

厦门大学硕士研究生毕业论文

涤纶废丝的醇解及利用研究

系 别:化 学 系

专 业:材料化学

研究方向:高聚物材料

学 生:邹 伟

学 号: 913501

指导老师:丁马太教授

一九九四年七月

目录

第一章 前言

- 一. 涤纶的结构和性能.....1
- 二. 涤纶的应用及回收.....3
- 三. 用于聚氨酯生产的低聚物多元醇.....5

第二章 实验

- 一. 涤纶废丝的醇解.....11
 - 1. 主要药品.....11
 - 2. PET醇解.....11
 - 3. 醇解产物的分子量测定.....12
- 二. 用PET醇解产物进一步合成聚酯多元醇.....14
 - 1. 反应步骤与装置.....14
 - 2. 聚酯多元醇酸值的测定.....16
 - 3. 聚酯多元醇羟值的测定.....18
 - 4. 聚酯多元醇的数均分子量.....18
- 三. PET醇解产物及聚酯多元醇的红外光谱分析.....18
- 四. PET醇解产物及聚酯多元醇的X-Ray衍射.....18

第三章 结果与讨论

- 一. 二醇用量对PET醇解产物的影响.....19
- 二. 反应时间对PET醇解产物的影响.....20
- 三. 催化剂用量对PET醇解产物的影响.....21
- 四. 不同二醇对PET醇解产物的影响.....23
- 五. PET的EG醇解产物和己二酸的聚酯多元醇.....25



1959

六. PET的EG醇解产物、脂肪族小分子二醇和己二酸的共聚酯多元醇.. 26

七. 应用探讨..... 27

八. PET醇解产物的红外谱图解析..... 30

九. 聚酯多元醇的红外谱图解析..... 31

十. 附图..... 32

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

涤纶(PET)是以对苯二甲酸(TPA)和乙二醇(EG)为基本原料制得的涤纶树脂,经熔融纺丝和后加工制成的一种合成纤维,其分子链结构为 $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。由于它是对称的苯环结构线性大分子,化学规整性和几何规整性高,有紧密敛集能力,因此难溶难熔,给它的回收带来了困难。在涤纶的回收方法中,用二醇醇解生成小分子的低聚物是介于用甲醇醇解或水解的方法重新得到起始原料和直接重新熔融挤出的一个折衷方案,这个方案比前者经济,比后者的用途更广泛,反应生成物可以简便地用过滤方法得到,醇解得到产物可直接作为添加剂、粉末涂料等,也可进一步聚合得到有用的分子量,如合成不饱和树脂和用于聚氨酯生产的聚酯多元醇。本课题研究了二醇/PET的比例,反应时间,催化剂用量,二醇种类对PET醇解产物的影响,并将PET的EG醇解产物进一步与己二酸聚合,或与脂肪族小分子一起与己二酸共聚生成聚合物多元醇,以探讨其在聚氨酯生产中作为聚酯多元醇的应用。

第一章 前言




一. 涤纶的结构和性能

涤纶是聚对苯二甲酸乙二酯纤维的商品名称,它是对苯二甲酸(TPA)和乙二醇(EG)为基本原料制得的涤纶树脂,经熔融纺丝和后加工制成的一种合成纤维。因为分子结构中含有酯基(-C-O-),所以常称聚酯纤维。早在二十年代末期就已开始线型成纤聚酯的研究,但因是以脂肪族二元酸和乙二醇为原料,制得的聚酯性能不佳,无使用价值,因而未作进一步的研究。至四十年代初,有人改用芳香族二羧酸即对苯二甲酸和乙二醇首次在实验室制成涤纶树脂,由于熔点高,而且机械性能和耐化学性能优良,因此随后进行了涤纶工业化的研究,并于五十年代初正式投入工业生产。随着六十年代石油裂解技术的飞跃发展,给涤纶提供了更加丰富而廉价的原料;加之对苯二甲酸的制造、连续酯交换、直接酯化和连续缩聚技术的进步,纺丝和后加工的工艺革新,为涤纶发展开辟了广阔的前景。

涤纶的结构可分为分子链结构和超分子结构,它的分子链结构用分子式 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 来表示。从分子式看出,涤纶大分子结构的两端存在两个羟乙基,中间有一个苯环,两个单元通过酯基相互连接。涤纶是对称的苯环结构线性大分子,大分子长链上官能团的排列很整齐,没有支

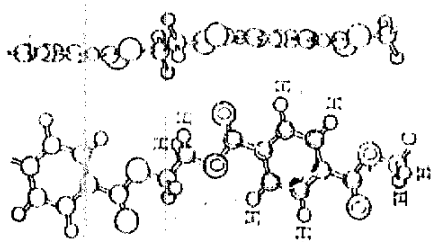
链,这与组成它的单体对苯二甲酸和乙二醇分子的对称性有关。假若单体对苯二甲酸的羧基位置改变,将导致结构和性能的很大差异,见表1。

表1 苯二甲酸羧基位置对涤纶树脂性质的影响

羧基位置	聚合物结晶性	熔点(°C)	玻璃化温度(°C)	成纤性能
对位 	良好	260—265	69	良好
间位 	不良	102—107	51	有
邻位 	不结晶	低	>25	无

由分子链结构看出,涤纶大分子中存在着重复单元 $\text{—O—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 。这个重复单元含有柔软的链段和活动困难的苯环。在这个单元中,由于酯基与苯环间形成了共轭体系,使它成为一个整体。在大分子链围绕着这个刚性基团自由转动时,由于转动能阻较大,它只能作为一个整体而振动,所以涤纶大分子链的刚性较大,在民用的合成纤维中是最高的。

对于要求具有一定强度的涤纶,其大分子应当是相当长的链状分子,通常分子链的必要长度在1000个原子以上,纤维用树脂的分子量大约为20000—30000数量级,其大分子长度为1000—2000Å。涤纶分子空间结构的特点是大分子链上的苯环几乎处在同一平面上(如图1)。这样使得相邻大分子上的凹凸部分便于彼此镶嵌,从而具有紧密敛集能力。从涤纶分子链结构还可看出,不仅分子链长,有紧密敛集能力,而且化学规整性和几何规整性高,有高的结晶性⁽¹⁾。



涤纶分子结构示意图

二. 涤纶的应用及回收

由于涤纶具有强度高、弹性好、抗皱性好、尺寸稳定、耐磨性佳、化学性稳定、易洗快干、耐热性和耐气候性优良等性能,因此广泛地用于民用和工业,如制作内外衣、毛衣、轮胎帘子布、工业绳索、传动带、工作服、滤布、渔网、窗帘、船帆、帐篷、电气绝缘材料等。

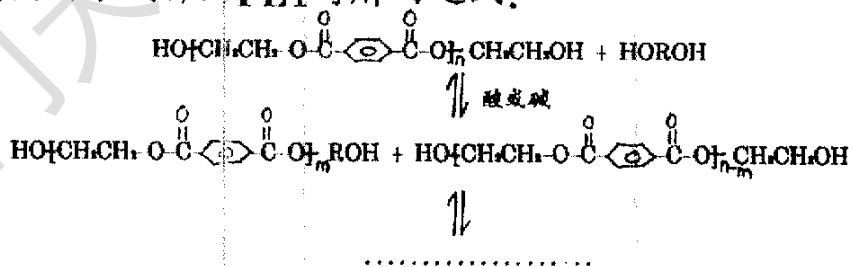
我国是一个石油资源非常丰富的国家,随着石油化工、涤纶科学技术研究及合成纤维设备制造技术的提高,涤纶工业从无到有,从小到大迅速发展起来。在涤纶生产中,不可避免地要产生涤纶树脂废料和废丝,回收废料和废丝不但可解决废物的处理问题,而且可扩大涤纶树脂的来源,降低纤维成本和得到有用的中间物。

涤纶树脂废料和废丝的回收分为化学方法和物理方法。涤纶的分子链结构决定了其耐碱性能除因酯基发生水解使纤维易受破坏外,其余耐酸和耐其它试剂的性能均较优良,仅在加热下可溶于苯酚、三甲酚、邻氯苯酚、苯甲醇、硝基苯和苯酚-四氯化碳、苯酚-氯仿、苯酚-氯苯、苯酚-甲苯等强极性

溶剂中,因此,涤纶的化学回收主要是在其酯基上作文章,如用水水解生成TPA和EG⁽²⁾,用无机酸水解生成TPA和EG, NaOH和Na₂CO₃皂化生成对苯二甲酸钠盐⁽³⁾⁽⁴⁾,甲醇解聚回收对苯二甲酸二甲酯,氨解法解聚生成酰胺⁽⁵⁾等。此外,还可用涤纶废料和PET低聚物进一步缩聚得高分子PET⁽⁶⁾,用热解法裂解PET废料得大量单芳香核化合物(如苯、甲苯)以及一系列含氧化合物(如一氧化碳、二氧化碳、水、苯丙酮和其它酮)⁽⁷⁾,但最重要的化学回收方法是利用醇解(酯交换)反应得到芳香聚酯多元醇。本文将着重于PET醇解的研究和分析,并对其进一步利用作一些探索。

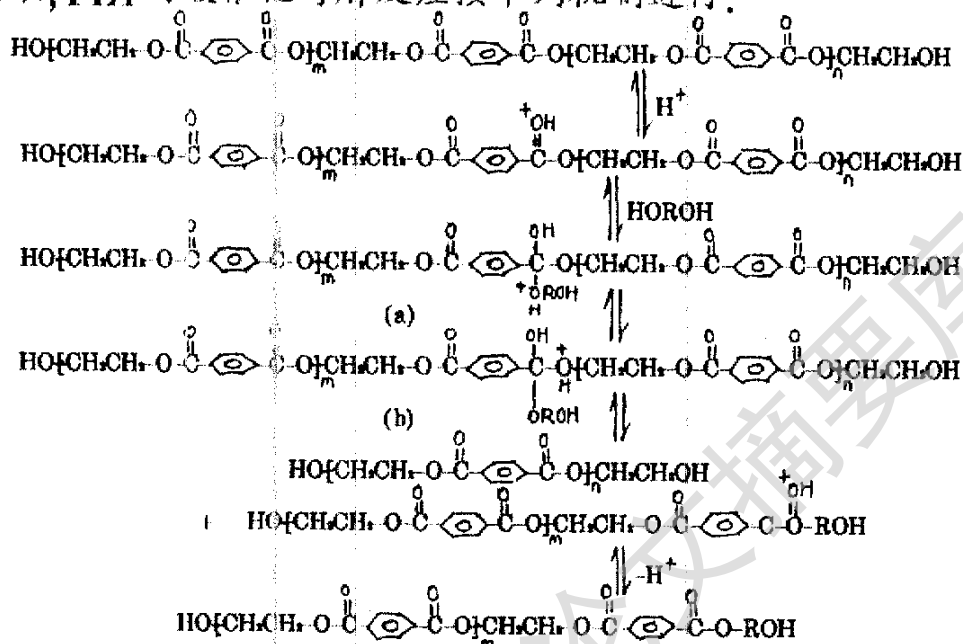
由于涤纶的难溶难熔性,所以它的物理回收方法较少,可将PET废物洗涤、干燥后重新熔融挤出,纺制短纤维或加工塑料;将PET废物溶在苯乙醇或苯甲醇中,用重结晶的方法得聚酯粉末,用于成型、粉末涂料、陶瓷材料等的添加剂⁽⁸⁾;将PET废物用机械法粉碎后与其它聚合物掺混,如聚碳酸酯、弹性体等,以提高其综合性能⁽⁹⁾。

醇解反应是酯聚反应的逆反应,需在酸或碱的催化下进行,我们用下式作为PET醇解的通式:



这是一个可逆反应,为使反应向下进行,采用过量很多的醇在

催化剂存在下醇解,经同位素方法证明,酸催化醇解是酰氧键断裂, PET的酸催化醇解反应按下列机制进行:



反应关键一步是醇分子进攻质子化的酯基,质子化后的酯基亲电能力非常强,它与亲核能力不太强的醇反应较未质子化的酯基快,形成了正离子四面体的中间物(a), (a)质子转移成(b), (b)再进行消除从而得到降解了的PET分子。

羧基 α -碳上的给电子基团对酯基的质子化有利,但不利于醇分子的亲核进攻,由于反应中形成正离子四面体的中间物,所以空间阻碍将影响酯基的水解,羧基的 α -碳上空间阻碍愈大,或酯基中与氧连接的烷基碳上取代基愈多,反应速度也就愈慢。⁽¹⁰⁾

三. 用于聚氨脂生产的低聚物多元醇

聚氨酯(PU)树脂是一种新型的具有独特功能和多方面用

途的高聚物。1937年，德国Bayer教授首先利用异氰酸酯与多元醇化合物发生加聚反应制得PU树脂，并在第二次大战期间建成了一个月产10吨的PU树脂制品试验车间。经过50多年的发展，PU树脂的应用范围越来越广，产量和品种逐年递增，有PU泡沫塑料、橡胶、涂料、胶粘剂、合成纤维、合成皮革、防水灌浆材料等一系列产品，广泛用于机电、船舶、航空、车辆、土木建筑、轻工、纺织等部门。

PU的结构为 $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-NH-R-NH-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-OR}'_n$ ，由多异氰酸酯(如 OCN-R-NCO)与多元醇(如 $\text{HO-R}'\text{-OH}$)反应而成。很多作者都已讨论过了不同类型的异氰酸酯和多元醇在PU合成中的应用⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾，但达到工业应用的异氰酸酯并非为数很多，因而多元醇在PU结构中代表一种多用类型，通过正确选择单体，多元醇的结构可以变化，以得到一系列不同的性质。在早期的研究中，曾用简单的 α,ω 二醇合成线型PU，这种线型PU是结晶的成纤高聚物，但熔点低于相应的聚酰胺，不管将它作为合成纤维材料还是作为热塑性材料使用，均无什么价值⁽¹³⁾。但是，以低分子聚合物二醇代替简单二醇后却获得了大量的工业化研究结果。

PU树脂要求的多元醇化合物，在其化学结构上含有两个以上的羟基，分子量一般处于几百至及千范围内，是一种低聚化合物，主要包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、蓖麻油类多元醇等，一般可通过改变多元醇化合物的种类、分子量、官能度与分子结构等来调节PU树脂的物理化学性能。譬如以二官能度、数均分子量为2000的聚酯多元醇为原

料,可合成强度较大、耐磨、弹性好的PU橡胶,以三官能度、数均分子量为3000的聚醚多元醇为原料可制得保温性好、比重小、质地柔软的PU泡沫塑料,以丙烯酸系多元醇为原料,可制得的是耐光、色泽好的PU涂料。

准确选择多元醇化合物,对制备PU树脂关系甚大,在设计多元醇化合物时,应考虑如下几个方面:

- (1) PU树脂最终性能的要求和用途
- (2) 多元醇的官能度数
- (3) 多元醇的分子量与粘度
- (4) 与异氰酸酯、催化剂等助剂的互溶性
- (5) 制品的某些特殊要求,如阻燃性、高回弹性等
- (6) 价格、来源

除了常用的聚酯、聚醚多元醇,随着现代技术的发展,PU树脂的应用推广,也出现了一系列特殊性能的化合物:

(1) 高活性高分子量聚醚多元醇:这类聚醚多元醇的化学活性高,分子量比以往通用聚醚大,所以在制备PU时可室温熟化,节约能量,缩短反应周期,而且制品的回弹性、耐燃性、承载性都提高。

(2) 聚合物聚醚多元醇:这类多元醇包括分散聚合物型多元醇和接枝型多元醇两大类,它可克服制品的收缩性,增加载荷因子,提高制品回弹性能。

(3) 水溶性聚醚多元醇:在聚醚多元醇结构中引入亲水性氧化乙烯链段,以提高聚醚的亲水性,这类多元醇适于作防

水、堵漏的PU灌浆材料的主要原料。

(4) 阻燃有机多元醇: 将卤素、磷、锑等阻燃元素引入多元醇化学结构中, 使其PU制品具有阻燃性能。

(5) 耐温有机多元醇: 这类多元醇化合物的结构中含有芳香环、芳杂环以及含硅等, 它可使PU制品的耐温性能从一般耐100°C左右提高到200°C左右的水平。

(6) 丙烯酸类多元醇: 它是PU涂料的新型材料, 其漆膜密着性好、耐光、耐药品、快干、色泽鲜艳, 它还可制成光敏性PU树脂, 其耐磨性优于其它高分子光敏树脂。

(7) 聚酯-聚醚多元醇: 这类多元醇综合了聚酯和聚醚的性能, 使制品强度提高, 工艺性能良好。

一般聚醚多元醇是以低分子量多元醇、多元胺或其它含活泼氢的化合物为起始剂, 与氧化烯烃在催化剂作用下开环聚合而成, 其官能度取决于起始剂的种类, 分子量取决于氧化烯烃的聚合度。在实际应用中, 往往是几种不同官能度、不同分子量的聚醚多元醇掺合物, 通过掺合物的组成调节, 又可分别合成具有不同物性的PU制品。以聚醚多元醇为基合成的PU树脂比相应的聚酯多元醇合成的PU制品有较好的柔软性、耐水解性、回弹性和耐低温性能等, 而且用聚酯多元醇合成PU树脂成本较高、合成工艺复杂、原料来源不充分, 但聚酯型PU树脂还是有一定特色的, 与聚醚型PU树脂比, 它的耐温、耐磨和耐油性等较优越, 而且机械强度高, 在PU合成革、胶粘剂、橡胶等制品中占有相当的地位。

聚酯多元醇是在有机多元醇过量的情况下合成的羟基聚酯化合物,作为PU树脂的原料,它与高分子工业中普通的醇酸树脂,不饱和聚酯和饱和聚酯等的不同之处,在于它的分子量低,一般为500—3000.合成聚酯多元醇的两种原料,二元羧酸与多元醇,一般有

二元羧酸:

- (1) 饱和脂肪酸——乙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、异癸二酸等
- (2) 不饱和脂肪酸——顺丁烯二酸、反丁烯二酸等
- (3) 芳香酸——对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸或酐

多元醇:

- (1) 二元醇——乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、丙二醇、丁二醇等
- (2) 三元醇——三羟甲基丙烷、甘油、三羟甲基乙烷、己三醇等
- (3) 其它醇——山梨醇、季戊四醇等

通过以上两种醇、酸化合物的不同调配,可分别合成各种各样的具有不同歧化度和分子量的聚酯多元醇,以满足对PU树脂最终性能的要求. PU树脂用的聚酯多元醇种类常有如下几种:

- (1) 己二酸系聚酯多元醇——这类多元醇在PU中应用范围最广,它主要用于制PU软、硬泡沫塑料,橡胶,胶粘剂合成

革等

(2) 醇酸系聚酯多元醇——主要用于PU涂料、胶粘剂等

(3) 己内酯系聚酯多元醇——用于制PU泡沫塑料, 弹性体, 纤维, 人造革等, 这类PU制品的耐热性、耐水解、耐低温性能等较其它聚酯型PU优越

(4) 丙烯酸系聚酯多元醇——用于做光敏性PU涂料等

常用聚酯系多元醇的物性和用途列于表2。⁽¹⁴⁾

表2. 聚酯多元醇的物性和用途

聚酯多元醇 的组成	链的 形状	物 性				用 途
		羟 值 mgKOH/g)	酸 值 (mgKOH/g)	水 分 (%)	粘 度 (10^{-5} PaS)	
己二酸 二、三元醇	-+-	55-65	< 2	< 0.10	(75°C) 925-1075	软泡
己二酸 苯二甲酸 二、三元醇	-++	205-221	< 4	< 0.1	(75°C) 600-700	软泡 合成革
己二酸 二元醇	--	35-45	< 2	< 0.1	(75°C) 700-800	软泡 胶粘剂
己二酸 二元醇	--	50-60	< 2	0.1-0.2	(75°C) 500-700	弹性体 纤维泡沫
己二酸 二、三元醇	-+-	55-65	< 1.2	< 0.1	—————	弹性体 合成革
己二酸 苯二甲酸 三元醇	+++	300-500	2-3	< 0.15	800-1000	硬泡 半硬泡
己二酸 苯二甲酸 二、三元醇	+--+	305-325	< 4	< 0.15	(75°C) 2300-2700	硬泡
己二酸 苯二甲酸 三元醇	+++	280-297	< 6	< 0.1	(75°C) 2200-3800	涂料
苯二甲酸 二、三元醇	+++	380-400	< 2	< 0.2	(20°C, 70%固) 800-1100	涂料
己二酸 二元醇	--	35-45	< 2	< 0.1	700-800	胶粘剂
己内酯 季戊四醇	-+	50-500	< 1	< 0.1	—————	硬泡
己内酯 二元醇	--	50-60	< 1	< 0.1	—————	软泡 弹性体合成革

PET废丝通过醇解解聚得到低聚物多元醇,这些多元醇可直接作为PU生产的多元醇来源,也可与饱和羧酸、不饱和羧酸聚合,或用环氧化合物对其烷氧化得聚酯聚醚多元醇,或其它多元醇掺合作为混合多元醇使用,以适应不同PU的特殊性能要求,现有的文献都着重于PET的回收利用,对PET醇解反应的研究和分析却鲜有报道,本文进行了一些这方面的工作,以探讨其在PU合成中的应用前景

第二章 实验

一. 涤纶废丝的醇解

1. 主要药品

涤纶废丝(PET):短纤废丝,厦门利恒涤纶厂

醋酸锌($Zn(OAc)_2$):A. R. 上海试剂二厂,120°C干燥

乙二醇(EG):C. P. 上海试剂三厂,用前重蒸

1,2-丙二醇(PG):C. P. 上海试剂一厂,用前重蒸

一缩二乙二醇(DEG):C. P. 上海试剂三厂,用前减压重蒸

1,4-丁二醇(BG):C. P. 广州新港化工厂,用前减压重蒸

邻苯二甲酸酐:A. R. 上海试剂三厂

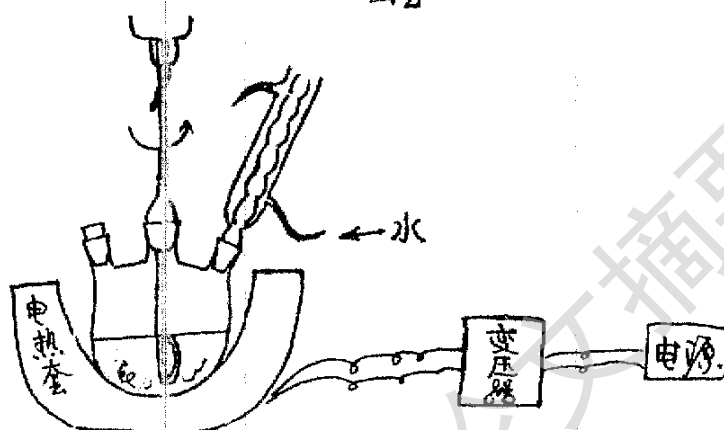
吡啶:A. R. 广东汕头西陇化工厂

己二酸:A. R. 中国上海云岭化工厂

2. PET醇解

用不同的二元醇,在不同的催化剂含量、不同的反应时间下对PET废丝进行解聚反应,所用二元醇有乙二醇、1,2-丙二醇、一缩二乙二醇以及它们的等摩尔混合物,反应在醇的回流温度下搅拌进行,醇解装置如图2所示:

图2



注:(1)为防止醇的损失,采用封闭式搅拌。

(2)因电热套加热难以控制反应温度,故直接控制加热电压。

停止反应后将醇解产物趁热倒入烧杯中,边搅拌边加冷水洗涤,使过量的二醇不被产物包容,然后静置,待分层后倒去上清液,如此反复萃取几次,尽量使产物中的游离二醇分离干净。对于有丙二醇、一缩二乙二醇参加反应的醇解产物,水相混浊含水溶性低聚物者,在冰箱中冰冻使其析出完全,然后抽滤,抽滤得到的产物置于表面皿中,在真空干燥箱中除水除醇。

3. 醇解产物的分子量测定(端基滴定法)

为了检测醇解反应的解聚程度,我们按ASTM标准用邻苯二甲酸/吡啶法测定干燥后醇解产物的羟值,由此计算其数均分子

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库