

功能材料

响应面法优化废旧 PET 催化醇解工艺

徐 惠^{1,2}, 熊 峰¹, 彭振军^{1,2}, 陈 泳^{1,2}, 刘映含¹

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省黏土矿物应用研究重点实验室, 中科院兰州化物所, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 常压下采用催化剂一步醇解废旧聚酯 (PET) 工艺制备聚酯多元醇, 并采用物理发泡方式用该聚酯多元醇制备了硬质聚氨酯泡沫塑料, 达到废旧 PET 的循环利用。以催化醇解得到聚酯多元醇的羟值、酸值和黏度为指标, 筛选催化剂用量、醇解剂用量和醇解时间为主要因素, 通过响应面法优化得到催化醇解废旧 PET 的最佳工艺条件, 即: 质量分数 0.3% (占 PET 的质量, 下同) 的 Sb_2O_3 作为解聚的催化剂、质量分数 100% 的二甘醇为醇解剂, 醇解反应时间为 2.5 h, 通过实验验证表明该条件可靠, 实际得到的聚酯多元醇羟值 503.9 mgKOH/g, 酸值 2.4 mgKOH/g, 室温黏度 1310 mPa·s, 以该聚酯多元醇为原料制备硬质聚氨酯泡沫的导热系数为 0.02~0.03 W/(m·K), 密度为 40~50 kg/m³, 表明通过该方法实现废旧 PET 的循环利用是可行的, 并提高了其循环利用价值。

关键词: 废旧聚酯; 催化醇解; 聚酯多元醇; 响应面法; 功能材料

中图分类号: O633.14 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)12-1999-07

Optimization of Catalytic Alcoholysis Process of Waste PET(Polyethylene Terephthalate) by Response Surface Methodology

XU Hui^{1,2}, XIONG Feng¹, PENG Zhen-jun^{1,2}, CHEN Yong^{1,2}, LIU Ying-han¹

(1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. Key Laboratory of Clay Mineral Applied Research of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy, Lanzhou 730000, Gansu, China)

Abstract: Polyester polyols were prepared by an one-step depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) using catalysts under ordinary pressure and then used as raw material to prepare rigid polyurethane foam by physical foaming method. The hydroxyl value, acid value and viscosity of polyester polyols were used as evaluation index to investigate the effects of catalyst dosage, dosage of alcoholysis agent and pyrolysis time on the alcoholysis process of PET by using response surface methodology (RSM). The optimum process conditions were obtained as follows: the mass fraction of catalyst (Sb_2O_3) was 0.3% (based on the weight of PET, the same below), diethylene glycol (DEG) with a mass fraction of 100% was used as alcoholysis agent, reaction time was 2.5 h. The experimental verification indicated that the conditions by RSM analysis were reliable. The hydroxyl value, acid value and viscosity of the product were 503.9 mg KOH/g, 2.4 mg KOH/g and 1310 mPa·s, respectively. The prepared rigid polyurethane foam had coefficients of thermal conductivity of 0.02~0.03 W/(m·K) with a density between 40 kg/m³ and 50 kg/m³, indicating that this method is feasible to realize the recycling of waste PET and improve its recycling value.

Key words: waste PET; catalytic alcoholysis; polyester polyol; response surface methodology; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (51763015, 51663014); Key Laboratory Project of Clay Mineral Application in Gansu province (CMAR-04)

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 简称聚酯, 在包装、纺织及建筑等领域用量巨大, 因此导致了大量聚酯废料产生。据统计, 中国

每年约产生 4000 kt 的聚酯废料^[1-2]。如何有效地将废旧 PET 材料循环利用是当前聚酯工业的重要研究课题。目前, 废旧 PET 的回收主要有物理方法和化

收稿日期: 2018-02-28; 定用日期: 2018-07-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180133

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51763015, 51663014); 甘肃省黏土矿物应用研究重点实验室项目 (CMAR-04)

作者简介: 徐 惠 (1966—), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: xuhui@lut.cn。

学方法。化学回收 PET 包括水解、氨解、醇解等^[3], 催化醇解因反应条件温和、最具工业应用价值是研究较多的方法。化学方法是将 PET 通过化学反应解聚为低聚物聚酯多元醇以及对苯二甲酸乙二醇酯单体 (BHET) 等重要的化工原料, 再次应用在聚氨酯^[4]、聚酯树脂^[5]、聚酯清漆^[6]等高分子材料领域。迄今为止已有很多针对 PET 醇解过程中催化剂以及醇解剂的研究, Rubén^[7]等对碳酸钠对 PET 醇解动力学进行了研究, Saurabh^[8]等采用微波法醇解 PET 制备聚酯多元醇, 刘润清^[9]等用响应面法优化 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 催化 PET 醇解。目前, 研究工作大多注重反应条件对 PET 转化率或反应产率的影响, 而对醇解产物性能指标及后续加工产物性能的影响研究相对较少。

PET 醇解得到的聚酯多元醇的性能一般用羟值、酸值以及黏度指标评价, 其羟值越高酸值越低制备的硬质聚氨酯保温泡沫材料性能越好, 黏度越低其互溶性也越好。因此, 醇解过程要尽可能在提高产物羟值的同时保证酸值和黏度较低。在催化 PET 化学解聚过程中, 常用的催化剂有过渡金属盐和金属氧化物, 过渡金属盐催化活性高, 金属氧化物较环保便于分离^[10-12]。此外, 醇的沸点以及黏度也会对解聚过程和产物产生影响, 多元醇反应操作简单, 在常压下即可进行, 反应速率快, 成本低^[13-14]。本文针对硬质聚氨酯泡沫材料对原料聚酯多元醇性能指标的要求, 采用一步法催化醇解工艺解聚 PET 得到聚酯多元醇, 分别采用乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 和三氧化二锑 (Sb_2O_3) 为催化剂, 二甘醇 (DEG) 和 1,2-丙二醇 (PG) 为醇解剂, 通过对聚酯多元醇的酸值、羟值及黏度等性能的分析, 探讨醇解工艺条件对醇解产物性能的影响。利用单因素实验确定催化剂和多元醇, 筛选催化剂用量、醇解剂用量、解聚时间为主要因素, 进行三因素三水平的响应面分析, 找出 PET 最优解聚工艺条件^[15], 为制备聚氨酯保温材料提供价廉、性能优良的原料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

废旧塑料片 (PET), 矿泉水瓶; 二甘醇, 工业级, 青岛优索化学试剂有限公司; 1,2-丙二醇, AR, 天津凯信化学工业有限公司; 乙酸锌, AR, 莱阳市双双化工有限公司; 三氧化二锑, AR, 天津凯通化学试剂有限公司; 吡啶, AR, 上海中秦化学试剂有限公司; 乙酸酐, AR, 天津富宇精细化工有限公司; 高氯酸, AR, 北京试剂厂; 乙酸乙酯, AR, 东莞市乔科化学有限公司; 氢氧化钾, AR, 莱阳双双化工有限公司; 无水乙醇, AR, 天津富宇精细化工有限公司; 甲苯, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 一氟二氯乙烷

(HCFC-141B), 工业级, 济宁华凯树脂有限公司; 有机硅油, 工业级, 深圳市科晟达贸易有限公司; 辛酸亚锡, AR, 阿拉丁试剂有限公司; 异氰酸酯 (PAPI), 工业级, 烟台万华化学有限公司。

NDJ-5S 型数字旋转黏度计, 天津市顺诺仪器科技有限公司; XY-DRH-II 型导热系数测量仪, 北京恒奥德仪器仪表有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 聚酯多元醇的制备

称取一定量的 PET 碎片 (1 cm×1 cm), 加入带有温度计和搅拌器的反应釜中, 分别称取质量分数 80%、90%、100%、110%、150%、200% (占塑料片质量, 下同) 的二甘醇、1,2-丙二醇作为醇解剂, 再分别称取质量分数 0.2%~0.7% 的醋酸锌、三氧化二锑作为催化剂, 加入反应釜中, 搅拌加热, 温度达到醇解沸点回流, 反应 2、2.5、3、3.5、4 h, 反应结束后冷却至 70 °C 左右出料, 得到均匀黏稠的醇解聚酯多元醇。

1.2.2 硬质聚氨酯泡沫的制备

加入上述制得的 100 g 聚酯多元醇, 按顺序加入 21 g 一氟二氯乙烷 (HCFC-141B) 为发泡剂、2 g 有机硅油为匀泡剂、0.45 g 辛酸亚锡为催化剂和 115 g 的异氰酸酯 (PAPI), 混合后快速搅拌, 等待其自由发泡, 反应结束后, 将泡沫于烘箱中熟化 15 h, 制得硬质聚氨酯泡沫材料。

1.3 聚酯多元醇的性能检测

1.3.1 羟值检测

羟值定义为与每克试样中羟基含量相当的氢氧化钾毫克数, 采用行业通用的根据 HG/T2709^[16] 聚酯多元醇中羟值的测定方法改进的乙酸酐-高氯酸-乙酸乙酯催化酰化法, 进行标准滴定测量聚酯多元醇的羟值。

1.3.2 酸值检测

酸值定义为中和 1 g 试样中酸性物质所需氢氧化钾毫克数, 根据行业标准 HG/T2708^[17] 聚酯多元醇中酸值的测定方法中规定的方法, 进行标准滴定液滴定法检测聚酯多元醇的酸值。

1.3.3 黏度检测

利用 NDJ-5S 数显旋转黏度计, 测量聚酯多元醇在室温条件下的黏度范围。

2 结果与讨论

2.1 聚酯多元醇性能分析

2.1.1 催化剂对聚酯多元醇性能的影响

以质量分数 90% (占 PET 质量) 的 DEG 为醇解剂, 控制反应时间为 3 h, 选用不同的催化剂, 按 1.2 中的方法降解 PET, 分别测定醇解产物聚酯多元醇羟值、酸值、黏度。不同用量的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和

Sb_2O_3 催化解聚 PET 得到的聚酯多元醇的羟值、酸值、黏度的变化规律如图 1 所示。

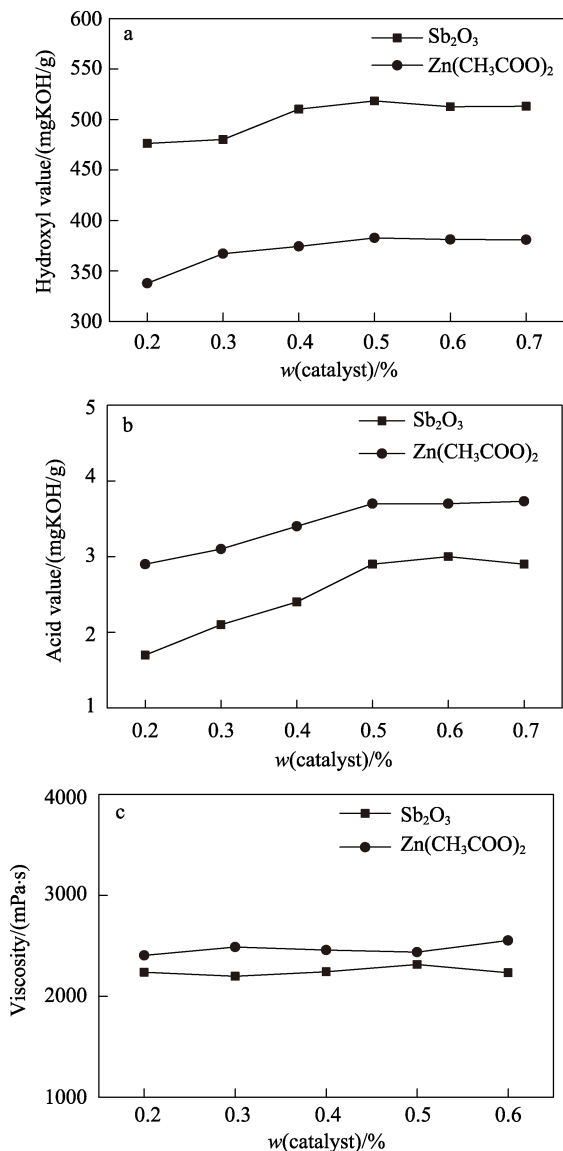


图 1 催化剂对醇解产物羟值 (a)、酸值 (b) 和黏度 (c) 的影响

Fig. 1 Effects of catalyst on hydroxyl value (a), acid value (b) and viscosity (c) of alcoholysis products

由图 1a、b 可以看出, 随着催化剂用量的增加, 解聚产物的羟值、酸值都会随着提高, 但是, 催化剂增加到 0.5% 后产物的羟值及酸值会基本保持不变, 两类催化剂均呈现出类似的规律。这主要是由于催化剂用量增加会提高 PET 的解聚程度, 从而产生更多端羟基及端羧基低聚物, 当解聚反应达到一定程度后, 催化剂用量继续增加也不会促进解聚的进行。此外, 由图 1c 可见, 产物的黏度与催化剂的用量基本无关。从图 1 中可以看出, 以 Sb_2O_3 为催化剂时, 在相同用量下较 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 所得的醇解产物羟值高且酸值低、黏度适中, 因此, 根据产物的性能指标, 优选 Sb_2O_3 为 PET 解聚的催化剂。

2.1.2 醇解剂对聚酯多元醇性能的影响

以质量分数 0.3% (占 PET 质量) 的 Sb_2O_3 为催化剂, 控制反应时间为 3 h, 选用不同的醇解剂, 按 1.2 中的方法降解 PET, 分别测定醇解产物聚酯多元醇羟值、酸值、黏度。不同用量的 DEG 和 PG 解聚 PET 得到的聚酯多元醇的羟值、酸值、黏度的变化规律如图 2 所示。

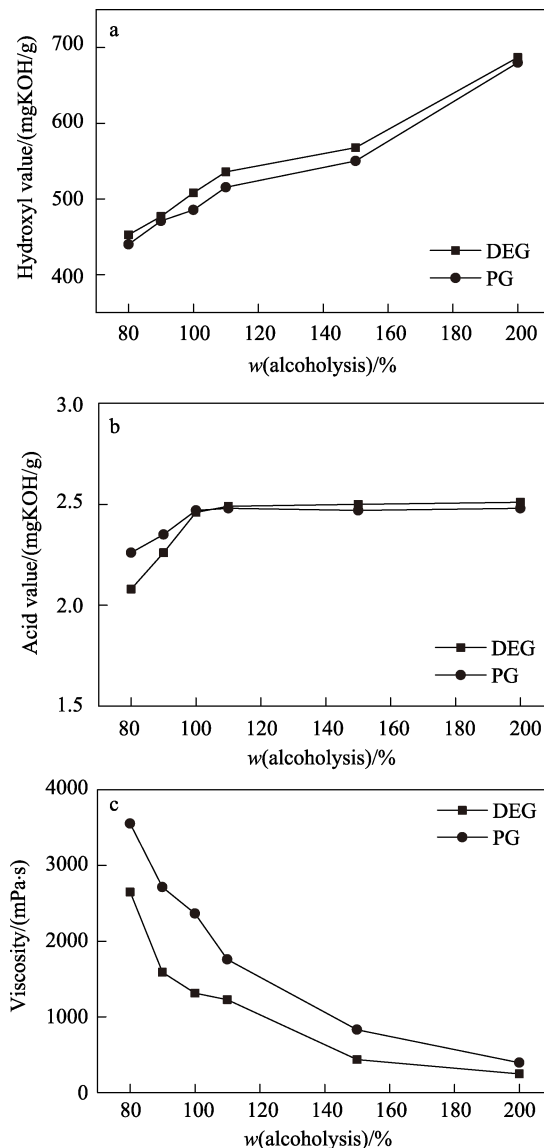


图 2 醇解剂对醇解产物羟值 (a)、酸值 (b) 和黏度 (c) 的影响

Fig. 2 Effects of alcoholysis agents on hydroxyl value (a), acid value (b) and viscosity (c) of alcoholysis products

由图 2a、b 可以看出, 随着醇解剂用量的增加, 醇解产物的羟值会随之增大, 而酸值先增加, 当醇的质量分数 > 100% 后, 酸值的变化不明显趋于稳定, 两类醇解剂均呈现出类似的规律。这主要是由于醇解剂用量增大会促进解聚反应的进行, 有利于提高 PET 的解聚程度, 因此产物的羟值和酸值都会提高, 但是达到一定的解聚度后, 过量的醇解剂会提供大量的羟基, 而这些羟基并不是全部由解聚产物携带

的羟基官能团,因此,尽管羟值增大但酸值基本不变。由图 2c 可见,解聚产物的黏度与醇解剂的用量密切相关,随着醇的用量的增加,产物的黏度会显著降低。从图中看出,以 DEG 为醇解剂的醇解产物羟值较高,在用量低于 100% 时酸值也较低,黏度也较低,因此根据产物的性能指标,优选 DEG 为 PET 解聚的醇解剂,最佳质量分数约为 100%。

2.1.3 解聚时间对聚酯多元醇性能的影响

为了进一步研究解聚时间对解聚产物聚酯多元醇性能的影响,以 Sb_2O_3 为催化剂,质量分数 0.3% (占 PET 质量),以 DEG 为醇解剂,质量分数 100% (占 PET 质量),按 1.2 中的方法降解 PET,分别测定醇解产物聚酯多元醇羟值、酸值、黏度。在不同醇解时间下得到的醇解多元醇的羟值、酸值、黏度的变化规律如图 3 所示。

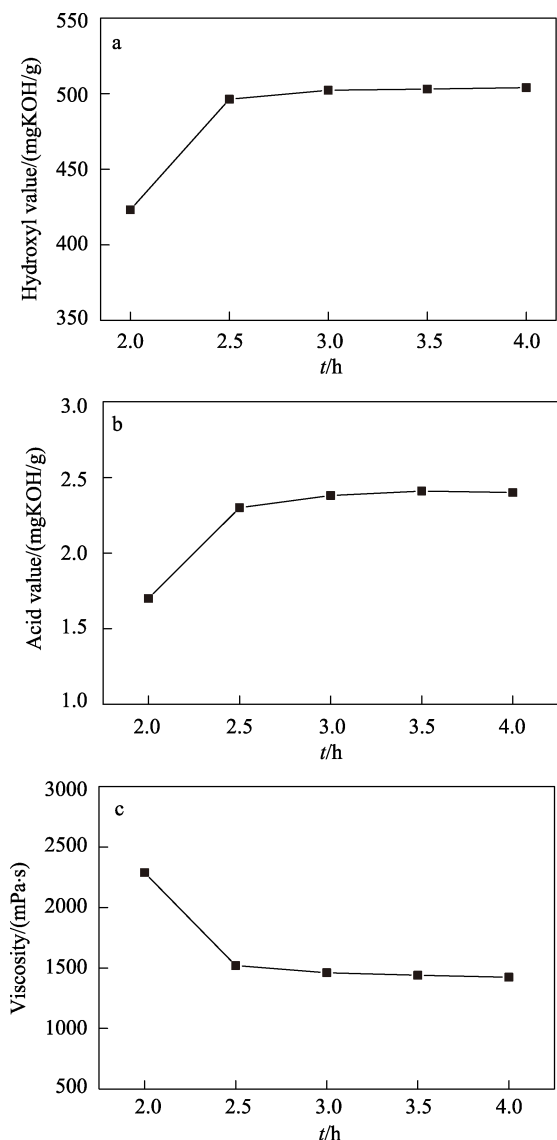


图 3 反应时间对醇解产物羟值 (a)、酸值 (b) 和黏度 (c) 的影响

Fig. 3 Effects of reaction time on hydroxyl value (a), acid value (b) and viscosity (c) of alcoholysis products

由图 3a、b 可以看出,随着解聚时间的增加,产物的羟值、酸值先增加而后约 2.5 h 后趋于稳定,由图 3c 可以看出黏度则是先降低而后趋于稳定,这可能是由于随着解聚时间的增加,解聚反应达到平衡。

2.2 响应面分析法 (RSM) 对 PET 醇解工艺的优化

在综合分析单因素实验结果的基础上,选择 Sb_2O_3 为催化剂、DEG 为醇解剂。以解聚产物聚酯多元醇羟值 (R_1)、酸值 (R_2)、黏度 (R_3) 为响应值,催化剂的用量 (A)、醇解剂的用量 (B) 和醇解时间 (C) 三个影响产物性能的主要因素为考察因素,运用 Box-Behnken 实验设计原理,进行三因素三水平的响应面分析,得到 17 个实验点,设计因素与水平的选取如表 1 所示。

表 1 因素与水平取值表

Table 1 Assigned concentrations of variables at different levels

编码值	A: w(催化剂)/%	B: w(醇解剂)/%	C: t/h
-1	0.3	80	2.5
水平 0	0.4	90	3.0
1	0.5	100	3.5

运用 Design-Expert 软件进行组合实验设计,得到 17 组实验方案,其中有 12 组是 A、B、C 构成的多维空间顶点,有 5 组是区域中心点用以估计实验误差,具体的实验方案及结果如表 2 所示。

表 2 组合实验设计及结果

Table 2 Experimental design and results

编号	因素			R_1 / (mgKOH/g)	R_2 / (mgKOH/g)	R_3 / (mPa·s)
	A	B	C			
1	-1	1	0	512.1	2.41	1330
2	0	-1	1	510.2	2.33	2680
3	-1	-1	0	436.6	2.10	2555
4	1	-1	0	484.4	2.48	2491
5	0	0	0	515.5	2.59	1616
6	1	0	1	521.3	2.61	1533
7	0	-1	-1	481.2	2.12	2588
8	-1	0	-1	489.7	2.34	1548
9	1	1	0	530.6	2.79	1222
10	0	0	0	513.0	2.50	1680
11	-1	0	1	494.4	2.34	1707
12	0	0	0	516.1	2.47	1671
13	0	0	0	514.4	2.52	1629
14	0	1	1	519.1	2.50	1299
15	0	0	0	515.9	2.66	1599
16	0	1	-1	511.4	2.47	1338
17	1	0	-1	506.3	2.69	1635

运用 Design-Expert 软件对实验结果进行分析,分别进行羟值 (R_1)、酸值 (R_2)、黏度 (R_3) 对催化剂用量 (A)、醇解剂用量 (B)、醇解时间 (C) 二次拟合,拟合结果见表 3,得到二次拟合回归方程

(编码后)分别为:

$$R_1=514.98+13.73A+20.10B+7.05C-7.33AB+2.57AC-5.32BC-13.30A^2-10.75B^2+1.25C^2$$

$$R_2=2.55+0.17A+0.14B+0.02C+0-0.02AC-0.045B^2C+0.018A^2-0.12B^2-0.071C^2$$

$$R_3=1639.00-32.37A-640.63B+13.75C-11.00AB-65.25AC-32.75BC-55.00A^2+315.50B^2+21.75C^2$$

表 3 回归方程的方差分析
Table 3 Variance analysis of regression equation

项目	平方和 (SS)	自由度 (DF)	均方 (MS)	F	P
模型	6790.18	9	754.46	5.50	0.0176
A	1507.01	1	1507.01	10.98	0.0129
B	3232.08	1	3232.08	23.55	0.0018
C	397.62	1	397.62	2.90	0.1325
AB	214.62	1	214.62	1.56	0.2513
AC	26.52	1	26.52	0.19	0.6735
BC	113.42	1	113.42	0.83	0.3935
R_1 A ²	745.08	1	745.08	5.43	0.0526
R_1 B ²	486.81	1	486.81	3.55	0.1016
R_1 C ²	6.55	1	6.55	0.048	0.8333
残差	960.58	7	137.23		
失拟	953.95	3	317.98	191.90	0.5123
纯误差	6.63	4	1.66		
总变异	7750.76	16			
模型	0.50	9	0.056	9.75	0.0033
A	0.24	1	0.24	41.68	0.0003
B	0.16	1	0.16	28.44	0.0011
C	0.0032	1	0.0032	0.56	0.4785
AB	0.00	1	0.00	0.00	1.0000
AC	0.0016	1	0.0016	0.28	0.6130
BC	0.0081	1	0.0081	1.42	0.2725
R_2 A ²	0.0014	1	0.0014	0.25	0.6309
R_2 B ²	0.062	1	0.062	10.88	0.0131
R_2 C ²	0.022	1	0.022	3.77	0.0934
残差	0.040	7	0.0057		
失拟	0.017	3	0.0055	0.94	0.5013
纯误差	0.023	4	0.0058		
总变异	0.54	16			
模型	3746000	9	416200	355.93	<0.0001
A	8385.13	1	8385.13	7.17	0.0316
B	3283000	1	3283000	2807.78	<0.0001
C	1512.50	1	1512.50	1.29	0.2928
AB	484.00	1	484.00	0.41	0.5405
AC	17030.25	1	17030.25	14.56	0.0066
BC	4290.25	1	4290.25	3.67	0.0970
R_3 A ²	12736.84	1	12736.84	10.89	0.0131
R_3 B ²	419100	1	419100	358.43	<0.0001
R_3 C ²	1991.84	1	1991.84	1.70	0.2331
残差	8185.25	7	1169.32		
失拟	3251.25	3	1083.75	0.88	0.5233
纯误差	4934.00	4	1233.50		
总变异	3754000	16			

注: $P<0.05$, 差异显著; $P<0.01$, 差异极显著。

由表 3 可以看出, 响应值 R_1 、 R_2 的模型 $P<0.05$, 表明 R_1 、 R_2 的模型拟合显著, 响应值 R_3 的模型的 $P<0.0001$, 表明 R_3 的模型拟合非常显著, 且 R_1 、 R_2 、 R_3 的失拟项 $P>0.5$, 表明各响应值的失拟均不显著, 说明模型拟合成功, 模型能够表示自变量与响应值之间的关系。另外从 F 判断, A 、 B 、 C 3 个影响因素对于 R_1 的影响程度为 $B>A>C$, 对于 R_2 的影响程度为 $A>B>C$, 对于 R_3 的影响程度为 $B>A>C$, 另外 B 因素对 R_3 的 $P<0.0001$, 说明 B 因素对影响 R_3 的影响极显著, 综合来说, 醇解剂的用量 (B) 与催化剂的用量 (A) 是影响羟值 (R_1) 与酸值 (R_2) 的主要因素, 醇解剂的用量 (B) 是影响黏度 (R_3) 的主要因素, 这与前文的单因素实验结果分析一致。

响应面可以更直观地看到 A 、 B 、 C 分别对 R_1 、 R_2 、 R_3 的影响, 响应面中, 若曲线越陡峭则表明该因素对该响应值的影响越显著, 曲线走势越平缓, 影响越小。3 个因素分别对羟值 (R_1)、酸值 (R_2)、黏度 (R_3) 的响应曲面如图 4、5、6 所示, 从图 4 的 3 个等高线以及响应面上可以发现, B 的曲线走势表现相对陡峭, 其次为 A , 这两个因素对聚酯多元醇的 R_1 影响较大, 而 C 的曲线走势比较平缓, 随着数值的增加或减少, 响应值变化较小; 从图 5 的等高线及响应面上可以发现, A 的曲线走势较陡峭, 对 R_2 影响显著, 其次是 B , 而 C 相对较缓; 从图 6 的等高线及响应面上可以看出, B 的曲线走势非常陡峭, 说明其对 R_3 的影响很大, A 以及 C 的曲线走势相对平缓, 说明其不是影响聚酯多元醇黏度的主要因素, 这与方差数据分析的结果一致。

根据以上结果, 运用 Design-Expert 软件进行数值最优化计算, 取 R_1 目标最大、 R_2 目标最小、 R_3 目标最小, 得到最佳的催化剂质量分数为 0.3% (占 PET 质量, 下同), 醇解剂的质量分数为 100%, 解聚时间为 2.5 h, 在此条件下得到解聚产物的羟值可达到 506.7 mgKOH/g、酸值 2.34 mgKOH/g、黏度 1277 mPa·s。

对以上的模拟最优条件进行验证, 最终得到 PET 醇解产物在该条件下实际的羟值为 503.9 ± 10 mgKOH/g、酸值 2.42 ± 0.2 mgKOH/g、黏度 1310 mPa·s, 与软件模拟计算结果接近, 说明采用响应面优化的制备条件是准确可靠的。因此, 最终确定最佳的 PET 醇解工艺为: 以质量分数 0.3% (占 PET 的质量) 的 Sb_2O_3 作为解聚的催化剂、质量分数 100% (占 PET 的质量) 的 DEG 为醇解剂, 醇解反应时间 2.5 h。以此条件下得到的聚酯多元醇为原料, 通过聚氨酯自由发泡得到硬质聚氨酯泡沫材料

外观如图 7 所示。

从图 7a 中可以看出该材料没有出现乱孔、塌泡以及烧心等不良发泡现象,从图 7b 中可以看出该材料没有出现明显的体积收缩现象,说明发泡效果良

好,发泡成功,经检测该材料导热系数在 0.02~0.03 W/(m·K),表观芯密度在 40~50 kg/m³,可应用于生产冰箱绝热层、墙体建筑隔热板材以及无承重管道保温材料等。

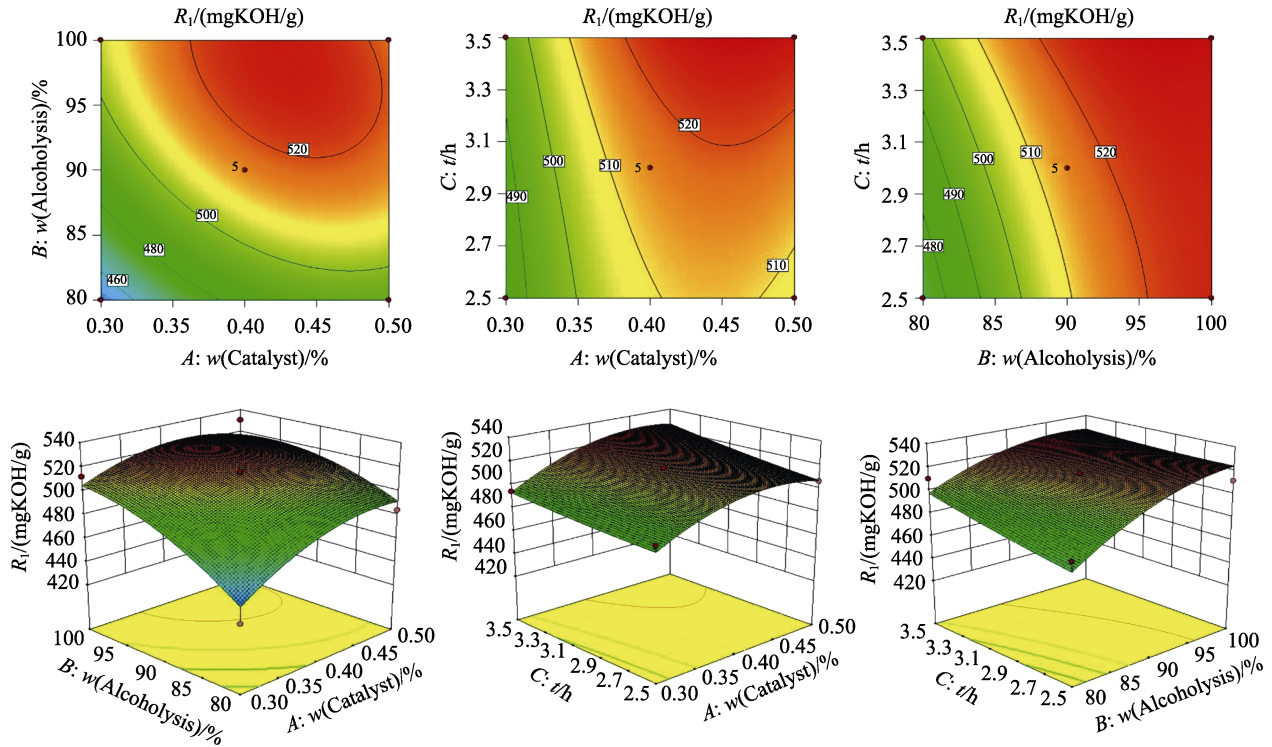


图 4 催化剂用量、醇解剂用量以及时间对羟值的影响

Fig. 4 Response surface plots of hydroxyl value as a function of amount of catalyst and alcoholysis agents and reaction time

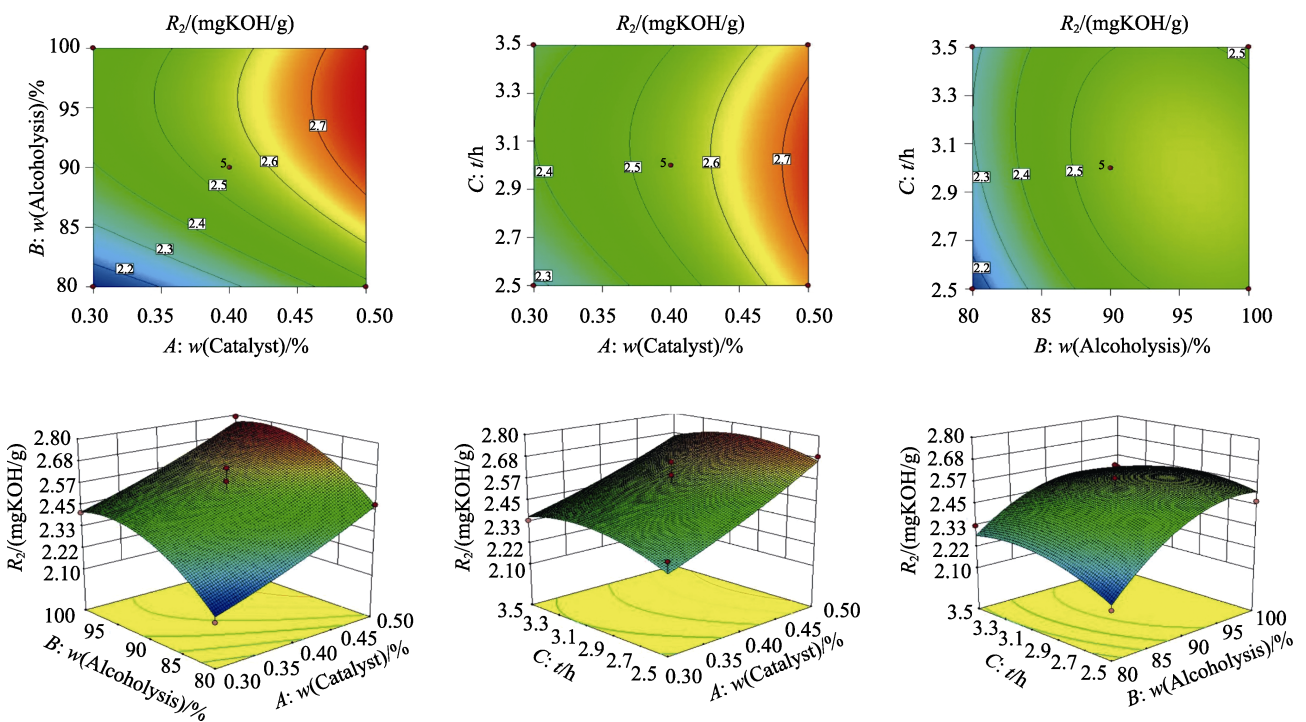


图 5 催化剂用量、醇解剂用量以及时间对酸值的影响

Fig. 5 Response surface plots of acid value as a function of amount of catalyst and alcoholysis agents and reaction time

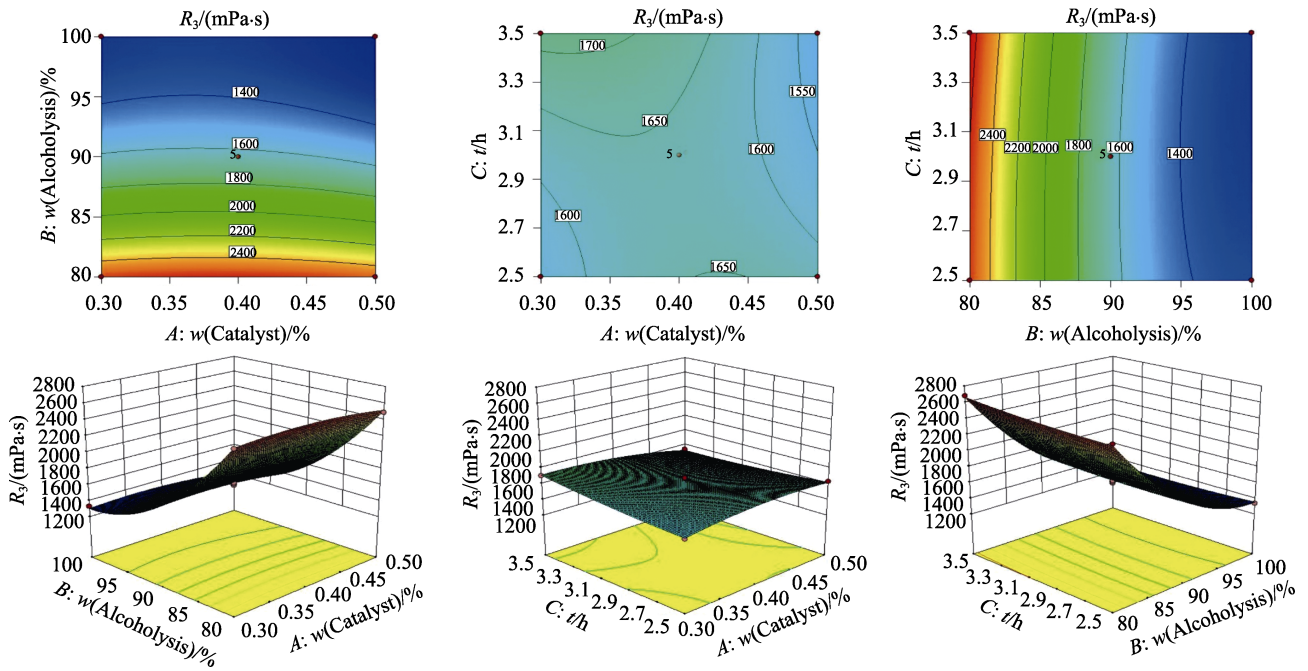


图 6 催化剂用量、醇解剂用量以及时间对黏度的影响

Fig. 6 Response surface plots of viscosity as a function of amount of catalyst and alcoholysis agents and reaction time

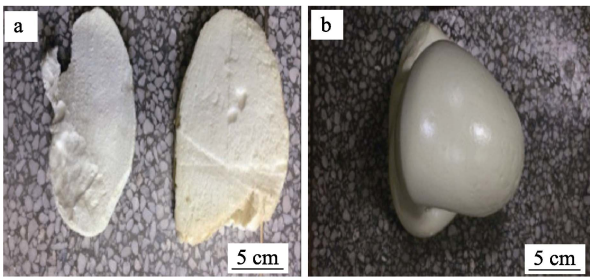


图 7 聚氨酯泡沫材料

Fig. 7 Rigid polyurethane foam plastic

3 结论

(1) 以废旧 PET 饮料瓶为主要原料经化学解聚生产硬质聚氨酯保温材料是可行的, 该方法的实施为废旧 PET 的再生利用找到了新的途径, 又为聚氨酯材料制备提供了价廉的原料, 降低了生产成本。

(2) 通过响应面法优化得到 PET 催化醇解的最佳工艺条件: 以质量分数 0.3% (占 PET 质量, 下同) Sb_2O_3 为催化剂, 质量分数 100% 的 DEG 为醇解剂, 经 2.5 h 醇解反应, 实测产物羟值为 503.9 mgKOH/g 左右, 酸值 2.4 mgKOH/g 左右、室温黏度 1310 mPa·s 左右。

(3) 以该条件下得到的醇解产物聚酯多元醇为原料进行硬质聚氨酯发泡实验, 发泡效果良好, 其导热系数在 0.02~0.03 W/(m·K), 表观芯密度在 40~50 kg/m³, 可用于保温材料等相关领域。

参考文献:

- [1] Wang hui (王慧), Li Zengxi (李增喜), Yan Ruiyi (闫瑞一). Progress in the application research on the recycling of waste poly (ethylene terephthalate)[J]. Journal of Engineering Studies (工程研究), 2009, 1(4): 305-313.
- [2] Xi Guoxi (席国喜), Li Wei (李伟), Xin Xinyan (邢新艳). New development of recycling of waste polyester[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2002, 21(6): 434.
- [3] Lv Hui (吕慧), Zhen Haijian (郑海建). Polyol depolymerization waste PET optimization conditions[J]. Journal of Changchun University of Technology: Natural Science Edition (长春工业大学学报: 自然科学版), 2014, 35(1): 26-29.
- [4] Lu Xiaoling (卢晓玲). Study on the application of PET glycolysis products to the synthesis of polyurethane elastomer[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2011.
- [5] Liu Huaxia (刘华夏), Lu Lu (芦璐), Gao Yuanpeng (高远鹏). Alcoholysis of PET waste and its application in preparation of unsaturated polyester resin[J]. Materials Research and Application (材料研究与应用), 2015, 9(3): 166-171.
- [6] Wang Min (王敏). Determination of apigenin in marchantia convoluta[J]. Technology & Development of Chemical Industry (化工技术与开发), 2005, 34(2): 42-43.
- [7] Rubén L F, Itxaso D I, Beatriz de R, et al. Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(2011): 312-320.
- [8] Saurabh C, Parthasarathy S, Devendra K, et al. Microwave assisted glycolysis of poly (ethylene terephthalate) for preparation of polyester polyols[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(5): 2779-2788.
- [9] Liu Runqing (刘润清), Huang Jiming (黄继明), Wei Enguang (韦恩光). Optimization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ catalyzed alcoholysis of polyethylene terephthalate by response surface methodology[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(12): 1390-1396.
- [10] Macdonald W A. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation[J]. Polymer International, 2002, 51(10): 923-930.
- [11] Suo Qianqian (索倩倩). The technical study of PET glycolysis [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017.
- [12] Zhu Yawan (朱亚婉). Study on PET dissolution and the synthesis of modified PET copolyesters[D]. Guang-zhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2014.
- [13] Hu Haobin, Wu Yun, Zhu Zhiming. Optimization of microwave-assisted preparation of TPA from waste PET using response surface methodology[J]. Journal of Polymers and The Environment, 2017, 10: 1-8.
- [14] Luo Xiaolan, Li Yebo. Synthesis and characterization of polyols and polyurethane foams from PET waste and crude glycerol[J]. Journal of Polymer Environment, 2014, 22(3): 318-328.
- [15] Hammi K M, Jdey A, Abdelly C, et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of antioxidant compounds from Tunisian Zizyphus lotusfruits using responsesurface methodology[J]. Food Chem, 2015, 184:80-89.
- [16] Determination of hydroxyl of polyester polyols (聚酯多元醇中羟值的测定方法)[S]. HG/T2709-95. 1995.
- [17] Determination of acid of polyester polyols (聚酯多元醇中酸值的测定方法)[S]. HG/T2708-95. 1995.