

## مروری بر روش‌های بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات (PET)

فرزاد ارجمند، مهدی باریکانی، فهیمه عسکری\*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

### چکیده ...

تصور دنیای پیشرفته فعلی بدون وجود پلاستیک‌ها مشکل است. امروزه آن‌ها جزئی از زندگی ما شده‌اند و در ساخت اشیای مختلف از وسایل خانگی و مورد مصرف تا ابزار دقیق و پیچیده پزشکی و ساخت اعضای مصنوعی به کار می‌روند. پلاستیک‌ها به دلیل وجود ترکیبی از خواص متنوع در مقایسه با سایر مواد مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. این خواص عبارتند از: سبکی، ارزان بودن، سختی و انعطاف‌پذیری، مقاومت در مقابل خوردگی، رنگ‌پذیری، شفافیت، سهولت شکل‌پذیری. یکی از انواع این پلاستیک‌ها PET است. از این ماده در ساخت بطری‌های نوشابه، آب و بطری‌های روغن در حجم گسترده استفاده می‌شود. بنابراین بازیافت این پلیمر از لحاظ زیست‌محیطی و اقتصادی ضروری به نظر می‌رسد. در مقاله پیش رو روش‌های مختلف بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات (PET) بررسی می‌شود. به طور کلی روش‌های بازیافت شیمیایی PET به ۵ دسته متانولیز، گلیکولیز، آبکافت، آمینولیز و آمونولیز تقسیم‌بندی می‌شود. در این مقاله ابتدا خلاصه‌ای از سنتز پلی اتیلن ترفتالات بکر و سپس روش‌های مختلف بازیافت شیمیایی ارائه می‌شود.

### واژه‌های کلیدی:

پلی اتیلن ترفتالات  
بازیافت شیمیایی  
آبکافت  
آمینولیز  
گلیکولیز

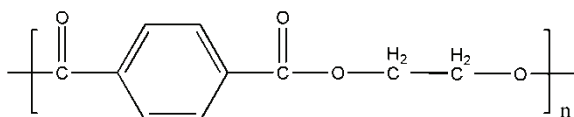
\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

F.Askari@ippi.ac.ir

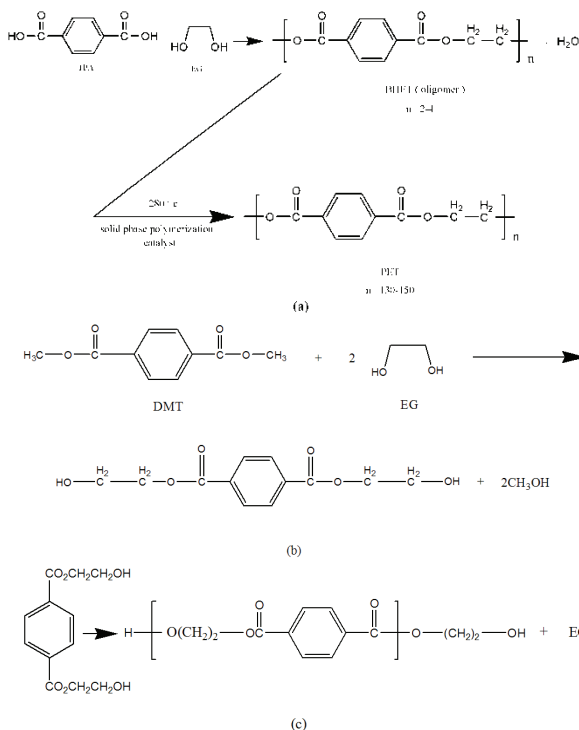
## ۱ مقدمه

## ۲ سنتز پلی اتیلن ترفتالات (PET)

فرآیند تولید پلی اتیلن ترفتالات از طریق دو واکنش مختلف انجام می‌شود. واکنش اول، که استری شدن است، ترفتالیک اسید (TPA) با اتیلن گلیکول (EG) در دمای ۲۴۰ تا ۲۶۰ °C و در فشار ۳۰۰ تا ۵۰۰ kPa واکنش می‌دهد. واکنش دوم استری شدن تبادلی که در آن دی متیل ترفتالات (DMT) با اتیلن گلیکول (EG) در دمای ۱۵۰ °C و فشار ۱۰۰ kPa واکنش می‌دهد، (شکل ۲) خروجی هر دوی این واکنش‌ها بیس (هیدروکسی اتیل) ترفتالات یا همان BHET است. در مرحله پیش پلیمری شدن، BHET تا درجه پلیمری شدن (DP) ۳۰ پلیمر می‌شود. شرایط دمایی واکنش پیش پلیمری شدن، دما ۲۵۰ تا ۲۸۰ °C و فشار ۲ تا ۳ kPa است [۲]. مرحله بعدی، فرایند تراکمی است که DP افزایش بیشتری



شکل ۱ واحدهای تکراری پلی اتیلن ترفتالات (PET)



شکل ۲ واکنش سنتز PET (a)، واکنش TPA با EG (b)، واکنش استری شدن تبادلی، (c) واکنش تراکمی [۷].

PET بکر (Virgin PET) به عنوان یکی از مهم‌ترین پلیمرهای مهندسی مطرح است. در سه دهه پیش مصرف PET به سرعت رشد کرده است و در بسیاری از مصارف به ویژه بطری‌های مایعات از آن‌ها استفاده می‌شود. PET استحکام ضربه، استحکام کششی، مقاومت شیمیایی و همچنین پایداری حرارتی قابل قبولی دارد. گر انرژی ذاتی PET تجاری در محدوده وسیع ۰/۴۵ تا ۱/۲dl/g و PDI آن معمولاً ۲ است [۱]. واحدهای تکراری ساختار پلی اتیلن ترفتالات در شکل ۱ نشان داده شده است.

زنجیره‌های PET در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای سفت هستند. انعطاف‌پذیری کم زنجیره‌های PET در نتیجه ماهیت گروه کوچک اتیلن و همچنین به دلیل وجود گروه پارافینیل است. بنابراین سختی زنجیره‌های پلی اتیلن ترفتالات به طور قابل توجه به دلیل ساختار PET است [۲ و ۳]. خواص فیزیکی و شیمیایی PET تجاری در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ خواص فیزیکی و شیمیایی PET [۲ و ۴ و ۵].

مقدار (واحد)	خاصیت
۱۹۲(g/mol)	وزن مولکولی
$K=3/72 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ $a=0/73$	عامل Mark-Howink
$30 \times 10^3 - 80 \times 10^3 \text{ (g/mol)}$	وزن مولکولی متوسط
۱/۴۱ (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی
۶۹-۱۱۵ (°C)	دمای انتقال شیشه‌ای (T <sub>g</sub> )
۲۶۵ (°C)	دمای ذوب (T <sub>m</sub> )
۱۷۰۰ (MPa)	استحکام کششی (مدول یانگ)
۴ (%)	کرنش تسلیم (Yield Strain)
۹۰ (J/m)	استحکام ضربه
۰/۵ (%)	جذب آب (بعد از ۲۴ ساعت)

از رنگ بطری‌ها و نیز از چسب‌های روی آن‌ها به وجود می‌آید. آلودگی‌های استالدهید (Acetaldehyde) نیز از جمله آلودگی‌های دیگر بازیافت PET است که به عنوان محصول فرعی در هنگام واکنش تخریب PET به وجود می‌آید [۱۰]. از جمله پایدارکننده‌هایی (Stabilizers) که برای کاهش تولید استالدهید به کار می‌روند، عبارتند از پارا آمینو بنزوئیک اسید و N-فنیل آنیلین [۱۱].

مشکلات دیگری که در هنگام بازیافت PET با آن برخورد می‌شود، استفاده از این بطری‌ها برای مصارف شویندگی یا سوخت است که حتی مقدار کمی از این مواد می‌تواند در هنگام استفاده مجدد از محصولات بازیافتی، سلامتی انسان را تحت تأثیر قرار دهد.

PET را با استفاده از روش‌های فیزیکی هم می‌توان بازیافت کرد. در این روش ابتدا باید بطری‌های PET از سایر بطری‌ها مانند PE، PVC و پلاستیک‌های دیگر جدا شود [۱۲]. پس از جدا کردن، باید آن را به پرک‌های کوچک تبدیل کرد تا فرایندپذیری راحت‌تر صورت گیرد [۱۰].

برای تمیز کردن زباله‌های الیاف پلی استر (PET Fiber Waste) آن‌ها را به مدت ۱ ساعت در محلول ۲ g/l Lentol FBOL جوشانده تا رنگ‌ها و آلودگی‌های روی آن پاک شود. سپس به ترتیب با محلول پاک‌کننده و آب گرم شسته و کاملاً خشک می‌شود [۱۳]. باید توجه کرد در صورتی که پرک‌ها کاملاً خشک نباشند امکان واکنش آبکافت وجود خواهد داشت که منجر به کاهش وزن مولکولی و افت خواص محصول خواهد شد.

از جمله مزیت‌های روش‌های بازیافت فیزیکی نسبت به بازیافت شیمیایی، ساده‌تر بودن بازیافت فیزیکی است. همچنین راه‌اندازی آن نیاز به سرمایه کمتری داشته و از لحاظ زیست محیطی نیز بهتر است.

از جمله مهم‌ترین معایب روش بازیافت فیزیکی، کاهش گرانی‌های حالت مذاب است که دلیل آن هم تخریب آبکافتی و گرمایی PET است. همچنان که اشاره شد به دنبال تخریب، افت خواص نیز به همراه خواهد بود. از جمله موادی که ممکن است در فرایند تخریب، اسید تولید کنند عبارتند از پلی وینیل کلرید (PVC)، پلی (۱-دی کلو اتن)، اتیلن وینیل استات (EVA)، کاغذ و چسب‌ها که اسید تولید شده به وسیله این مواد می‌توانند واکنش آبکافت را کاتالیست کنند [۱۴].

از معایب مهم دیگر روش بازیافت فیزیکی PET، می‌توان به تغییر رنگ ماده بازیافتی اشاره کرد که به اصطلاح به آن

یافته، به حدود ۱۰۰ می‌رسد. شرایط دمایی پلیمری شدن تراکمی ۲۸۰ تا ۲۹۰ °C است [۶].

در هنگام تهیه پلی اتیلن ترفتالات برای رسیدن به وزن‌های مولکولی بالا، باید ناخالصی‌هایی مانند استالدهید و اتیلن گلیکول آزاد و همچنین آبی که در هنگام واکنش تولید می‌شود، از محیط واکنش حذف شود. برای رسیدن به استحکام مکانیکی قابل قبول، وزن مولکولی باید بالا باشد. خلوص و وزن مولکولی بالا برای تولید محصولات بسته‌بندی مواد غذایی امری ضروری است.

از جمله کاتالیزگرهای معروف برای تهیه پلی اتیلن ترفتالات می‌توان به نمک‌های تیتانیم، ژرمانیم، کبالت، منگنز، روی و منیزیم اشاره کرد. برای تهیه پلی اتیلن ترفتالات از روش‌های دیگر هم استفاده کرد. برای مثال از واکنش ترفتالویل دی کلراید (Terephthaloyl Dichloride) با اتیلن گلیکول، پلی اتیلن ترفتالات تهیه می‌شود. این واکنش نسبت به واکنش ترفتالیک اسید با اتیلن گلیکول، آسان‌تر است ولی مشکل گرانی ترفتالویل دی کلراید نسبت به ترفتالیک و همچنین خطر کار با آن وجود دارد [۷].

تولید جهانی پلی استر در سال ۲۰۱۲ به ۵۵ میلیون تن رسید که این تولید بیشتر شامل پلی اتیلن ترفتالات بود [۸]. دو نوع محصول PET بیشترین استفاده را در بازار جهانی دارند که عبارتند از Fiber Grade PET و Bottle Grade PET. تفاوت اصلی این دو نوع، وزن مولکولی آن‌هاست، که ناشی از نوع کومونومرها، پایدارکننده‌ها و کاتالیزگرهای فلزی. از جمله آلودگی‌هایی که در هنگام بازیافت PET وجود دارد استیک اسید است که به وسیله پلی (وینیل استات) حاصل از تخریب در بطری‌های PET به وجود می‌آید و همچنین اسیدهایی که به واسطه چسب‌ها تولید می‌شوند مانند Rosin Acid و Abietic Acid و همچنین HCl که به واسطه PVC تولید می‌شود نیز از جمله آلودگی‌هایی هستند که در هنگام بازیافت پلی اتیلن ترفتالات مشکل‌ساز خواهند بود. اسیدهای تولید شده در هنگام بازیافت PET واکنش‌های قطع زنجیرهای پلیمری (Chain Scission) را انجام می‌دهند و روند انجام کار بازیافت را با مشکل مواجه خواهند کرد [۹].

همچنین آب باقی‌مانده در اثر شستن پرک‌ها (Flakes) ممکن است به دلیل واکنش آبکافت (Hydrolysis) موجب کاهش وزن مولکولی PET بازیافتی شود، که این هم به نوبه خود روی سایر خواص تأثیر می‌گذارد. از جمله مشکلات دیگر در مورد بازیافت PET آلودگی‌های رنگی است که

شد [۱۷]. واکنش آبکافت قلیایی PET در شکل ۴ نشان داده شده است.

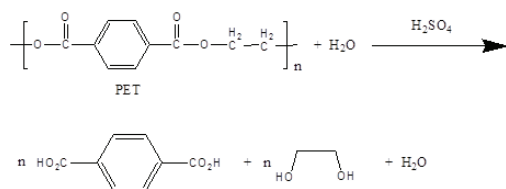
واکنش محلول‌هایی همچون سدیم ۲-متیل پروپان-۲-اولئات و اکشن محلول‌هایی همچون سدیم ۲-متیل پروپان-۲-اول (Sodium 2-Methyl Propan-2-Olate) در متیل پروپان-۲-ال (Methylpropan-2-ol)، سدیم ۱-متیل اتوکسید (Sodium 1-Methylethoxide) در پروپان-۲-ال (Propan-2-ol)، سدیم متیلات (Sodium Methylate) در متیل هیدرات (Methyl Hydrate) و سدیم اتانولات (Sodium Ethanolate) در اتانول (EtOH) را با PET در مقایسه با واکنش‌پذیری محلول سدیم هیدروکسید با PET بررسی کردند و نتیجه گرفتند که سدیم اتانولات در اتانول بیشترین واکنش‌پذیری را با PET دارد، این در حالی است که سدیم هیدروکسید کمترین واکنش‌پذیری را دارد [۱۸].

برای اینکه واکنش PET با NaOH سریع‌تر انجام شود می‌توان اتری مانند دی اتیل اتر یا تترا هیدرو فوران (THF) با الکلی مانند متانول یا اتانول را به مخلوط واکنش اضافه کرد. واکنش پلی اتیلن ترفتالات با سدیم هیدروکسید در حضور متانول در دمای °C ۶۰ با دی اتیلن اتر در ۴۰ دقیقه کامل می‌شود این در حالی است که در غیاب دی اتیلن اتر، واکنش حدود ۷ ساعت طول می‌کشد [۱۸].

در صورتی که از کاتالیزگر انتقال فاز (Phase Transfer Catalyst) برای واکنش آبکافت قلیایی PET استفاده شود در شرایط ساده‌تری مانند فشار ۱ atm و دمای زیر °C ۱۰۰ انجام می‌شود. هنگامی که از کاتالیزگر انتقال فاز برای واکنش آبکافت PET استفاده شود، بازده تولید ترفتالیک اسید قابل قبول (بیشتر از ۹۳٪) است [۲۰].

(ب) آبکافت اسیدی (Acidic Hydrolysis)

آبکافت اسیدی PET در شکل ۵ نشان داده شده است. آبکافت اسیدی نیز یکی دیگر از روش‌های آبکافت PET است که در این روش PET در حضور  $H_2SO_4$  غلیظ (۱۴/۵ M) به ترفتالیک اسید و اتیلن گلیکول تبدیل می‌شود. این روش نیز به دلیل استفاده زیاد از  $H_2SO_4$  غلیظ از لحاظ



شکل ۵. آبکافت اسیدی PET

زرد شدگی (Yellowing) می‌گویند که به دلیل واکنش‌های اکسایشی و شبکه‌ای شدن درون مولکولی (Intramolecular Cross-Linking) است.

### ۳ انواع روش‌های بازیافت شیمیایی PET

#### ۳-۱ آبکافت (Hydrolysis)

این روش بازیافت شامل بازیافت زباله‌های PET به ترفتالیک اسید (TPA) و اتیلن گلیکول (EG) است [۱۵]. از جمله معایب روش آبکافت می‌توان به استفاده از فشار و دمای بالا اشاره کرد  $P=1/7 \text{ MPa}$  و  $T=225^\circ\text{C}$ . همچنین برای اپلیمری شدن (Depolymerization) کامل مدت زمان زیادی لازم است. بنابراین این روش از لحاظ اقتصادی، مقرون به صرفه نیست.

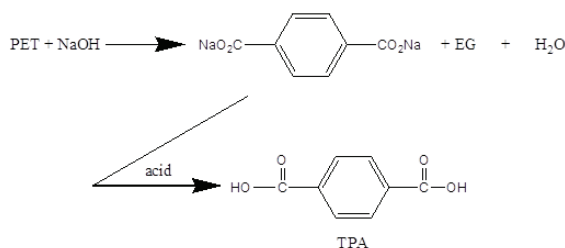
روش آبکافت می‌تواند به سه روش قلیایی (Alkaline)، اسیدی (Acidic) و خنثی (Neutral) انجام شود [۷].

(الف) آبکافت قلیایی (Alkaline Hydrolysis)

روش آبکافت قلیایی معمولاً در محلول‌های بازی از سدیم هیدروکسید (NaOH) یا پتاسیم هیدروکسید (KOH) انجام می‌شود (در غلظت تقریباً ۱۸ درصد وزنی) [۱۶]. زمانی که از نسبت وزنی ۱:۲۰ (PET:NaOH) و دمای حدود °C ۱۰۰ در حدود ۲ ساعت استفاده شد بهترین نتیجه در بازده حاصل



شکل ۳ انواع روش‌های بازیافت شیمیایی PET



شکل ۴ آبکافت قلیایی PET

استات روی (wt ۰/۰۵٪) انجام دادند و مشاهده کردند که دما و فشار نسبت به حالت قبلی کمتر شده‌اند؛ ولی بازده امید حاصل (ترفتالامید) ۸۷٪ بود [۲۳].

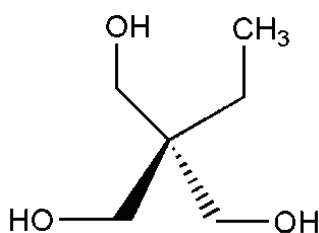
### ۳-۳ متانولیز (Methanolysis)

متانولیز یا الکلولیز (Alcoholysis) روش دیگر بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات است که در اثر واکنش PET و متانول (MeOH) در دما و فشار بالا (T=۱۸۰-۲۸۰ °C و P=۲-۴ MPa) انجام می‌شود. در واکنش تخریب PET به روش متانولیز او-۴-دی متیل بنزن-۱ او-۴-دی کربوکسیلات و اتیلن گلیکول ایجاد می‌شود که در شکل ۷ نشان داده شده است [۱۰].

از کاتالیزگرهای رایج در واکنش الکلولیز PET، استات روی است که برای واکنش PET با ۲-(هیدروکسی متیل)-۲-اتیل پروپان-۱ او-۳-دی ال (شکل ۸) از آن استفاده شده است [۲۴]. مزیت روش الکلولیز نسبت به روش‌های دیگر، کیفیت محصول تولیدی یعنی او-۴-دی متیل بنزن-۱ او-۴-دی کربوکسیلات است که همانند ماده دست نخورده و بکر آن است. از جمله معایب روش الکلولیز، جداسازی محصولات واکنش یعنی الکل، اتیلن گلیکول و او-۴-دی متیل بنزن-۱ او-۴-دی کربوکسیلات است که هزینه زیادی لازم دارد که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست [۲۴].

### ۳-۴ گلیکولیز (Glycolysis)

روش چهارم بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات، گلیکولیز است. واکنش تخریب PET با گلیکول در شکل ۹ نشان داده شده است. گلیکولیز معمولاً توسط اتان-۱ او-۲-دی ال، دی هیدروکسی دی اتیل اتر، پروپان-۱ او-۲-دی ال و دی پروپیلن گلیکول انجام می‌شود [۲۵]. واکنش گلیکولیز PET معمولاً در حضور کاتالیزگر استری شدن تبدلی (Trans-Esterification Catalyst) انجام شده، باند استری شکسته می‌شود و گروه‌های هیدروکسیل جایگزین



شکل ۸ ساختار ۲-(هیدروکسی متیل)-۲-اتیل پروپان-۱ او-۳-دی ال

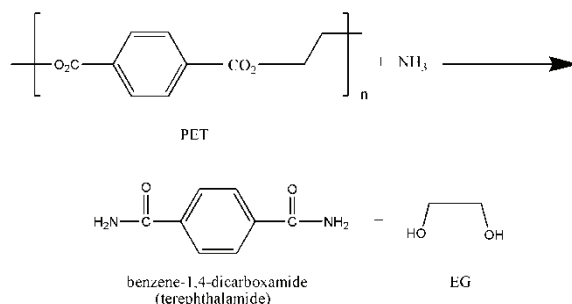
اقتصادی مقرون به صرفه نیست. در ضمن استفاده از اسید غلیظ برای مخزن واکنش مضر و باعث خوردگی مخزن می‌شود [۲۱].

### ج) آبکافت خنثی (Neutral Hydrolysis)

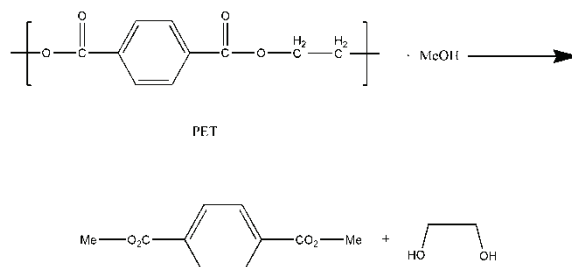
در این روش واکنش آبکافتی با استفاده از آب یا بخار آب انجام می‌شود. واکنش معمولاً در دمای ۲۰۰ تا ۳۰۰ °C و فشار ۱ تا ۴ MPa انجام می‌شود. از جمله عیب اساسی این روش نسبت به دو روش دیگر (آبکافت قلیایی و اسیدی) خلوص کمتر آن است [۲۲].

### ۳-۲ آمونولیز (Ammonolysis)

یکی دیگر از روش‌های بازیافت شیمیایی زیاده‌های PET روش آمونولیز است که در این روش آمونیاک با پلی اتیلن ترفتالات در حضور اتان-۱ او-۲-دی ال واکنش می‌دهد و بنزن-۱ او-۴-دی کربوکسامید و اتیلن گلیکول تولید می‌شود. واکنش مربوط در شکل ۶ نشان داده شده است. این واکنش در دمای ۱۸۰-۱۵۰ °C و در فشار ۲ MPa و در زمان ۱-۷ ساعت انجام می‌شود. خلوص امید حاصل بسیار بالا و نزدیک ۱۰۰٪ و بازده محصول بیشتر از ۹۰٪ گزارش شده است. همین واکنش PET + NH<sub>3</sub> در حضور اتیلن گلیکول را با نسبت ۱:۶ (PET : NH<sub>3</sub>) در حضور کاتالیزگر



شکل ۶ آمونولیز پلی اتیلن ترفتالات (PET) [۲۳].

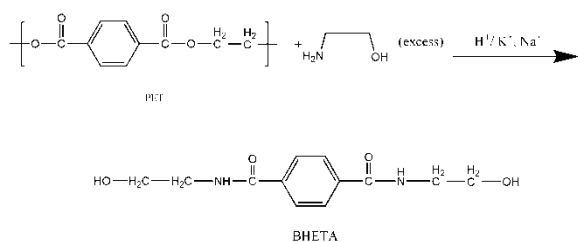


شکل ۷ متانولیز PET به او-۴-دی متیل بنزن-۱ او-۴-دی کربوکسیلات (دی متیل ترفتالات) و EG [۱۰].

آمینولیز PET را نشان می‌دهد و محصول ایجاد شده، بیس (۲-هیدروکسی اتیلن) ترفتالامید (BHETA) است. در این واکنش معمولاً از کاتالیزگرهایی مانند سدیم استات، استیک اسید سرد و پتاسیم سولفات استفاده می‌شود. Shukla و Harad واکنش آمینولیز PET را با اتانول آمین در حضور هر سه کاتالیزگر فوق انجام دادند و مشاهده کردند که وقتی از کاتالیزگر سدیم استات استفاده شود، بیشترین بازده (۹۱/۱٪) حاصل می‌شود [۱۳]. محصول به دست آمده (BHETA) را می‌توان برای تهیه پلی یورتان‌ها به کار برد. در روشی دیگر PET را با آلکیل آمین (R-NH<sub>2</sub>) اضافی در دمای ۱۷۰ °C و فشار ۲ MPa در مدت زمان ۲ ساعت واکنش دادند و محصول N,N'-بیس آلکیل ترفتالامید (N,N'-Bisallyl Terephthalamide) با دمای ذوب حدود ۲۱۸ °C به دست آمد. این محصول می‌تواند به عنوان عامل شبکه‌ای کننده برای پلی استرهای غیراشباع استفاده شود [۱۳]. Shukla و Harad پرک‌های PET را با اتانول آمین اضافی واکنش دادند (دلیل استفاده از مقدار اضافی آمین برای این است که خود آمین نیز می‌تواند به عنوان کاتالیزگر عمل کند و سرعت واکنش را افزایش دهد). از کاتالیزگرهای سدیم استات، استیک اسید سرد و پتاسیم سولفات در غلظت‌های بین ۰/۳ تا ۱/۵٪ وزنی پلیمر استفاده شد و مشاهده شد که بیشترین بازده (۹۱/۱٪) در غلظت ۱ w/w٪ و با استفاده از کاتالیزگر سدیم استات به دست آمد. در صورتی که با استفاده از کاتالیزگر پتاسیم سولفات بازده قابل قبول (۸۷/۲٪) بود. این در حالی است که عدم استفاده از کاتالیزگر بازده واکنش تنها ۵۲٪ بود [۱۳].

## ۶ نتیجه‌گیری

یکی از مشکلات عمده روش گلیکولیز PET غیرعملی بودن آن به دلیل زمان طولانی واکنش، بازده کم، شرایط نامطلوب واکنش (دما و فشار بالا) و مشکل آلودگی است. محققان

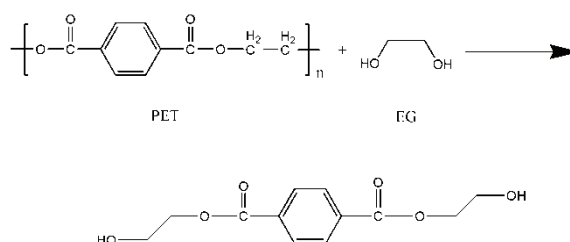


شکل ۱۰ آمینولیز PET در حضور اتانول آمین [۱۳].

می‌شوند [۷]. واکنش گلیکولیز PET در غیاب کاتالیزگر بسیار کند انجام می‌شود و تبدیل آن به بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ترفتالات یا BHET کامل انجام نمی‌شود [۲۶]. در واکنش گلیکولیز PET وقتی در محیط واکنش از حلالی مانند زایلن در حضور کاتالیزگر استات روی استفاده شود، بازده واکنش در مقایسه با حالتی که از حلال زایلن استفاده نشود خیلی بالاتر است. یکی از روش‌های دیگر گلیکولیز که از لحاظ زیست محیطی نیز مطلوب است و در آن از کاتالیزگر نیز استفاده نمی‌شود. واکنش PET با اتیلن گلیکول در دما و فشار بالای نقطه بحرانی EG است. در این روش در زمان نیم ساعت، بازده تبدیل به بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ترفتالات (BHET) به ۹۳/۵٪ می‌رسد که بازده قابل قبولی است اما یکی از عمده مشکلات آن استفاده از دما و فشار بالاست. (P=۱۵/۳ MPa و T=۴۵۰ °C). بنابراین این روش از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست [۲۷]. در روش دیگر گلیکولیز PET، به جای حرارت‌دهی با روش‌های رایج از تابش ریز موج (Microwave Radiation) استفاده شد، در این حالت تغییری در بازده محصول (BHET) مشاهده نشد و فقط زمان واکنش به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت. (زمان واکنش از ۸ ساعت به ۳۵ دقیقه کاهش یافت) [۲۸]. در روشی دیگر واکنش PET با دی ال در حضور کاتالیزگر استات روی با مقدار ۰/۵ w/w٪ و با استفاده از حرارت‌دهی تابش ریز موج انجام شد و مشاهده شد که زمان واکنش در این شرایط نیز به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت (زمان واکنش از ۸ ساعت به نیم ساعت کاهش یافت) [۲۹].

## ۳-۵ آمینولیز (Aminolysis)

در این روش از بازیافت شیمیایی، در اثر واکنش PET با دی آمین، ترفتالامید (TPA) ایجاد می‌شود. شکل ۱۰ واکنش



شکل ۹ گلیکولیز PET بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ترفتالات (BHET) [۷].

PET بسیار حائز اهمیت است همچنان که اشاره شد از مواد حاصل از این روش محصولاتی با کارایی فوق العاده به دست می‌آید.

در روش آمینولیز اگر در مرحله اول، PET با دی آمین واکنش داده شود محصول به دست آمده، دارای انتهای آمینی است که در صورت واکنش با ایزوسیانات پلی اوره ایجاد می‌شود و در صورتی که PET با آلکانول آمین (مانند اتانول آمین) وارد واکنش شود محصولی با گروه انتهایی هیدروکسیل به دست می‌آید (که بیانگر این است که سرعت واکنش گروه آمینی با PET بسیار بالاتر از سرعت واکنش گروه هیدروکسیل با PET است)، ماده حاصل از روش آمینولیز که مشتقی از ترفتالامید است می‌تواند به عنوان زنجیر افزاینده، یا به عنوان نرم کننده برای PVC به کار رود. بنابراین از بازیافت شیمیایی PET و سپس واکنش آن با ماده‌ای دیگر می‌توان محصولاتی با ارزش افزوده بالا به دست آید.

پلی ال‌های حاصل از بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات (معمولاً پلی‌ال‌هایی که از طریق گلیکولیز به دست می‌آیند) به طور مستقیم برای سنتز پلی یورتان‌ها، رزین‌های اپوکسی، وینیل استرها، رزین‌های پلی استر غیر اشباع، پلی استرهای اشباع، رنگ‌ها و به عنوان افزودنی‌ها برای کاربردهای گوناگون به کار می‌روند.

روش‌های جداگانه‌ای را برای حل مشکل بازیافت PET پیدا کرده‌اند ولی همه این روش‌ها، هم‌زمان قابل اعمال نیستند، همان‌طور که اشاره کردیم بازیافت PET با مشکلات زیادی روبرو است، در نتیجه این موضوع می‌تواند به عنوان فرصتی برای محققان باشد که کارایی و انجام‌پذیر بودن واکنش‌ها را بالا ببرند و همچنین کاتالیزگرهایی را استفاده کنند که انتخاب‌پذیری بالاتری داشته باشند. در روش آبکافت محصولی به دست می‌آید که دارای گروه انتهایی OH است که می‌توان آن را با ایزوسیانات واکنش داد و محصولات پلی یورتانی از آن به دست آورد، همچنین ترفتالیک اسیدی را که در این روش تولید می‌شود می‌توان برای پلیمری شدن مجدد PET به کار برد. در روش آمونولیز محصول به دست آمده دارای گروه‌های انتهایی آمینی است که می‌توان آن را با ایزوسیانات واکنش داد و محصول پلی اوره را از آن به دست آورد که کاربردهای بسیار وسیعی در کفپوش‌های صنعتی و پوشش‌های محافظتی با خواص عالی همراه با مقاومت شیمیایی، فیزیکی و حرارتی بسیار بالا دارد و به عنوان پوشش‌های بسیار عالی در برابر سایش از آن‌ها استفاده می‌شود. پلی اوره از لحاظ شیمیایی در برابر هر نوع آسیبی توسط مواد قلیایی، اسیدی و محصولات مشتق شده از نفت مقاوم است، همچنین پایداری باکتریایی دارد و سازگار با محیط‌زیست است، بنابراین روش آمونولیز کردن



## مراجع

1. Caldicott R. J., "The Basics of Stretch Blow Molding PET Containers", *Plastics Engineering*, 55, 35-39, **1999**.
2. Awaja F., Pavel D., "Recycling of PET", *European Polymer Journal*, 41, 1453-1477, **2005**.
3. Aharoni S.M., Sharma R.K., Szobota J.S., Vernick D.A., "Crystallinity of Pure and Nucleated PET", *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 2177-2186, **1983**.
4. Kumar V., Sonkawade R.G., Chakarvarti S. K., Singh P., Dhaliwal A.S., "Carbon Ion Beam Induced Modifications of Optical, Structural and Chemical Properties in PADC and PET Polymers", *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 652-658, **2012**.
5. Van Antwerpen F., Van Krevelen D. W., "Influence of Crystallization Temperature, Molecular Weight, and Additives on the Crystallization Kinetics of Poly (Ethylene Terephthalate)", *Journal of Polymer Science*, 10, 2423-2435, **1972**.
6. Ravindranath K., Mashelkar R. A., "Polyethylene Terephthalate Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties.", *Chemical Engineering Science*, 41, 2197-2214, **1986**.
7. Sinha V., Patel M. R., Patel J. V., "PET Waste Management by Chemical Recycling: a Review", *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 8-25, **2010**.
8. Rogers M. E., Long T. E., Turner S. R., "Introduction to Synthetic Methods in Step-growth Polymers", Wiley-Interscience, New Jersey, 3, 1-16, **2003**.
9. Paci M., La Mantia F. P., "Influence of Small Amounts of Polyvinylchloride on the Recycling of Polyethyleneterephthalate", *Polymer Degradation and Stability*, 11-14, 63, **1999**.
10. Scheirs J., "Polymer recycling: Science, Technology and Applications", *John Wiley & Sons Ltd, Journals, Baffins Lane, Chichester*, 591, 125-134, **1998**.
11. Villain F., Coudane J., Vert M., "Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate: Study of Polymer Stabilization", *Polymer Degradation and Stability*, 49, 393-397, **1995**.
12. Gottesman R. T., "Separation of Poly (Vinyl Chloride) from Poly (Ethylene Terephthalate) and Other Plastics Using Automatic Sortation Devices", *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 57, 133-143, **1992**.
13. Shukla S. R., Harad, A. M., "Aminolysis of Polyethylene Terephthalate Waste", *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1850-1854, **2006**.
14. Pawlak A., Pluta M., Morawiec J., Galeski A., Pracella M., "Characterization of Scrap Poly (Ethylene Terephthalate)", *European polymer journal*, 36, 1875-1884, **2000**.
15. Giannotta G., Po R., Cardi N., Tampellini E., Occhiello E., Garbassi F., Nicolais L., "Processing Effects on Poly (Ethylene terephthalate) from Bottle Scraps.", *Polymer Engineering & Science*, 34, 1219-1223, **1994**.
16. Karayannidis G. P., Chatziavgoustis A. P., Achilias D. S., "Poly (Ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis", *Advances in Polymer Technology*, 21, 250-259, **2002**.
17. Vishvanath S., Narendra A., "Thermodynamic Studies of Depolymerization of Polyethylene Terephthalate (PET) Waste", *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences Section A : Chemical Sciences*, 4, 1980-1987, **2014**.
18. Oku A., Hu L. C., Yamada E., "Alkali Decomposition of Poly (Ethylene terephthalate) with Sodium Hydroxide in Nonaqueous Ethylene Glycol: a Study on Recycling of terephthalic Acid and Ethylene Glycol", *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 595-601, **1997**.
19. Oku, A., L-C. Hu, E. Yamada. "Alkali Decomposition of Poly (Ethylene terephthalate) with Sodium Hydroxide in Nonaqueous Ethylene Glycol: a Study on Recycling of Terephthalic Acid and Ethylene Glycol", *Journal of Applied Polymer Science*



595-601, 63, **1997**.

20. Polk M. B., Leboeuf L. L., Shah M., Won C. Y., Hu X., Ding W., "Nylon 66, Nylon 46, and PET Phase-transfer-Catalyzed Alkaline Depolymerization at Atmospheric Pressure", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 38, 459-470, **1999**.

21. Carta D., Cao G., D'Angeli C., "Chemical Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) by Hydrolysis and Glycolysis", *Environmental Science and Pollution Research*, 10, 390-394, **2003**.

22. Mandoki Jorge W., Depolymerization of Condensation Polymers, *US Pat. 4,605, 762*, **1986**.

23. Blackmon K. P., Fox D. W., Shafer S. J., Process for Converting Pet Scrap to Diamine Monomers, *US Pat. 4,973, 746*, **1990**.

24. Karayannidis G. P., Achilias D. S., "Chemical Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate)", *Macromolecular Materials and Engineering*, 292, 128-146, **2007**.

25. Chiu S. J., Cheng W. H., "Thermal Degradation

and Catalytic Cracking of Poly (Ethylene terephthalate)", *Polymer Degradation and Stability*, 63, 407-412, **1999**.

26. Chen J. W., Chen L. W., "The Glycolysis of Poly (Ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 35-40, **1999**.

27. Imran M., Kim B. K., Han M., Cho B. G., "Sub-and Supercritical Glycolysis of Polyethylene Terephthalate (PET) Into the Monomer bis (2-hydroxyethyl) Terephthalate (BHET)", *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1686-1693, **2010**.

28. Pingale N. D., Shukla S. R., "Microwave Assisted Ecofriendly Recycling of Poly (Ethylene terephthalate) Bottle Waste", *European Polymer Journal*, 44, 4151-4156, **2008**.

29. Chaudhary S., Surekha P., Kumar D., Rajagopal C., Roy P. K., "Microwave Assisted Glycolysis of Poly (Ethylene terephthalate) for Preparation of Polyester Polyols", *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 2779-2788, **2013**.