

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal
Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2021 Issue: 09 Volume: 101

Published: 25.09.2021 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article

**Sirojiddin Soatov**

Tashkent Research Institute of Chemical Technology LLC
Junior Researcher, 111116, Republic of Uzbekistan,
Tashkent region, Tashkent region, p/o Ibrat.
soatov.2021@mail.ru

Mukaddam Ishmukhamedova

Tashkent Institute of Chemical Technology
Senior lecturer, 100011, Tashkent, st. Navoiy, house 32

Elyor Sottikulov

Tashkent Research Institute of Chemical Technology LLC
Senior Researcher, (PhD), Senior Researcher,
111116, Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, p/o Ibrat.

Masud Karimov

Tashkent Research Institute of Chemical Technology LLC
Deputy Director for Science., Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher,
111116, Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, p/o Ibrat.

SYNTHESIS AND STUDY OF IR SPECTROSCOPIC AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF OLIGOMER BASED ON ETHYLENE GLYCOL WITH DIMETHYLTEREPHTHALATE

Abstract: This article shows the synthesis of an oligomer by reacting ethylene glycol with dimethyl terephthalate. During operation, dimethyl terephthalate was obtained by the reaction of terephthalic acid with methanol in the presence of concentrated sulfuric acid. The resulting oligomer was studied by IR spectroscopic method. It was determined that the release of ethylene glycol increases from 4 to 8 hours, after which it decreases due to a decrease in the initial monomers. The separation of ethylene glycol with methanol takes about 6 hours. Studies indicate that the maximum product yield as a result of the interaction of dimethyl terephthalate with ethylene glycol is 87-88% of the theoretical calculation of the product yield. The optimal time to reach this indicator is 6 hours.

Key words: Dimethyl terephthalate, ethylene glycol, methanol, polyethylene terephthalate, terephthalic acid, IR spectroscopy, oligomer, solubility.

Language: Russian

Citation: Soatov, S., Ishmukhamedova, M., Sottikulov, E., & Karimov, M. (2021). Synthesis and study of ir spectroscopic and physico-chemical characteristics of oligomer based on ethylene glycol with dimethylterephthalate. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 09 (101), 460-465.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-09-101-51> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2021.09.101.51>

Scopus ASCC: 1604.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТОМ

Аннотация: В данной статье показан синтеза олигомера путем взаимодействия этиленгликоля с диметилтерефталатом. В процессе работы получен диметилтерефталат по реакции взаимодействия

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJ (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

терефталевой кислоты с метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты. Полученный олигомер изучен ИК-спектроскопическим методом. Определено, что выделение этиленгликоля увеличивается с 4 до 8 часов, после чего уменьшается за счет уменьшения исходных мономеров. Выделение этиленгликоля с метанолом занимает около 6 часов. В исследованиях указано, что максимальный выход продукта в результате взаимодействия диметилтерефталата с этиленгликолем составляет 87-88% от теоретического расчета выхода продукта. Оптимальное время для достижения этого показателя - 6 часов.

Ключевые слова: Диметилтерефталат, этиленгликоль, метанол, полиэтилентерефталат, терефталевая кислота, ИК-спектроскопия, олигомер, растворимость.

Введение

Несколько авторов предоставили множество исследовательских работ, чтобы сделать переработку отходов ПЭТ более экономичной и экологически более жизнеспособной. Переработка отходов ПЭТ началась в последние два десятилетия [1]. Большинство авторов посвящают свое время поиску экономически жизнеспособного решения для разработки методов, основанных на механической или химической переработке. Определенные успехи были достигнуты в разработке методов химической переработки, которые позволяют получать продукты с добавленной стоимостью из отходов ПЭТ. Однако различные продукты, разработанные путем химической переработки, не обеспечивают достаточно экономичных и надежных методов переработки отходов ПЭТ [2, 3, 4].

С серной кислотой реакция завершается в течение нескольких минут, но требуется очистка терефталевой кислоты для удаления красителей, пигментов или других примесей. Ученые предложили деградацию порошка полиэтилентерефталата из отходов бутылки при атмосферном давлении в 3–9 М серной кислоте при температуре ниже 150–190 °С в течение 12 ч для уточнения механизма рецикла Инга исходного сырья и получения терефталевой кислоты (ТФК) и этиленгликоля (ЭГ) [5].

Поскольку загрязнение пластиковыми отходами является серьезной экологической проблемой в современной жизни, спрос на переработку полиэтилентерефталата (ПЭТ) увеличился из-за его универсальности. Использование преимуществ методов рециркуляции пластика создает шансы минимизировать общее потребление материалов на основе сырой нефти, и в результате сокращаются выбросы парниковых газов, в частности CO₂ [6]. Несмотря на то, что было опубликовано много обзорных статей о методах вторичной переработки пластмасс с различных аспектов, существует несколько обзорных статей, посвященных исследованию механизма органических реакций при переработке пластмасс [7]. Этот обзор направлен на описание других процессов переработки бутылок из отходов ПЭТ с учетом механизма реакции. Понимание

механизма реакции предлагает практические решения по защите окружающей среды от вредных наростов, возникающих из отходов ПЭТ. Утилизация ПЭТ направлена на превращение в мономер / олигомер для производства новых материалов из пластиковых отходов. Это приложение действует в различных областях, включая пищевую промышленность, упаковку и текстиль, для защиты окружающей среды от загрязнения и обеспечения экологического спроса в ближайшем будущем [8, 9]. В этом обзоре также обсуждается процесс химического гликолиза, как выдающийся метод рецикл Инга ПЭТ, при этом особое внимание уделяется характеристикам катализаторов, условиям и методам реакции, агентам разложения, кинетике реакций и продуктам переработки. В общем, правильное понимание механизма реакции переработки ПЭТ приводит к принятию правильных решений в управлении отходами [10, 11].

Отходы полиэтилентерефталата деполимеризовали в присутствии тетраэтиленгликоля и ацетата марганца в качестве катализатора, чтобы получить олигомеры. Затем получали эпоксидную смолу реакцией этих олигомеров с эпихлоргидрином в присутствии NaOH в качестве катализатора. Затем были синтезированы новые диакрилатные и диметакрилатные винил эфирные смолы реакцией концевых эпоксидных групп с акриловой и метакриловой кислотой в присутствии трифенилфосфита в качестве катализатора. Химическая структура полученных смол на основе сложных виниловых эфиров была подтверждена методом ¹H NMR. Смолы на основе сложных виниловых эфиров использовали в качестве сшивающих агентов для ненасыщенной полиэфирной смолы, разбавленной стиролом, с использованием свободно радикального инициатора и ускорителя. Свойства отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы, винилэфирных смол и стирола оценивали при температурах от 25 до 55 °С. Были оценены характеристики сжатия отвержденных смол, имеющих различное содержание винилового эфира и разные температуры отверждения. Повышение температуры отверждения и содержания винилового эфира привело к

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

заметному улучшению прочности на сжатие и модуля Юнга [12, 13].

Химическая модификация может быть достигнута путем включения различных диолов (например, диэтиленгликоля, пропиленгликоля, триэтиленгликоля) или насыщенных кислот (например, адипиновой кислоты) в полиэфирную цепь во время реакции поликонденсации. Одним из недостатков этого метода является тот факт, что необходимо использовать большое количество этих соединений, чтобы иметь достаточный эффект на механические свойства. Композиты на основе немного иных смол, например, винилэфирных смол, также находят новое применение в военных и коммерческих целях [14, 15].

Цель и методы исследования.

Целью данной работы является исследование, синтез и изучение эфира терефталевой кислоты на основе вторичного полиэтилентерефталата.

В ТНИИХТ был получен олигомер путем взаимодействия этиленгликоля с диметилтерефталатом. В процессе работы получен диметилтерефталат по реакции взаимодействия терефталевой кислоты с метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты.

Результаты и их обсуждение.

Молекулярное соотношение диметилтерефталевой кислоты и этиленгликоля,

полученных указанным выше способом синтеза олигомеров, составляет 1:2. Реакцию проводят в присутствии оловоорганического катализатора в течение 10 часов. Диапазон температур реакции постепенно повышается от 145 °С до 270 °С со скоростью повышения температуры 0,5 °С/мин. Во время реакции выделяется метанол и этиленгликоль. При температуре выше 120 °С в конце реакции образуется вязкий светло-коричневый прозрачный олигомер. Олигомер представляет собой хрупкий кристалл с температурой плавления 110–115 °С при комнатной температуре.

ИК-спектроскопические анализы олигомера, полученного на основе диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля, выполнены на ИК-Фурье-спектрометре SHIMADZU (диапазон 400–4000 см⁻¹, размеры 4 см – 1) производства Японии.

Сравнение спектров проводилось с применением базового программного обеспечения, которое выполняет автоматическое измерение спектров, имеет средства для графического представления спектров и их фрагментов и работает с библиотекой пользовательских спектров.

Метод ИК-спектроскопии позволил выявить химические изменения и определить механизм химической реакции образующегося светло-коричневого олигомера.

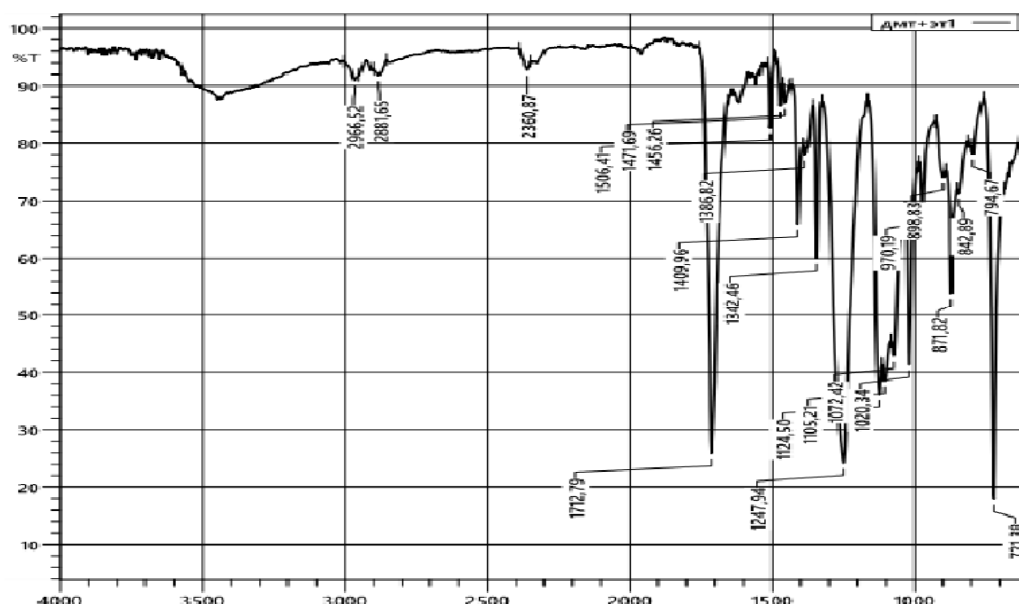


Рис.1. ИК-спектр полученного олигомера на основе диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля

ИК-спектр олигомера, полученного из диметилового эфира терефталевой кислоты с

этиленгликолем (рис. 1), включает полосы в области 3405 см⁻¹, соответствующие удлинением

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

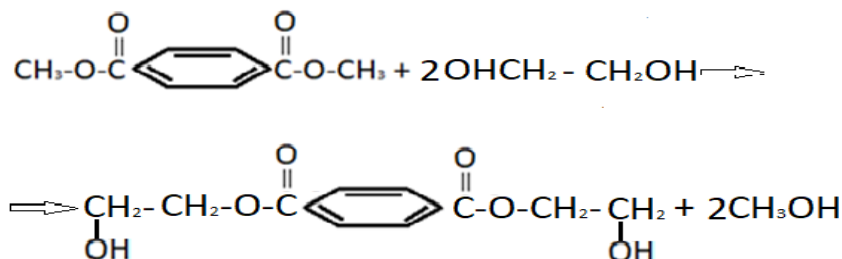
SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

колебаниям группы -OH; некоторые характерные частоты карбоксила тесно связаны с образованием водородных связей внутри групп молекулы. На практике наиболее важным является удлиненный диапазон колебаний, который имеет полосы, отнесенные к свободным деформационным колебаниям ароматической группы в диапазоне 1016 см⁻¹. Полосы, принадлежащие (-CH-) группам, варьируются в диапазоне 2943 см⁻¹. Удлиненные колебания сложных эфирных групп

(-SOO-) представлены в диапазоне 1066-1269 см⁻¹. Полосы в области 1712 см⁻¹ зависят от удлиненных колебаний групп соответственно (-C=O).

Исходя из результатов изучения ИК-спектров, видно, что реакция взаимодействия между этиленгликолем и диметилловым эфиром терефталевой кислоты, идет по следующему механизму:



Были проведены опыты по растворимости полученного олигомера в различных растворителях. Результаты исследования

растворимости полученного олигомера в различных органических и неорганических растворителях приведены в таблице 1.

Таблица 1. Растворимость полученного олигомера

Растворители	Растворимость	Растворители	Растворимость
Вода	-	Ацетон	+
Щелочь	-	Диметилформамид	+
Диоксан-1,4	-	Толуол	-

Олигомер диметилформамид, образованный взаимодействием этиленгликоля и диметилового эфира терефталевой кислоты, легко растворим в ацетоне и нерастворим в воде, щелочи, толуоле и диоксане-1,4.

На взаимодействие деметилтерефталата с этиленгликолем влияют различные факторы, одним из которых является время реакции. На рис. 2 показано влияние времени на выход реакции полученного продукта.

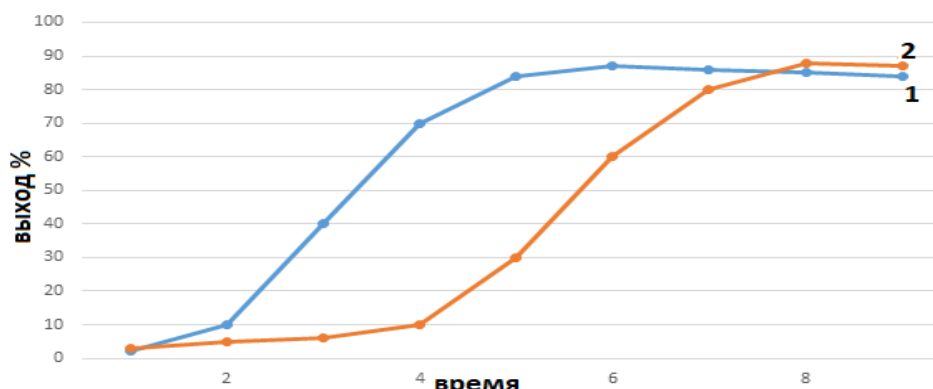


Рис.2. График зависимости влияния времени на выход реакции, (1-метанол, 2-этиленгликоль).

Полученные результаты показывают, что на начальной стадии реакции процесс протекает с выделением метанола при взаимодействии деметилтерефталата с этиленгликолем при температуре 140 °C. Выделение метанола

наблюдается до 190 °C, количество метанола со временем увеличивается, как это видно на рисунке 2. На рисунке 2 разложение метанола начинается через два часа, когда температура достигает примерно 140 °C. Выделение метанола

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

увеличивается с 2 до 5 часов, после чего уменьшается за счет уменьшения исходных мономеров. Выделение метанола длится до 3 ч, и результаты показывают, что на следующей стадии реакции взаимодействие диметилтерефталата с этиленгликолем при 195 °С продолжается через отделение этиленгликоля. Высвобождение этиленгликоля наблюдается до 270 °С, количество выделяемого этиленгликоля со временем увеличивается, что можно увидеть на рисунке 2. На рисунке 2 разложение этиленгликоля начинается через два часа, когда температура достигает примерно 195 °С. Выделение этиленгликоля увеличивается с 4 до 8 часов, после чего уменьшается за счет уменьшения исходных мономеров. Разделение этиленгликоля и метанола занимает до 6 часов. Таким образом, исследования показывают, что максимальный выход продукта в результате взаимодействия диметилтерефталата с этиленгликолем составляет 87-88% от теоретического расчета выхода продукта. Оптимальное время для достижения этого показателя - 6 часов.

Выводы.

Синтезированный олигомер легко растворим в ацетоне и нерастворим в воде, щелочи, толуоле и диоксане-1,4. Высвобождение метанола наблюдается до 190 °С, количество выделяемого метанола со временем увеличивается. Выделение метанола длится до 6 ч. Высвобождение этиленгликоля наблюдается до 270 °С. Выделение метанола увеличивается с 2 до 5 часов, после чего уменьшается за счет уменьшения исходных мономеров. Во второй стадии выделение этиленгликоля увеличивается с 4 до 8 часов, после чего уменьшается за счет уменьшения исходных мономеров. Таким образом, исследования показывают, что максимальный выход продукта в результате взаимодействия диметилтерефталата с этиленгликолем составляет 87-88% от теоретического расчета выхода продукта. Оптимальное время для достижения этого показателя - 6 часов.

References:

1. Dutt, K., & Soni, R. K. (2013). A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste. *Polymer Science Series B*, 55(7), 430-452.
2. Kryzhanovskii, V. K., Lavrov, N. A., & Kiemov, S. N. (2018). The effect of disperse fillers on the thermomechanical characteristics of epoxy polymers. *Polymer Science, Series D*, 11(2), 230-232.
3. Jalilov, A. T., Tillayev, A. T., & Kiyomov, S. N. (2020). Materials for friction units based on urethan-epoxy bicomponent systems. *Scientific Bulletin of Namangan State University*, 2(7), 42-46.
4. Lavrov, N. A., Kiyomov, S. N., & Kryzhanovsky, V. K. (2019). Properties of filled epoxy polymers. *Plasticheskie massy*, (1-2), 37-39.
5. Mishra, S., Goje, A. S., & Zope, V. S. (2003). Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of poly (ethylene terephthalate)(PET) waste powder by nitric acid hydrolysis. *Polymer Reaction Engineering*, 11(1), 79-99.
6. Ghasemi, M. H., Neekzad, N., Ajdari, F. B., Kowsari, E., & Ramakrishna, S. (2021). Mechanistic aspects of poly (ethylene terephthalate) recycling—toward enabling high quality sustainability decisions in waste management. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-28.
7. Jalilov, A. T., Kiyomov, S. N., & Kiyomova, N. N. (2020). Adhesion of epoxyurethane reactoplasts. *Scientific Bulletin of Namangan State University*, 2(5), 46-51.
8. Kijomov, Sh. N., & Sottikulov, Je. S. (2019, January). *Poluchenie diola, soderzhashhego uretanovuuu gruppou*. In BBK 72.4 157 Innovacionnye materialy i tehnologii: materialy dokladov Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii molodyh uchenyh. (p.293, 519p.). Minsk: BGTU.
9. Soatov, S. U., Ishmuhamedova, M. G., Sottikulov, Je. S., & Karimov, M. U. U. (2021). Sintez i issledovanie oligomera na osnove dimetiltereftalat s pentajeritritom. *Universum: tehnicheckie nauki*, 4-4 (85), 38-41.
10. Soatov, S. U., & Sottikulov, Je. S. (2020). Sintez i issledovanie jefira tereftalevoj kisloty s dijetanolaminom. *Universum: tehnicheckie nauki*, 12-4 (81).
11. Sottikulov, Je. S., & Soatov, S. U. (2020). Poluchenie novogo organo-gibridnogo

Impact Factor:	ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
	ISI (Dubai, UAE) = 1.582	ПИИИ (Russia) = 3.939	PIF (India) = 1.940
	GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
	JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

- geopolimera i izuchenie vlijaniya organicheskikh dobavok. *Universum: tehnicheckie nauki*, 12-4 (81).
- Atta, A. M., Elnagdy, S. I., Abdel-Raouf, M. E., Elsaed, S. M., & Abdel-Azim, A. A. A. (2005). Compressive properties and curing behaviour of unsaturated polyester resins in the presence of vinyl ester resins derived from recycled poly (ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Research*, 12(5), 373-383.
 - Jensen, R. E., Palmese, G. R., & McKnight, S. H. (2006). Viscoelastic properties of alkoxy silane-epoxy interpenetrating networks. *International journal of adhesion and adhesives*, 26(1-2), 103-115.
 - Dzhalilov A. T., & Kijomov, Sh. N. (2020). Uretan-jepoksidnye termoreaktivnye polimernye sistemy v kachestve antifrikcionnogo materiala. *Bulatovskie chtenija*, T. 5, pp. 76-78.
 - Dzhalilov, A. T., Kijomov, Sh. N., Sottikulov, Je. S., & Soatov, S. U. (2020). Izuchenie vzaimodejstvija dimetiltereftalata i glicerina. *Bulatovskie chtenija*, 5, 79-82.