

废弃 PET 的醇解及其不饱和聚酯树脂的制备与表征*

刘华夏, 芦璐, 高远鹏, 刘觉靖, 廖正福*, 陈佳宇

广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006

摘要:以回收的废弃 PET 为基本原料,通过化学解聚、马来酸酯化等步骤制备了一种不饱和聚酯树脂,探讨了醇解工艺条件对不饱和聚酯性能的影响.研究表明,在氮气氛围条件下,采用 1,2-丙二醇作为醇解剂,以醋酸锌为催化剂(用量为 PET 聚酯的 1%(质量分数)),醇解温度 190 ℃,醇解时间 3.5 h,可得到分子量 3000~5000 的醇解产物;醇解产物在氮气氛围下温度为 190~200 ℃时,与顺丁烯二酸酐反应 1.5 h,可得到酸值低于 30 mg KOH/g,综合性能良好的不饱和聚酯树脂,为综合回收利用废弃的 PET 提供了一条途径.

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET);回收;不饱和聚酯树脂;制备

中图分类号: TQ323.4

文献标识码: A

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate, PET)是由对苯二甲酸(PTA)或对苯二甲酸二甲酯(DMT)与乙二醇(EG)缩聚而成的饱和聚酯,广泛应用于纺织、包装、医疗卫生、建筑、汽车等领域.随着 PET 聚酯用量的增加,废弃的废 PET 聚酯也越来越多.传统的填埋和焚烧处理都属于资源浪费型的处理方法,且会产生二次污染,而通过共混改性直接回收所制得的产品其力学性能和产品质量均不能很好地满足使用需求,从而使该回收处理的经济价值大大降低.因此,研究开发新的回收技术已成为废 PET 聚酯回收再利用的迫切课题^[1].随着原子经济概念的出现,采用化学方法回收废弃的 PET 愈发显示出其优势.化学回收方法就是将废旧 PET 聚酯解聚还原生成对苯二甲酸(PTA)、对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇(EG)等,再将这些产物作为原材料加以利用,达到回收再利用的目的,有效地促进了 PET 聚酯回收行业的发展^[2-3].目前,文献报道的醇解产物再应用领域包括:获得相

应单体^[4-6]及由单体进一步制备表面活性剂^[7]、纺织助剂^[8]、环氧固化剂^[9]、液晶聚合物^[10]、聚氨酯^[11-12]、醇酸树脂^[13]及不饱和聚酯树脂^[14-19]等.

本文以回收的废弃 PET 为基本原料,通过化学醇解、马来酸酯化等步骤制备了一种不饱和聚酯树脂,探讨了醇解工艺条件对醇解产物性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料和试剂

1.1.1 实验材料

废旧 PET 聚酯片,由广州市悦诚安纤维制品有限公司友情提供.

1.1.2 试剂

本实验所用试剂包括:1,2-丙二醇,乙酸锌,顺丁烯二酸酐,苯乙烯,对苯二酚,乙酸酐,乙酸乙酯,氢氧化钾,高氯酸等,所有试剂均为市售国产分析纯(A.R.)未经纯化直接使用.

收稿日期:2015-05-05

* 基金项目:广东省产学研项目(2013B090600011);广东工业大学大学生创新训练计划项目(XJ201411845088)

第一作者:刘华夏(1990-),男,山东济宁人,硕士研究生

※通讯作者:廖正福(1966-),男,广西桂林人,教授,博士.

1.2 实验方法

1.2.1 醇解

按一定配比将预先清洗并干燥过的片状废旧 PET 聚酯、1,2-丙二醇和醋酸锌加入到圆底四口烧瓶中,接上电动搅拌器、冷凝管、热电偶和导气管,在氮气气氛下置于电加热套内加热,温度控制在 185~195 ℃,当 PET 聚酯片软化后浸没在丙二醇中时开启搅拌器,加热回流 3.5 h。

1.2.2 合成树脂

当醇解产物的温度降到 150 ℃左右时,加入一定比例的顺丁烯二酸酐(MA),将回流改为蒸馏装置,再升温进行缩聚反应,控制反应温度不超过 210 ℃,当反应体系中酸值降到 30 mg KOH/g 左右时终止反应,反应时间约为 1.5 h。

1.2.3 配制树脂

当反应体系的温度降低到 150 ℃时停止通入氮气,加入少量的对苯二酚,继续搅拌 0.5 h,当温度降至 70~90 ℃时,加入一定量的稀释剂苯乙烯,充分搅拌,使不饱和聚酯与苯乙烯相溶,出料过滤,冷却后得到乳白色粘性液体即为不饱和聚酯树脂。

1.3 表征方法

(1)傅立叶变换红外光谱仪(FTIR):6700型,美国 Nicolet 公司生产,表征 PET 聚酯解聚产物和不饱和聚酯树脂,分辨率 4 cm⁻¹,扫描范围 4000~400 cm⁻¹。

(2)热重分析(TGA):Q600型,美国 TA 公司生产,分析不饱和聚酯热稳定性,升温速率为 10 ℃/min,升温范围为 25~600 ℃。

(3)旋转黏度计:RVDV-III U 型,美国 Brookfield 公司生产,分析不饱和聚酯树脂的黏度。

(4)端基分析法:通过测定产物的羟值计算得到醇解产物的平均相对分子质量。体系羟值的计算公式为:

$$L = \frac{56.1c_1(V_2 - V_1)}{w} \quad (1)$$

式(1)中, V_2 —滴定空白消耗的氢氧化钾标准溶液的体积,mL; V_1 —滴定试样消耗的氢氧化钾标准溶液的体积,mL; c_1 —氢氧化钾标准溶液的浓度,mol/L; w —试料的质量,g;56.1为 KOH 的分子量。

平均分子量是指数均分子量,由式(2)计算:

$$M = 56.1 \times 1000 \times \frac{f}{L + A} \quad (2)$$

式(2)中,56.1为 KOH 的分子量; f 为官能度; L 为

体系羟值; A 为体系酸值。计算醇解产物分子量时,体系的酸值一般较低,可以忽略。

2 结果与讨论

2.1 醇解温度对产物性能的影响

废 PET 聚酯的醇解反应是一个吸热过程,升高温度有利于醇解反应的进行,但由于过高的温度会导致醇解剂丙二醇的大量挥发,在影响反应物配比的同时,也有可能引发副反应,使丙二醇氧化生成醛或醚而导致产物变黄,颜色加深,所以反应温度宜控制在丙二醇的沸点 188 ℃附近。

醇解温度对不饱和聚酯树脂外观颜色的影响列于表 1,从表 1 可以看出,随着聚合反应温度的升高,产物的颜色逐渐加深,与市售不饱和聚酯树脂的外观进行对比后认为聚合温度在 190~200 ℃比较合适。

表 1 醇解温度对不饱和聚酯树脂外观颜色的影响

Table 1 Effects of glycolysis temperature on the color of unsaturated polyester resin

反应温度/℃	树脂颜色
180~190	白色
190~200	白色
200~210	淡黄色
210~220	黄色

缩聚反应实际上是一个酯化反应,属于可逆反应,升高温度有利于排除小分子水,使反应更快地达到平衡,缩短反应的时间,促进缩聚反应的进行,但过高的温度会导致副反应的发生。

2.2 醇解时间对产物性能的影响

醇解时间与产物平均分子量的关系如图 1 所示。由图 1 可见,随着醇解反应时间的延长,醇解产物的羟值不断增大,平均分子量相应减小,但在醇解时间超过 3.5 h 后,醇解产物的羟值和平均分子量的变化趋于平稳。综合考虑产物的解聚程度和效率,认为醇解反应的时间控制在 3.5 h 较合适。

由于缩聚反应是可逆反应,在达到反应平衡后,继续延长反应时间对主反应没有太大的有利影响,反而会导致一些副反应的发生,使得产物的成分复杂,外观恶化。聚合反应时间与产物颜色的关系如表 2 所列,由表 2 可见,随着反应时间的延长,产物的颜色逐渐加深,聚合反应的时间控制在 1.5 h 较合适。

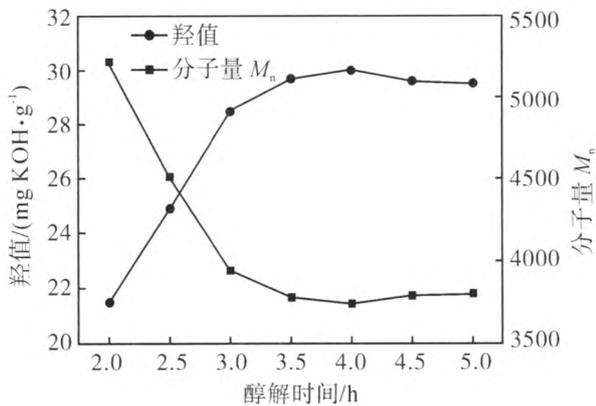


图1 醇解时间对产物羟值和平均分子量的影响

Fig.1 Effects of glycolysis time on hydroxyl value and number-average molar mass of glycolysis products

表2 醇解时间对不饱和聚酯树脂外观颜色的影响

Table 2 Effects of glycolysis time on the exterior color of unsaturated polyester resin

反应时间/h	树脂颜色
1	白色
1.5	淡黄色
2	淡黄色
2.5	黄色

2.3 催化剂用量对不饱和聚酯树脂的影响

聚酯的解聚反应常选用醋酸盐类作为催化剂,在各种醋酸盐中,以醋酸锌的催化效果较好,并且解聚后的产物颜色相对较浅^[20].本实验选用醋酸锌作为催化剂并对其用量对醇解产物的影响作了探讨.

催化剂用量对醇解产物羟值及平均分子量的影响如图2所示.从图2可以看出,废PET聚酯的醇解受催化剂的影响很大,随着催化剂用量的增加,在相同的反应时间内醇解产物的平均分子量快速减小,

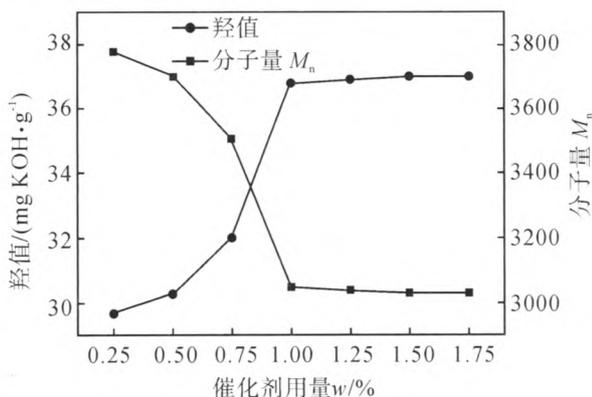


图2 催化剂用量对醇解产物羟值及平均分子量的影响

Fig.2 Effects of the amount of catalyst on hydroxyl value and number-average molar mass of glycolysis products

当催化剂的用量超过1%后,产物的平均分子量基本保持不变.

一般认为醋酸锌的作用机理如图3所示^[21]:

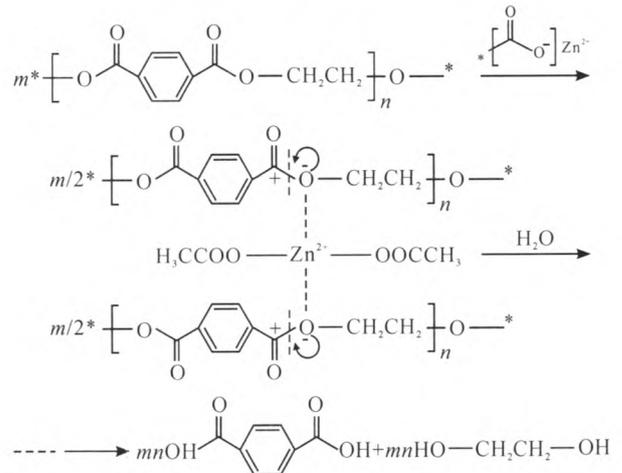


图3 醋酸锌催化解聚 PET 的催化机理

Fig.3 The catalytic mechanism of zinc acetate for depolymerization of PET

2.4 红外光谱表征

图4为一定配比下丙二醇醇解废PET聚酯得到的最终醇解液及其不饱和聚酯树脂的FTIR光谱.在醇解液的FTIR光谱中,3531 cm⁻¹处强而宽的峰是—OH伸缩振动特征峰,表明醇解液中含有大量的二元醇;1722 cm⁻¹处出现C=O伸缩振动峰,1276 cm⁻¹处出现C—O反对称伸缩振动峰,可归结为酯基的存在;1506,1457和1405 cm⁻¹处均为苯环的伸缩振动峰,1126 cm⁻¹处为苯环C—H面内弯曲振动峰,877 cm⁻¹和730 cm⁻¹处为苯环共轭的对位取代吸收峰,这些峰说明苯环的存在;2944 cm⁻¹和2877 cm⁻¹处分别为—CH₂反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰,1457 cm⁻¹处为—CH₂变形振动峰,以上特征峰说明存在烷基.在不饱和聚酯树脂的FTIR光谱中,3531 cm⁻¹处强而宽的峰是—OH伸缩振动特征峰,表明在不饱和聚酯端基含有少量未反应的羟基;1731 cm⁻¹处出现C=O伸缩振动峰;1645 cm⁻¹处为C=C的伸缩振动峰,是不饱和聚酯中的双键特征峰;876 cm⁻¹和731 cm⁻¹处为苯环共轭的对位取代吸收峰,3054 cm⁻¹处是苯环上的C—H伸缩振动峰;2960 cm⁻¹和2885 cm⁻¹处分别为—CH₂反对称和对称伸缩振动峰.上述分析结果表明,醇解产物及其不饱和聚酯树脂具有相似的结构特征.

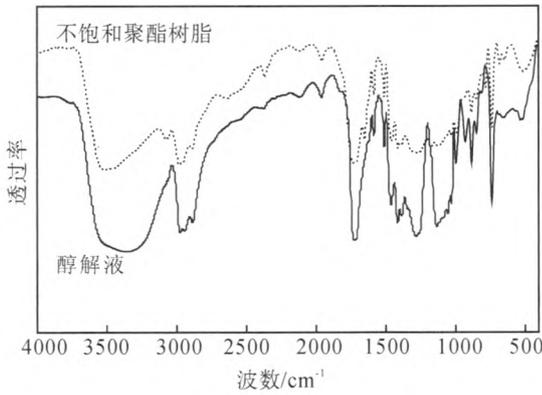


图 4 醇解产物及其不饱和聚酯树脂的红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of glycolysis products and its unsaturated polyester resin

2.5 热失重分析

图 5 为醇解产物和不饱和聚酯树脂在加热过程中的失重随温度的变化关系.由图 5(a)可见,醇解

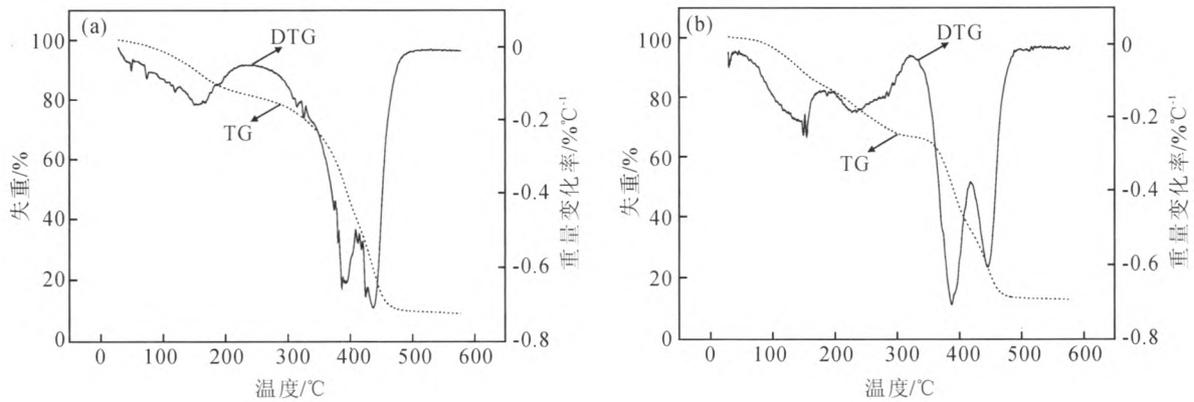


图 5 醇解产物及其相应的不饱和聚酯树脂的 TG 和 DTG 曲线

(a)醇解产物;(b)不饱和聚酯树脂

Fig.5 TG and DTG curves of glycolysis product and its unsaturated polyester resin

(a)glycolysis products;(b)unsaturated polyester resin

表3 由废弃 PET 聚酯片醇解产物合成的不饱和聚酯树脂的性能

Table 3 Properties of UPR based on glycolysis products of recycled PET

性能	规范	检测标准
外观	黄色液体	-
粘度(25℃)/cP	2420	GB/T 7193-2008
酸值 mgKOH/g	34	GB/T 7193-2008
固含量/%	88.9%	GB/T 7193-2008
热稳定性(80℃)/h	>24	GB/T 7193-200

产物在低温区存在少量的热分解反应,这可归因为羟基与残留的羧基之间的脱水反应.在高温区的热失重过程分为两个阶段:第一阶段发生在 250~410℃,第二阶段发生在 410~450℃,残炭率为 4.2%.由于醇解产物具有一定的热稳定性,这为下一步不饱和聚酯树脂的合成提供了可能性.由图 5(b)可见,不饱和聚酯树脂的热失重行为与醇解产物相似,树脂体系在低温区存在少量的热分解反应,这是因为羟基与残留的羧基之间脱水反应引起的,此阶段的质量损失较少,说明体系的转化率较高.高温区热失重过程分为两个阶段,第一阶段发生在 280~410℃,第二阶段发生在 410~490℃,残炭率为 8.9%,失重程度及残炭率都比相应的醇解产物高.

2.6 回收产物的性能

基于回收废弃的 PET 聚酯片的醇解产物合成的不饱和聚酯树脂的基本性能列于表 3.

3 结论

以 PET 聚酯回收料为原料,以 1,2-丙二醇为醇解剂,醋酸锌为催化剂,采用醇解、顺丁烯二酸酐酯化缩聚工艺合成了不饱和聚酯树脂.主要的工艺参数为:在氮气氛下,醇解温度 190℃,醇解时间 3.5 h,催化剂用量为 PET 聚酯的 1%(质量分数);酯化温度为 190~200℃,反应时间约为 1.5 h,制备出淡黄色不饱和聚酯树脂,其表观物理性能与市售不饱和聚酯树脂相近,为综合回收利用废弃的 PET 提供了一条途径,但此工艺的实际应用还需进一步研究.

参考文献:

- [1] 肖淑红. 回收 PET 合成不饱和聚酯的技术进展和建议[J]. 热固性树脂, 2007, 21(B8): 31-34.
- [2] 陈佳宇, 廖正福, 刘觉靖, 等. 废旧 PET 的化学回收方法研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(3): 59-64.
- [3] DUTT K, SONI R K. A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste [J]. Polymer Science Series B, 2013, 55(7-8): 430-452.
- [4] SAKO T, OKAJIMA I, SUGETA T, et al. Recovery of constituent monomers from polyethylene terephthalate with supercritical methanol [J]. Polymer Journal, 2000, 32(2): 178-181.
- [5] XI G X, LU M X, SUN C. Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis (2-hydroxyethyl terephthalate) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87: 117-120.
- [6] YOSHIOKA T, OTA M, OKUWAKI A. Conversion of a used poly (ethylene terephthalate) bottle into oxalic acid and terephthalic acid by oxygen oxidation in alkaline solutions at elevated temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(4): 675-679.
- [7] ATTA A M, ABDEL-RAUF M E, MAYSOUR N E, et al. Surfactants from recycled poly(ethylene terephthalate) waste as water based oil spill dispersants [J]. Journal of Polymer Research, 2006, 13(1): 39-52.
- [8] SHUKLA S R, HARAD A M, JAWALE L S. Recycling of waste PET into useful textile auxiliaries [J]. Waste Management, 2008, 28: 51-56.
- [9] DUTT K, SONI R K. Synthesis and characterization of bis-amino ethyl terephthalamide from PET waste and its applications as hardener in DGEBA [J]. Int J Plast Technol, 2014, 18(1): 16-26.
- [10] ISSAM A M. A new approach to obtain Kevlar-49 from PET waste bottles [J]. Res Chem Inter Med, 2014, 40: 3033-3044.
- [11] PATEL M R, PATEL J V, SINHA V K. Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90: 111-115.
- [12] SUZANA M C, IVAN S R, MILENA M C, et al. Glycolyzed products from PET waste and their application in synthesis of polyurethane dispersions [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74: 115-124.
- [13] GAMZE G. Alkyd resins based on waste PET for water-reducible coating applications [J]. Polym Bull, 2010, 64: 739-748.
- [14] SUH D J, PARK O O, YOON K H. The properties of unsaturated polyester based on the glycolyzed poly (ethylene terephthalate) with various glycol compositions[J]. Polymer, 2000, 41(2): 461-466.
- [15] 钱建华, 刘坐镇, 姚星. 用聚酯回收料生产对苯型不饱和聚酯树脂的研究[J]. 上海化工, 2007, 32(2): 14-16.
- [16] VAIDYA U R, NADKARNI V M. Unsaturated polyesters from PET waste: Kinetics of polycondensation[J]. Journal of applied polymer science, 1987, 34(1): 235-245.
- [17] VAIDYA U R, NADKARNI V M. Unsaturated polyester resins from poly (ethylene terephthalate) waste 1. Synthesis and characterization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987, 26(2): 194-198.
- [18] KIM J Y, JEONG D K, SON C H, et al. Synthesis and applications of unsaturated polyester resins based on PET waste[J]. Korean J Chem Eng, 2007, 24(6): 1076-1083.
- [19] ASLAN S, IMMIRZI B, LAURIENZO P, et al. Unsaturated polyester resins from glycolysed waste polyethyleneterephthalate: synthesis and comparison of properties and performance with virgin resin [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 2329-2336.
- [20] 席国喜, 邢新艳, 孙晨. 废聚酯醇解条件的研究 [J]. 环境科学研究, 2004, 17(5): 38-40.
- [21] 曾云清, 杨华, 黄小青, 等. 回收 PET 醇解催化剂的研究及机理分析[J]. 广东化工, 2010, 37(3): 147-148.
- [22] KINT D P R, MARTINEZ de I A, BOU J J, et al. Poly (ethylene terephthalate) copolymers containing nitroterephthalic units. III. Methanolytic degradation [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(14): 2276-2285.

Alcoholysis of PET waste and its application in preparation of unsaturated polyester resin

LIU Huaxia, LU Lu, GAO Yuanpeng, LIU Juejing, LIAO Zhengfu, CHEN Jiayu

School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: An unsaturated polyester resin was prepared by chemical depolymerization and condensation

polyesterification with recycled PET as raw materials and the effects of glycolysis conditions on properties of the unsaturated polyester resin was discussed in this paper. The results showed that the optimal glycolysis is 1,2-propanediol as glycolysis, zinc acetate as a catalyst (in an amount of 1 wt.% PET polyester), glycolysis temperature of 190 °C and glycolysis time is 3.5 h under an atmosphere of nitrogen, at which the molecular weight of the glycolysis products distributed from 3000–5000. Meanwhile, an unsaturated polyester resin with acid value below 30 mg KOH/g was obtained by condensation polymerization of the glycolysis products with maleic anhydride at the temperature of 190–200 °C and reaction time 1.5 h under the atmosphere of nitrogen. The comprehensive properties of the resulted unsaturated polyester resin, such as viscosity, acid value, solid content and stability, can meet the requirements practical application.

(上接第 161 页)

Research situation of high value utilization of coal ash

YIN Yue¹, MA Beiyue¹, ZHANG Zhan², YU Kai¹

1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

Abstract: In this paper, the research situation of high value utilization of coal ash in treatments of waste water and gases, extraction of oxides and rare metals as well as preparation of ceramic materials are reviewed, and the research development directions on the utilization of coal ash are also proposed.

Key words: coal ash; high value utilization; research situation