

回收 PET 制备聚酰胺-酯二元醇的研究

张慧¹, 于思琦², 王志玲^{3*}

(1. 山东城市建设职业学院, 山东 济南 250103; 2. 山东大学 化学与化工学院, 山东 济南 250100; 3. 济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022)

摘要:以回收的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为主要原料,通过胺醇解-酯化工艺制得用于制备聚氨酯材料的新型 PET 基聚酰胺-酯二元醇,探讨了原料的加入量对生成的聚酰胺-酯二元醇酸值、羟值以及黏度的影响,优化的乙醇胺、回收的 PET、醋酸锌和苯酐的用量分别为 12.5、27.5、0.30 g 和 17.5 g,以优化的原料制备的聚酰胺-酯二元醇酸值为 3.76 mg(KOH)/g,羟值为 386.8 mg(KOH)/g,黏度为 2 044 mPa·s。红外光谱表征了聚酰胺-酯二元醇的生成。

关键词:回收 PET; 聚酰胺-酯多元醇; 聚氨酯; 胺醇解

中图分类号: TQ316

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0102-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.02.026

Preparation of polyamide-ester diol using recycled polyethylene terephthalate as raw materials

ZHANG Hui¹, YU Si-qi², WANG Zhi-ling^{3*}

(1. Department of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Urban Construction Vocational College, Jinan 250103, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China)

Abstract: New polyamide-ester diols are synthesized for polyurethanes by the process of aminolysis-alcoholysis-esterification using recycled polyethylene terephthalate (PET) as raw materials. The effect of dosages of PET and other raw materials on the acid values, hydroxyl values and viscosities of the obtained diols is investigated. The optimum dosages for synthesizing the polyamide-ester diols are as follows: 12.5 g of ethanolamine, 27.5 g of recycled PET, 0.30 g of catalyst zinc acetate and 17.5 g of phthalic anhydride. The acid value, hydroxyl value and viscosity of the product synthesized under the optimal conditions are 3.76 mg(KOH)/g, 386.8 mg(KOH)/g and 2 044 mPa·s, respectively. IR analysis of the obtained product shows the formation of polyamide-ester diols.

Key words: recycled PET; polyamide-polyester-polyether polyols; polyurethane; aminolysis alcoholysis

目前,我国聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)生产能力和消耗量均跃居世界第一,由于PET多为包装材料一次性使用,在自然界中又难于被微生物降解,因此,大力开发PET高附加值回收技术具有重要的意义。物理熔融回收法是其再利用的一个途径,该法工艺流程简单,设备投入费用低,然而,由于高温熔融过程中使其结构发生改变^[1],致使产品的物理和力学性能变差^[2-3]。化学降解法回收PET制备单体是回收PET资源化再利用开发的重点^[4-5],包括水解法、醇解法、氨解法、胺解法和热裂解法^[6-8],这些方法普遍存在工艺复杂,废液多,后处理提纯难等缺点。聚酯多元醇是制备聚氨酯材料如聚氨酯橡胶、弹性体、胶黏剂、涂料、泡沫等材料的主要原料,聚酯多元醇型聚氨酯材料具有优异的耐磨、耐温和耐油性^[9]。目前,制备聚酯多元醇所用原料基本上来自于石油产品,随着石油资源的日益匮乏,利用

可再生资源部分替代石油资源制备聚酯多元醇越来越受到人们的重视。笔者以回收的PET为主要原料,通过化学醇胺解-酯化工艺,全面考察了反应条件对产物性能的影响,优化了制备新型聚酯-酰胺多元醇的工艺因素,并对所得的产品进行了红外光谱(IR)表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

回收PET聚酯:0.3 mm 粒料,山东章丘市旭伦再生资源回收有限公司生产;二甘醇:工业纯,东营市海科新源化工有限责任公司生产;乙醇胺、醋酸锌、邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐、氢氧化钾、邻苯二甲酸氢钾、甲苯、无水乙醇、酚酞、乙酸酐、吡啶、正丁醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

系列温度测量控制仪:TDA型,余姚市工业仪

收稿日期:2015-07-21

基金项目:国家自然科学基金(21175057)

作者简介:张慧(1977-),女,硕士生,讲师,应用化学,45984112@qq.com;王志玲(1960-),女,博士生,教授,研究方向为资源综合利用与环境友好新工艺,通讯联系人, chm_wangzl@ujn.edu.cn。

表二厂生产;红外光谱仪:Bio-Rad FTS165型,美国 Perkin-Elmer 公司生产;旋转黏度计:NDJ-5S型,深圳市方技仪器有限公司生产。

1.2 聚酯-酰胺多元醇的制备

1.2.1 PET 的醇胺解

向 250 mL 的三口烧瓶中加入设计量的二甘醇,启动机械搅拌,加入设计量的乙醇胺、催化剂醋酸锌和回收的 PET,升高油浴温度至 228℃,使 PET 胺醇解 1.5 h。

1.2.2 PET 醇胺解产物的酯化

向 PET 醇胺解产物中加入设计量的苯酐,酯化 3.5 h,停止加热,冷却至室温,出料。

1.3 产品性质测试和 IR 表征

1.3.1 酸值测定

酸值是指中和 1 g 试样中所需氢氧化钾的毫克数。本实验中,多元醇酸值依据行业标准 HG/T 2708—1995 进行测定。

1.3.2 羟值测定

羟值是指每克试样中所含氢氧化钾的毫克数。本实验中,多元醇羟值依据行业标准 HG/T 2709—1995 进行测定。

1.3.3 黏度测定

黏度按照 GB/T 12008.8—1992 规定的旋转黏

度法进行测定。

1.3.4 IR 表征

采用 KBr 涂片法进行测定。

2 结果与讨论

PET 分子中含酯基(—COO—)官能团,在加热条件下,当向回收的 PET 中加入二甘醇和乙醇胺,二甘醇和乙醇胺分子中的羟基(—OH)和氨基(—NH₂)与 PET 分子中—COO—发生醇胺解反应生成低分子聚酯-酰胺多元醇;当向 PET 胺醇解产物中加入苯酐时,苯酐与生成的低分子聚酯-酰胺多元醇发生酯缩合反应,生成聚酯-酰胺多元醇。

2.1 乙醇胺用量对产品性质的影响

为确定原料配比对产品性质的影响,固定二甘醇的质量为 50 g,胺醇解时间为 1.5 h,酯化时间为 3 h,反应温度为 228℃,乙醇胺的用量对产品酸值、羟值以及黏度的影响如图 1、表 1 所示。由图 1 可以看出,随着乙醇胺用量的增加,产物的酸值由 3.78 mg(KOH)/g 下降到 2.72 mg(KOH)/g,呈明显下降趋势。因为酸值反映了产品游离羧基的含量,低酸值的多元醇是制备聚氨酯所需要的性能指标,因此,应增加乙醇胺的用量。另外,乙醇胺用量的增加,产物的羟值由最初的 466.53 mg(KOH)/g

(上接第 101 页)

(2) 采用自由基聚合法成功制备了 MA/AA/SSS 三元共聚物阻垢剂,其适宜工艺条件为:单体摩尔比 $n(\text{MA}):n(\text{AA}):n(\text{SSS}) = 4:2:1$,过硫酸铵质量分数为 10%,异丙醇质量分数为 9%,反应温度为 80℃,反应时间为 4 h,共聚物阻 CaCO₃ 垢率高达 85.6%,达到工业使用要求。

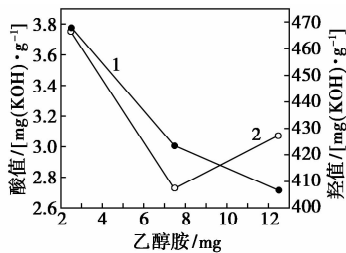
参考文献

- [1] 巴芳. 浅谈水处理剂的背景与作用[J]. 中国新技术新产品, 2013, (11): 219.
- [2] 孙亮. AA-HPA-AMPS 的制备与阻垢性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2009.
- [3] 张成芬. IA/AA/AMPS 三元共聚物的合成及阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(6): 70-72.
- [4] 王克乐. 水处理剂丙烯酸/2-羟基-3-烯丙氧基丙磺酸钠共聚物的合成及性能研究[D]. 南京:南京工业大学, 2006.
- [5] 熊伟, 吴得南, 刘健, 等. 无磷阻垢剂 PLA 的合成及性能评价[J]. 当代化工, 2015, 44(5): 945-947.
- [6] 李鹏飞, 周靖仁. 聚羧酸类阻垢分散剂的研究[C]. 2012 中国水处理技术研讨会暨第 32 届年会论文集, 2012: 130-138.
- [7] 邢卫国. 含磺酸基的聚羧酸阻垢分散剂的合成与性能研究

[D]. 济南:山东大学, 2011.

- [8] 许晓慧, 赵立新. 衣康酸多元共聚物阻垢剂的制备[J]. 工业水处理, 2006, 26(12): 50-73.
- [9] 晏艳霞. 甲基丙烯酸钠/丙烯酸阻垢剂制备及性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2010.
- [10] 魏刚, 许亚男, 熊荣春. 阻垢剂的可生物降解性能研究[J]. 北京化工大学学报, 2001, 8(1): 59-62.
- [11] Zakir M O Rzaev, Ali Guner, Gunay Kibare, *et al.* Terpolymerization of maleic anhydride, trans-stilbene and acrylic monomers[J]. European Polymer Journal, 2008, 38: 1245-1254.
- [12] 闫岩, 杨校领. 含磺酸盐共聚物作为阻垢分散剂的技术现状[J]. 工业水处理, 1993, 13(4): 7-11.
- [13] 梁淳淳. 马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙酯三元共聚物的合成及其性能研究[D]. 上海:华东理工大学, 2013.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 16632—2008 水处理剂阻垢性能的测定-碳酸钙沉积法[S]. 中国:中国标准出版社, 2008-04-01.
- [15] Bellamy L J. Infra-red spectra of complex molecules[M]. New York: Wiley, 1975.
- [16] Varma A J, Kennedy J F, Galgali P. Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56: 429-445.
- [17] Muenster. Manufacture of polymers of acrylic acid or methacrylic acid; US, 4301266[P]. 1981-11-17. ■

先下降到 407.23 mg (KOH)/g, 然后又回升到 427.33 mg (KOH)/g, 总体呈下降趋势。羟值的高低反应了产品—OH 相对含量的多少。研究表明, 可以根据实际需求, 通过控制乙醇胺的用量, 得到满足不同性能需求的羟值。由表 1 可以看出, 随着乙醇胺用量的增加, 产品的黏度降低, 预示着生成物分子质量的降低, 乙醇胺由 7.5 g 增加至 12.5 g 时, 黏度几乎不再变化, 表明得到的产品分子质量不再随乙醇胺用量的增加而改变。



1—酸值;2—羟值

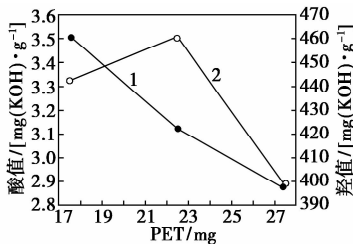
图 1 乙醇胺用量对聚酰胺-酯二元醇性质的影响

表 1 乙醇胺用量对聚酰胺-酯二元醇黏度的性质

m(乙醇胺)/mg	2.5	7.5	12.5
黏度/(mPa·s)	3407	1094	1080

2.2 回收的 PET 用量对产品性质的影响

PET 加入量分别为 17.5、22.5、27.5 g 时, 产品的性质如图 2、表 2 所示。由图 2 可以看出, 随着 PET 用量的增加, 产物的酸值由最初的 3.51 mg(KOH)/g 下降到 2.87 mg(KOH)/g, 呈下降趋势; 产物的羟值由最初的 442.40 mg(KOH)/g 先上升到 460.83 mg(KOH)/g, 然后又下降到 397.87 mg(KOH)/g, 该结果表明, 可以根据实际需求, 通过控制 PET 的用量, 得到满足不同性能需求的羟值。由表 2 可以看出, 随 PET 用量的增加, 产品的黏度不断增大, 预示着多元醇分子质量的递增。因 PET 用量的增加可以降低产品聚酰胺-酯多元醇的成本, 所以, 优化的 PET 用量为 27.5 g。



1—酸值;2—羟值

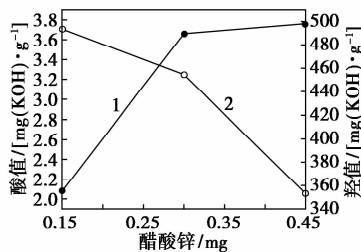
图 2 PET 用量对聚酰胺-聚酯-聚醚二元醇性质的影响

表 2 PET 用量对聚酰胺-酯二元醇黏度的性质

m(PET)/mg	17.5	22.5	27.5
黏度/(mPa·s)	905	1359	3317

2.3 醋酸锌用量对产品性质的影响

催化剂醋酸锌的加入量对产品性质的影响如图 3、表 3 所示。由图 3 可以看出, 催化剂用量由 0.15 g 增加到 0.30 g, 产物的酸值由最初的 2.08 mg(KOH)/g 上升到 3.66 mg(KOH)/g, 当醋酸锌的量继续增加到 0.45 g 时, 产品酸值仅增加到 3.76 mg(KOH)/g。随着催化剂用量由 0.15 g 增加到 0.45 g, 产品的羟值由最初的 493.38 mg(KOH)/g 迅速下降至 353.13 mg(KOH)/g, 这表明醋酸锌的用量对聚酰胺-酯多元醇羟值具有显著影响。由表 3 可以看出, 催化剂用量由 0.15 g 增加到 0.45 g, 产品的黏度由 948 mPa·s 增至 3 001 mPa·s。



1—酸值;2—羟值

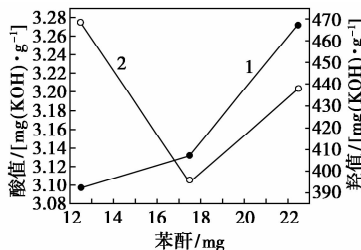
图 3 醋酸锌用量对聚酰胺-酯多元醇性质的影响

表 3 醋酸锌用量对聚酰胺-酯二元醇黏度的性质

m(醋酸锌)/mg	0.15	0.3	0.45
黏度/(mPa·s)	948	1631	3001

2.4 苯酐用量对产品性质的影响

苯酐的用量对聚酰胺-酯多元醇性质的影响如图 4、表 4 所示。由图 4 可以看出, 苯酐用量由 12.5 g 增至 22.5 g, 产物的酸值由最初的 3.10 mg(KOH)/g 上升至 3.28 mg(KOH)/g, 变化可忽略



1—酸值;2—羟值

图 4 苯酐用量对聚酰胺-酯二元醇性质的影响

表4 苯酐用量对聚酰胺-酯二元醇黏度的性质

m (苯酐)/mg	12.5	17.5	22.5
黏度/(mPa·s)	907	1349	3324

不计,表明苯酐酯化充分;该条件下,产物的羟值由468.50 mg(KOH)/g下降到394.53 mg(KOH)/g,然后又回升到438.07 mg(KOH)/g;由表4可以看出,产品的黏度则由907 mPa·s显著增至3324 mPa·s,这是由于苯酐的加入使得小分子聚酰胺-酯多元醇通过酯化缩合成大分子,使分子运动阻力变大,黏度升高。

2.5 优化实验的结果

通过对上述实验结果的分析可以看出,优化的乙醇胺、回收的PET、醋酸锌和苯酐的用量分别为12.5、27.5、0.30 g和17.5 g,在优化条件下制备的聚酰胺-酯二元醇的性质如表5所示。

表5 优化原料组合得到聚酰胺-酯二元醇的性质

酸值/[mg(KOH)·g ⁻¹]	羟值/[mg(KOH)·g ⁻¹]	黏度/(mPa·s)
3.76	386.8	2044

2.6 聚酰胺-酯多元醇的IR分析

优化条件下制得的聚酰胺-酯多元醇的IR图如图5所示。由图5可以看出,3488 cm⁻¹的强吸收峰为酰胺中N—H和多元醇中O—H的伸缩振动吸收,1718 cm⁻¹的吸收峰归属为酯基中C=O的伸缩振动吸收,这些官能团的存在表明合成的产物是聚酰胺-酯二元醇。

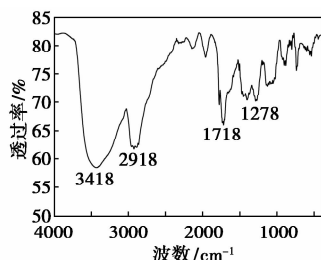


图5 聚酰胺-酯二元醇的IR图

3 结论

(1)以回收的PET为主要原料,利用胺醇解-酯化工艺制备了聚酰胺-酯二元醇,IR光谱分析证明了聚酰胺-酯二元醇的生成。

(2)乙醇胺用量的增加,使产物的酸值、羟值和黏度呈明显下降趋势;回收的PET加入量增加,使产物的酸值和羟值下降,但产品黏度增加;催化剂醋酸锌和苯酐用量的增加,产品酸值变化不大,但羟值和黏度显著增加。

(3)通过控制乙醇胺和PET的用量得到满足不同性能需求的羟值。

参考文献

- [1] 张昊宏. 聚酯循环利用新进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(6): 6-9.
- [2] 黄发荣. 高分子材料的循环利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 248.
- [3] Abdulsoul O, Alireza M. Recycling PET beverage bottles and improving properties[J]. Polymer International, 2004, 6: 728-732.
- [4] Pingale N D, Shukla S R. Microwave-assisted aminolytic depolymerization of PET waste[J]. European Polymer Journal, 2009, 45: 2695-2700.
- [5] Toshiaki Y, Guido E, Christian E. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidized bed plant[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(3): 499-504.
- [6] Mishra S, Goje A S. Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste powder at moderate pressure and temperature[J]. Applied Polymer Science, 2003, 87: 1569-1573.
- [7] David E, Nikles, M S. New Motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2005, 90(1): 1330-1338.
- [8] Hideki K, Masa-aki O, Kazuo S. Methanolysis of poly-ethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium triisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79: 529-533.
- [9] 蒋洪权, 宋湛谦, 商士斌. 蓖麻油酸基聚酯多元醇的合成研究[J]. 聚氨酯工业, 2010, 25(2): 25-28. ■

中美中医方证代谢组学技术合作中心成立

2016年1月9日,沃特世公司(Waters®)在第四届中医药代谢组学研究高峰论坛上宣布与黑龙江中医药大学共同建立中美中医方证代谢组学技术合作中心。该中心由黑龙江中医药大学副校长王喜军教授领导。

合作中心的成立,是为了有效地契合代谢组学研究方法策略,以基于系统代谢网络的整体性和动态性的变化来评价中医药整体效应,发掘特征性规律,加快传统中医药与现代生命科学技术的结合,为中医药的发展提供新的机遇,从而推动中医药现代化。此外,

王喜军教授以及黑龙江中医药大学的研究人员也将与沃特世总部技术中心实验室开展学术交流活动,并就基于沃特世全新技术的方法开发进行深入研究。

中医方证代谢组学的研究,需要包含从样品前处理、制备到仪器分析及软件应用的全套实验室分析解决方案。目前,中美中医方证研究中心配有多套 Waters® Synapt® G2 HDMS 系统、Synapt G2-Si HDMS 系统、ACQUITY® UPLC® 系统、ACQUITY UPC2® 系统、ACQUITY TQD 系统、UNIFI® 科学信息系统以及 Progenesis® QI 生物信息学软件。(陆嘉骏)