



聚酯废料乙二醇解聚反应的研究

刘毅锋 张娟 刘建睿 张秉林 刘林学 宋俊莹

(陕西省化学研究所, 西安, 710069)

摘要 在选定的条件下, 使聚酯废料乙二醇解聚, 反应产物中 BHET 含量高, 易精制, 对乙二醇醚化反应也有所抑制。BHET 缩聚后得到的聚酯的各项指标达到了纺丝要求, 可纺性能良好。

关键词 聚酯废料、乙二醇、解聚反应

在聚酯纤维和制品的生产过程中, 产生的废料具有很大的利用价值。以往采用水、甲醇、乙二醇解聚聚对苯二甲酸二乙酯 (PET), 回收对苯二甲酸或其酯。用水解聚时, 在常压下不能达到完全反应, 必须加很高的压力, 对设备要求高。甲醇解聚不但需要在高压下进行, 而且生成的对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 精制困难, 很难得到纤维级的产品。乙二醇解聚条件缓和, 但反应产物对苯二甲酸双羟乙酯 (BHET) 中含有二甘醇, 影响缩聚产物聚酯的质量, 我们对聚酯废料乙二醇解聚反应进行了研究, 筛选出了较好的催化剂和反应条件, 在该条件下得到的解聚产物 BHET 含量高, 达到了纤维级纯度。解聚时对乙二醇醚化反应有所抑制。BHET 缩聚产物质量指标符合纺丝要求, 可纺性能良好。

实 验 部 分

本实验所用原料涤纶废丝 (包括含油和不含油废丝) 由陕西棉纺织十厂提供, 乙二醇 (CP 级) 和各种金属离子醋酸盐是西安化学试剂厂生产。

解聚试验 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝器的三口瓶中, 加入一定量的涤纶废丝、乙二醇和催化剂。加热至反应温度, 搅

拌, 回流。到达反应终点后, 降温至 100℃, 过滤杂质。然后加入阻聚剂, 减压蒸馏过量乙二醇。给剩余物中加入蒸馏水, 加热至 90℃ 后, 过滤除去低聚物和其它不溶杂质, 冷却母液、结晶、过滤后凉干、计量。

BHET 缩聚试验 采用高分子合成仪器, 给上述所得单体中加入催化剂和稳定剂后, 加热熔化, 在 280℃、66.6Pa 条件下聚合 3h, 所得产物趁热倒入水中冷却, 干燥后得成品。

BHET 含量分析采用 SY5000 型高压液相色谱仪。PET 树脂按纺丝用聚酯切片标准检验方法进行。红外分析 BHET 采用 KBr 压片法, PET 采用薄膜法。



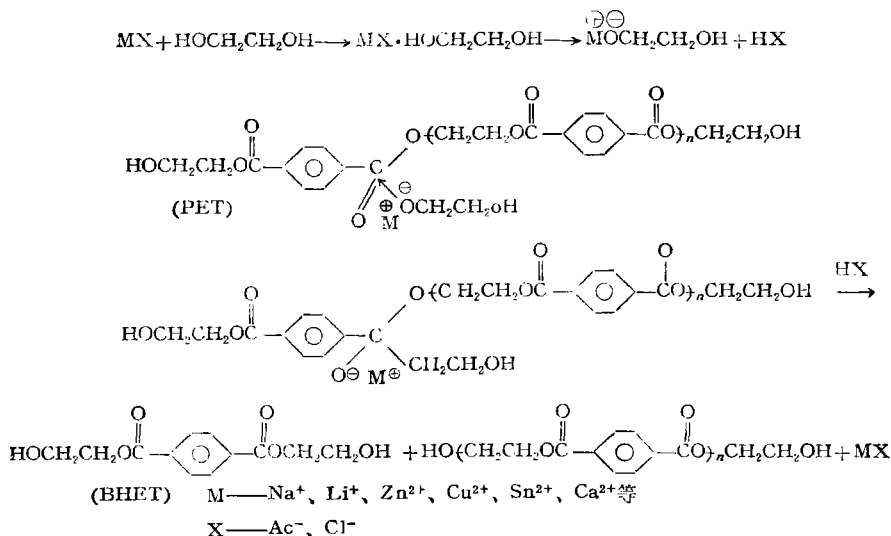
刘毅锋 35岁, 1982年毕业于西北大学化学系。主要从事应用化学研究, 近年来发表论文 8 篇, 曾参加新型杀螨剂“双甲脒”生产技术研究, 该项成果获陕高教科技一等奖。负责研究了“ZB 型纸布复合胶粘剂生产技术”, 取得了较好的经济效益; “彩焰蜡烛生产技术”达到了国内外先进水平, 通过了省级鉴定; “聚酯废料回收利用技术”获 1988 年度化工部环境保护资源回收利用优秀项目奖。

结果与讨论

1. 催化剂活性及机理探讨

聚对苯二甲酸 乙二酯的 乙二醇解反

应, 实际上是一种酯交换反应。据文献报道, 可能的机理是金属盐与醇反应先生成络合体, 然后生成金属烷氧化物, 烷氧基进攻羰基上的碳反应式如下:



金属醋酸盐的催化活性随电负性增大呈折线形关系 (图1所示)。造成这种结果的原因是金属盐和乙二醇形成络合体, 不仅和电负性有关, 而且也和络合体的稳定性、极化程度有关。另外金属盐在反应混合物中的溶解度对催化活性也有一定程度的影响。

2. 各种反应条件对收率的影响结果

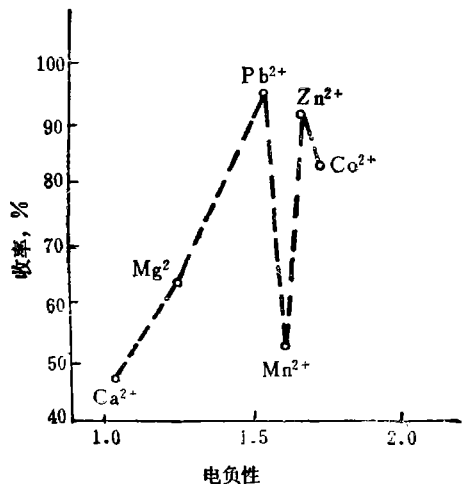
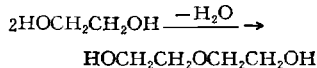


图1 金属离子电负性对BHET收率的影响

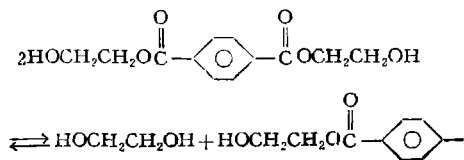
(1) 催化剂用量 从图2可知, 各因素中催化剂用量对收率影响最大。在一定用量范围内, 随着使用量增加, 收率也相应的增加但用量过大容易产生副反应造成收率下降。

(2) 反应温度 热力学计算反应的 ΔH 为零, 即反应温度对平衡常数没有影响。图2所示结果表明, 当温度到 190°C 时反应收率明显提高, 继续提高温度, 收率变化不大。反应温度过高, 会产生乙二醇的醚化和氧化反应, 使产物中二甘醇含量增加。



(3) 反应时间 时间对该反应的影响幅度较小。反应时间过长, 副反应增加, 收率下降。

(4) 物料配比 除了主反应外, 还存在着下述平衡反应:



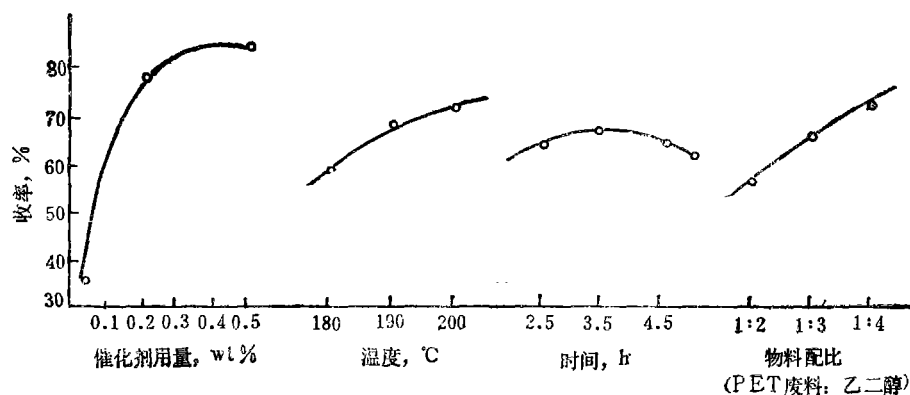


图 2 各种反应条件对BHET收率的影响

表 1 聚酯分析结果

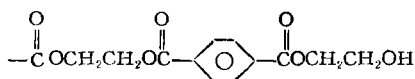
序 号	特性粘度 η	熔 点 °C	灰 分 (wt) %	铁 ppm	水 分 (wt) %	羧基含量 mol/10 ⁶ g	二甘醇含量 (wt) %
1	0.638	262.5	0.038	1.51	0.081	19.63	0.97
2	0.636	261.5	0.015	3.39	0.068	24.55	0.59
3	0.657	262	0.027	2.48	0.080	12.13	0.49
4	0.642	261	0.064	2.78	0.013	18.45	0.50

表 2 聚酯可纺性试验结果

样品批号	No.1 °C	No.2 °C	PACK °C	螺杆读数	计量读数	可纺性评定
1	304	315	296	4.5	8.5	良好
2	300	310	296	4.0	9.0	良好
3	298	308	285	4.5	8.5	尚可
4	296	306	282	4.5	8.5	良好

上述结果采用MST-400型熔融纺丝仪测试。

No.1、No.2、PACK分别为螺杆挤压机填充区、压缩区、加料区温度。



乙二醇的配比对产物结构影响较大,平衡时乙二醇浓度小,BHET含量降低,低聚物相应增加,产物精制困难,收率低。

3. BHET缩聚试验结果分析

采用本实验方法制备的BHET,缩聚后得到的PET树脂进行IR分析,其特征吸收

数据和标准谱图一致。按纺丝用聚酯切片分析项目进行检验其结果如表1,各项指标均达到标准。

用缩聚产物PET树脂进行纺丝试验表明可纺性能良好(结果如表2所示)。

差热分析谱图(图3)和日本聚酯样品的差热分析数据相比,1%、2%、50%失重温度,分解温度、玻璃化温度基本接近,具

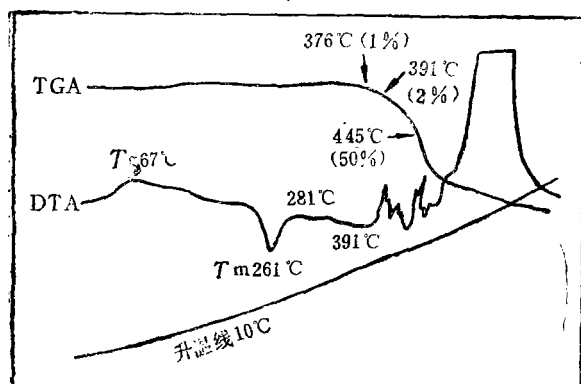


图3 聚酯差热分析谱图
TGA—失重曲线; DTA—热分解曲线

有较好的热稳定性, 适合于熔融纺丝工艺要求。

上述实验结果分析表明聚酯废料的乙二醇解聚反应, 在选定的条件下, 可以得到纤维

级纯度的BHET。通过选择合适的催化剂, 可以抑制解聚反应过程中二甘醇的形成。BHET缩聚后得到的聚酯树脂的各项指标达到了纺丝要求。聚酯解聚后混合液中的胶体杂质(主要是 TiO_2)较难过滤, 今后应进一步研究解聚液的过滤除杂质问题。

参考文献

- [1] Joshi, K. A., *Man-made Text, India*, 1984, 27(5), 229, 231, 233.
- [2] Vasile, Cornelia, et al., *Mater. Plast.*, (Bucharest), 1979, 16(3), 186~192.
- [3] 刘毅锋等, CN 87, 101, 849, *Chem. Abstr.*, 1989, 110, 159911j.
- [4] Kinstle, James F., *Polym. Prepr.*, 1983, 24(2), 446~447.
- [5] Michalski, Andrzej, *Włókna Chem.*, 1981, 7(3), 252~259.
- [6] Petrov, A. A., *Khim Volokna*, 1979, (4), 16~18.
- [7] Achwal, W. B., et al., *Man-made Text, India*, 1987, 30(12), 573~575, 538, 586.

Study on Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste Materials by Ethylene Glycol

Liu Yifeng, Zhang Juan, Liu Jianrui, Zhang Binglin, Liu Linxue and Song Junying
(The Chemical Institute of Shanxi Province Xian 710069)

Summary Poly(ethylene terephthalate) (PET) waste materials were depolymerized by ethylene glycol under the selecting reaction conditions. Bis (2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) content of the resultant was considerable. The resultant was easily purified. The etherification reaction of ethylene glycol was also restrained. BHET was polymerized to give poly (ethylene terephthalate), the quality index of which was up to standard. The spinnability of PET was better.

Key words Poly(ethylene terephthalate) waste, Ethylene glycol, Depolymerizing reaction