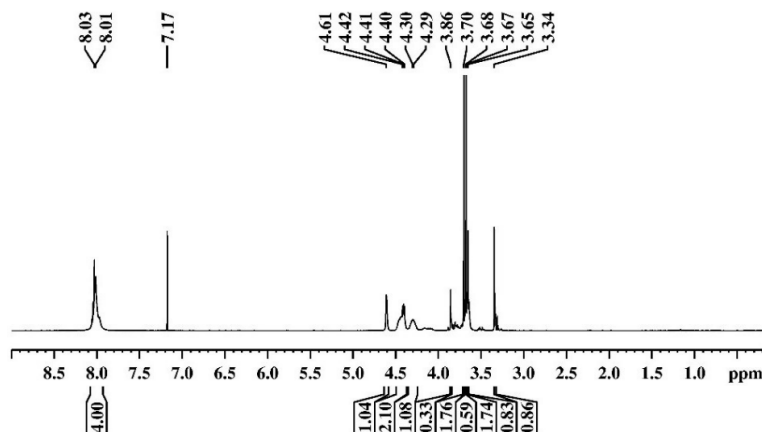


Фигура 19. ^{31}P NMR спектър на BTMP9.

Данните от $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектърта показват, че допълнителното удължаване на реакционното време до 9 часа не води до съществени промени в съдържанието на реакционните продукти. Интензитетът на сигнала при 2.70 ppm от 28.70 % се е увеличил до 30.10 %. Наличието на два сигнала дава основание да се предположи, че в реакционната смес има две фосфорсъдържащи съединения с много близко обкръжение на фосфорния атом, но с различно съдържание.

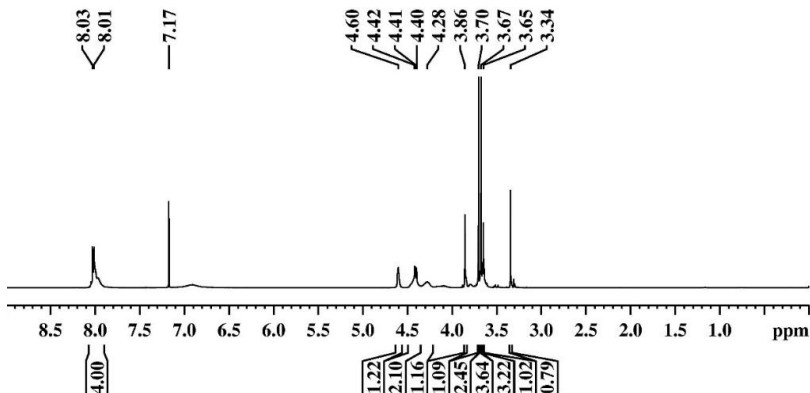
В ^1H NMR спектър на реакционния продукт BTMP5 (Фигура 20) сигналът при 3.34 ppm следва да се отнесе за протона на OH група ($\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-}$). Дублетите при 3.66 и 3.69 ppm с константа на разцепване $^3J(\text{P,H})=12$ Hz са характерни за POCH_3 протони. Те са с интегрални интензивности 1.42 и 3.50, в съотношение 1.00:2.47, което е същото като

съотношението между интегралните интензивности на сигналите за фосфорните атоми, т.е 1.00:2.48.



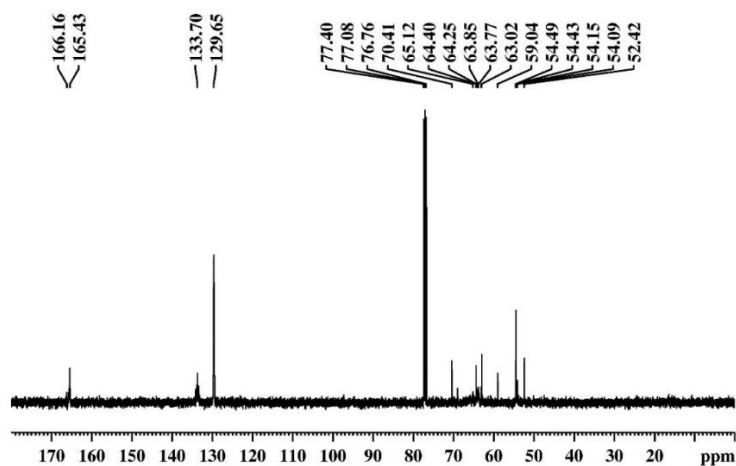
Фигура 20. ^1H NMR спектър на BTMP5.

Сигналите в областта 4.29 – 4.42 ppm следва да се отнесат за $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$ и POCH_2- протоните. Сигналите при 8.01 и 8.03 ppm са характерни за ароматните протони. В ^1H NMR спектъра има нов сигнал при 3.86 ppm, синглет, който е характерен за метилови протони на естерна група $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-\text{Ar}-$. Основание да бъде отнесен този сигнал за тези протони е фактът, че в ^1H NMR спектрите на изходните съединения БХЕТ и ТМФ няма протони, чиито сигнали са в тази област. Освен това сигналът за метиловите протони на ДМТ е при 3.94 ppm [17]. В ^1H NMR спектър на реакционния продукт, получен след 9 часа нагряване (Фигура 21) има същите сигнали, както при продукт получен при 5 часа нагряване. Отношението на интегралните интензитети на сигналите за POCH_3 протоните е почти едно и също, от 1.00:2.48 е станало 1.00:2.45.



Фигура 21. ^1H NMR спектър на BTMP9.

В ^{13}C NMR спектъра на реакционния продукт ВТМР9 (Фигура 22) са налице сигнали при: 52.42 ppm, синглет; дублети при 54.12 ppm, с $^2J(\text{P,C})=6.0$ Hz и при 54.46 ppm, с $^3J(\text{P,C})=6.0$ Hz, които следва да се отнесат за P-OCH₃ въглеродни атоми. Сигналят при 59.04 ppm следва да се отнесе за HOCH₂ въглеродни атоми; при 63.81 ppm, d, $^2J(\text{P,C})=5.7$ Hz за P(O)OCH₂ въглеродни атоми и при 70.41 ppm за C(O)OCH₂- въглеродни атоми. Сигналите при 133.70 и 129.65 ppm са характерни за ароматните въглеродни атоми, а тези при 165.43 и 166.16 ppm са за въглеродни атоми от карбонилна група (C=O). ^{13}C NMR спектърът показва присъствие на два вида P-OCH₃ въглеродни атоми, което е в унисон с резултатите от ^1H NMR и ^{31}P NMR спектроскопия. Синглетът при 52.42 ppm може да се отнесе за въглеродния атом на метилестерна група CH₃OC(O)-, тъй като сигналят за този въглероден атом на ДМТ е при 52.39 ppm [17].



Фигура 22. ^{13}C NMR спектър на ВТМР9.

Фосфорен атом, чийто сигнал в ^{31}P NMR спектъра представлява мултиплет от девет линии може да се получи в резултат на реакция на преестерификация на ТМФ с БХЕТ, а също така и в резултат на протичане на обменна реакция между естерната група на БХЕТ и метокси групите на ТМФ. Сигналят за фосфорните атоми на моно и дипреестерифицирните съединения **I** и **II** (схема б) следва да бъде на едно и също място в спектъра, тъй като обкръжението му е едно и също. Сигналят за фосфорния атом на диметил (2-хидроксиетил) фосфата **III** (схема б) следва да не съвпада с този на съединенията **I** и **II**, тъй като има разлика в заместителите - в диметил(2-хидроксиетил)фосфата **III**, заместителят е OCH₂CH₂OH, а в **I** и **II** е OCH₂CH₂OC(O)-Ar-

$\text{C(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Метилестерна група $-\text{CH}_3\text{OC(O)-}$ се образува вследствие на протичане на обменната реакция. Известно е, че алкокси групите на Н-фосфоновата и на фосфорната киселина участват в обменни реакции с amidната [18], уретановата [19] и карбонатната [20] групи. Допускаме, че взаимодействието между БХЕТ и ТМФ протича по следната реакционна схема (схема 6):

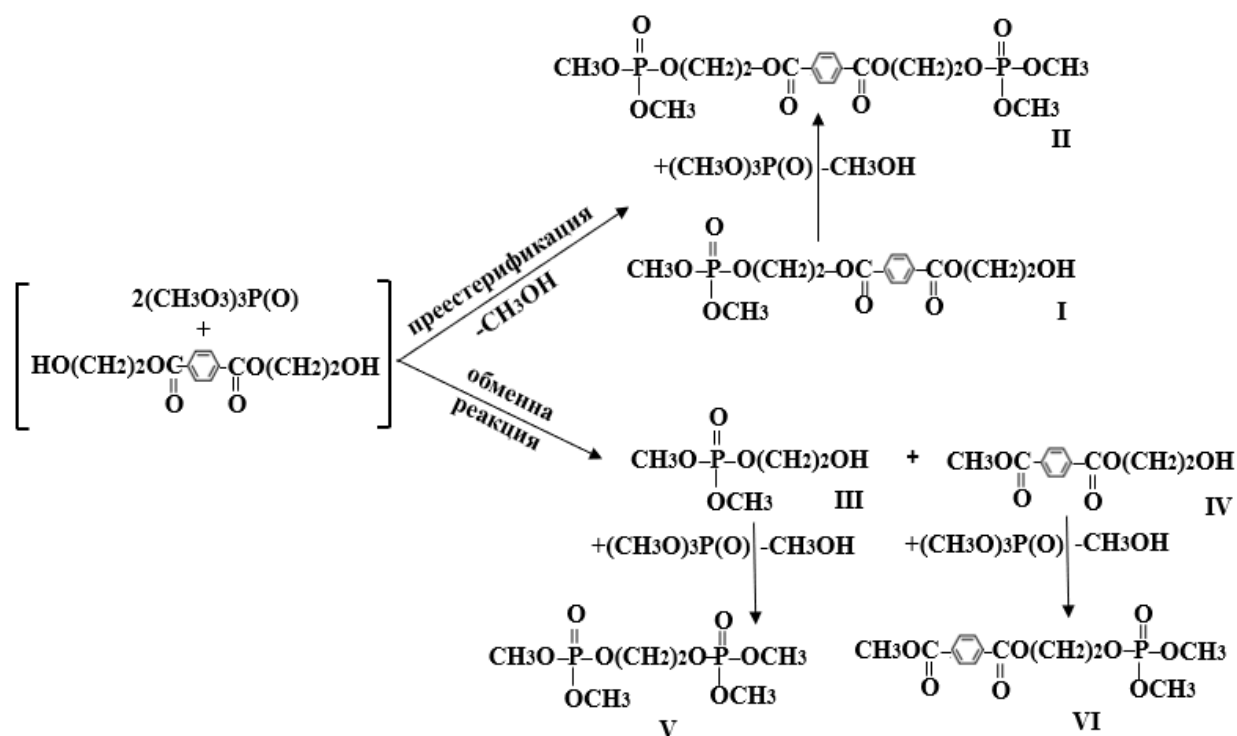


Схема 6. Реакционни продукти от взаимодействие между БХЕТ и ТМФ.

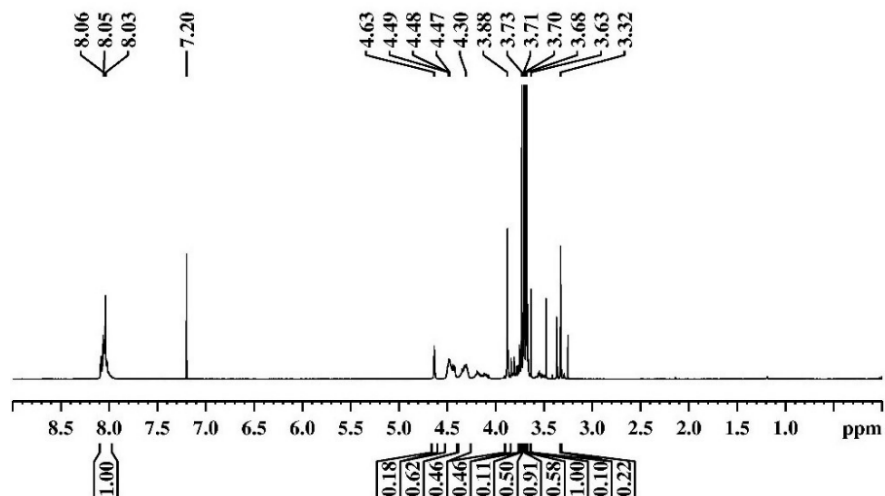
От така получените резултати от NMR анализите може да се направи заключението, че при тези реакционни условия протичат едновременно две реакции: преестерификация на ТМФ с БХЕТ и обменна реакция между ТМФ и БХЕТ. На първия етап от реакцията на преестерификация се образува монопреестерифициран продукт **I**, който на втория етап се превръща в дипреестерифициран продукт **II**. Тъй като обменната реакция протича с по-ниска скорост в сравнение с реакцията на преестерификация [18-20] следва да се приеме, че сигналят при 2.29 ppm от $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектър на ВТМР9 (Фигура 18) може да се отнесе за фосфорния атом в дипреестерифицирания продукт **II**, а този при 2.70 ppm за фосфорния атом в диметил(2-хидроксиетил)фосфата **III**. Съдържанието му на базата на данни от $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR анализа е 30.10 %. Същото е и съдържанието на метил (2-

хидроксиетил) терефталата **IV**. Преестерификацията на ТМР с диметил (2-хидроксиетил) фосфата и метил (2-хидроксиетил) терефталата води до образуването на съединенията **V** и **VI** (схема 6). Данните от NMR анализа дават основание да се предположи, че основните продукти от взаимодействието на БХЕТ с ТМФ са продукт **II** със съдържание 70% и продукти **V** и **VI** със съдържание 30 %.

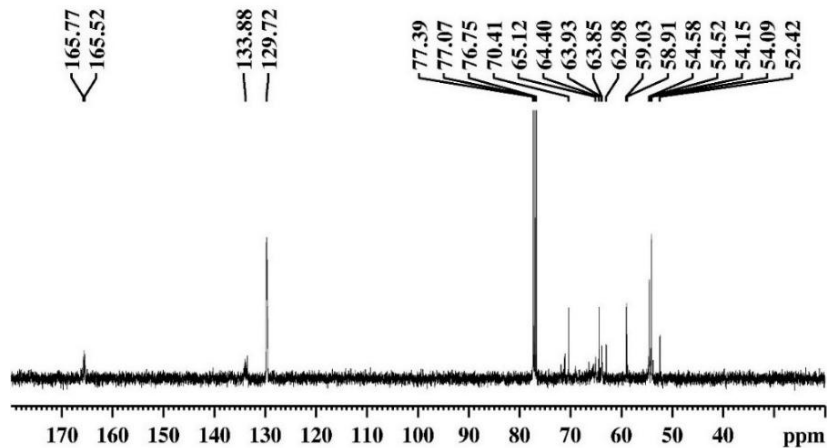
3.2.2. Получаване на продукти с добавена стойност на основата на разграден продукт и ТМФ при молно съотношение 1:2

Установено е, че продуктът получен от гликолиза на ПЕТ представлява смес от: БХЕТ (48.78 wt %); димер (20.89 wt %); тример (10.96 wt %) и ЕГ (19.37 wt %). Проведено беше взаимодействие между продуктите на гликолиза на ПЕТ и ТМФ при температура 190 °С, при продължителност 3 часа и молно съотношение разграден продукт:ТМФ=1:2.

^1H NMR спектърът на продукт получен при взаимодействие на разграден продукт с ТМФ (DP/TMP) (Фигура 23) е идентичен с този на реакционния продукт от взаимодействието на търговския БХЕТ с ТМФ. Налице е сигналът при 3.88 ppm. Същото се отнася и за ^{13}C NMR спектъра на DP/TMP (Фигура 24), в който се наблюдава сигнала при 52.42 ppm. Наличието на сигнали при 3.88 ppm в ^1H NMR спектър и при 52.42 ppm в ^{13}C NMR спектъра потвърждава предположението, че и при това взаимодействие протича обменна реакция.

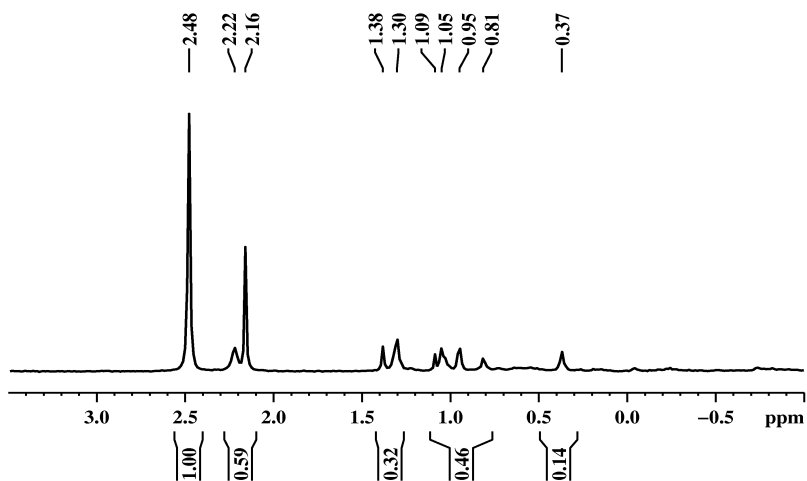


Фигура 23. ^1H NMR спектър на DP/TMP.

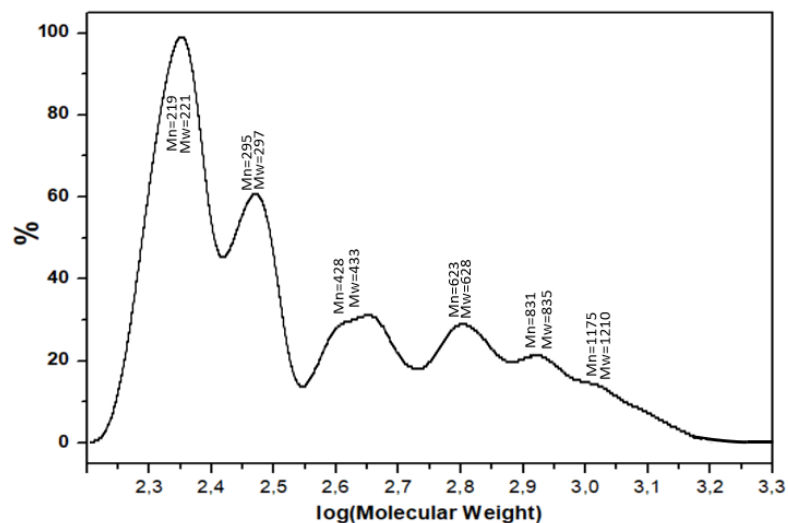


Фигура 24. ^{13}C NMR спектър на DP/TMP.

В $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектър на DP/TMP (Фигура 25) основните сигнали са при 2.48 и 2.16 с интегрални интензивности съответно 1.00 и 0.59. От ^{31}P NMR спектър (Фигура 26) е ясно, че сигналите представляват мултиплети от девет линии с константа на разцепване $^3J(\text{P,H})=11.34$ Hz.



Фигура 25. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR спектър на DP/TMP.



Фигура 27. Крива на разпределение по молекулни маси на продукт DP/TMP, според GPC анализ.

Съгласно предложената реакционна схема (схема 7) при това взаимодействие протичат едновременно две реакции: реакция на преестерификация, чиито продукти са **I**, **II**, **V** и **VI** и обменна реакция, чиито продукти са **III** и **IV**.

GPC анализът (Фигура 27) показва, че реакционната смес съдържа продукти със молекулна маса (M_w) 220, 300, 430, 630 и 835. Тези резултати потвърждават предложената от нас реакционна схема на базата на данните от NMR спектроскопията. Молекулна маса 220 следва да се отнесе за продукт **IV** (молекулна маса 224), което потвърждава протичането на обменната реакция. Молекулна маса 300 може да се отнесе за продукта **I** ($M_w=278$), а молекулна маса 430 следва да се отнесе за продукта **II** ($M_w=470$). Молекулните маси 630 и 835 следва да се отнесат за продуктите **VIa** ($x=2$) ($M_w=662$) и **VIb** ($x=3$) ($M_w=856$). В Таблица 7 са представени молекулните маси (M_n и M_w) и индекс на полидисперсност (PDI) на продуктите от взаимодействието между разграден продукт и ТМФ.

Таблица 7. Молекулни маси и PDI на продукти получени при взаимодействие на разграден продукт и ТМФ.

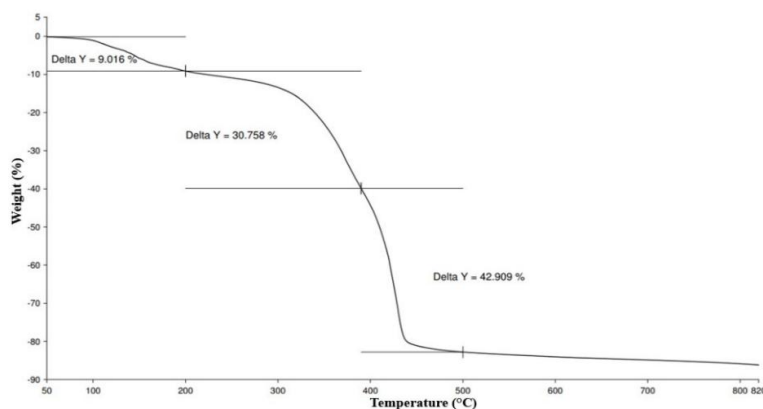
| продукт | M_n , Da | M_w , Da | PDI |
|------------|------------|------------|-----|
| I | 290 | 300 | 1 |
| II | 430 | 430 | 1 |
| IV | 220 | 220 | 1 |
| VIa | 620 | 630 | 1 |
| VIb | 830 | 835 | 1 |

Номерата на продуктите са описани спрямо схема 7

4. Определяне на термичната стабилност на получените фосфорилирани продукти

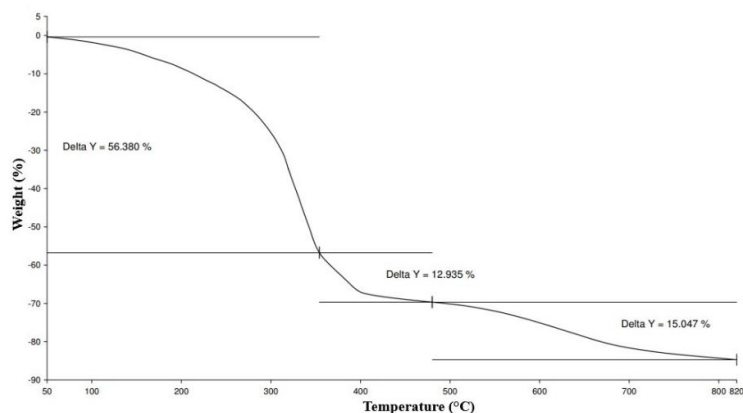
Молекули, които съдържат фосфорен атом в структурата си (неорганичен фосфат и органофосфорни съединения) се използват като забавители на горене. Те спомагат за образуването на инхибиторен слой на повърхността на полимерната матрица по време на горене като намаляват контактната площ между полимера и окисляващите агенти. По време на горене, чрез реакция на пиролиза се образува твърд слой въглеродна маса – овъглен остатък (CR). Разграждането на фосфорсъдържащите структури, генерира радикали на $PO\cdot$, P_2 и P , които могат да улавят $H\cdot$, $O\cdot$ и $HO\cdot$ радикалите. По този начин, след термичното разграждане при високи температури се образуват големи количества овъглен остатък, дори в инертна среда [21]. Добре известно е, че CR е важен показател за определяне на възможността за използване на фосфорсъдържащи съединения като забавители на горене, тъй като той може да благоприятства ефекта на набъбване в полимерната матрица и да формира физическа бариера за навлизане на кислород в нея [22]. Количеството CR получено след термично разлагане в инертна среда на различни фосфорилирани продукти е в интервала от 11 wt % до ~ 25 wt % [23-25].

От TGA кривата на BPCLTEA (Фигура 28) може да се види, че термичното разграждане на протича на три етапа. Първи етап, от 90 °C до 200 °C, при който загубата на маса е приблизително 9 %; на втори етап (от 200 °C до 390 °C) степента на разграждане е по-висока, 31 %; на трети етап (от 390 °C до 500 °C) загубата на маса е около 43 %. Овъгленият остатък при 800 °C е 17 %.



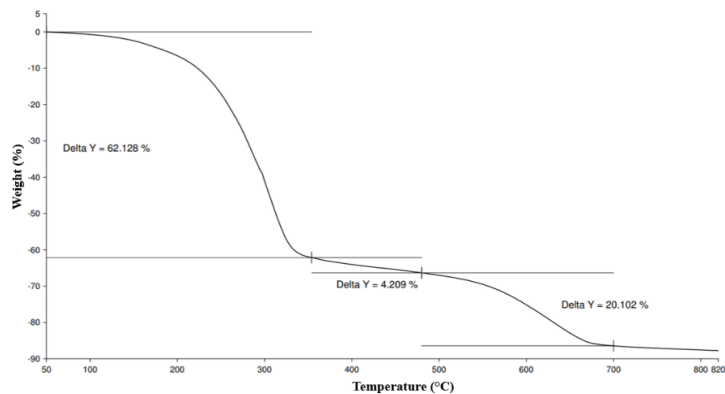
Фигура 28. TGA крива на BPCLTEA.

От термогравиметричния анализ на VTMP9 (Фигура 29) става ясно, че разграждането на материала протича както следва: при 350 °C, където загубата на маса е около 57 %; при втори (при 450 °C) и трети етап (при 700 °C) загубите на маса са 28%. Овъгленият остатък при 800 °C е около 15 %.



Фигура 29. TGA крива на VTMP9.

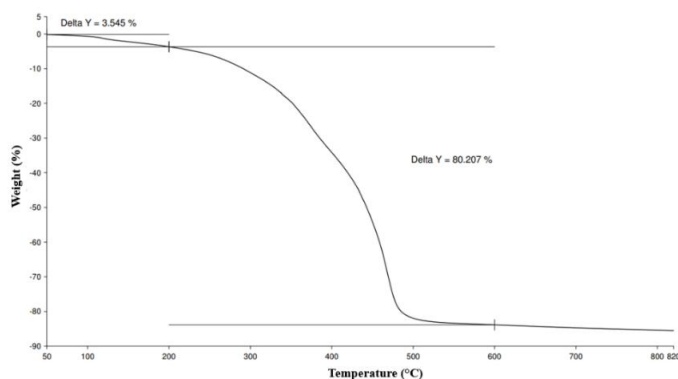
TGA анализът на продукт DP/TMP (Фигура 30) показва, че разграждането протича на три етапа. На първи етап, при 360 °C, загубата на материал е 62 %. Загубите при следващите два етапа (при 500 °C и 700 °C) са 25 %. Овъгленият остатък при 800 °C е приблизително 13 %.



Фигура 30. TGA крива на DP/TMP.

От TGA кривата на DP/PPD (Фигура 31) се вижда, че термичното разграждане на продукта протича на три етапа. Първи етап, при 200 °C, където се наблюдават незначителни загуби на маса (~ 3.5 %). На втори и трети етап (от 250 °C до 400 °C и от 400 °C до 600 °C) загуби от приблизително 80 %, определят термичното разграждане на

фосфорсъдържащите продукти. От термограмата става ясно, че CR при 800 °C е около 17 %.



Фигура 31. TGA крива на DP/PPD.

Количеството овъглен остатък получено от TGA анализите на новополучените продукти след гликолиза на ПЕТ е подобно на това на други фосфорсъдържащи материали използвани като добавки, забавящи горенето на полимери. Стойностите на CR на DP/PPD и DP/TMP са сравними с тези на фосфорилирани материали описани в литературата [22-25]. Това определя потенциалното приложение на получените продукти като добавки, забавящи горенето на полимерите.

Заклучение:

За първи път полученият разграден продукт е използван директно, без да е необходимо допълнителното му пречистване или обработка, за синтез на нови фосфорсъдържащи продукти чрез реакция на поликондензация с ДХФФК или преестерификация с ТМФ. Получени са продукти от взаимодействието между разграден продукт и ДХФФК. В структурата на получения олигомерен продукт се съдържат фосфорен атом и ароматна група, които определят повишена му устойчивост на горене. TG анализът на DP/PPD показва количество на овъглен остатък от ~ 17 %, което предполага възможността за прилагането му като добавка - забавител на горене на полимери (полиуретани, ПЕТ). Взаимодействието между продукта от разграждането на ПЕТ и ТМФ води до получаване на триестери на фосфорната киселина, които освен като термични стабилизатори на полимерни материали или литиево-йонни клетки, могат да бъдат част от състава на добавки, забавящи горенето на полимери. Това се потвърждава от количеството на получения след TG анализ овъглен остатък (~ 13 %).

IV. ИЗВОДИ

1. Синтезиран е катализатор, титанов (IV) фосфат (TiP), който приложен в процес на гликолиза на ПЕТ флейки (получени от отпадъчни бутилки), показва добър каталитичен ефект, както при провеждане на гликолизата при конвенционално нагряване така и при прилагане на MW нагряване.
2. Провеждането на гликолиза при MW нагряване в присъствие на TiP катализатор е ефективен начин за разграждане на отпадъци от ПЕТ при относително меки условия и значително намаляване на времето за реакция (повече от три пъти). Установено е, че при използване на 0.2 wt % TiP катализатор за 45 минути е постигнат добив на БХЕТ от 75 %. Добив 71 % на БХЕТ е постигнат при конвенционалното нагряване (0.3 wt %) за 155 мин.
3. Полученият разграден продукт е използван директно, без да е необходимо допълнителното му пречистване или обработка, за синтез на нови фосфорсъдържащи продукти чрез реакция на поликондензация с ДХФФК или преестерификация с ТМФ. Получени са фосфорсъдържащи олигомерни продукти (DP/PPD и DP/TMP) с потенциално приложение като добавки, придаващи желани свойства на полимерите.

V. ПРИНОСИ

- За първи път TiP катализатор е използван за разграждане на ПЕТ, чрез процес на гликолиза при MW нагряване.
- За първи път са получени продукти с добавена стойност, като се използва директно получения разграден продукт от гликолиза на ПЕТ без да е необходима неговата допълнителна обработка, изолиране или пречистване.
- За първи път е описан метод за повишаване стойността на продуктите, получени от гликолизата на отпадъчен ПЕТ чрез фосфорилиране с ДХФФК и ТМФ до получаване на нови материали, които имат потенциал да се прилагат като добавки забавящи горенето на полимери.

Резултатите от дисертацията са отразени в следните публикации:

1. Simona Zahova, Ivelina Tsacheva, Kolio Troev, Violeta Mitova, “Conventional and MW assisted PET glycolysis promoted by titanium based catalyst”, *Polymer degradation and stability*, 2023, 212, 110353, (IF 5.9) Q1 – Забелязани 8 цитата.

2. Simona Zahova, Pencho Tuleshkov, Kolio Troev, Violeta Mitova “Value-Added Products Derived from Poly(ethylene terephthalate) Glycolysis ”, *Molecules*, 2024, 29, 4261. (IF 4.2) Q1

Резултати от дисертацията са представени като научни съобщения на:

- 09.10.2020 г – Трета научно-техническа конференция „Опаковки-тенденции в развитието и приложението “, Симона Захова, Виолета Митова: *Методи за рециклиране на полиетилен терефталат и приложение на получените материали – доклад (включен за публикуване в сборник с ISSN 2603-4743).*
- 03.06.2021 г – Дванадесета научна сесия „Младите учени в света на полимерите“, Симона Захова, Ивелина Цачева, Кольо Троев, Виолета Митова: Изследване процеса на гликолиза на отпадъчен ПЕТ в микровълнов реактор – **постер**;
- 08.10.2021 г – Четвърта научно-техническа конференция „Опаковки-тенденции в развитието и приложението“, Симона Захова, Ивелина Цачева, Кольо Троев, Виолета Митова: Гликолиза на отпадъчен ПЕТ при конвенционално и микровълнов нагриване в присъствие на титанов (IV) фосфат катализатор-**доклад**
- 20.10.2021 г – Научно-практическа конференция „Тенденции в опаковането на храни и напитки-безопасност, качество, екология и нормативна уредба“, Симона Захова, Ивелина Цачева, Кольо Троев, Виолета Митова: Гликолиза на отпадъчен ПЕТ при конвенционално и микровълнов нагриване в присъствие на титанов (IV) фосфат катализатор-**доклад**
- 02.06.2022 г – Тринадесета научна сесия „Младите учени в света на полимерите “, Симона Захова, Ивелина Цачева, Кольо Троев, Виолета Митова: Получаване на фосфорсъдържащи полимерни добавки на основата на рециклиран ПЕТ – **постер**;
- 05-08.07.2022 г. – 20th Symposium POLYMERS 2022, Simona Zahova Ivelina Tsacheva, Kolio Troev, Violeta Mitova: *Preparation of phosphorus-containing polymer additives based on recycled PET* – **постер**;

- 30.09.2022 г – Пета научно-техническа конференция „Опаковки-тенденции в развитието и приложението“, Симона Захова, Ивелина Цачева, Кольо Троев, Виолета Митова: Получаване на фосфорсъдържащи полимерни добавки на основата на рециклиран ПЕТ-доклад
- Най-значимо научно-приложно постижение на ИП-БАН за 2023 г- Гликолиза на отпадъчен PET при конвенционално и микровълново нагряване
Ръководител доц. д-р Виолета Митова
Резултатите са отразени в 1 публикация с авторски колектив:
Simona Zahova, Ivelina Tsacheva, Kolio Troev, Violeta Mitova; Conventional and MW assisted PET glycolysis promoted by titanium based catalyst, Polymer Degradation and Stability 2023, 212,110353. **IF 5.9, Q1.**

Литература

1. Ba-Abbad M., Kadhum A.A.H., Mohamad A.B., Takriff M.S., Sopian K., Synthesis and catalytic activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, 7, 4871–4888.
2. Vernona Z., Brown Ch., The infrared spectra of some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si compounds, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61 (9), 1174–1177, doi:10.1021/j150555a010.
3. Maslova M.V., Rusanova D., Naydenov V., Antzutkin O.N., Gerasimova L.G., Extended study on the synthesis of amorphous titanium phosphates with tailored sorption properties, *J. Non Cryst. Solids*, **2012**, 358 (22), 2943–2950, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.06.033.
4. Lefevre G., In situ Fourier – transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions absorption of metal oxides and hydroxides, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 107 (2–3), 109–123, doi:10.1016/j.cis.2003.11.002.
5. Samantaray S.K., Parida K., Studies on anion-promoted titania 3. Effect of concentration and source of phosphate ion, method of preparation, and activation temperature on redox, acid–base, textural and catalytic properties of titania, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2001, 176 (1–2), 151–163, doi:10.1016/S1381-1169(01)00247-3.
6. Gong W., A real time in situ ATR-FTIR spectroscopic study of linear phosphate adsorption on titania surfaces, *Int. J. Miner. Process.*, **2001**, 63 (3), 147–165, doi:10.1016/S0301-7516(01)00045-X.
7. Connor P.A., McQuillan A.J., Phosphate adsorption onto TiO₂ from aqueous solutions: an in situ internal reflection infrared spectroscopic study, *Langmuir* **1999**, 15 (8), 2916–2921, doi:10.1021/la980894p.
8. Takahashi H., Oi T., Hosoe M., Characterization of semicrystalline titanium(IV) phosphates and their selectivity of cations and lithium isotopes, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12 (8), 2513–2518, doi:10.1039/B203266J.
9. Oliver Kappe C., Controlled microwave heating in modern organic synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6250–6284, doi:10.1002/anie.200400655.

10. Cano F. Sc' e, I., Martin C., Beobide G., Castilo ' O., de Pedro I., Comparing conventional and microwave-assisted heating in PET degradation mediated by imidazolium-based halometallate complexes, *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 3476–3485, doi:10.1039/c8nj06090h.
11. Al-Sabagh A. M., Yehia F. Z., Eissa A.-M. M. F., Moustafa M. E., Eshaq G., Rabie A.-R. M., ElMetwally A. E., Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Catalyzed by the Lewis Base Ionic Liquid [Bmim][OAc]. *nd. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53(48)*, 18443–18451, doi:10.1021/ie503677w.
12. Silva C.V., Silva Filho E.A., Uliana F., Jesus L.F., Melo C.V., Barthus R.C., Rodrigues J.G., Vanini G., PET glycolysis optimization using ionic liquid [Bmin]ZnCl₃ as catalyst and kinetic evaluation. *Polimeros*, **2018**, *28*, 450–459, doi:10.1590/0104-1428.00418.
13. Goh H.W., Salmiaton A., Abdullah N., Idris A., Time, Temperature and Amount of Distilled Water Effects on the Purity and Yield of Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalate Purification System, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **2015**, *10(2)*, 143-154, doi: 10.9767/bcrec.10.2.7195.143-154.
14. Crenshaw M.D., Synthesis of alkyl- and arylphosphonic acid monoesters by direct esterification of dibasic phosphonic acids in the presence of an arsonic acid catalyst. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2004**, *179*, 1509–1516, doi: 10.1080/10426500490464032.
15. Henyecz R., Kiss A., Mórocz V., Kiss N.Z., Keglevich G. Synthesis of phosphonates from phenylphosphonic acid and its monoesters, *Synth. Commun.*, **2019**, *49*, 2642–2650, doi:10.1080/00397911.2019.1637894.
16. Godinot C., Gaysinski M., Thomas O.P., Ferrier-Pagès C., Grover R., On the use of ³¹P NMR for the quantification of hydrosoluble phosphorus-containing compounds in coral host tissues and cultured zooxanthellae, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 21760, doi:10.1038/srep21760.
17. AIST: Spectral Database for Organic Compounds, Tsukuba, Japan. Available online: www.sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (accessed on 15 January 2024).
18. Troev K., Study on the Interaction of Dimethyl Phosphonate with Urethane and Acetanilide. *Heteroat. Chem.* **2000**, *11*, 205–208, doi:10.1002/(SICI)1098-1071(2000)11:3<205::AID-HC7>3.0.CO;2-4.
19. Troev K., Atanasov V.I., Tzevi R., Grancharov G., Tzekova A., Chemical Degradation of Polyurethanes. Degradation of Microporous Polyurethane Elastomer by Dimethyl Phosphonate., *Polym. Degrad. Stab.*, **2000**, *67*, 159–165, doi:10.1016/S0141-3910(99)00105-6.
20. Troev K., Tzevi R., Gitsov I., A novel depolymerization route to phosphorus containing oligocarboxylates. *Polym. J.* **2001**, *42*, 39–42, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00320-7.
21. Chen L., Wang Y.-Z., Aryl Polyphosphonates: Useful Halogen-Free Flame Retardants for Polymers, *Materials* **2010**, *3*, 4746–4760, doi:10.3390/ma3104746.
22. Dominghini L., Martinello K., Peterson M., Riella H. G., Fiori M. A., Synthesis of Polyphosphate Polymer Employing the Bisphenol (BHBF) and the Dichloride of Phenylphosphonic (PPDC): Evaluation of the Thermal Characteristics, *Current Trends Anal. Bioanal. Chem.*, **2019**, *3 (1)*, 114-124, doi:10.36959/525/446.
23. Jeng R.-J., Shau S.-M., Lin, J.-J., Su W.-C., Chiu Y.-S., Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 683–693, doi:10.1016/S0014-3057(01)00246-4.
24. Lu J., Li L., Jiang P., Chen Z., Fontaine G., Zhang Y., Yu G., Bourbigot S., Flammability properties of intumescent vinyl acetate–ethylene copolymer emulsion including natural carbonization agent, *Polymer*, **2022**, *245*, 124709, doi:10.1016/j.polymer.2022.124709.
25. Annakutty K.S., Kishore K., A novel approach to structure–flammability correlation in phosphonate esters, *Polymer*, **1988**, *29*, 1273–1276, doi:10.1016/0032-3861(88)90055-9.