

化学法回收PET合成及性能研究

周欣^{1,2}, 周易^{1,2}, 邓小亮^{1,2}, 温浩宇^{1,2}

(1. 四川省宜宾普拉斯包装材料有限公司, 四川 宜宾 644007;

2. 四川省宜宾江安普拉斯新材料有限公司, 四川 宜宾 644234)

摘要: 选用经化学法回收提纯的苯二甲酸乙二醇酯 (r-BHET) 为原料, 合成了不同 r-BHET 加量的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 考察了 r-BHET 的加入对性能的影响。结果表明, r-BHET 的加入使 PET 切片颜色偏暗黄, 力学性能与原生 PET 相当, 热性能略优于原生 PET, 在此基础上进一步探究了催化剂、稳定剂、红蓝剂对 100% r-BHET 所得 PET 色度的影响。

关键词: 化学法回收; 合成; PET; 力学性能

中图分类号: TQ323.41

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)06-0009-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.06.003

0 前言

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 因其优良的综合性能被广泛应用于合成纤维、食品包装等领域。但由于 PET 的不可生物降解性, 日益增长的消耗给资源节约带来了巨大挑战, 其回收利用对缓解环境及资源压力有着十分重要的意义^[1-4]。

目前, 废旧 PET 的回收主要分为物理法和化学法两类。物理法回收不以破坏化学结构为前提, 工艺成熟, 是目前常用的回收方式, 但二次加工过程不可避免地造成了聚酯进一步降解, 分子量下降且分子量分布变宽, 导致 rPET 黏度下降, 均匀度差, 性能下降, 因而无法实现无限次循环^[5-6]。化学法回收通过 PET 的解聚反应, 在特定条件下将 PET 降解为小分子单体, 可重新聚合制得 PET 或用作其它合成原料。根据所选用降解剂的不同, PET 解聚方法包括醇解法、糖醇解法、水解法、胺/氨解法等。虽然目前化学法回收法面临更高的投资门槛和工艺技术要求, 但与物理法相比, 再生聚酯有望达到与原生聚酯相当的性能指标, 无疑是实现聚酯原级循环利用的最佳手段^[4-6]。

化学法回收中, 糖醇解法优势明显, 设备及反应条件要求较低, 解聚单体苯二甲酸乙二醇酯 (r-BHET) 可作为原料直接合成 rPET 及用于生产其他产品。本文选用糖醇解法所得 r-BHET 作为合成单体, 基于原生 PET 配方, 将其以不同比例引入合成体系合成 PET, 与原生 PET 做对比, 考察 r-BHET 的加入对性能的影响, 并进一步探究催化剂、稳定剂、红蓝剂对

100% r-BHET 所得 PET 色度的影响, 为其工业化应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对苯二甲酸 (PTA), 工业级, 扬子石化; 乙二醇 (EG), 工业级, 四川石化; 苯二甲酸乙二醇酯 (r-BHET), 市售; 乙二醇梯, 工业级, 仪化大康; 磷酸, 工业级, 上海源叶生物科技有限公司; 红蓝剂, 工业级, 嘉洛斯塑料着色 (苏州) 有限公司。

1.2 设备及仪器

100 L 合成装置, 扬州惠通化工技术有限公司; 注塑机, MA1600/540, 海天塑机集团有限公司; 黏度分析仪: 3H-2000 系列, 贝士德仪器科技 (北京) 有限公司; 色度仪, labScan XE, Hunterlab; 缺口冲击试验机, QT-7045-MDL, 高铁检测仪器有限公司; 电子拉力试验机, 深圳万测实验设备有限公司; 热变形温度仪, SS-3900HV3, 松源仪器有限公司; 差热扫描量热仪, DSC214, 德国耐驰公司; 热重分析仪, TG209 F1, 德国耐驰公司。

1.3 试样的制备

按一定比例将 PTA、EG、r-BHET 加入酯化釜, 氮气压力 0.3 MPa, 逐步升温至 240~260 °C, 根据出

作者简介: 周欣 (1973-), 男, 副高级工程师, 从事功能性聚酯研发及企业管理工作。

收稿日期: 2024-03-21

水量判断反应程度，出水量达理论出水量的 95% 对酯化釜泄压，酯化阶段完成后加入催化剂、稳定剂等助剂，利用氮气压力将反应物转入缩聚釜，缩聚温度 278~280 °C，待搅拌器电流达到设定值后进行排样切粒。r-BHET 的加量设置为 0、30%、50%、100%。

将各配方 PET 样品置于烘箱，在 130 °C 温度下干燥 4~5 h，使用注塑机注塑力学性能测试所需标准样条，注塑温度设置为：265 °C、270 °C、265 °C、260 °C、260 °C、255 °C。

1.4 性能测试

常规物性指标（特性黏度、端羧基、二甘醇、色度）测试参照 GB/T 14190—2017 进行；冲击性能测试参照 GB/T 1043.1—2008 进行，拉伸性能测试参照 GB/T 1040.2—2022 进行；采用差热扫描量热仪和热失重分析仪测试样品的热性能，DSC 参数：流速 50 mL/min，升温速率 10 °C/min，首次升温 30~280 °C，二次升温 50~280 °C。TG 参数：升温速率 10 °C/min，室温 ~700 °C。

2 结果及讨论

2.1 常规物性指标

对合成聚酯切片的特性黏度 (IV)、端羧基含量 (—COOH)、二甘醇含量 (DEG)、色度 (Lab) 进行了测试，数据如表 1 所示。不同 r-BHET 加量的样品特性黏度相当，表明相对分子质量相近。端羧基含量可一定程度上反映聚酯的反应程度，其高低对材料热稳定性产生影响，随 r-BHET 加量增加，端羧基含量增加，使用 100% r-BHET 样品端羧基含量高于原生 PET。DEG 含量是衡量生产过程中醚化副反应程度的指标，可以看到，随 r-BHET 含量的增加，DEG 含量降低，分析一方面是由于 r-BHET 的加入使酯化液中的 EG 浓度下降，减少了 DEG 的生成，另一方面也反映出所用 r-BHET 原料 DEG 含量较低。r-BHET 的使用对色度的影响较大，与原生 PET 相比，含 r-BHET 切片颜色偏暗黄，b 值大于 2，表明 r-BHET 在反应过程中易发生热降解和热氧化降解。

表 1 常规物性指标

指标	原生 PET	30% r-BHET	50% r-BHET	100% r-BHET
IV/(dl·g ⁻¹)	0.622	0.616	0.620	0.633
—COOH/(mol·t ⁻¹)	25.29	14.86	19.33	36.47
DEG/(质量分数)	4.44	3.33	2.39	1.04
L	65.73	54.23	55.12	62.92
a	0.34	-3.11	-0.52	-1.69
b	-2.54	2.23	2.07	2.26

2.2 力学性能

不同 r-BHET 加量 PET 的力学性能数据如表 2 所示，原生 PET 冲击强度为 3.7 MPa，拉伸强度为 55.7 MPa，30% r-BHET、50% r-BHET、100% r-BHET 加量 PET 的冲击强度分别为 3.5 MPa、3.4 MPa、3.6 MPa，拉伸强度分别为 55.2 MPa、56.3 MPa、53.0

MPa，断裂伸长率分别为 196%、81%、57%、172%。随 r-BHET 加量增加，冲击强度和拉伸强度未呈现规律性变化，总体与原生 PET 数据持平。原生 PET 断裂伸长率为 196%，部分加入 r-BHET 使断裂伸长率显著降低，100% 使用 r-BHET 所得 PET 的断裂伸长率略低于原生 PET。

表 2 力学性能

指标	原生 PET	30% r-BHET	50% r-BHET	100% r-BHET
冲击强度 /MPa	3.7	3.5	3.4	3.6
拉伸强度 /MPa	55.7	55.2	56.3	53.0
断裂伸长率 /%	196	81	57	152

2.3 热性能

不同 r-BHET 加量 PET 的玻璃化转变温度 (T_g)、熔点 (T_m)、失重 5% 温度 (T_{5%})、最大失重速率温度 (T_{max}) 如表 3 所示，随 r-BHET 的加入，PET 的玻璃化转变温度和熔点逐渐升高，加量为 100% r-BHET 所得 PET 玻璃化转变温度为 76.4 °C，熔点为 250.9 °C，较原生 PET 有较大提高，推测是 DEG 含量减少，带

来的体系热稳定性提高。同样的，较原生 PET，加入 r-BHET 后切片的失重 5% 温度和最大失重速率温度略有提高。

2.4 催化剂对缩聚时间和色度的影响

催化剂的使用是影响聚酯切片品质的关键因素，使用环保型钛系催化剂替代锆系催化剂越来越收到重视，本研究进一步使用 100% r-BHET 合成了不同钛

表3 热性能

指标	原生 PET	30% r-BHET	50% r-BHET	100% r-BHET
$T_g/^\circ\text{C}$	70.5	72.6	75.7	76.4
$T_m/^\circ\text{C}$	244.4	244.6	247.8	250.9
$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	410	415	412	413
$T_{\max}/^\circ\text{C}$	449	453	450	452

催化剂添加量的PET,对缩聚时间和色度的影响如表4所示。钛添加量由 3×10^{-6} 增加至 10×10^{-6} ,缩聚时间由120 min减少至82 min。钛催化剂催化活性最高,反应速度快,但对副反应的催化活性也比其它催化剂高,随钛加量增加, b 值先降低后升高,钛添加量 10×10^{-6} 时, L 值最低为58.12, b 值最高为3.18。钛催化剂的使用可缩短有效减少缩聚时间,但同时加剧了副反应程度, b 值依然较高。

表4 催化剂对缩聚时间和色度的影响

锆添加量/ $\times 10^{-6}$	钛添加量/ $\times 10^{-6}$	缩聚时间/min	L	b
220	0	95	62.92	2.26
0	3	120	59.62	2.78
0	5	106	61.56	2.32
0	7	92	61.28	2.67
0	10	82	58.12	3.18

2.5 稳定剂对缩聚时间和色度的影响

选用磷酸、磷酸三甲酯(TMP)、磷酸三苯酯(TPP)三乙基磷酸酯(TEPA)为热稳定剂合成100% r-BHET加量PET,考察了相同磷含量条件下(20×10^{-6})不同稳定剂对缩聚时间和色度的影响,结果如表5所示。从表中可以看到,选用不同稳定剂,缩聚时间介于88~95 min, L 值介于62.92~64.05, b 值介于1.83~2.26,相同磷含量条件下,以TEPA为稳定剂缩聚时间最短, b 值最低,为1.83。TEPA具有较高的沸点以及与聚酯良好的配位性,表现出对热降解反应更佳的抑制效果。

表5 稳定剂对缩聚时间和色度的影响

稳定剂	缩聚时间/min	L	b
磷酸	95	62.92	2.26
TMP	92	63.12	2.03
TPP	90	64.05	1.95
TEPA	88	63.27	1.83

2.6 红蓝剂用量对色度的影响

r-BHET的加入使切片颜色偏黄, b 值偏高问题显著,红蓝剂可对切片色度进行有效调节,选用TEPA为稳定剂基础上,考察了红蓝剂的使用对100% r-BHET加量PET切片色度的影响,结果如表6所示。随蓝剂加量的增加, b 值逐渐降低,红剂加量为0时,蓝剂加量从0增加到 1.8×10^{-6} , b 值由1.83降低到1.02,但 L 值和 a 值同样随之降低。红剂的加入可

提高 a 值,但当红蓝剂加入总量过大时, L 值明显降低,切片变暗,红蓝剂总量由0增加到为 3.0×10^{-6} 时,切片 L 值由63.27降低至56.27。

表6 红蓝剂用量对色度的影响

红剂/ $\times 10^{-6}$	蓝剂/ $\times 10^{-6}$	L	a	b
0	0	63.27	-1.69	1.83
0	0.6	62.32	-1.72	1.65
0	1.2	61.75	-1.84	1.43
0	1.8	60.46	-1.93	1.02
0.6	1.2	59.32	-1.74	1.52
1.2	1.2	57.93	-1.52	1.59
1.2	1.8	56.27	-1.08	1.58

3 结论

(1) 合成了不同r-BHET加量PET,随r-BHET加量的增加,端羧基含量增加,DEG含量降低。r-BHET的使用对色度的影响较大, b 值大于2,颜色偏暗黄。

(2) 与原生PET相比,r-BHET的加入对PET力学性能的影响不大,100% r-BHET合成PET和原生PET力学性能指标基本持平。r-BHET的加入提高了PET的热稳定性,随r-BHET加量的增加,玻璃化转变温度和熔点逐渐升高。

(3) 使用钛催化剂替代锆催化剂 b 值进一步提高,选用锆催化剂、TEPA为稳定剂,配合红蓝剂调色可一定程度上降低 b 值介于1~2。

参考文献:

- [1] 刘潇. 循环利用聚酯纤维再生资源变废为宝潜力巨大[J]. 聚酯工业, 2017,30(03):23-26.
- [2] 王文茜, 闫柯柯, 冯传意, 等. 废旧塑料的回收与利用[J]. 再生资源与循环经济, 2024,17(01):48-50.
- [3] 刘奇汶, 毕莹莹, 董黎明, 等. 基于生命周期评价的原生和再生PET纤维环境影响对比分析[J]. 环境工程技术学报, 2023,13(04):1 635-1 642.
- [4] 温浩宇, 阳培翔, 高灵强, 等. PET包装材料的绿色环保性能浅析[J]. 橡塑技术与装备, 2021,47(10):19-22.
- [5] 赵恬娇, 董亚鹏, 王淑惠, 等. 回收PET力学性能改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023,51(10):167-172.
- [6] 肖勇, 周欣, 李俊峰, 等. 废弃PET和PE合金的制备及力学性能研究[J]. 聚酯工业, 2019,32(01):19-21.
- [7] Raheem A B, Noor Z Z, Hassan A, et al. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 225:1 052-1 064.
- [8] 王家伟, 陈延明, 李良, 等. 废旧聚酯化学回收研究进展[J]. 塑料科技, 2022,50(08):108-113.
- [9] 邢玉静, 严玉蓉, 吴松平, 等. PET解聚方法研究进展[J]. 合成纤维工业, 2020,43(05):48-55.

[10] Huang J, Yan D, Dong H, et al. Removal of trace amount impurities in glycolytic monomer of polyethylene

terephthalate by recrystallization[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(5):106-117.

Synthesis and performance study of chemically recycled PET

Zhou Xin^{1,2}, Zhou Yi^{1,2}, Deng Xiaoliang^{1,2}, Wen Haoyu^{1,2}

(1.Sichuan Yibin Plus Packaging Material Co. LTD., Yibin 644007, Sichuan, China;
2.Sichuan Yibin Jiang'an Plus New Material Co. LTD., Yibin 644234, Sichuan, China)

Abstract: This article synthesized polyethylene terephthalate (PET) with different amounts of r-BHET added, using chemically recovered and purified ethylene glycol phthalate (r-BHET) as raw material. The effect of r-BHET addition on performance was investigated. The results showed that the addition of r-BHET resulted in a darker yellow color in PET slices; The mechanical properties are equivalent to those of native PET; The thermal performance is slightly better than that of native PET. Meanwhile, based on this, the effects of catalysts, stabilizers, and red blue agents on the chromaticity of PET obtained from 100% r-BHET were further investigated.

Key words: chemical recovery; synthesis; PET; mechanical property

(R-03)

韩泰 iON evo SUV 轮胎获得《Auto Bild》典范评级

Hankook iON evo SUV tires have received a model rating from AUTO BILD

日前，德国专业媒体《Auto Bild》最新新能源轮胎测试成绩出炉，韩泰 iON evo SUV 轮胎获得“典范”评级。《Auto Bild》对轮胎的评级分为四级，自上而下分别是“典范”“优秀”“令人满意”“有条件的推荐”。iON evo SUV 作为专为新能源车打造的高性能 SUV 轮胎，获得《Auto Bild》典范评级，再次证明了韩泰 iON 在新能源轮胎领域的前沿位置。

《Auto Bild》是德国权威的汽车杂志，以其对汽车和轮胎的性能评估而闻名。此次评价比较了全球 8 个品牌的新能源 SUV 轮胎，对能够提高电动 SUV 驾乘体验的 11 项轮胎性能进行了测试，包括制动、滚动阻力、操控和噪音等。

在所有受测轮胎中，韩泰 iON evo SUV 因其优良的动力性和平衡的驾驶性能脱颖而出，获得“典范”评级。它在“干地制动”和“通过噪音”测试项目中表现最佳，这两项指标都是确保电动汽车安全性和舒适性的关键。

作为韩泰旗下首个新能源轮胎系列，iON 诞生于 2022 年。得益于在新能源轮胎领域长期研发和实践积累的韩泰 EVOlution 技术，韩泰 iON 新能源轮胎实现了低噪音、高舒适性、低滚动阻力、高强度高耐磨、高抓地力的综合优势。因此，一经推出就在欧盟轮胎标签认证中获得了 A/A/A 评级，代表 iON 轮胎在滚动阻力、湿地抓地力和轮胎噪音方面都达到了优秀水平。2023 年 5 月，韩泰 iON 轮胎登陆中国市场，推出 iON ST AS 舒适型新能源轮胎（及 SUV 版本）和 iON evo 高性能新能源轮胎（及 SUV 版本）。

过去两年，iON 凭借其卓越的性能和设计，在汽车专业测试和全球设计奖项中获得了多项荣誉。2023 年 4 月，iON evo 在《Auto Bild》的新能源轮胎测试中获得测试成绩第一名，在湿地制动、干地制动、滚动阻力和操控性四个测试项目中均获得了最高分。同年，该轮胎还先后荣获“iF 产品设计奖”和“红点奖 - 产品设计类大奖”这两大全球公认的著名设计奖，其环保理念和创新设计得到了高度肯定。此次，iON evo 的 SUV 版本也在《Auto Bild》测试中获得“典范评级”，再次证明了 iON 实力不凡。

编自“中国轮胎商务网”

(R-03)