

PHẢN ỨNG CẮT MẠCH POLYETYLENTEREPHTALAT (PET) TỪ VỎ CHAI BẰNG DIETYLEN GLYCOL (DEG)

Võ Thị Hai, Hoàng Ngọc Cường

Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

1. GIỚI THIỆU

Nhựa polyetylen terephthalat (PET) là một polyme kỹ thuật có độ bền căng và bền va đập, độ kháng hóa chất, độ trong và khả năng gia công rất tốt. Do đó PET ngày càng được sử dụng phổ biến làm chai lọ chứa chất lỏng như nước tinh khiết, nước có ga, nước ngọt, nước tương... Với lượng vỏ chai PET ngày càng tăng, vấn đề tái sử dụng hay tái chế vỏ chai trở nên quan trọng nhằm tránh tác hại đến môi trường. PET được coi là loại nhựa không bị giảm cấp trong điều kiện tự nhiên và cho tới nay chưa có công bố nào về vi sinh có thể tiêu thụ được PET.

Có hai phương pháp tái chế PET chính là phương pháp vật lý và phương pháp hóa học [1]. Với phương pháp vật lý, chai sau khi sử dụng xong, thu gom, rửa sạch, băm nhỏ sấy khô và tái gia công. Tuy nhiên nhược điểm chính của phương pháp này là chai PET sau khi sử dụng và xử lý thường bị giảm cấp do phản ứng thủy phân nên có độ nhớt (hoặc phân tử lượng) không thỏa mãn để tái chế để làm lại chai mới (độ nhớt đặc trưng cần lớn hơn 0,7 dL/g). Để đạt được độ nhớt thích hợp cho tái chế, cần phải sấy nhựa tái chế thật khô (độ ẩm tối đa 0,02%) và phải thêm phụ gia nhằm tăng phân tử lượng. Điều này khó thực hiện ở Việt Nam do có độ ẩm cao và tốn nhiều năng lượng cho việc sấy nên làm tăng chi phí tái chế. Phương pháp hóa học là thực hiện phản ứng khử trùng hợp bằng phản ứng với nước, metanol, hay etylen glycol nhằm thu được monome hay oligome [2] và sau đó cho oligome phản ứng với anhydric maleic tạo thành polyeste bất bão hòa [3] hoặc cho phản ứng diisocyanat nhằm tạo thành nhựa polyuretan [4] hoặc tạo thành diacrylat/dimetacrylat dùng trong phản ứng khâu mạng quang hóa. Đây là các phương pháp tái chế phế thải nhằm tạo ra các sản phẩm có giá trị cao hơn.

Theo Rossi [5] phản ứng glycol giải thường thực hiện ở khoảng nhiệt độ 180 – 250°C, trong 0,5 – 8 giờ và thường dùng xúc tác kèm axetat với hàm lượng 0,5% khối lượng PET tái chế. Phụ thuộc vào loại glycol, phản ứng có thể thực hiện ở áp suất khí quyển hoặc áp suất cao.

Halacheva và Novakov [6] tiến hành phản ứng giữa PET với DEG (xúc tác mangan axetat) và nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng DEG lên cấu trúc của oligoeste thu được. Từ các kết quả thực nghiệm sau khi phân tích bằng các phương pháp NMR, GPC và phương pháp định phân nhóm chức hydroxyl, axit carboxylic..., họ đã đề nghị cơ chế cho phản ứng glycol giải với lượng thừa DEG.

Chen [7] cho thấy phản ứng glycol giải PET chịu ảnh hưởng bởi: hàm lượng xúc tác > nhiệt độ > thời gian phản ứng. Các loại xúc tác muối axetat kim loại Pb, Zn, Cu, Mn cũng được Baliga và Wong [8] nghiên cứu, trong đó Zn axetat cho lượng sản phẩm tốt nhất.

Theo Lê H. Hương Lan [9], phản ứng glycol giải PET bằng etylen glycol với xúc tác kèm axetat, ở nhiệt độ 180-220°C, cho kết quả hàm lượng xúc tác không ảnh hưởng nhiều đến thời gian phản ứng, nhưng việc sử dụng xúc tác đã rút ngắn được rất đáng kể thời gian phản ứng.

Trong các tài liệu, phần lớn các tác giả sử dụng etylen glycol cho phản ứng glycol giải. Nhược điểm là do etylen glycol có phân tử lượng nhỏ nên thường bị bay hơi một phần trong quá trình cắt mạch. Ngoài ra etylen glycol còn cho phản ứng phụ là tạo thành axetaldehyd ở nhiệt độ cao. Để khắc phục nhược điểm trên, phần nghiên cứu này sử dụng dietylen glycol thay vì etylen glycol. Do có phân tử lượng lớn hơn, nhiệt độ sôi cao hơn nên tránh được các nhược điểm của etylen glycol. Ngoài ra do có phân tử lượng gần như gấp đôi etylen glycol nên có thể sử dụng lượng chính xác hơn.

Trong cấu trúc sản phẩm tạo thành khi sử dụng DEG để cắt mạch PET, do các vòng thơm của este phtalat ở xa nhau hơn nên sẽ làm tăng đáng kể tính mềm dẻo của polyme thu được. Suh, Park

và Yoon [10] đã sử dụng DEG để cắt mạch PET rồi sau đó chuyển hóa thành polyeste bất bão hòa và đóng rắn. Kết quả đo cơ lý cho thấy khi tăng hàm lượng DEG, modul căng giảm, trong khi đó độ đàn hồi và độ bền căng tăng đáng kể.

2. THỰC NGHIỆM

Hóa chất: PET tái chế được lấy từ vỏ chai nước, được rửa, cắt nhỏ với kích thước $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, sấy khô trong tủ hút chân không ở 90°C . DEG: hóa chất công nghiệp (Trung Quốc) được rút chân không trong 24 giờ ở 90°C . $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: GuangZhou, Trung Quốc.

2.1. Phản ứng cắt mạch PET bằng DEG

Cho vào ống nghiệm lượng PET đã xử lý bằng xúc tác kẽm axetat cùng với lượng DEG. Sau khi sục khí nitơ để tạo môi trường trơ, đóng kín ống nghiệm và đun ở $220\text{--}240^\circ\text{C}$. Sau thời gian xác định, lấy ống nghiệm ra khỏi bếp và làm nguội đến nhiệt độ phòng. Hiệu suất phản ứng được tính dựa vào khối lượng sản phẩm thu được chia cho tổng khối lượng hóa chất ban đầu. Xác định chỉ số axit, chỉ số hydroxyl bằng phương pháp chuẩn độ.

2.2. Xác định phân tử lượng của sản phẩm bằng phương pháp chuẩn độ nhóm chức cuối mạch

Phản ứng glycol giải PET với DEG thu được oligoeste diol với các nhóm chức hydroxyl cuối mạch. Sản phẩm được kiểm tra chỉ số axit (A) và chỉ số hydroxyl (B) tính theo mg KOH/g mẫu bằng phương pháp chuẩn độ. Từ đó xác định phân tử lượng trung bình của oligoeste theo công thức $\overline{Mn} = n \times 56,1 \times 1000 / (A+B)$; n: Số nhóm OH trên một phân tử sản phẩm ($n = 2$); A: Chỉ số axit (mg KOH/g); B: Chỉ số hydroxyl (mg KOH/g).

3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

PET có công thức phân tử như sau: $[\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}]_n$ và có phân tử lượng trung bình khối ban đầu vào khoảng $30.000 - 80.000\text{ g/mol}$ [11]. Cấu trúc này đã tạo tính cứng cho PET ngay cả ở nhiệt độ trên nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g). Khi cho PET phản ứng với DEG, sản phẩm thu được sẽ có phân tử lượng nhỏ hơn.

3.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thực hiện phản ứng cắt mạch PET (3,0 g, có 1% xúc tác) với DEG (3,0 g, tỷ lệ về khối lượng PET/DEG = 1/1), thời gian phản ứng được thay đổi từ 3-5 giờ, thu được kết quả:

TN*	Thời gian PET tan (phút)	Thời gian phản ứng (phút)	Hiệu suất phản ứng (%)	$\overline{Mn}^{**}$ (g/mol)
I.1A	130	180	98,3	238
I.1B	145	180	98,5	235
I.2A	140	240	99,1	256
I.2B	145	240	98,2	245
I.3A	140	300	98,4	245
I.3B	140	300	98,7	229

(*) Mỗi thí nghiệm đều được thực hiện 2 lần để kiểm tra độ lặp lại của phản ứng; (**) Phân tử lượng xác định bằng phương pháp chuẩn độ.

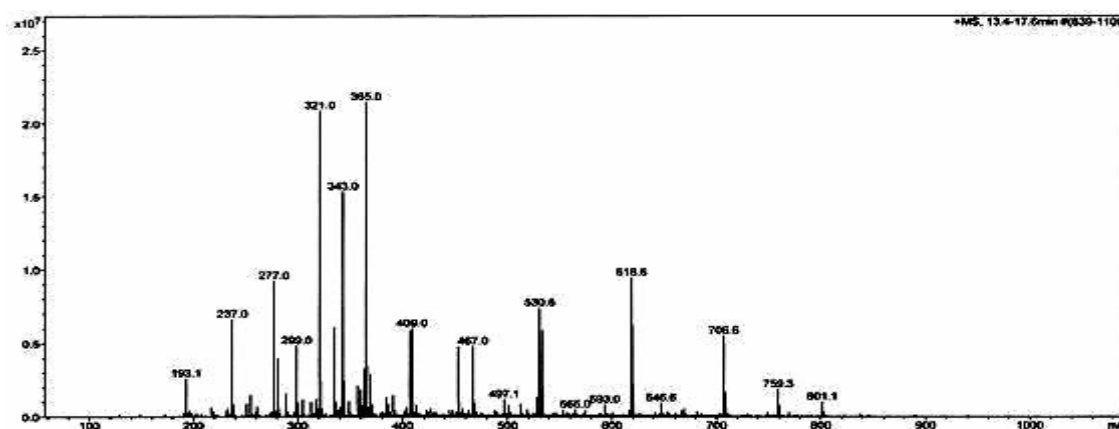
Sáu thí nghiệm trên được thực hiện ở cùng điều kiện giống nhau cho kết quả thời gian để PET tan hoàn toàn gần như nhau. Mục đích kéo dài thời gian sau khi PET chảy hoàn toàn nhằm tạo polyme đồng nhất hơn (độ đa phân tán thấp). Các kết quả trên cho thấy phản ứng có độ lặp lại cao, thời gian trung bình để PET chảy hoàn toàn là 140 phút.

Hiệu suất phản ứng < 100% là do DEG hoặc một số sản phẩm phụ trong quá trình cắt mạch bị bay hơi một phần trong quá trình phản ứng, bởi nhiệt độ phản ứng cao, tuy nhiên lượng bay hơi không đáng kể (từ 0,9-1,8%).

Sau phản ứng, sản phẩm được đem chuẩn độ để xác định $\overline{Mn}$. Bảng kết quả trên cho thấy việc kéo dài thời gian phản ứng sau khi PET tan hoàn toàn không làm thay đổi phân tử lượng của polyme. Phân tử lượng xác định bằng phương pháp chuẩn độ nhóm hydroxyl và nhóm axit chỉ phụ thuộc hàm lượng DEG thêm vào vì khi phản ứng transester xảy ra phân tử lượng có thể thay đổi nhưng chỉ số hydroxyl sẽ không đổi (giả thiết không có phản ứng phụ).

Phân tích cấu trúc của sản phẩm I.1B (thời gian phản ứng 180 phút) và I.3A (thời gian phản ứng 300 phút) bằng LC-MS cho thấy phổ thu được hầu như giống nhau, điều này cho thấy thành phần sản phẩm hầu như giống nhau. Điều này đã khẳng định việc kéo dài thời gian phản ứng sẽ không có ý nghĩa sau khi PET tan hoàn toàn.

Phân tích khối phổ của phân đoạn ứng với thời gian lưu 13,4-17,6 phút cho thấy vùng này có cấu trúc của các trime:

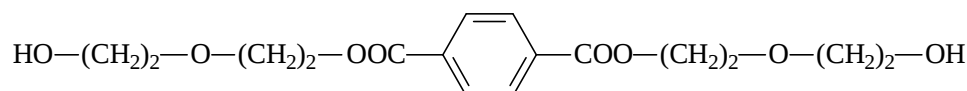


Hình 1. Khối phổ của phân đoạn ứng với thời gian lưu 13,4-17,6 phút

3.1.1. Các mũi quan trọng cách nhau 44 đơn vị ứng với mắt xích $-CH_2CH_2-O-$ tương ứng với cấu trúc của các trime

Cấu trúc	M	Tín hiệu khối phổ	
		M + Na ⁺	M + H ⁺
(DEG-TP-DEG)	342	365 (mạnh)	343 (mạnh)
(EG-TP-DEG)	298	321 (mạnh)	299 (yếu)
(EG-TP-EG)	254	277 (trung bình)	255 (rất yếu)

Ghi chú: TP: TerePhatlat (DEG-TP-DEG):



Phương trình phản ứng giữa PET và DEG để tạo thành ba chất trên được đơn giản hóa thành (với PET: $[\text{EG-TP}]_n$):

(1) $[\text{EG-TP}]_n + n\text{DEG} \rightarrow n(\text{EG-TP-DEG})$: nếu số mol DEG = số mol mắt xích PET.

(2) $[\text{EG-TP}]_n + 2n\text{DEG} \rightarrow n(\text{DEG-TP-DEG}) + n\text{EG}$: nếu số mol DEG = 2 × số mol mắt xích PET.

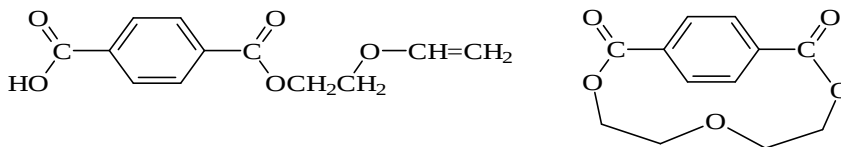
(3) $[\text{EG-TP}]_n + n\text{EG} \rightarrow n(\text{EG-TP-EG})$

Nếu cộng phương trình (2) và (3), ta được:

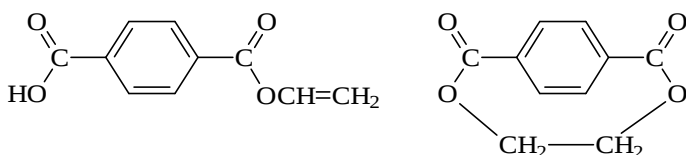
(4) $2[\text{EG-TP}]_n + 2n\text{DEG} \rightarrow n(\text{DEG-TP-DEG}) + n(\text{EG-TP-EG})$

Trong phần thực nghiệm dùng 3,0 g PET tương ứng với 15,6 mmol mắt xích hay 15,6 mmol nhóm EG và 3,0 g DEG tương ứng với 28,3 mmol. Do đó tỷ lệ số mol DEG/EG = 28,3:15,6 = 1,8. Theo lý thuyết số mol DEG tối đa tham gia phản ứng trên chỉ cần bằng số mol mắt xích [EG-TP] là đã tạo ra các trime như trên. Tuy nhiên thực nghiệm đã sử dụng dư đến 80% DEG.

3.1.2. Mùi tín hiệu tại 237 ($M + 1H^+$) có thể đặc trưng cho cấu trúc thẳng hoặc vòng có $M = 236$

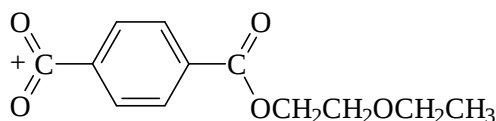


Mùi tín hiệu tại 193 ($M + 1H^+$) có thể đặc trưng cho cấu trúc thẳng hoặc vòng đều có $M = 192$:

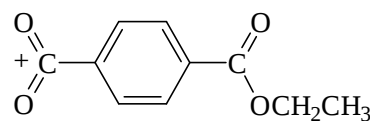


Vì cấu trúc vòng căng nên không có khả năng hình thành, do đó cấu trúc đúng có lẽ là mạch thẳng.

Nikles và Farahat [12], đã đưa ra cơ chế (không có chứng minh) chuyển hydro và cắt đứt liên kết C-O khá phức tạp của việc phân mảnh ion do quá trình ion hóa khi phân tích bằng khối phổ và đề nghị công thức của hai mùi 237 và 193 là các mảnh:



$M = 237 \text{ g/mol}$



$M = 193 \text{ g/mol}$

Tuy nhiên kết quả khối phổ thu từ thực nghiệm này cho hầu hết các mùi mẹ, nên việc phân mảnh phức tạp như trên khó xảy ra được.

Lecomte và Liggat [13] đã nghiên cứu phản ứng phân hủy nhiệt của poly(dietylen glycol terephthalat) và đưa ra cơ chế đóng vòng nội phân tử mà không chứng minh trực tiếp bằng thực nghiệm sự tồn tại của những hợp chất này.

Do giới hạn của các phương pháp thực nghiệm nhằm chứng minh sự tồn tại của hợp chất vòng nên vấn đề này cho tới nay chưa được khẳng định.

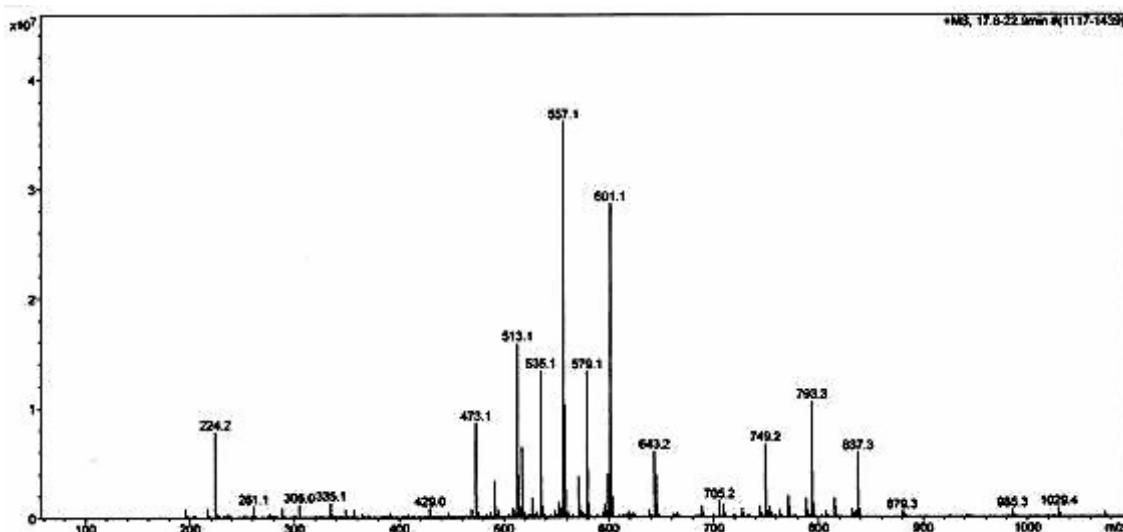
3.1.3. Các mùi 531, 619, 707 cách nhau 88 đơn vị ứng với mắt xích $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-$ và dự đoán có thể có cấu trúc như sau

707: [(DEG-TP-DEG) + Na^+ + (DEG-TP-DEG)]

619: [(EG-TP-DEG) + Na^+ + (DEG-TP-EG)]

531: [(EG-TP-EG) + Na^+ + (EG-TP-EG)]

Trong khoảng thời gian lưu 17,8-22,9 khối phổ cho thấy:



Hình 2. Khối phổ của phân đoạn ứng với thời gian lưu 17,8-22,9 phút.

3.1.4. Các mũi quan trọng cách nhau 44 đơn vị ứng với mắt xích $-CH_2CH_2O-$ tương ứng với cấu trúc của các pentame

Cấu trúc	M	Tín hiệu khối phổ	
		M + Na ⁺	M + H ⁺
(DEG-TP-DEG-TP-DEG)	578	601 (mạnh)	579 (trung bình)
(EG-TP-DEG-TP-DEG) hoặc (DEG-TP-EG-TP-DEG)	534	557 (mạnh)	535 (trung bình)
(EG-TP-EG-TP-DEG) hoặc (EG-TP-DEG-TP-EG)	490	513 (trung bình)	491 (yếu)

Cấu trúc heptame:

Cấu trúc	M	Tín hiệu khối phổ	
		M + Na ⁺	M + H ⁺
(DEG-TP-DEG-TP-DEG-TP-DEG)	814	837 (yếu)	815 (rất yếu)
(EG-TP-DEG-TP-DEG-TP-DEG) hoặc (DEG-TP-EG-TP-DEG-TP-DEG)	770	793 (trung bình)	771 (rất yếu)
(EG-TP-EG-TP-DEG-TP-DEG) hoặc (EG-TP-DEG-TP-EG-TP-DEG) hoặc (EG-TP-DEG-TP-DEG-TP-EG) hoặc (DEG-TP-EG-TP-EG-TP-DEG)	726	749 (yếu)	727 (rất yếu)
(EG-TP-EG-TP-EG-TP-DEG)	682	705 (rất yếu)	683 (rất yếu)

Trên phổ MS cũng thấy các tín hiệu rất yếu của Noname (M + Na⁺) ở 1073, 1029, 985.

Vậy bằng kỹ thuật phân tích LC-MS đã xác định được thành phần của oligome tạo thành từ DEG và PET với tỷ lệ 1/1 về khối lượng hay 1,8/1 về số mol. Mặc dù DEG dư nhiều so với lượng lý thuyết để chỉ tạo thành các trime, nhưng trong hệ polyme phản ứng khó đạt được giá trị lý thuyết nên vẫn tạo thành ngoài trime còn có các pentame, heptame, và noname. Đây cũng là bằng chứng cho thấy từ PET ban đầu có độ trùng hợp lớn, nhờ phản ứng transester hóa với DEG đã tạo thành các oligome. Các oligome này đều có nhóm OH cuối mạch nên dễ dàng tham gia phản ứng biến tính tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác Zn axetat đến thời gian phản ứng

Phản ứng cắt mạch được thực hiện với các điều kiện: PET (3,0 g), DEG (3,0 g, tỷ lệ về khối lượng PET/DEG = 1/1), nhiệt độ phản ứng 200-240°C, khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác (% khối lượng dựa trên PET) đến thời gian phản ứng, thu được kết quả:

TN	Lượng xúc tác Zn axetat (%PET)	Thời gian PET chảy (phút)
II.1A	0,0	630
II.2A	0,5	330
II.2B	0,5	320
II.3A	1,0	155
II.3B	1,0	150
II.4A	2,0	115
II.4B	2,0	120
II.5A	3,0	105
II.5B	3,0	100

Vai trò của xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng được thấy rõ từ bảng kết quả trên.

Atta cùng cộng sự [14] đã thực hiện phản ứng của PET với DEG với 0,5% mangan axetat ở 200°C trong 4 giờ và sau đó 210-230°C trong 3 giờ. Hầu hết các tác giả khác cũng thực hiện phản ứng glycol giải làm hai giai đoạn (nhiệt độ giai đoạn sau cao hơn) và thời gian khoảng 7 giờ. Như vậy kết quả thực nghiệm này cho thấy với 0,5 % Zn axetat có thể rút ngắn thời gian còn 5 giờ 30 phút, còn nếu tăng hàm lượng xúc tác đến 1%, có thể rút ngắn thời gian phản ứng xuống còn 2 giờ 30 phút.

Việc rút ngắn thời gian phản ứng ở nhiệt độ cao có ý nghĩa lớn về mặt tiết kiệm năng lượng và tránh các phản ứng phụ, tất nhiên vẫn bảo đảm được tính chất của sản phẩm (Thí nghiệm I.1-I.3 đã chứng minh khi kéo dài thời gian cấu trúc sản phẩm không đổi).

3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ tác chất đến thời gian phản ứng và phân tử lượng

Các phản ứng được thực hiện với các điều kiện: xúc tác Zn axetat 1% (theo PET), nhiệt độ phản ứng 200-240°C, tỷ lệ tác chất thay đổi theo bảng sau:

TN	PET (g)	DEG (g)	Thời gian PET tan (phút)	$\overline{Mn}^*$ (g/mol)
III.1A	3,0	1,0	140	712
III.1B	3,0	1,0	135	723
III.2A	3,0	2,0	155	541
III.2B	3,0	2,0	160	549
II.3A	3,0	3,0	155	364
II.3B	3,0	3,0	150	367

(*) Phân tử lượng xác định bằng phương pháp định phân của các mẫu đã được tinh chế bằng hệ dung môi CH₂Cl₂/H₂O.

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi thay đổi lượng DEG so với PET, thời gian cần thiết để PET tan hầu như không đổi. Như vậy thời gian phản ứng phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng xúc tác. Một quan điểm cho rằng khi tăng lượng DEG (lỏng) thì khả năng hoà tan PET sẽ tốt hơn (do PET đóng vai trò là tác chất cũng như dung môi), hay DEG sử dụng lượng nhiều sẽ đóng vai trò như chất truyền nhiệt tốt hơn (do lỏng, còn PET dạng vảy khó tiếp xúc với thành bình phản ứng hơn) nên thời gian phản ứng sẽ ngắn hơn. Kết quả trên cho thấy các yếu tố truyền nhiệt hoặc dung môi có lẽ không quan trọng khi làm thí nghiệm với lượng nhỏ, nhưng có lẽ sẽ quan trọng khi dùng lượng lớn trong công nghiệp.

Kết quả thực nghiệm cũng cho thấy phân tử lượng trung bình xác định bằng phương pháp định phân nhóm chức hydroxyl và axit phụ thuộc vào tỷ lệ DEG/PET. Tỷ lệ DEG/PET càng tăng, phản ứng cắt mạch càng sâu và phân tử lượng càng nhỏ. Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với lý thuyết phản ứng.

4.KẾT LUẬN

Phản ứng cắt mạch PET từ vỏ chai bằng DEG đã được hiện. Cấu trúc sản phẩm có chứa các trime, pentame, heptame với các nhóm glycol ở hai đầu mạch được xác định bằng LC-MS. Thời gian phản ứng được rút ngắn so với các tài liệu tham khảo khác, nhất là nếu tăng hàm lượng xúc tác lên 1%.

Có thể điều khiển phân tử lượng của oligome thu được bằng cách thay đổi tỷ lệ DEG/PET.

Oligome có các nhóm chức hydroxyl cuối mạch có thể cho phản ứng với isocyanat tạo PU hoặc biến tính tiếp để tạo polyeste bất bão hòa nhằm ứng dụng cho các sản phẩm có giá trị cao từ nguồn nguyên liệu tái chế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Firas Awaja, Dumitru Pavel, *European Polymer Journal* 41, 1453 (2005).
- [2]. Fried JR, *Polymer Science and Technology*, New Jersey. Prentice Hall PTR (1995).
- [3]. Vaidya U.R., Nadkarni V.M. *Ind. Eng. Chem.* 26, 194 (1987).
- [4]. Speranza G.P., Grigspy R.A. US Patent 4.485.196, (1984).
- [5]. Rossi P. et al. <http://sperecycling.org/GPEC/GPEC2002/papers/0888.PDF>
- [6]. Halacheva N., Novakov P. *Polymer*, 36, 867 (1995)
- [7]. Chen C.H., et al, *J. Appl. Polym. Sci.* 80, 943 (2001).
- [8]. Baliga S., Wong W.T. *J. Polym. Sci. A27*, 2071 (1989)
- [9]. Lê Huỳnh Hương Lan, *Khoá Luận Tốt Nghiệp*, ĐHKHTN, Khoa Hóa (2005).
- [10]. Suh D.J., Park O.O., Yoon K.H. *Polymer* 41, 461 (2000).
- [11]. Mark H.F. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York USA. John Wiley & Sons (1985).
- [12]. Nikles D.E., Farahat M.S. *Macromol. Mater. Eng.* 290, 13 (2005).
- [13]. Lecomte H.A., Liggat J.J., *Polym. Degrad. Stab.* 91, 681 (2006).
- [14]. Atta A.M., et al *Progress in Organic Coating* 55, 50 (2006).