

技术进步

PET 废料制备不饱和聚酯树脂

罗 成

远纺工业(上海)有限公司研发处 (上海 201419)

摘 要 以 PET 废料为原料经醇解反应,先得到聚酯多元醇,再加入不饱和多元酸制备不饱和聚酯树脂。考察了温度、多元醇用量以及废料种类对醇解以及不饱和聚酯树脂性能的影响。实验结果表明,PET 废料制备的不饱和聚酯树脂具有良好的力学性能和耐热耐腐蚀性能。

关键词 废聚酯 醇解 不饱和聚酯树脂

中图分类号 TQ 323.4

0 引言

以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为代表的聚酯具有优异的力学、光学、阻气性能,因而在纤维、饮料瓶、胶片、工程塑料等方面具有广泛的应用。自上世纪 40 年代芳香族聚酯的合成实现工业化以来,随着社会经济的发展,聚酯的消费用量逐年增加。目前全球年总消费量突破 5 000 万 t,其中中国大陆 2008 年突破 2 000 万 t,已成为全球最大的聚酯生产和消费大国^[1]。

随着石油等不可再生资源的枯竭,废聚酯的回收日益引起人们的关注,但一般较多关注于物理回收,即经过筛选、粉碎、洗涤和干燥后应用于再生纤维、无纺布、填充物及再生瓶等^[2]。对于那些品质低端的废聚酯,特别是生产现场包含诸多添加剂等杂质的制程废料,化学回收研究不多。本实验以 PET 制程废料为原料,经醇解后经进一步酯化缩聚、稀释制成对苯改性型不饱和聚酯树脂。该生产方法工艺简单,降低了成本,具有废弃物回收利用的社会效益和良好的经济效益。

1 实验原料及设备

1.1 实验原料

废聚酯 PET 为远纺工业(上海)有限公司制程废料。乙二醇、丙二醇、二甘醇、苯酚、苯乙烯、醋酸锌均为工业级。

1.2 实验设备

装有温度计、电动搅拌器、氮气导入管和分馏装置的 1 L 四口玻璃反应器;100 L 不锈钢中试级聚酯

反应釜。

1.3 分析测试

酸值、粘度、胶凝时间、固含量、80 ℃热稳定性测定均按国标进行。分子量检测采用 Waters GPC 凝胶色谱仪。不饱和聚酯浇铸体成型:80 ℃后固化 4 h,100 ℃后固化 2 h。力学性能检测委托上海玻璃钢研究院有限公司进行。

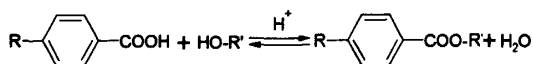
2 实验过程及讨论

2.1 废料醇解

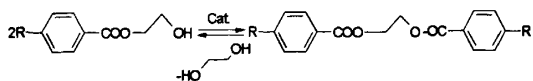
2.1.1 醇解反应机理

聚酯合成是一个动力学的平衡过程,在 PET 链的生成过程中,主要包含两个主反应^[3]:

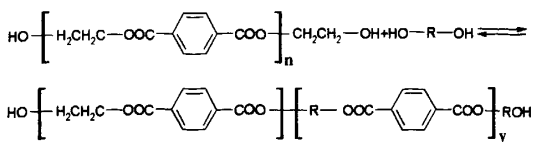
(1) 羧端基和羟端基的酯化反应



(2) 带有羟端基的乙二醇酯的酯基转移反应即缩聚反应



其逆反应分别对应水解和醇解反应。高温下,小分子二元醇与高分子量的聚酯发生的醇解反应趋向于生成低聚物和游离醇的平衡态。



作者简介:罗 成 男 1980 年生 2004 年毕业于中国科学院兰州化学物理研究所 获理学硕士学位 现主要从事改性聚酯及不饱和聚酯树脂的研发工作

2.1.2 醇解反应影响因素

影响醇解反应的因素主要有催化剂、反应温度、醇过量比、反应时间等。大量研究表明,醋酸锌具有较好的催化性能^[4],且极具性价比优势,因此本实验采用 0.5%的醋酸锌(相对 PET)作为醇解反应的催化剂。二元醇种类不同,醇解反应快慢不同。由于本实验的目的是制备通用型不饱和聚酯树脂,因此醇解剂选用二甘醇和丙二醇的混合醇。

醇解反应一般在 170~220 ℃ 下进行,低于 170 ℃,反应非常缓慢,但高于 220 ℃ 又会发生严重的副反应,造成树脂色泽深化^[5],从表 1 可见,在 190~210 ℃ 下,醇解产物具有较好的综合性能。

表 1 温度对醇解产物色泽及反应时间的影响

醇解温度 /℃	170~190	190~210	210~220	220~230
醇解时间 /h	6~7	3~4	2~3	2
产品颜色	乳白色	白色	浅黄色	黄褐色

注:200 g 预取向丝(POY)废丝、1 g 醋酸锌、200 g 混合醇,反应结束以与等体积 200 号汽油混合不出现不溶物为标志

研究发现,随着醇解剂用量的增加,醇解物平均分子量下降,游离醇含量则增加^[6]。这有利于对苯二甲酸二乙二醇酯(BHET)及其齐聚物的生成和提纯,但对后续将应用于聚氨酯和不饱和聚酯的多元醇而言,过高的醇过量比并不经济合算,也难以有效提高废料的利用率。单就本实验方案而言,既希望 PET 链段尽量被小分子醇单体打断,以免后续不饱和聚酯的结晶问题产生,但又不必要得到对苯二甲酸的二元酯,因为这会增加后续缩聚时间,从而增加能耗。理想的情况是得到二聚体和三聚体。从表 2 可以看出,采用等质量的醇解剂可以得到较为理想的聚合度。

表 2 醇解剂用量对醇解产物平均分子量和聚合度的影响

醇解剂用量 /g	50	100	200	300	400
平均分子量 Mn	1 750	710	435	352	308
聚合度	9.1	3.7	2.3	1.8	1.6

注:200 g POY 废丝、1 g 醋酸锌、190~210 ℃ 下醇解。聚合度 = 平均分子量 / 192。

2.1.3 废料组成及形态对醇解产物的影响

废料包含或多或少内在外在的添加剂以及环境污染物,难以直接物理回用。包含的杂质有非 PET 树脂、添加剂、油污、灰尘和水分等。显然,这些杂质

的存在或多或少会影响醇解和后续聚合。按照一般回收瓶片的处理流程,能耗和经济代价将是很高的。经过分析,发现这些废料中的非 PET 成分主要是聚对苯二甲酸丙二醇酯(PIT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4- 环己烷二甲醇(PETG)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),它们遵循和 PET 同样的解聚机理^[7]。而废料当中的添加剂含量则很低,一般在 1% 以下。灰尘和油污一般是惰性的。只有水分的存在可能会较大地影响醇解。但是过多的前处理也是不合适的,采取的方法是粗略粉碎和短切、自然晾干后直接用于后续解聚。表 3 给出了各种废料的醇解产物性能。

表 3 不同废料对醇解产物分子量和色泽的影响

废料编号	醇解时间 /h	Mn	色泽	4 号砂芯过滤
F01 废丝	3	440	白色	透明
F02 废丝	3	428	白色	透明
F03 废棉	3.5	450	浅黄色	透明
F04 黑纱	3.5	460	黑色	半透明 / 灰色
F05 废切片	5	480	乳白色	透明
F06 低聚物	3	380	浅黄色	透明

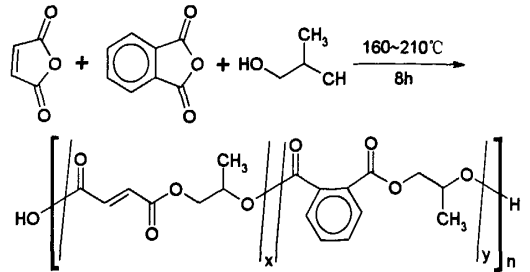
注:200 g 废料、1 g 醋酸锌、190~210 ℃ 下醇解。

从表 3 可以看出,F06 废料所得醇解物分子量较低,这可能与其初始聚合度较低以及含有较多乙二醇单体有关。F04 黑纱废料经过滤后仍含有少量黑色颗粒,故呈现灰色。另外,各种废料所得醇解物的分子量并不相同,这与其形态各异以及有效 PET 含量和水分的存在密切相关。由于废丝废棉中包含或多或少的超细二氧化钛消光剂,故过滤前都呈现白色不透明状。以上废料醇解物经过滤后将直接用于后续的不饱和聚酯合成。

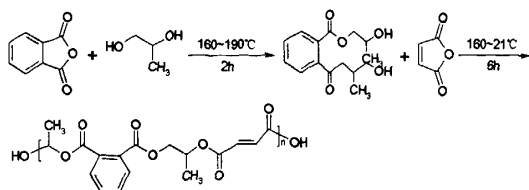
2.2 不饱和聚酯树脂合成

2.2.1 合成工艺

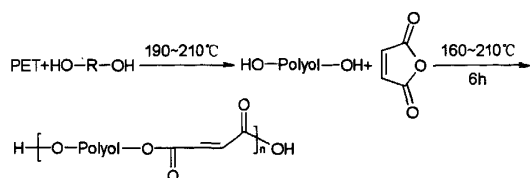
在通用型不饱和聚酯树脂的合成中,比如 TM-191 树脂,一般采用一步法,即所有的醇酸单体一次性投料。



也可采用两步法,比如 TM-196 树脂,先将苯酐和醇单体先投料进行初步酯化,再加入不饱和酸进一步酯化。采用两步法合成的树脂综合性能优于一步法。这要归因于体系中不饱和和双键的平均分布^[6]。



采用醇解工艺时,事实上也相当于两步法合成,所以树脂也具有良好的综合性能。



设定酯化缩聚温度 160~210 ℃,控制馏头温度不超过 102 ℃,采用酸值-粘度双指标控制法监测反应终点。降温加入阻聚剂,搅拌半小时后,继续降温放料到装有苯乙烯的稀释釜中,充分搅拌使不饱和聚酯与苯乙烯相容,控制稀释时的温度在 40~80 ℃,最后冷却过滤即得淡黄色透明粘性液体。

不同于纯料合成的是,对废料作一些前处理是必要的。图 1 给出了废料处理及不饱和聚酯树脂的合成工艺流程。

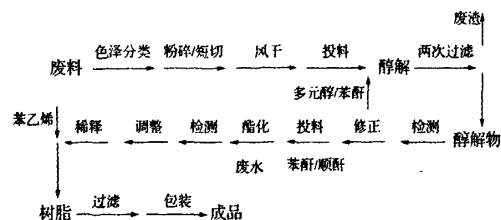


图 1 废料处理及不饱和聚酯树脂合成工艺流程图

2.2.2 PET 废料的用量

作为通用型树脂,当设计饱和酸和不饱和酸的比例为 1:1 时,理论上 PET 用量可以达到 45%(固体聚酯部分)。以 2010 年 4 月份报价为例,废聚酯报价 4 000~6 000 元/吨,仅为苯酐报价 9 600 元/吨的 40%~60%,因此采用废聚酯所得不饱和树脂价格低于采用苯酐等原料合成。为了降低成本应尽可能提高废料利用率。但废料的用量存在一个合适的值,

过高的含量将导致聚酯在苯乙烯中溶解困难,出现分层、析出和不透明现象。但较低的用量又达不到降低成本的目的,也不能充分发挥对苯二甲酸结构所提供的耐热和耐腐蚀性能。从表 4 可见,饱和酸部分采用四分之三的废料替代苯酐所得树脂具有较好的相容性。表 5 给出了 100 L 中试产品(牌号为 Polon-746)的化性指标和力学性能指标。从表 5 可见,所得不饱和聚酯树脂具有较好耐热性和优良的力学性能。

表 4 废料用量对不饱和聚酯溶解性的影响

废料替代量	0.25	0.5	0.75	0.85	1
溶解性	透明不 分层	透明不 分层	透明不 分层	不透明	久置分层

注:苯乙烯含量 35%,所用废料为 F01 POY 废丝。

表 5 Polon-746 不饱和聚酯树脂性能指标

项目	指标值	测定值	标准
液体树脂			
外观	淡黄色澄清	淡黄色澄清	目测
酸值 /mgKOH·g ⁻¹	12~18	15.2	GB 2895-89
固含量(%)	61%~68%	63.5	GB 7193.3-87
粘度 /Pa·s	0.3~0.6	0.40	GB 7193.1-87
凝胶时间 /min	15~20	17.2	GB 7193.6-87
80℃热稳定性 /h	≥24	> 24	GB 7193.5-87
分子量 Mn	2 000~2 500	2 213	
分子量分布 Mw/Mn	2.0~2.5	2.13	
浇铸体力学性能			
弯曲强度 /MPa	> 80	112	GB/T 2570-1995
弯曲模量 /MPa	> 2 700	3 130	GB/T 2570-1995
拉伸强度 /MPa		66.6	GB/T 2568-1995
拉伸模量 /MPa		2.65	GB/T 2568-1995
断裂伸长率(%)		4.0	GB/T 2568-1995
冲击韧性 kJ/m ²		6.96	GB/T 2571-1995
热变形温度 /℃	> 55	88	GB/T 1634-1989
巴氏硬度 Barcol	> 35	38	GB/T 3854-1983

注:所用废料为丝棉混合料。

2.3 耐腐蚀性能

为了考察不饱和聚酯树脂的耐腐蚀性能,将树脂浇铸体 25 mm × 10 mm × 10 mm 浸泡在不同的化学介质中,于室温下浸泡一年,结果见表 6。

从表 6 数据可以看出,该对苯型不饱和聚酯树脂具有良好的耐腐蚀性能,特别在中低浓度的酸、

碱、盐条件下具有良好的耐腐蚀性能,但对具有强氧化性的硝酸的耐腐蚀性能不佳。

表 6 树脂浇铸体的耐腐蚀性能

介质	质量变化(%)	外观变化
10% NaOH	+0.75	A
20% NaOH	+1.94	B
30% H ₂ SO ₄	+0.62	A
50% H ₂ SO ₄	+0.04	A
20% H ₂ CrO ₄	+1.05	A
40% HNO ₃	+4.65	C
5% HCl	+1.18	A
20% HCl	+0.69	A
饱和氯化钠	+0.62	A

注:A完好 耐腐蚀 B有光泽 尚耐腐蚀 C无光泽 尚耐腐蚀 D开裂/脱落/碳化 不耐腐蚀

3 结论

利用聚酯废料生产对苯改性型不饱和聚酯树脂的最佳工艺条件为:选用二甘醇和丙二醇为混合醇解剂,醇解温度 190~210 ℃,采用 0.5%的醋酸锌为

醇解催化剂,酯化缩聚温度在 160~210 ℃,废料用量为饱和酸的四分之三,饱和酸和不饱和酸的摩尔比为 1:1。所得的不饱和聚酯树脂具有良好的储存稳定性、较高的耐热性、优良的力学性能以及耐化学腐蚀性能。

参考文献:

- [1] 李雁. 有色废弃 PET 材料的化学回收及下游产品开发[D]. 大连理工大学, 2009.
- [2] 李瑞芳. PET 瓶回收再生技术进展. 广东化工, 2009,7: 302-305.
- [3] Fredet, A. Marechal, E. Kinetics and mechanisms of polyesterifications. I. Reactions of diols with diacids. Adv. Polym.Sci, 1982, 43: 51-96.
- [4] 席国喜, 邢新艳, 孙晨. 废聚酯醇解条件的研究. 环境科学研究, 2004, 5: 38-40.
- [5] 王庆元, 武海涛, 孙经武. 聚酯解聚制备不饱和聚酯的工艺探索. 聚酯工业, 1991(1-2): 20-24.
- [6] 秦梅, 刘大强, 陈天舒, 等. PET 废料降解制不饱和树脂的研究. 化学工程师, 1997, 60: 11-13.
- [7] 赵国栋译. 现代聚酯[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [8] 周菊兴, 董永祺. 不饱和聚酯树脂 - 生产及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

收稿日期:2010 年 8 月

Unsaturated Polyester Resin Prepared from PET Waste

Luo Cheng

Abstract: Unsaturated polyester resin (UPR) was prepared from unsaturated diacids and polyester polyols based on glycolysis of PET waste. The effects of temperature, dialcohols and type of PET waste on the properties of UPR were studied. The results have shown that the product have good heat-resistant property, high mechanical property and chemical resistant property.

Key words: PET waste; Glycolysis; Unsaturated polyester resin

朗盛:制定宏大发展目标进入全新增长阶段

德国朗盛集团最近正式宣布,在未来 5 年内,公司主要利润指标将增长约 80%。至 2015 年,朗盛常规业务范围内的息税折旧及摊销前利润将有望达到 14 亿欧元,同时,2010 财年的常规业务范围内的息税折旧及摊销前利润预期值将为约 8 亿欧元。朗盛集团计划通过有机的内生性增长和外部增长的双轨发展策略以取得中期盈利目

标,而有机增长将占主导地位。作为全球领先的合成橡胶企业,朗盛正充分利用人口流动性不断增加这一全球趋势。轮胎市场是朗盛最大的客户市场,从现在到 2015 年间,这一市场预计可实现约 5%的年增长。为满足这一增长需求,朗盛正斥资 4 亿欧元在新加坡新建一座全新的丁基橡胶生产厂,主要服务

于高速发展的亚洲轮胎市场。此外,朗盛位于比利时的世界级丁基橡胶生产厂也正在扩建之中。朗盛正在扩建其位于德国、美国 and 巴西的钕系顺丁橡胶(Nd-PBR)生产设施,该产品对于生产高性能轮胎至关重要。此外,朗盛还正考虑在亚洲新建一家钕系顺丁橡胶生产厂,年产能将达 10 万~15 万 t。(涂 闾)