

## 科研与开发

# 用聚酯废料合成气干性不饱和树脂

程俊<sup>1</sup> 丁文<sup>2</sup> 于洁<sup>3</sup> 郭焱<sup>3</sup> 卢凤纪<sup>3</sup> 郑茂盛<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049; 2. 西安交通大学电气工程学院, 西安 710049;  
3. 西安交通大学环境与化学工程学院, 西安 710049)

**摘要:**探讨了聚酯(PET)废料的解聚机理,确定其合理解聚方法为醇解。深入研究了温度、催化剂和醇解剂等对 PET 醇解反应的影响,确定了醇解工艺条件及配方。研究了 PET 用量对所合成的不饱和聚酯与苯乙烯相容性的影响,结果表明要使合成产物与苯乙烯有较好的相容性,PET 废料用量不能超过 35%。此外还研究了烯丙基缩水甘油醚用量对不饱和树脂气干性的影响,并确定使不饱和树脂有较好气干性的烯丙基缩水甘油醚最低用量为 30%。

**关键词:**聚酯废料;醇解;烯丙基缩水甘油醚;气干性;不饱和聚酯树脂

中图分类号:TQ32; O63

文献标识码:A

## Using polyester waste to synthesize air-drying unsaturated polymer resin

CHENG Jun<sup>1</sup>, DING Wen<sup>2</sup>, YU Jie<sup>3</sup>, GUO Yan<sup>3</sup>, LU Feng-ji<sup>3</sup>, ZHENG Mao-sheng<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The degrading mechanism of polyester (PET) was studied, and practicable process of PET degradation is found to be alcoholysis. The effect of temperature, catalyst, and alcoholysis agent, etc, on PET alcoholysis was studied, and reacting conditions and formulation of PET alcoholysis were determined. The PET content in the unsaturated polyester chain affecting properties of the polyester was also studied, and reasonable quantity of PET waste was less than 35%. By analyzing the retarding mechanism of oxygen and the retardance-preventing mechanism of glycidyl allyl ether, it was confirmed that using glycidyl allyl ether as the modifying reagent of air-drying property to modify unsaturated polymer resin (UPR) was feasible. By studying effects of the quantity of glycidyl allyl ether on various properties of the resin, it was determined that the optimum amount of glycidyl allyl ether in unsaturated polyester was 30% to synthesize UPR with excellent air-drying property.

**Key words:** PET waste; alcoholysis; glycidyl allyl ether; air-drying property; unsaturated polyester resin

聚酯(PET)通常是指饱和二元酸(或酸酐)与二元醇经缩聚反应而生成的线型聚合物,主要用于制造纤维、薄膜和瓶子等或作为服装、绝缘材料及包装材料等来使用。我国每年约有 40 万 t 的聚酯废料产生<sup>[1]</sup>,研究聚酯的降解反应及其产物的再利用可以为解决“白色污染”问题和合理利用资源问题提供一种切实可行的途径。

通用不饱和聚酯树脂(UPR)在常温固化时,由于空气中氧气的阻聚作用使得其制品表面固化不完全而发黏,给应用带来不便<sup>[2]</sup>。气干性 UPR 可以在常温下不受氧气的干扰而固化成膜,其制品表面不

会发黏,拓宽了 UPR 的应用领域。对于国内众多原子灰和聚酯漆生产厂家,由于气干性 UPR 气干性改性剂价格昂贵以及入世后受到国外产品的冲击,保证产品质量的同时降低其生产成本已成为迫切的需要,笔者设想以 PET 废料为部分原料制得气干性 UPR 的方法来降低生产成本,希望能解决这一问题。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验原料及试剂

PET 废料,自制(将废旧矿泉水瓶剪碎,洗净,并烘干);氧化铅,分析纯,西安化学试剂厂;醋酸锌,分

析纯,天津化学试剂三厂;烯丙基缩水甘油醚,工业品,江苏无锡树脂厂;对苯二酚,分析纯,西安化学试剂厂;乙二醇、丙二醇、二甲苯、200 号汽油、苯酐、顺酐、己二酸、苯乙烯、过氧化环己酮、环烷酸钴等均为工业品。

## 1.2 实验步骤

### 1.2.1 降解 PET 废料阶段

将聚酯瓶剪成 3 mm × 3 mm 左右的小块,经清洗、干燥后,取一定量加入带有搅拌器、回流冷凝管和温度计的三颈瓶中,再按一定比例加入醇解剂和催化剂,搅拌并加热至规定温度反应数小时。在醇解反应的后期每隔半小时取一次样,将样品冷却至室温,检测醇解反应是否达到终点。

### 1.2.2 合成气干性 UPR 阶段

在 PET 醇解反应达到终点以后,降温至 80℃ 以下,在原有装置中加入饱和酸和二元醇(包括烯丙基醚),搅拌并加热,在回流温度下反应 1.5 h;降温至 125℃ 左右,加入不饱和酸和部分阻聚剂,根据不饱和酸与饱和酸之比,或者再回流一段时间,或者不回流直接加上分水装置,然后逐渐升温进行脱水反应,待出水量达到理论分水量的 2/3 以后,抽真空减压迫使水分蒸出,直至最终酸值降为 50(酸值指试验条件下中和 1g 试样所需的 KOH 的质量,mg)以下,停止抽真空和加热。降温至 80℃ 左右,加入适量阻聚剂,搅拌下加入苯乙烯稀释。冷却至室温,出料并过滤后即得气干性 UPR。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PET 降解路线的选择

酯化反应过程中可能先生成中间产物 R—(OH)C(OR')—OH<sup>[3]</sup>,而这种中间产物不稳定,可以分解生成酯或再生成酸和醇,是可逆反应<sup>[3]</sup>。当酯或聚酯与醇或水共热(加入催化剂或不加催化剂),因为体系有过多的羟基存在,就会发生羧基的重新分配现象,即发生醇解或水解反应。

利用水解反应使 PET 进行解聚,虽然原料成本低,但需要在高温、高压下进行,或者需要碱作催化剂,而且解聚产物中含有大量杂质,不能直接利用,后处理比较麻烦<sup>[3]</sup>。而用二元醇来醇解 PET,温度一般不超过 220℃,也不需要耐压设备,醇解产物可以不经过后处理就直接用于生产 UPR。因此笔者采用醇解法来降解 PET。

### 2.2 醇解反应终点的确定

聚酯醇解反应的终点应根据醇解产物的最终用

途来确定。对于用合成 UPR 的 PET,若醇解反应不完全,产物中会残留一些 PET 颗粒或分子质量相对较高的醇解物,其反应活性很低,与二元酸进一步发生缩聚的可能性很小,因而与不饱和聚酯的相容性很差,这将严重影响树脂的质量;而如果醇解反应时间过长,不仅分子质量过低的醇解产物对于制造 UPR 来说是根本不必要的,而且会增加生产成本。同时反应时间越长,二元醇的挥发损失越大,还会增加二元醇发生醚化、氧化等副反应的可能,反应体系的颜色也会加深<sup>[4]</sup>。理想的醇解产物应是对苯二甲酸乙二醇酯的一聚体或二聚体,其平均相对分子质量约为 400 左右。笔者通过测量醇解产物在有机溶液中溶解程度的方法来确定醇解反应的终点:在醇解反应的后期每隔半小时取一次样,并将样品冷却至室温,加入等体积比的 200 号汽油和二甲苯混合溶液溶解,若溶液没有悬浮物质,就可以认为醇解反应已经达到终点。

### 2.3 温度对醇解反应的影响

将 20 g PET 废料与 40 g 混合二元醇以及适量催化剂混合分别在不同温度下反应,研究温度对 PET 醇解反应的影响,结果见表 1,表明醇解反应在 180 ~ 220℃ 内,温度每升高约 10℃,反应时间就会缩短 1 ~ 2 h,同时产物颜色加深。

表 1 温度对 PET 醇解反应的影响

| 醇解温度/℃   | 180 ~ 190 | 190 ~ 200 | 200 ~ 210 | 210 ~ 220 |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 醇解时间/min | 457       | 324       | 225       | 150       |
| 体系颜色     | 棕黄色       | 棕色        | 棕色        | 深棕色       |

由于在醇解反应初期体系存在大量的二元醇,温度过高会使部分二元醇馏出,因此反应初始阶段的温度应稍低于二元醇的沸点。在此温度反应一段时间后,可逐渐升温至 210℃ 附近再继续反应至醇解终点。但反应温度也不能过高,当温度高于 220℃ 时醇解产物容易发生脱羧反应,出现二元醇的醚化、氧化等副反应。

### 2.4 催化剂对醇解反应的影响

据文献报道<sup>[5~7]</sup>,醇解 PET 所用的催化剂一般为醋酸的锌、锰、钴、铁盐或它们的混合物,其中醋酸锌的活性最强,用量为 PET 质量的 0.05% ~ 0.2%。笔者首次用氧化铅作为 PET 醇解反应的催化剂,发现该催化剂比醋酸锌具有更高的效率,只是醇解产物的颜色较深,实验结果见表 2。由于本文中的解聚产物用于合成气干性 UPR,而气干性改性剂烯丙基缩水甘油醚的引入会使 UPR 的颜色加深呈棕色,

因此用氧化铅作催化剂对树脂最终的色泽影响不大。实验同时表明,在一定范围内增加催化剂的用量有利于缩短醇解时间,但当催化剂的用量超过 0.06% 时,醇解时间变化很小,而反应体系颜色的加深却很明显。

表 2 催化剂对 PET 醇解反应的影响

| 催化剂用量/% | 醇解时间/min | 体系颜色 |
|---------|----------|------|
| 醋酸锌     |          |      |
| 0.02    | 741      | 灰白色  |
| 0.04    | 619      | 灰白色  |
| 0.06    | 526      | 灰白色  |
| 0.08    | 455      | 灰白色  |
| 0.10    | 420      | 土黄色  |
| 0.20    | 400      | 浅棕色  |
| 氧化铅     |          |      |
| 0.02    | 480      | 浅棕色  |
| 0.04    | 312      | 棕黄色  |
| 0.06    | 270      | 棕色   |
| 0.08    | 265      | 棕褐色  |
| 0.10    | 258      | 棕褐色  |

注:反应温度 180~220℃;催化剂用量指占 PET 质量的百分比。

## 2.5 醇解剂配比对所合成的不饱和聚酯与苯乙烯相容性的影响

表 3 混合二元醇配比对不饱和聚酯与苯乙烯相容性的影响

| 乙二醇用量/<br>mol | 丙二醇用量/<br>mol | 所得不饱和聚酯与苯乙烯的相容性 |
|---------------|---------------|-----------------|
| 1.00          | 0             | 混浊、分层           |
| 0.80          | 0.20          | 混浊、分层           |
| 0.70          | 0.30          | 混浊、久置后分层        |
| 0.60          | 0.40          | 混浊、久置不分层        |
| 0.50          | 0.50          | 较混浊、久置不分层       |
| 0.40          | 0.60          | 较混浊、久置不分层       |
| 0.20          | 0.80          | 轻微混浊、不分层        |
| 0             | 1.00          | 半透明、稳定不分层       |

注:以上实验中  $m(\text{PET}):m(\text{二元醇})=1:2$ 。

用于 PET 醇解反应的醇解剂,主要有乙二醇和丙二醇,乙二醇较丙二醇的醇解速度快,但所得 UPR 与苯乙烯的混溶性差,笔者尝试用乙二醇与丙二醇混合体系作为醇解剂。乙二醇与丙二醇的配比对不饱和聚酯与苯乙烯相容性的影响见表 3。结果表明,只有当乙二醇与丙二醇的摩尔比小于 3:2 时,合成的树脂与苯乙烯才有较好的相容性。

## 2.6 合成 UPR 时 PET 用量的确定

确定 PET 废料的用量是个重要的环节,这直接影响到合成 UPR 的生产成本及性能。为了确定聚酯中对苯二甲酸(链段)的用量,从而确定 PET 醇解阶段 PET 的用量,用 PET 废料的质量除以 PET 结构单元的化学式量(其值为 192)所得数值来近似作为 PET 中对苯二甲酸链段的物质的量,并在表 4 所列配方的基础上通过改变对苯二甲酸在饱和二元酸中所占的摩尔百分数  $X$ ,也就是改变 PET 用量,来研究其对 UPR 性能的影响。实验结果见表 5。

表 4 确定 PET 用量的配方表

| 醇解阶段 PET 用量/g     | 饱和酸总量/mol | $n(\text{苯酐}):n(\text{己二酸})$ | 顺酐用量/mol | 二元醇总量/mol | 苯乙烯质量分数/% | 对苯二甲酸质量分数/% |
|-------------------|-----------|------------------------------|----------|-----------|-----------|-------------|
| $192 \times 0.3X$ | 0.301     | 1:1                          | 0.33     | 0.693     | 30        | 0.04        |

表 5 PET 用量对聚酯性能的影响

| PET 用量<br>$X/\%$ | 聚酯的性能             |              |             |
|------------------|-------------------|--------------|-------------|
|                  | 酸值降为 50<br>所需时间/h | 与苯乙烯<br>的相容性 | 外观          |
| 20               | 5.6               | 优            | 黄色,半透明      |
| 25               | 5.8               | 优            | 橙黄,半透明      |
| 30               | 6.2               | 良            | 棕黄,稍有浑浊,不分层 |
| 35               | 6.8               | 尚可           | 棕色,不透明,不分层  |
| 40               | 7.5               | 较差           | 棕色,久置分层     |
| 50               | 8.5               | 差            | 深棕,分层       |

结果表明随着  $X$  值的增加,缩聚反应时间延长,这是因为对苯二甲酸的反应活性较苯酐差;由于对苯二甲酸分子结构具有对称性、易结晶,聚合产物与苯乙烯的相容性也变差。可见不能为降低成本而一味地加大 PET 的用量,建议  $X$  值应小于 35%。

## 2.7 烯丙基缩水甘油醚用量对 UPR 气干性的影响

烯丙基缩水甘油醚(GAE)用量对 UPR 气干性的影响见图 1。图 1 表明,当 GAE 在二元醇中的摩尔分数小于 10% 时,涂层就不能表干,这是因为涂层表面 GAE 对空气中氧的吸附量太小,不足以防止氧的阻聚作用;随着 GAE 用量的增大,表干时间逐渐缩短,这是因为在其用量增大的同时它对氧的吸附量也逐渐增大,从而使氧的阻聚作用变得越来越小;当用量大于 30% 以后曲线趋于平行,这说明此时涂层表面的氧几乎全被 GAE 所吸附,氧的阻聚作用几乎不存在。而实干时间随烯丙基缩水甘油醚含

(下转第 30 页)

为了能够完全脱模,焙烧温度应控制在 600 ~ 800℃,温度超过 1 100℃ 可能使产物结构坍塌。实验中笔者选用了 750℃ 的温度进行煅烧,该温度下煅烧获得的产物仍然保持了完整的晶型结构和高度有序的形貌。煅烧过程中孔壁会发生收缩,产物结构更为致密。

## 2.4 产品表征

在  $n(\text{SiO}_2):n(\text{表面活性剂}):n(\text{H}_2\text{O}) = 4:1:1\ 350$ , pH 值 11, 晶化温度 125℃ 的工艺条件下制备的 MCM-41 的低温  $\text{N}_2$  吸附实验结果表明其具有 3.286 nm 的平均孔径, 1.126  $\text{cm}^3/\text{g}$  的孔容, 1 371.14  $\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积, 具有完整的六方晶型结构和有序的结构。XRD 谱图也与文献报道一致。

表 4 MCM-41 样品的化学组成

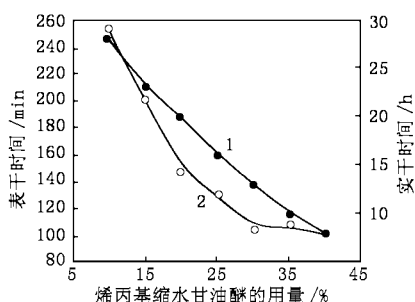
| 成分     | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | CaO  | CuO  | ZnO  |
|--------|-------------------------|----------------|------|------|------|
| 质量分数/% | 0.20                    | 94.87          | 0.34 | 1.76 | 2.83 |

## 3 结论

笔者制得的 MCM-41 纯硅分子筛是在低表面活性剂浓度下采用无机硅源与表面活性剂 CTAB 协同作用生成模板的途径下获得的, 该方法降低了成本,

(上接第 25 页)

量的增加而缩短, 说明涂层内部烯丙基醚中的双键参与了与活性稀释剂的共聚交联反应。



1—实干时间; 2—表干时间

硝化剂用量 3%, 促进剂用量 4%, 硝化温度 15℃

图 1 烯丙基缩水甘油醚用量对 UPR 涂层表干和实干时间的影响

## 3 结论

对于聚酯废料醇解反应, 氧化铅是一种较醋酸锌催化效率更高的催化剂。用 PET 废料生产 UPR, PET 的合理用量为  $X$  值不超过 35%。烯丙基缩水甘油醚是良好的气干性改性剂, 要使 UPR 具有优异

并且省略了繁杂耗时的水热后处理步骤。得到高质量的中孔纯硅 MCM-41 的适宜合成条件为: 合成 MCM-41 中孔分子筛时表面活性剂质量分数必须达到 1% 以上, 较佳的质量分数为 3% 左右; 合成时 pH 值应控制在 10 ~ 12; 水热晶化的温度为 125℃ 左右, 晶化时间为 24 h; 前驱物脱模温度控制在 600 ~ 800℃。

## 参考文献

- [1] 张昭, 彭少芳, 刘栋昌. 无机精细化工工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 103
- [2] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, 359: 710 ~ 712
- [3] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 167
- [4] Abdelhamid Sayari. Recent advances and new horizons in zeolite science and technology[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1996, 102: 1 ~ 47
- [5] 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基本[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 234
- [6] 郑忠奇, 戴明光. 胶体化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984. 186
- [7] 张立德. 纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 84
- [8] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 278

的气干性, 其用量(占二元醇中的摩尔分数)须大于 30%。

用聚酯废料来合成气干性 UPR, 工艺和设备要求简单, 操作方便, 为解决“白色污染”、合理利用聚酯废料资源以及降低气干性 UPR 生产成本等问题提供了一种切实可行的方法。

## 参考文献

- [1] 展江宏. 用聚酯废料制备聚氨酯漆[J]. 涂料工业, 1999(1): 28 ~ 31
- [2] 王西新, 赵建玲, 陈文涛. 不饱和聚酯树脂的气干性研究[J]. 化学世界, 2000(3): 363 ~ 365
- [3] 涂料工艺编委会. 涂料工艺(上册)[M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 1997. 333 ~ 334; 594 ~ 623
- [4] 展江宏. 利用聚酯废料研制不饱和聚酯树脂[J]. 石化技术与应用, 1994, 30(4): 29 ~ 31
- [5] 秦梅, 刘大强, 陈天舒, 等. PET 废料降解制不饱和聚酯树脂的研究[J]. 化学工程师, 1997, 60(3): 11 ~ 13
- [6] Vaidya U R, Nadkarni V M. Unsaturated polyesters from PET waste: kinetics of polycondensation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1987(34): 235 ~ 245
- [7] 秦梅. 由 PET 醇解物制取聚氨酯双组分涂料合成研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1999, 4(5): 21 ~ 24