

·研究简报·

超临界甲醇降解对苯二甲酸丁二酯的研究*

黄 熨 齐文杰 吴勇强 朱子彬**

(华东理工大学化学工艺研究所 上海 200237)

关键词 超临界流体, 降解, 对苯二甲酸丁二酯, 溶解

作为一种综合性能优良的新型工程塑料,对苯二甲酸丁二酯(PBT)工程塑料^[1]及其各种合金在全球范围内已经广泛用于电子电气、汽车、机械及民用等各个领域,而中国是其中需求量最大的国家。

塑料工业的发展,带来塑料制品的普遍使用,伴随而来的是其废料的剧增.利用新兴技术,开发出高效、便捷的废弃塑料回收方法,符合可持续发展模式的需求,而超临界流体技术正是其中之一.超临界流体技术在分解聚酯等极性塑料方面尤其具有独特的优势,对废旧塑料进行降解、原料单体回收,实现无害化处理,正被越来越多的学者重视并研究。

目前利用超临界甲醇解聚对苯二甲酸乙二酯(PET)^[2~4]的报道较多.本文通过超临界甲醇对工程塑料聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的降解,探讨超临界流体的降解行为和进行动力学研究。

1 实验药品

PBT,上海涤纶厂生产的商业切片;甲醇,分析纯,纯度>99.5%,上海振兴化工一厂;氯仿,分析纯,纯度>90.0%,上海菲答工贸公司。

2 仪器和步骤

甲醇分解实验的反应装置是间歇式反应器.采用高压间歇反应器,材质为316L不锈钢,反应器内部容积20 mL,连接管管路选用 ϕ 3 mm的不锈钢管.反应器内部的压力由压力传感器测量,温度由插入反应器内部的K型热电偶测量。

将1.0 g PBT和12 mL甲醇注入到反应器中.为避免甲醇在空气中氧化,用真空泵由气体出口将反应器内的空气抽出,并利用负压由液体进口向反应器内加入定量甲醇溶液.反应压力由反应

器中的甲醇量来控制调节.在反应温度下将反应器放入盐浴.反应器达到设定降解时间后从盐浴中取出,迅速放入水中冷却。

3 分析测试

完全反应解聚的固相产物,经过甲醇洗涤过滤后,采用傅立叶红外光谱(NICOLET 5SXC)分析;液相产物经过气相色谱/质谱(Micromass GCT CA055)分析,结果表明,超临界甲醇降解PBT,最终分解产物为对苯二甲酸二甲酯和丁二醇两种单体。

对于未完全降解的反应,向反应器内加入氯仿溶液将可溶性的对苯二甲酸二甲酯溶解,未溶解部分固体经过滤、烘干后称得未反应的PBT的质量。

4 解聚产物的分析

对完全解聚的固相产物经过甲醇洗涤过滤后,给红外光谱分析表明,PBT经过甲醇超临界解聚后,在固相产物中可以得到对苯二甲酸二甲酯(DMT).液相产物经过气相色谱/质谱联用分析.分析PBT醇解产物的总离子流图,通过谱图分析确定峰分别对应于甲醇、1,4-丁二醇、对苯二甲酸二甲酯和四氢呋喃,在反应过程中,1,4-丁二醇环合脱水生成四氢呋喃^[5]。

5 温度和压力对PBT解聚的影响

以甲醇为醇解试剂,1.0 g PBT和12 mL甲醇注入到反应器,考察温度和压力对PBT的降解率的影响。

PBT降解率的定义

$$\text{降解率} = \left(1 - \frac{\text{未反应的PBT量}}{\text{原料的PBT量}} \right) \times 100\%$$

5.1 温度对PBT降解的影响 不同降解反应温度下,PBT的降解率随反应时间变化如图1所

* 2004-09-17 收稿,2004-10-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 20076013)资助项目;**通讯联系人

示.由图可知,在低温(453~463 K)下,反应速度很慢,反应时间 40 min,降解率低于 30%,温度升高(473~493 K),加快了 PBT 的降解速率,反应 40 min 后,降解率大于 90%.当温度高于 513 K 时,甲醇处于超临界状态,降解速率大大加快,20 min 后,PBT 完全降解.这是由于超临界甲醇具有良好的溶解性,如图 2(b) 所示,甲醇在超临界状态下不断渗透聚合物中,此时聚合物内部产生大量的空穴,溶剂分子与聚合物分子间的引力导致分子链距离逐渐增大,并最后达到 PBT 的大分子在溶剂中彼此分离开来的阶段,完成溶解过程.图 2 为反应时间为 10 min、反应温度分别为 463 K、523 K 下的未降解产物电镜扫描图.图中反映了甲醇的超临界状态对 PBT 的溶解程度的影响.

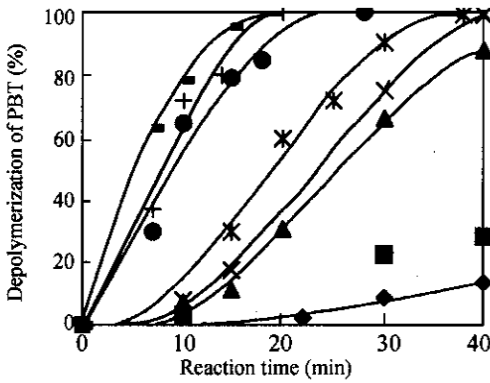


Fig. 1 Relationship between time, temperature and depolymerization of PBT

◆ 453 K; ■ 463 K; ▲ 473 K; × 483 K; * 493 K; ● 513 K; + 523 K; - 533 K

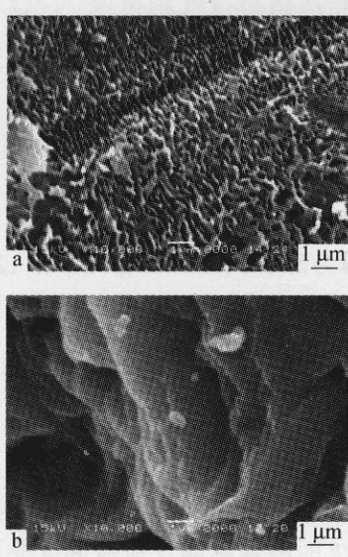


Fig. 2 SEM for PBT

a) 463 K 10 min; b) 523 K 10 min

由此可知,甲醇的超临界状态是 PBT 降解的关键因素之一,PBT 在超临界甲醇中的溶解行为是短时间解聚高分子聚合物的重要因素^[6].

5.2 压力对在甲醇中解聚 PBT 的影响 甲醇的临界温度 512.6 K、临界压力 8.09 MPa.在 533 K、543 K、553 K 时,将反应压力由 7 MPa 加到 12 MPa.考察压力对解聚的影响.图 3 结果表明,在 533 K 下压力对降解几乎没影响,温度升高,压力对 PBT 的降解有一定影响,但影响程度很小^[7].

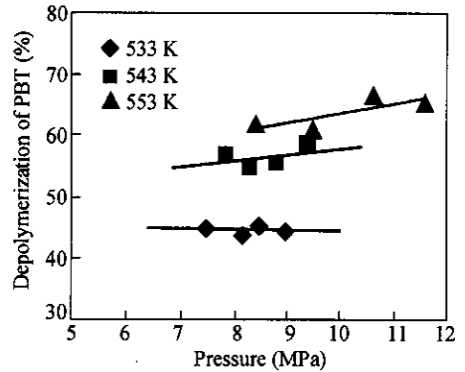


Fig. 3 Relationship between pressure and depolymerization

6 降解动力学方程

对于 PBT,在甲醇中的最终分解产物为对苯二甲酸二甲酯和丁二醇两种单体^[8].PBT 的分解反应速度可用式(1)表示

$$-d[\text{PBT}]/dt = K'[\text{PBT}][\text{CH}_3\text{OH}]^{2n} \quad (1)$$

式中, K 为反应速度常数, t 为反应时间, n 为 PBT 的重复单元数,括号项为各物质的浓度,由于甲醇过量,该式可写成准一次反应

$$-d[\text{PBT}]/dt = K'[\text{PBT}] \quad (2)$$

设 PBT 的初始浓度为 $[\text{PBT}]_0$, t 时刻未分解的 PBT 浓度为 $[\text{PBT}]$,则上式可简化为

$$\ln[\text{PBT}]_0/[\text{PBT}] = K't \quad (3)$$

式中 $K' = K[\text{CH}_3\text{OH}]^{2n}$,由于该反应进行过程中,体积未发生变化,故有

$$[\text{PBT}]_0/[\text{PBT}] = M_0/M \quad (4)$$

式中, M_0 是封入反应管的 PBT 的质量, M 是 t 时刻未分解的 PBT 的质量,合并式(3)、(4)可得

$$\ln(M_0/M) = K't \quad (5)$$

不同温度下 $\ln(M_0/M)$ 与 t 呈线性关系,其反应速率常数如表 1 所示.

$$\ln K' = \ln A - E/RT$$

以 $\ln(K')$ 对 $1/T$ 作图,如图 4 所示得到阿伦尼乌

Table 1 Constant of action at different temperature

T(K)	453	463	473	483	493	513	523	533
K' (min^{-1})	0.007	0.009	0.026	0.075	0.083	0.1403	0.1567	0.1848

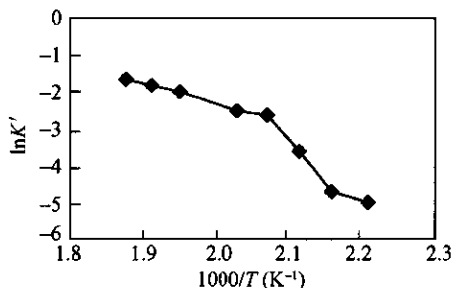


Fig. 4 Relationship between degradation rate and temperature

斯标绘. PBT在甲醇中的降解在本实验条件下可分为3个区域. 温度在493 K以上, 属超临界降解区, 其降解速率很快, 温度在463 K以下属非临界降解区, 其降解反应速率常数仅为超临界降解区的1/20左右, 介于两者之间的属中间过渡区.

综上所述, 超临界甲醇降解PBT, 其降解产物为对苯二甲酸二甲酯和丁二醇两种单体. 反应温度对PBT降解有较大影响, 压力不是降解的关键因素. 温度在493 K以上, 属超临界降解区, 其降解速率很快, 温度在463 K以下属非临界降解区, 其降解反应速率常数仅为超临界区的1/20左右. PBT在超临界甲醇中的溶解特征是短时间降解高分子聚合物的重要因素, 在高温下用甲醇解聚PBT是回收单体的一种有效方法.

REFERENCES

- 1 Dong Lijie(董丽杰), Zhanh Huixuan(张会轩), Yang Haidong(杨海东). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2003, (2): 167 ~ 171
- 2 Yang Yong, Lu Yijun, Xiang Hongwei. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75: 185 ~ 191
- 3 Yang Yong(杨勇), Zhang Changming(张昌鸣), Xu Yuanyuan(徐元源). *Chinese Journal of Analytical Chemistry*(分析化学), 2001, 29(6): 676 ~ 678
- 4 Wang Hanfu(王汉夫), Sun Hui(孙辉), Zhen Yubin(郑玉斌). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis*(吉林大学自然科学学报), 2000, (4): 79 ~ 82
- 5 Zhang Shiming(张师民). *The Production and Application of Polymer*(聚酯的生产及应用). Beijing(北京): China Petrochemical Press(中国石化出版社), 2001. 83 ~ 88
- 6 Chen Lei(陈磊), Wu Yongqiang(吴勇强), Ni Huiyan(倪燕慧), Huang Ke(黄科), Zhu Zibin(朱子彬). *Acta Scientiae Circumstantiae*(环境科学学报), 2004, 24(1): 60 ~ 64
- 7 Shibata Mitsuhiro, Masuda Taiji, Yosomiya Ryutoku, Meng Linghui. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77: 3228 ~ 3233
- 8 Meng Linghui, Huang Yudong, Liang Zhihua, Shibata Mitsuhiro, Masuda Taiji. *Materials Science & Technology*, 2002, 10(3): 291 ~ 294

DEPOLYMERIZATION OF POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE IN SUPERCRITICAL METHANOL

HUANG Jie, QI Wenjie, WU Yongqiang, ZHU Zibin

(*Research Institute of Chemical Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

Abstract Depolymerization of polybutylene terephthalate (PBT) in supercritical methanol was studied using a stainless stirred batch-type autoclave under high temperature (453 ~ 533 K) and high pressure (7 ~ 12 MPa) conditions. The main depolymerization products were dimethyl terephthalate (DMT) monomer and ethylene glycol. The effects of different reaction temperature and pressure on depolymerization of PBT were investigated by analysis of the solid phase and liquid phase products. Considering the critical point of methanol (512.6 K, 8.09 MPa), the reaction pressure was varied with in the range of 7 ~ 12 MPa. The results showed that the reaction pressure had little influence on the depolymerization and the depolymerization rate was affected greatly by the reaction temperature. The depolymerization of PBT was only 30% in 40 min at lower temperatures (453 ~ 463 K) but reached 100% in 20 min when the temperature was above 513 K. Depolymerization kinetics of polybutylene terephthalate in supercritical methanol was studied. The results showed that the depolymerization reaction rate constant (k_1) in the temperature range of 513 ~ 533 K was much larger than the rate constant (k_2) in the range of 453 ~ 483 K. The dissolution characteristics of PBT in supercritical methanol were the critical factors for depolymerization of PBT in a short time. These findings suggest that the supercritical methanol treatment for depolymerization of polymers such as PBT will be potential for obtaining useful chemicals.

Key words Supercritical fluid, Depolymerization, Polybutylene terephthalate, Dissolution