

УДК 678

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Голикова И.Д., ученица 8 класса МБНОУ «ГКЛ»

Киселева М.А., ученица 7 класса МБОУ «Лицей №23»

Научные руководители: Дубровина Ю.М., Семенов Е.Е.

Центр Детского Научного и Инженерного Творчества при Кузбасском
государственном техническом университете имени Т.Ф. Горбачева «УникУм»

Полимеры сегодня находят широкое применение во многих отраслях промышленности из-за их функциональности и легкости переработки в товары промышленного и бытового назначения. Вместе с тем остро встает проблема утилизации полимерных отходов после истечения срока эксплуатации материалов и изделий, получаемых на их основе. Пластик принадлежит к материалам, которые практически не разлагаются со временем, поэтому изделия из пластика должны быть переработаны, в соответствии с экологическим трендом на экономику т.н. «нулевого цикла» [1].

Наиболее быстро развивающимся в настоящее время является рынок полиэтилентерефталата (ПЭТ), растет и количество отходов ПЭТ (около 30 % от всех отходов пластмассы – 570 тыс. тонн по данным статистики 2021 года) [2]. В связи с этим переработка отходов ПЭТ получает актуальность и не только в связи с охраной окружающей среды, но и в связи с возможностью получения новых функциональных соединений. Полиэтилентерефталат – это термопластик, наиболее распространенный представитель класса полиэфиров. Его производство в настоящее время считается одним из наиболее крупных и оценивается как производство с самым значительным уровнем роста [3].

Металлорганические каркасные структуры (МОКС-ы, в англоязычной литературе MOF-ы) - класс гибридных материалов, координационных полимеров, решеточная структура которых состоит из ионов или малых кластеров металлов, связанных органическими лигандами[5].

Темплатный синтез – это процесс комплексообразования, в котором ион металла с определенной стереохимией и электронным состоянием помимо своей основной функции (комплексообразователя) выступает еще и в качестве своеобразного лекала или шаблона для образования из соответствующих исходных веществ таких лигандов, синтез которых при

отсутствии иона металла либо затруднен, либо вообще не может быть реализован.

Цель проекта: оптимизация химической методики переработки полиэтилентерефталата с получением новых функциональных материалов.

Задачи:

- 1) Сделать литературный обзор, выявить наиболее оптимальные способы переработки ПЭТ.
- 2) Деполимеризовать ПЭТ-пластик до терефталевой кислоты (ТФК).
- 3) Синтезировать производные ТФК, с дальнейшим их использованием в получении новых видов функциональных металлоорганических структур с содержанием катионов различных металлов.
- 4) Изучить характеристики полученного материала, с оценкой перспективы применения МОКС в сфере разработки полезных материалов.

Существует проблема – накопление большого количества пластиковых отходов в окружающей среде.

Перерабатываемых полимерных отходов в России – 5-12% (аналитика 2015-22 гг.). Годовой объём образования полиэтилентерефталатных отходов в России 420-600 тыс. тонн.

Имеется множество различных методик переработки вторичного пластика, но они не находят широкого применения из-за высокой себестоимости, а также наличия большого количества побочных вредных выбросов (см. рис. 1).

Передовыми идеями переработки являются выделение органических веществ из ПЭТ и последующий синтез новых функциональных материалов.

МОКС представляют из себя класс соединений, решётчатая структура которых состоит из ионов металлов, связанных с органическими лигандами. Основными преимуществами МОКС являются высокие значения удельной поверхности и объёма пор. Так же можно варьировать геометрию и функциональность пор путем рационального подбора строительных блоков каркаса. Столь же безграничны и области их применения. Металлоорганические каркасные структуры обладают высокой площадью удельной поверхности и устойчивыми молекулярными свойствами, что потенциально позволяет их использовать в качестве адсорбентов.

Помимо уже хорошо изученных (катализ, адсорбенты, сенсоры, мембраны) исследуются и совершенно нетрадиционные области (нелинейная оптика, хранение запахов, средства доставки лекарств и пр.).

Необходимо отметить, что у методов термического кластера, т.е. у методов, которые определяют в основании своем термические преобразования есть существенный экономический недостаток, т.к. во время их проведения либо сжигается ценное материальное сырьё, либо же понижается качество такового сырья. Методы же механической переработки сильно ухудшают качество производимого продукта. Методы химической переработки полимерных отходов несколько дорогостоящи и требуют больших материальных затрат.

Мы, основываясь на открытых данных, выбрали химический способ переработки, а именно щелочной гидролиз ПЭТ, основываясь на значимых показателях актуальности выделения сырья для его производства [4]. В ходе работы, применяя метод щелочного гидролиза ПЭТ самостоятельно была получена достаточно чистая для дальнейшего исследования терефталевая кислота.

Методом деполимеризации ПЭТ был выбран щелочной гидролиз 30%-ым раствором щелочи при температуре от 80°C до 90°C в течении 10-20 часов. В качестве продуктов были получены терефталат щелочного металла (соль терефталевой кислоты) и ценный этиленгликоль в качестве побочного продукта.

Было выполнено 5 деполимеризаций ПЭТ с разным временем, но одинаковой качественной и количественной составляющей. После был рассчитан выход терефталевой кислоты. По графику зависимости времени деполимеризации от выхода продукта можно понять, что самое оптимальное время деградации составляет около 15 часов.

По литературным источникам было выяснено, что раствор гидроксида калия подходит лучше, чем раствор гидроксида натрия [6]. При использовании двух растворов с одинаковой концентрацией щелочи замечен больший объём полученного этиленгликоля и большая полученная масса терефталевой кислоты.

В проделанной нами работе использовался раствор гидроксида калия (30%), с целью проведения опытов с наиболее выгодными условиями (масса реактивов, себестоимость, выход продукта и тп.).

При последующем добавлении концентрированной серной кислоты в раствор после конца деполимеризации, отделённого от нерастворившегося ПЭТа, был получен белый осадок, который представляет из себя терефталевую кислоту, в растворе остается сульфат калия и этиленгликоль. Выход ТФК с оптимальным временем деградации (15 часов) составил 80%.

Нитрованием терефталевой кислоты в присутствии серной кислоты была получена нитротерефталевая кислота. В течении одного часа удерживали температуру до 60°C, далее в течении одного часа до 80°C, после чего оставляем пробирку на 10 часов при комнатной температуре. Отфильтровав полученную смесь, мы получили белый осадок, который является нитротерефталевой кислотой. Выход НТФК в среднем составил 69%.

Далее идёт получение аминотерефталевой кислоты (осадок жёлтого цвета) из НТФК в присутствии катализатора $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кристаллогидрат двухлористого олова) и соляной кислоты. Реакция протекала при температуре 80°C в течении 3-х часов. После конца синтеза необходимо провести

отчистку полученной АТФК смесью воды и этилового спирта (в пропорции 3:1). Выход АТФК составил 92%.

К АТФК и смеси воды и концентрированной соляной кислоты добавляется раствор NaNO_2 (нитрита натрия) при температуре от нуля до минус пяти градусов Цельсия. В реакционную смесь выливается раствор иодида калия, и оставляется перемешиваться в течении восемнадцати часов. Добавляется тиосульфат натрия порциями, пока раствор не приобретет светло-коричневый оттенок. Выход ИТФК составил 54%.

Для получения МОКС-ов, были использованы две методики синтеза из литературы, сольвотермический и гидротермический способы. Их основные отличия заключаются в том, что в первом случае мы используем органические растворители, а во втором воду в качестве растворителя.

Реакцию синтеза металлоорганических структур можно обобщить схемой, в которой необходимая кислота переводится в натриевую соль, а после реагирует с катионом подобранного металла (рис. 2). Продуктами реакции является МОКС и натриевая соль аниона соли металла.

На роль комплексообразователей были выбрали хлориды железа 3+, меди 2+, сульфаты цинка и алюминия.

Само выращивание кристаллов пористого осадка МОКС происходит в два этапа темплатного синтеза:

1. Создание центров кристаллизации на носителе.
2. Вторичный рост МОКС.

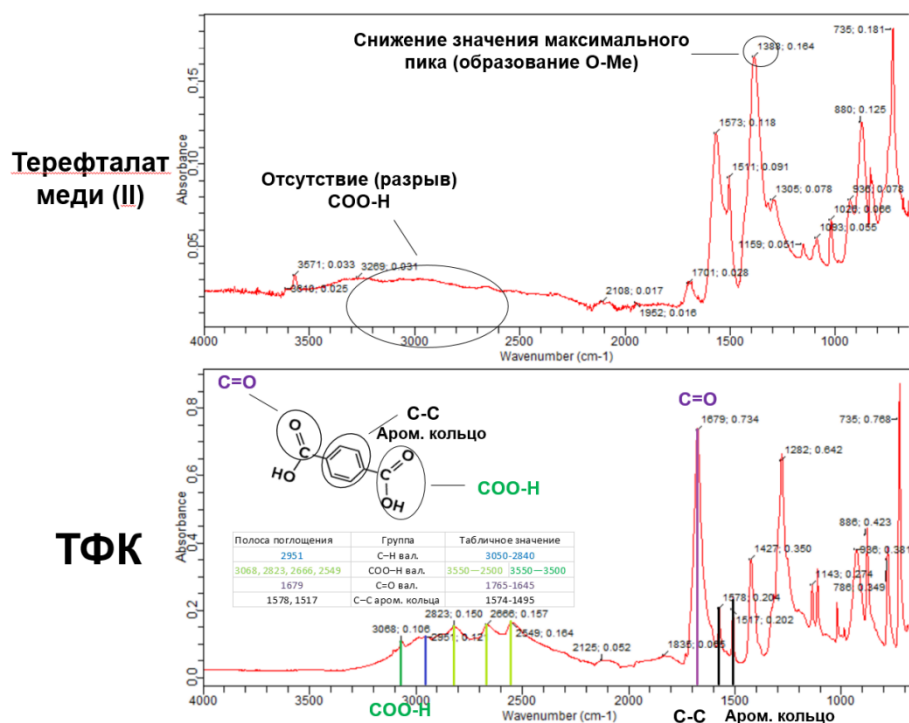
1 стадия темплатного синтеза – создание центров кристаллизации.

Полученная кислота нейтролизовалась раствором гидроксида натрия. Полученный раствор слабо нагревали при перемешивании на магнитной мешалке, после чего добавили раствор соли металла. Наблюдали постепенное образование окрашенного осадка. Смесью перемешивали в течение 1 часа. В реакционный раствор погружали шамотный кирпич и встряхивали с помощью орбитального шейкера (24 ч, 20°C). Мембрану, содержащую на поверхности образовавшиеся микрокристаллиты МОКС, сушили на воздухе.

2 стадия темплатного синтеза – «вторичный рост». Полученная кислота нейтрализовали гидроксидом натрия. Шамотный кирпич с микрокристаллитами МОКС на поверхности погружали в раствор кислоты (1 ч). Затем к раствору органической кислоты, в который была погружена мембрана, добавляли раствор соли металла. Реакционную смесь с погруженной в нее мембраной встряхивали с помощью шейкера (24 ч, 20°C). Шамотный кирпич с нанесенной путем кристаллизации на подложке металлоорганической каркасной структурой МОКС сушили на воздухе (20°C), затем активировали в вакууме (10 ч, 10⁻³ Торр, 150°C).

С помощью метода ИК-спектроскопии были проведены анализы по подтверждению качественного состава полученных структур ТФК, ее производных кислот, а также полученных МОКС.

Рисунок 1. ИК-спектроскопический анализ ТФК и терефталата меди (II).



На рисунке 1 видно исчезновение полосы карбоксильной группы и смещение полосы группы C=O в низкочастотную область, что доказывает образование связи между металлом и лигандом.

Была определена основная сфера применения металлоорганических структур– применение их в качестве адсорбентов. В связи с этим был проведён ряд экспериментов по изучению адсорбционных свойств синтезированных МОКС: анализ поглотительной способности структур хлорид-ионов из раствора (метод идентификации - аргентометрическое титрование). Расчет концентраций при построении кривой проводят по формулам: 1. До начала титрования концентрация Cl⁻ равна концентрации NaCl: [Cl⁻] = c(NaCl); pCl = -lgc(NaCl) 2. В процессе титрования до точки эквивалентности концентрацию Cl⁻ вычисляют по формуле: 3. Точке эквивалентности концентрацию Cl⁻ вычисляют из произведения растворимости AgCl: 4. В процессе титрования после точки эквивалентности концентрация Cl⁻ мала и ее рассчитывают из K_{sp} (AgCl), с учетом избыточного содержания Ag⁺ в растворе, по формуле: 9Рис. 4. Кривая осадительного титрования: а - 0,1 н NaCl; в - 0,01нNaCl По экспериментам изучения адсорбционных свойств всех синтезированных МОКС были получены следующие лучшие значения уменьшения концентрации хлорид-ионов (табл. 1). Табл. 1 ТФК+CuCl₂ 14,29% НТФК+CuCl₂ 50,97%

АТФК+CuCl₂ 51,93% ЙТФК+CuCl₂ 50,58% ТФК+CuCl₂ на носителе в виде шамотного кирпича 72,01% Как выяснилось, пока что лучшее сочетание металла и кислоты – это медь II и АТФК.

Выводы:

1. Разработана методика переработки ПЭТ и получения её производных.
2. Получены ТФК, НТФК, АТФК, ЙТФК, изучены характеристики. Получены МОКС: Терефталат меди (II) / железа (III), нитротерефталат меди (II) / железа (III), аминотерефталат меди (II) / железа (III), йодотерефталат меди (II) / железа (III).
3. С помощью метода ИК-спектроскопии были проведены анализы по подтверждению качественного состава полученных веществ.
4. Была определена основная сфера применения металлоорганических структур – применение их в качестве адсорбентов.
5. Проведен анализ поглотительной способности структур хлорид-ионов из раствора

Список литературы:

1. Ратнер С. В. Циркулярная экономика: теоретические основы и практические приложения в области региональной экономики и управления //Инновации. – 2018. – №. 9 (239). – С. 29-37.
2. Сперанская О. А. и др. Российский рынок пластика и пластиковых отходов //ТВЕРДЫЕ БЫТОВЫЕ ОТХОДЫ Учредители: Отраслевые ведомости. – 2022. – №. 12. – С. 42-47.
3. Беданов А. Ю. и др. Полиэтилентерефталат: новые направления рециклинга //Пластические массы. – 2009. – №. 6. – С. 18-21.
4. Максимова У. В., Инкина Ю. С. Щелочной гидролиз как способ переработки вторичного полиэтилентерефталата //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора ЛП Кулёва студентов и молодых ученых, 20–23 мая 2019 г., г. Томск.—Томск, 2019. – 2019. – С. 601-602.
5. Юткин М. П., Дыбцев Д. Н., Федин В. П. Пористые гомохиральные металл-органические координационные полимеры: синтез, строение и функциональные свойства //Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – №. 11. – С. 1061-1086.
6. ВЛИЯНИЕ ВИДА ЩЕЛОЧИ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ПЭТ-ОТХОДОВ. Мамонова Д.М., студентка гр.ИЗб-171, I курс Научный руководитель: Пилин М.О., ассистент каф. УПиИЗ Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф.Горбачева.