

文章编号: 0253-9721(2007)12-0012-04

聚酯纤维乙二醇醇解法(II):醇解产物表征

李永贵, 佘友兵, 李准准, 葛明桥

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要 为减少废弃聚酯(PET)纤维环境污染,促进资源循环利用,使用乙二醇,以 $Zn(AC)_2 \cdot 2H_2O$ 为催化剂,对回收的PET纤维进行解聚,并分离提纯醇解产物,采用羟值、酸值、差示扫描量热法、红外光谱及高效液相色谱对醇解产物进行表征。研究结果:醇解产物主要是对苯二甲酸乙二酯(BHET)单体,还包括少量二聚物、三聚物,提纯的BHET单体纯度可达96.378%。

关键词 聚酯纤维;回收;乙二醇;醇解;表征

中图分类号:TS102;TQ340 文献标识码:A

Glycolysis of recycled polyester fibers using ethylene glycol (II): characterization of glycolysis products

LI Yonggui, NAI Youbing, LI Zhunzhun, GE Mingqiao

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract In order to reduce the pollution produced by polyester wastes and promote resource recycling, the recycled polyester was depolymerized through glycolysis using excessive ethylene glycol in the presence of metal acetate as a catalyst. The glycolysis products were purified and analyzed for hydroxyl and acid values and identified by different techniques, such as differential scanning calorimetry (DSC), infrared absorption spectroscopy (IR) and high performance liquid chromatography (HPLC). It was found that the glycolysis products consist mainly of bis-2-hydroxyethyl terephthalate (BHET) monomer, little dimer and trimer. The content of purified BHET is 96.378%.

Key words polyester; recycle; ethylene glycol; glycolysis; characterization

废弃聚酯(PET)化学解聚回收是目前国外研究开发的重点,其中乙二醇(EG)醇解法是最具有实用价值的一项技术^[1-8]。本文对回收的PET纤维在最佳乙二醇醇解工艺下进行解聚,对醇解产物进行表征,以期对醇解方法提供参考。

1 实验部分

1.1 实验方法

使PET纤维在196℃,催化剂 $Zn(AC)_2 \cdot 2H_2O$ 相对于PET质量分数为0.2%,以及过量的EG作用下解聚,反应时间为2h,整个反应过程在氮气保护下进行。解聚反应终止后,将反应液在氮气保护下

降温至130~140℃,然后快速过滤,除去未降解的PET,过滤液标为样品A。将过滤液进行减压蒸馏,除去EG;向蒸馏后的液体(常温下为固体)中添加蒸馏水,加热到90℃,当溶液变得较透明时,进行过滤,得到白色不溶物;将该白色不溶物在60℃下烘8h,标为样品C。将过滤液存放在冰浴中8h,析出针状物晶体,过滤,获得的晶体在60℃焙烘8h,标为样品B。将样品A经过同样的溶解、过滤和焙烘得到不溶白色物,标为样品D。然后对样品A、B、C和D进行分析。

1.2 醇解产物的表征

聚酯及其醇解产物酸值(AV)的测定参考《纤维级聚酯切片分析方法》^[9]。羟值(HV)的测定采用乙

收稿日期:2007-01-23 修回日期:2007-05-01

基金项目:江苏省“六大人才高峰”基金资助项目([2005]6-6);生态纺织教育部重点实验室(江南大学)开放课题资助项目(KLET0624);江南大学青年基金资助项目(20051qn002)

作者简介:李永贵(1972-),男,讲师,硕士。研究方向为新型纤维材料开发与纤维资源回收。E-mail:lygwjxd@sina.com。

酰化测试方法^[10-11]。分别采用 DSC-7、Nicolet Nexus 傅里叶变换红外光谱仪和 Waters 600 高效液相色谱仪对样品 B、C 和 D 进行分析。

2 结果与分析

2.1 醇解产物样品

针状物晶体样品 B 如图 1 所示,与对苯二甲酸乙二醇(BHET)单体外观形态相似。

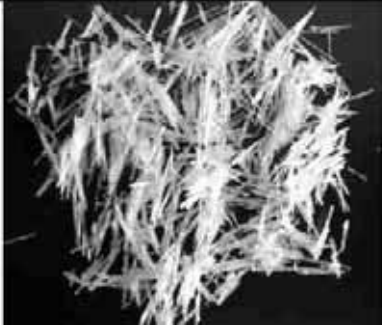


图 1 样品 B 实物图
Fig.1 Morphology of sample B

2.2 DSC 分析

取部分样品 B 进行 DSC 测试,得到图 2 所示的曲线。可以看出,吸热最高峰出现在 107.33 °C,结束时的温度为 109.30 °C,与 BHET 熔点(109 °C)^[12]基本一致,说明样品 B 的主要成分可能是 BHET。

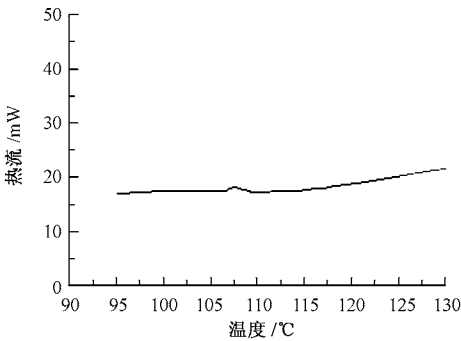


图 2 样品 B 的 DSC 曲线图
Fig.2 DSC thermograms of sample B

2.3 红外光谱分析

取样品 B 和 PET 废丝进行红外光谱分析,得到图 3、4。图 3 中 3 299.36 cm^{-1} 处的吸收峰是羟基的特征峰,2 955.02 cm^{-1} 处的峰值代表苯环上的氢基,表明有苯环存在,1 721.73 cm^{-1} 处的吸收峰代表酯基,由此可知样品 B 的主要官能团与 BHET 的官能团对应。图 4 是原料废丝的红外光谱图,与图 3 很相似,只是代表羟基的吸收峰(3 299.36 cm^{-1} 处)在

PET 废物的红外光谱图中不明显,而在样品 B 的红外光谱图中很明显。

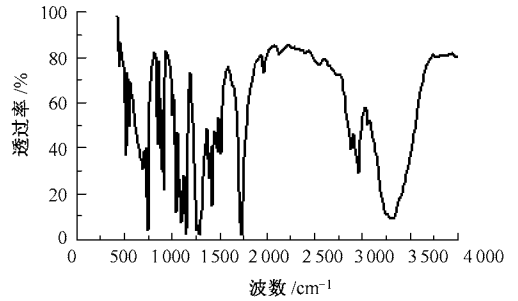


图 3 样品 B 的红外光谱图
Fig.3 FT-IR spectra of sample B

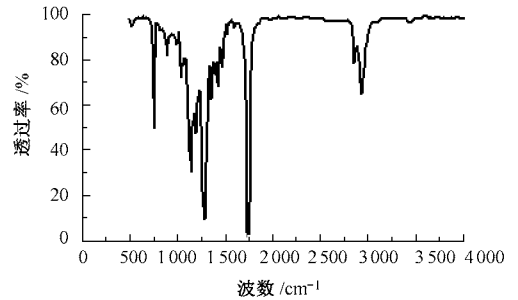


图 4 PET 废丝的红外光谱图
Fig.4 FT-IR spectra of waste PET

BHET 的理论酸值为 441.5 mgKOH/g ,样品 B 的实测酸值为 425.6 mgKOH/g 。这与图 3、4 所反映的信息相符,因此,可推断样品 B 为 BHET 单体。

样品 B 为针状物晶体,结合 DSC 及红外光谱分析,可以确定样品 B 的主要成分为 BHET。乙二醇醇解第一步生成 BHET 是不可逆反应,在之后的反应中 BHET 会聚合生成二聚物和三聚物,因此,推断减压蒸馏前后不溶于 90 °C 水烘干得到的白色样品 C 和 D 为二聚物和三聚物的混合体。

2.4 醇解产物定量分析

2.4.1 醇解产物酸值与羟值的测定

按照 1.2 所述方法对 PET 醇解产物的酸值和羟值进行测定,结果如表 1 所示。

表 1 醇解产物的酸值与羟值

Tab.1 HV and AV of products mgKOH/g

样品	酸值 HV	羟值 AV
B	425.6	0.13
C	196.8	0.57
D	230.3	0.34

样品 B 的实测酸值和羟值分别为 425.6、0.13 mgKOH/g ,而 BHET 的理论酸值为

441.5 mgKOH/g,羟值为零。因此,样品 B 的实测酸值低于理论值,实测羟值高于理论值。可推断,样品 B 中主要成分为 BHET,但含有少量的二聚物、三聚物。

二聚体、三聚物的理论酸值分别为 251.3、137.8 mgKOH/g。样品 C 的实测酸值为 196.8 mgKOH/g,介于二聚物与三聚物的理论酸值之间。可以推断,样品 C 是二聚物与三聚物的混合物。同理可知样品 D 也是二聚物与三聚物的混合物。样品 C 和 D 的酸值与羟值都不同,可知二聚物与三聚物的含量也不同。

如表 1 所示,样品 C 的酸值比样品 D 低,说明经减压蒸馏提纯得到的样品 C 的组分中三聚物的含量要高于未经减压蒸馏的样品 D。原因可能是在减压蒸馏过程中 BHET 单体发生了聚合,虽有阻聚剂的存在,但 BHET 单体之间或者二聚物与 BHET 单体仍可能发生聚合。

2.4.2 减压蒸馏提取的 EG

对醇解产物经减压蒸馏后提取出来的 EG 进行测定,得其密度为 1.109 g/cm^3 ,而 EG 纯净物在常温下的密度为 $1.111 \sim 1.113 \text{ g/cm}^3$;因此,减压蒸馏出来的 EG 中含有别的成分,可能是醇解反应液中的水分。表 2 示出 EG 密度与聚乙二醇(PEG)质量分数的关系^[13]。根据表 2 可知,在减压蒸馏过程中 PEG 的质量分数几乎为零。

表 2 EG 密度与 PEG 质量分数的关系

Tab.2 Density of EG versus content of PEG

EG 密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	PEG 质量 分数/ %	EG 密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	PEG 质量 分数/ %
1.113 2	0.0	1.113 6	1.4
1.113 3	0.3	1.113 7	1.7
1.113 4	0.7	1.113 8	2.2
1.113 5	1.0	1.113 9	2.5

2.4.3 HPLC 分析

通过高效液相色谱,对醇解提纯后的产物进行定量分析。图 5 为样品 B 的 HPLC 谱图。其中 2.188 min 处的峰代表 BHET,4.697 min 处的峰代表二聚物,5.468 min 处的峰代表三聚物,3.106 min 处的峰与 EG 的端羟基有关,由图 5 各峰峰值与面积推算出样品 B 中 BHET 的质量分数达到 96.378%。

图 6 为样品 C 的 HPLC 谱图。其中 2.191 min 处的峰表示样品 C 中尚有未完全分离出来的 BHET,4.752 min 和 5.463 min 处的峰分别表示有二聚物和三聚物的存在,而 23.791 min 处的峰可能是由杂质或者聚合度更大的高聚物的存在而形成的。从图 6 推

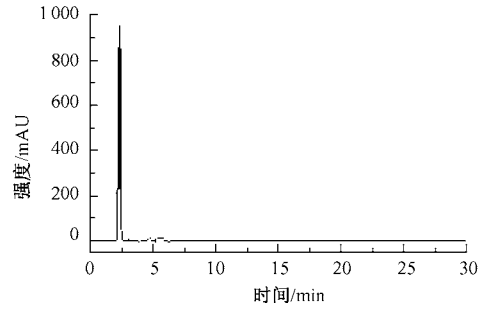


图 5 样品 B 的 HPLC 谱图

Fig.5 HPLC pattern of sample B

出经减压蒸馏得到的产物中三聚物的质量分数(3.057%)要高于二聚物(2.336%),正好与酸值测定分析的三聚物多于二聚物的结果相符。从图 6 推断,样品 C 中仍含有 10.276% 的 BHET。

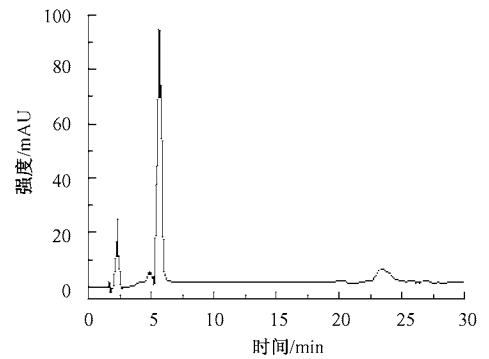


图 6 样品 C 的 HPLC 谱图

Fig.6 HPLC pattern of sample C

3 结 论

回收 PET 乙二醇醇解产物可以通过减压蒸馏、溶解、过滤和结晶进行分离提纯,酸值 HV、羟值 AV、差示扫描量热法、红外光谱及高效液相色谱等能比较准确地对醇解产物进行表征。醇解产物主要是 BHET 单体,还包括少量二聚物和三聚物,提纯的 BHET 单体纯度可达 96.378%。

FZXB

参考文献:

[1] 李永贵,曹远虑,葛明桥. 利用废弃聚酯制造纺织纤维[J]. 纺织学报, 2006, 27(8): 100 - 103.
 [2] 钱伯章. 废弃聚酯转产 PTA 将在意大利实施[J]. 聚酯工业, 2005, 18(4): 25.
 [3] 约翰·沙伊斯. 聚合物回收[M]. 北京:化学工业出版社, 2004: 122.
 [4] Ghaemy M, Mossaddeq K. Depolymerisation of poly (ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene

- glycol [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90 (3) : 570 - 576 .
- [5] Firas Awaja, Dumitru Pavel. Recycling of PET [J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41 : 1453 - 1477 .
- [6] Krzan A. Poly (ethylene terephthalate) glycolysis under microwave irradiation [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1999, 10(10) : 603 - 606 .
- [7] Kao C Y, Cheng W H, Wan B Z. Investigation of catalytic glycolysis of PET by differential scanning calorimetry [J]. *Thermochimica Acta*, 1997, 292(1/2) : 95 - 104 .
- [8] Chen J Y, Qu C F, Hu Y C, et al. Depolymerization of poly (ethylene terephthalate) resin under pressure [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(6) : 1501 - 1507 .
- [9] 郭大生, 王文科. 聚酯纤维科学与工程 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2001 : 609 .
- [10] 刘建平, 郑玉斌. 高分子科学与材料工程实验 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005 : 31 .
- [11] 黄茂福. 化学助剂分析与应用手册:上册 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004 : 226 .
- [12] Guclu G, Kasgoz A, Ozbudak S, et al. Glycolysis of poly (ethylene terephthalate) wastes in xylene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69(12) : 2311 - 2319 .
- [13] 周科衍, 吕俊民. 有机化学实验 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1984 : 60 - 64 .