

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.01.024

双酸型吡啶离子液体的制备及催化降解瓶级聚酯的应用

李昌辉, 廖张斌, 刘春源, 汤振琪, 江泊希, 郭立颖

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁辽阳 111003)

摘要: 以直接合成法制备了五种吡啶类双酸型离子液体催化剂 *N*-3-磺酸基-丙基吡啶氯代金属酸盐, 并对其化学结构进行了表征与分析。以矿泉水瓶为反应底物, 研究了五种双酸型离子液体催化剂催化瓶级聚酯醇解的能力, 并对降解产物对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(BHET)进行了化学结构分析。同时, 研究了五种双酸型离子液体用于催化降解产物再聚合的能力。结果表明, 制得了具有目标结构的五种双酸型离子液体催化剂, 其中 *N*-3-磺酸基-丙基吡啶氯代铁酸盐(PyPSCI-FeCl₃)的催化醇解性能最优, 在反应温度为210℃、反应时间为8 h的条件下降解矿泉水瓶, 瓶级聚酯醇解率为92.8%, BHET收率可达90.33%。在聚合反应中, 催化剂PyPSCI-FeCl₃的催化性能最优, 在温度为270℃、预缩聚0.5 h及温度285℃、终缩聚2 h的工艺条件下, 其聚合产物黏均分子量可达12 538。这说明制备的双酸型离子液体催化剂对聚酯的降解和再聚合都表现出优良的催化性能, 有利于废旧瓶级聚酯的再利用。

关键词: 离子液体; 瓶级聚酯; 催化剂; 降解; 聚合

中图分类号: TQ323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)01-0138-05

Preparation of Pyridine Diacid Comprising Ionic Liquid and Its Application in Catalytic Degradation of Bottle Grade Polyester

Li Changhui, Liao Zhangbin, Liu Chunyuan, Tang Zhenqi, Jiang Boxi, Guo Liying

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract : Five diacid comprising ionic liquid catalysts *N*-3-sulfonic acid group-propyl pyridine chloride metal salts were prepared by direct synthetic method, and their chemical structures were characterized and analyzed. The ability of the five diacid comprising ionic liquid catalysts to catalyze the alcoholysis of bottle grade polyester was studied with the mineral water bottle as reaction substrate, and the chemical structure of degradation product bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) was analyzed. Then, the ability of the five diacid comprising ionic liquid catalysts to catalyze the repolymerization of BHET was studied. The results show that the five diacid comprising ionic liquid catalysts are a target product, wherein the catalytic alcoholysis performance of *N*-3-sulfonic acid group-propyl pyridine chloride iron salt (PyPSCI-FeCl₃) is optimal, the alcoholysis rate of the bottle grade polyester is 92.8% and the BHET yield can reach 90.33% when the mineral water bottle is degraded at 210℃ for 8 h. In the polymerization reaction, the catalytic performance of catalyst PyPSCI-FeCl₃ is the best. Under the process conditions of pre-polycondensation at 270℃ for 0.5 h, final polycondensation at 285℃ for 2 h, the viscosity average molecular weight of the polymerization product can reach 12 538. This shows that the diacid comprising ionic liquid catalyst shows excellent catalytic performance for the degradation and repolymerization of polyester, which is beneficial to the reuse of waste bottle grade polyester.

Keywords : ionic liquid ; bottle grade polyester ; catalyst ; degradation ; polymerization

自然界每年自然分解塑料制品的速度远不及人类生产的速度^[1-2], 其中聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为使用量最大的瓶级聚酯被广泛应用于包

装等领域。据报道, PET使用后产生的废弃物因对大气和微生物试剂有极强的抵抗性, 使其自然分解周期长达48年以上^[3]。因此, 对PET废弃物进行

基金项目: 辽宁省教育厅重点项目(LZGD2020005), 辽宁省大学生创新创业计划项目(202110142033)

通信作者: 郭立颖, 博士, 副教授, 主要从事离子液体结构设计与制备及其改性高分子材料或工业催化等方面的研究

收稿日期: 2021-11-07

引用格式: 李昌辉, 廖张斌, 刘春源, 等. 双酸型吡啶离子液体的制备及催化降解瓶级聚酯的应用[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1):138-142.

Li Changhui, Liao Zhangbin, Liu Chunyuan, et al. Preparation of pyridine diacid comprising ionic liquid and its application in catalytic degradation of bottle grade polyester[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):138-142.

有效降解已成为当今世界急需解决的问题之一。

离子液体是在室温或室温附近温度下呈液态的由离子构成的物质,又称为室温离子液体、室温熔融盐、有机离子液体等。相比于传统的溶剂,如有机熔剂、水、超临界流体等,离子液体具有更多的优点。如熔点高、不挥发、结构可设计等,使其广泛应用于生物催化、萃取分离、有机合成、功能材料制备等诸多领域^[4-9]。

离子液体催化剂上的官能团在降解过程中易与乙二醇形成氢键,活化了乙二醇上的羟基氧^[10],并且催化剂以及醇分子会占据高分子所形成的空穴。大分子由于溶胀作用,分子链间距变大,分子间作用力变弱,这时醇分子中的高亲核氧原子攻击高分子的羰基碳原子并使其断键,生成新的酯键,同时氢键断裂,催化剂阴阳离子基团重新整合成原结构,至此高分子链完成一次解聚。随后催化剂再在活性位点上对下一个高分子进行吸附,继续催化降解,反应解聚过程在分子链上随机位置发生,直至高分子完全解聚成单体^[11-14]。

通过设计离子液体酸性位点、调节离子液体侧链长度和稳定性,笔者制备了具有 Bronsted-Lewis 双重酸性的吡啶离子液体催化剂(双酸型离子液体催化剂),并将其应用于瓶级聚酯的醇解反应,以实现离子液体催化体系的多功能化和高效率化^[15]。考察了 lewis 酸盐(以 MCl_x 表示, M 代表某种二价或三价金属元素, x 为 2 或 3) 种类等对瓶级聚酯醇解率和醇解产物对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(BHET)收率的影响,探究了该催化剂降解废弃矿泉水瓶的性能以及催化 BHET 再聚合的能力。与直接将废旧瓶级聚酯再造粒相比,笔者得到的降解产物可作为聚合单体再次利用,以实现聚酯的保级再利用。该研究为催化降解瓶级聚酯及其它类型的塑料提供了一种新技术,为解决塑料污染物排放带来的环境压力以及资源循环利用等问题提供借鉴^[16]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

吡啶、1,3-丙烷磺酸内酯、三氯化铁($FeCl_3$)、氯化锌($ZnCl_2$)、氯化铜($CuCl_2$)、三氯化铝($AlCl_3$)、氯化镍($NiCl_2$)、乙酸乙酯、乙二醇、无水乙醇、苯酚、四氯乙烷:分析纯,阿拉丁试剂公司;

矿泉水瓶(瓶级聚酯):市售。

1.2 主要设备及仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,巩

义予华仪器有限责任公司;

旋转蒸发器:RE-52C 型,上海亚荣生化仪器厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:MAGNA-IR750 型,美国尼高力仪器公司;

核磁共振仪:BRUKER III HD 型,德国布鲁克公司;

乌氏黏度计:毛细管内径 0.7 mm,上海宝山起航玻璃仪器厂;

循环水泵:SHZ-D(III) 型,巩义予华仪器有限责任公司。

1.3 实验过程

(1) 双酸型离子液体催化剂的制备。

称取 1,3-丙烷磺酸内酯 61.07 g (0.5 mol)、吡啶 39.55 g (0.5 mol),并量取溶剂乙酸乙酯 350 mL 于圆底烧瓶中混合磁力搅拌,在回流下室温反应 6 h,反应结束后减压抽滤时用乙酸乙酯洗涤滤饼,并在真空干燥箱中 80℃ 真空干燥^[17],即可得到中间产物 *N*-3-磺酸基-丙基吡啶内盐(PyPS)。

称取 0.1 mol 中间产物 PyPS,用蒸馏水在室温下溶解,同时加入 100 mL 1 mol/L 的稀盐酸,先 30℃ 搅拌反应 0.5 h,再升温至 90℃ 反应 4 h,反应结束后除水,得到淡黄色初产物 *N*-3-磺酸基-丙基吡啶氯盐(PyPSCl)。

称取 0.1 mol 的 PyPSCl,在氮气保护^[18]下搅拌加热至 30℃,全部熔融后加入 0.2 mol MCl_x ,升温至 80℃ 使其全部溶解,再搅拌 2 h,得到终产物 *N*-3-磺酸基-丙基吡啶氯代金属酸盐(PyPSCl- MCl_x),其中 MCl_x 分别为 $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $AlCl_3$ 和 $NiCl_2$ 。以 $FeCl_3$ 为例,制备过程如图 1 所示。

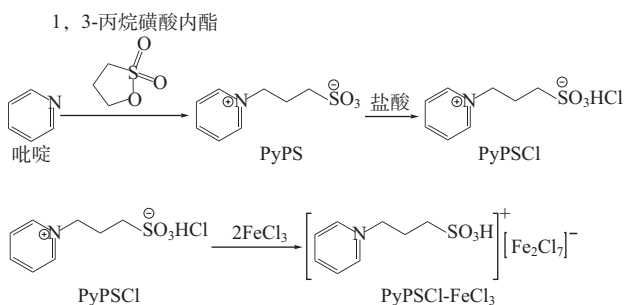


图 1 $PyPSCl-FeCl_3$ 的制备过程

(2) 双酸型离子液体催化降解瓶级聚酯的应用。

以矿泉水瓶作为醇解反应底物,用双酸型离子液体催化剂对其进行降解。取洗净烘干的矿泉水瓶,处理成 1 mm × 1 mm 的片状原料;取片状原料 5.00 g,乙二醇 30 g,双酸型离子液体催化剂 1.00 g

(体系总质量 2.8%) 于三口烧瓶中,用氮气置换氛围进行保护。将三口烧瓶置于带有磁力搅拌温控功能的电加热套中,210℃下冷凝回流反应 8 h。反应结束后趁热抽滤,乙二醇洗涤后得滤饼,真空干燥滤饼并称重得到滤渣质量;将滤液静置分层,底层为离子液体催化剂直接回收再利用,上层液体在 120℃下减压蒸馏,馏出液为剩余溶剂乙二醇,蒸馏残余物为产物 BHET^[19],称重得到产物质量。根据文献[20]计算出瓶级聚酯醇解率以及 BHET 收率。

(3) 双酸型离子液体催化降解产物再聚合的应用。

以醇解产物为反应底物,用双酸型离子液体催化剂对其进行聚合。取降解得到的 BHET 30 g,双酸型离子液体催化剂 0.5 g 于三口烧瓶中,持续通氮气保护。逐步升温至 260℃后开启机械搅拌,并升温至 270℃,开启真空水泵并调节抽真空(-0.08 MPa)预缩聚 0.5 h,升温至 285℃,调节水泵(-0.1 MPa)再终缩聚反应 2 h。反应完成后,氮气下,关闭循环水泵,将产物倒出,可得聚合产物 PET。

1.4 测试与表征

FTIR 测试: 采用 FTIR 仪对制备的离子液体催化剂所含有的特征基团进行测定与表征,波数范围为 400~4000 cm⁻¹。

核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 测试: 在室温条件下通过 ¹H-NMR 分析确定催化剂及降解产物氢元素所在位置以及数量,进而分析合成催化剂及降解产物理论结构的正确性。

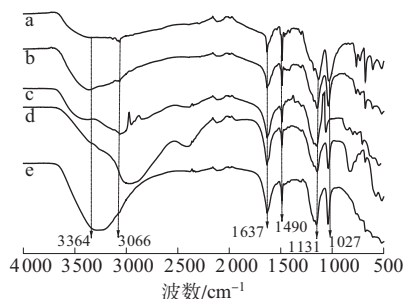
黏均分子量测试: 将苯酚和四氯乙烷按质量比 1:1 配置成空白溶液,用乌氏黏度计在 25℃下恒温 15 min 后测定空白溶液的流经时间,再取 0.125 g PET 研磨成粉末后置于 25 mL 容量瓶中,加入 20 mL 四氯乙烷苯酚溶液于 80℃溶解,溶解后逐步滴加混合溶液定容至 25 mL。将配好的溶剂用 G2[#] 砂芯漏斗过滤至乌氏黏度计中,25℃恒温 15 min 后,测其三次流经时间并取平均值(误差小于 0.2 s),可求得其黏均分子量。

2 结果与讨论

2.1 双酸型离子液体催化剂的 FTIR 分析

图 2 是双酸型离子液体体系催化剂 PyPSCI-MCl_x 的 FTIR 谱图。从图 2 可知, —SO₃ 磺酸基的特征吸收峰出现在 1131 cm⁻¹ 处和 1027 cm⁻¹ 处, —CH₃ 和 —CH₂— 的特征吸收峰分别出现在 3364 cm⁻¹ 处和 3066 cm⁻¹ 处,吡啶环上的 —C=N

键的伸缩振动吸收峰和吡啶环的弯曲振动峰分别位于 1637 cm⁻¹ 处和 1490 cm⁻¹ 处。在 3610 cm⁻¹ 和 820 cm⁻¹ 附近没有出现磺酸内酯环的弯曲振动峰,说明原料 1,3-丙烷磺酸内酯已经开环。因此,从上述对 FTIR 谱图的分析可以初步说明 PyPSCI 系列离子液体催化剂制备成功。



a—PyPSCI-FeCl₃; b—PyPSCI-ZnCl₂; c—PyPSCI-CuCl₂;
d—PyPSCI-AlCl₃; e—PyPSCI-NiCl₂

图 2 PyPSCI-MCl_x 的 FTIR 谱图

2.2 双酸型离子液体催化剂的 ¹H-NMR 分析

所制备的一系列双酸型离子液体中,阳离子部分结构相同,阴离子部分不含氢,因此对其中一种进行 ¹H-NMR 分析,足以证明双酸型离子液体制备成功。图 3 是 PyPSCI-FeCl₃ 的 ¹H-NMR 谱图。在图 3 中,化学位移 δ=3.99 处对应烷基链段中与吡啶环上 N 原子相连的亚甲基及其临近亚甲基的 H 原子, δ=4.67 处对应烷基链段中与磺酸基相连的亚甲基的 H 原子; δ=1.16 处对应磺酸基中 —OH 上的活泼 H, 在 δ=8.08 和 δ=8.53 以及 δ=9.03 处出现的峰对应吡啶环上与 C 相连的 H 原子。经积分计算原子数量符合分子设计,可以初步证明 PyPSCI-FeCl₃ (PyPSCI 与 FeCl₃ 的物质的量之比为 0.67) 离子液体催化剂制备成功。

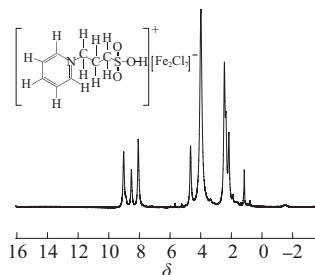


图 3 PyPSCI-FeCl₃ 的 ¹H-NMR 谱图

2.3 瓶级聚酯降解反应

将合成的五种双酸型离子液体催化剂用于催化瓶级聚酯的乙二醇降解反应,考察催化剂 Lewis 酸性强度对瓶片的醇解率以及醇解产物 BHET 产率的影响,反应温度为 210℃,反应时间为 8 h,催化

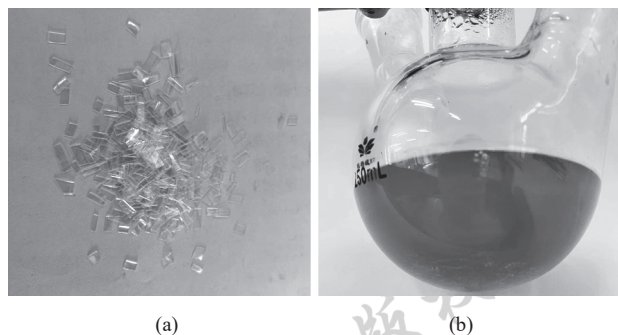
剂的用量为反应体系总质量的 2.8%,相应结果列于表 1。

表 1 不同种类双酸型离子液体催化剂催化瓶级聚酯

降解反应的醇解率及 BHET 收率 %		
催化剂种类	醇解率	BHET 收率
PyPSCI-FeCl ₃	92.8	90.33
PyPSCI-ZnCl ₂	89.7	86.51
PyPSCI-CuCl ₂	80.2	74.49
PyPSCI-AlCl ₃	66.1	52.16
PyPSCI-NiCl ₂	53.9	33.74

表 1 中的数据表明,不同催化剂因其提供的 Lewis 酸性不同,导致催化瓶级聚酯的醇解率和产物 BHET 收率不同。对比表 1 的数据可知,FeCl₃ 对应的催化剂 PyPSCI-FeCl₃ 催化性能最佳,在该条件下瓶级聚酯醇解率为 92.8%,BHET 收率为 90.33%。

其中以 PyPSCI-FeCl₃ 作催化剂时,实验用片状原料及反应过程底物状态如图 4 所示。



(a) (b)

a—片状原料; b—反应底物

图 4 实验用片状原料及反应过程中底物状态

2.4 降解产物结构表征

对瓶级聚酯降解反应产物 BHET 进行了 ¹H-NMR 分析,结果如图 5 所示。

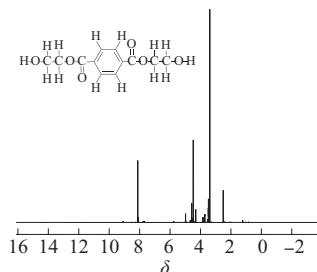


图 5 BHET 的 ¹H-NMR 谱图

在图 5 中, $\delta=8.12$ 处对应苯环上的四个 H 原子, $\delta=4.99$ 处对应端羟基—OH 中的活泼氢原子, $\delta=3.71$ 处对应分子链中与酯基直接相连的亚甲基—CH₂—上的活泼氢原子, $\delta=3.49$ 处对应的是与端羟基直接相连的亚甲基—CH₂—上的活泼氢原子。由此可以判定产物为 BHET。

2.5 聚合产物黏均分子量测量

将合成的五种双酸型离子液体催化剂用于催化降解产物 BHET 的本体聚合反应,考察催化剂 Lewis 酸性强度对产物 PET 的黏均分子量的影响,结果列于表 2。

表 2 不同种类双酸型离子液体催化剂催化 BHET 再聚合

PET 的黏均分子量	
催化剂种类	黏均分子量
PyPSCI-FeCl ₃	12 538
PyPSCI-ZnCl ₂	9 114
PyPSCI-CuCl ₂	8 105
PyPSCI-AlCl ₃	6 451
PyPSCI-NiCl ₂	7 108

表 2 中的数据表明,不同催化剂因其提供的 Lewis 酸性不同,导致生成的 PET 黏均分子量不同。其中,FeCl₃ 对应的催化剂 PyPSCI-FeCl₃ 催化性能最佳,该条件下再聚合产物 PET 的黏均分子量可达 12 538。

其中以 PyPSCI-FeCl₃ 作催化剂时,再聚合产物 PET 的实物照片如图 6 所示。

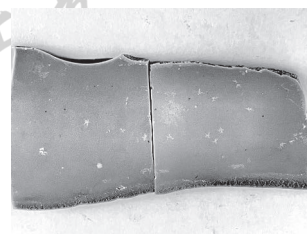


图 6 再聚合产物 PET 的实物照片

3 结论

(1) 合成的双酸型吡啶离子液体催化剂可有效降解瓶级聚酯,并且为良好的聚合催化剂。

(2) 催化剂 PyPSCI-FeCl₃ 催化效果最优,在反应温度为 210℃、反应时间为 8 h 的条件下,瓶级聚酯醇解率达到 92.8%,降解产物 BHET 收率达 90.33%

(3) 在 270℃预缩聚 0.5 h,285℃终缩聚 2 h 的条件下,催化剂 PyPSCI-FeCl₃ 催化 BHET 再聚合生成的产物 PET 黏均分子量可达 12 538。

(4) 该催化剂在催化降解和聚合两方面都具有较好的效果,且在催化降解时条件温和易控,符合绿色发展理念,在聚酯回收再利用方面将呈现出良好的应用前景与巨大的发展潜力。

参考文献

- [1] Rao C V, Rout A, Venkatesan K A. Aggregation behavior of ionic liquid in molecular liquid medium:a dynamic light scattering study[J]. Separation Science and Technology,2021,56(4):757-765.

- [2] 陈世明,余天石,葛明桥. 废弃聚酯醇解液中乙二醇回收工艺的研究[J]. 化工新型材料,2015,43(2):40-42.
Chen Shiming, Yu Tianshi, Ge Mingqiao. Study on the recycling process of ethylene glycol in waste polyester alcoholysis liquid[J]. New Chemical Materials,2015,43(2):40-42.
- [3] Yuan Yan, Li Zhengqian, Peng Xiuping, et al. Advanced sulfur cathode with polymer gel coating absorbing ionic liquid-containing electrolyte[J]. Journal of Solid State Electrochemistry,2021,25(4):1393-1399.
- [4] 石佳,林强,朱祺东,等. 离子液体的合成研究进展[C]// 中国环境科学学会学术年会论文集(2016). 北京: 中国环境科学学会,2016:3928-3930.
Shi Jia, Lin Qiang, Zhu Qidong, et al. Progress in synthesis of ionic liquids[C]//Annual Conference Proceedings of Chinese Society for Environmental Sciences (2016). Beijing:Chinese Society for Environmental Sciences,2016:3928-3930.
- [5] 范杰平,曹婧,孔涛,等. 离子液体的合成、纯化及回收方法研究进展[J]. 南昌大学学报:工科版,2009,31(4):334-338.
Fan Jieping, Cao Jing, Kong Tao, et al. Review of synthesis, purification and recycling of ionic liquid[J]. Journal of Nanchang University:Engineering & Technology,2009,31(4):334-338.
- [6] 郭立颖,马秀云,王立岩,等. 氯化1-氨基聚醚-3-甲基咪唑离子液体的制备与催化性能[J]. 化工进展,2017,36(2):581-587.
Guo Liying, Ma Xiuyun, Wang Liyan, et al. Preparation and catalytic properties of chloride 1-amino polyether-3-methyl imidazole ionic liquid[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2017,36(2):581-587.
- [7] 齐超,杨林,康艳红. 水对[BmimCl]/AlCl₃离子液体中活性离子的影响[J]. 沈阳师范大学学报:自然科学版,2016,34(1):74-77.
Qi Chao, Yang Lin, Kang Yanhong. Influence of water on active ion in [BmimCl]/AlCl₃ ionic liquid [J]. Journal of Shenyang Normal University:Natural Science Edition,2016,34(1):74-77.
- [8] 石开宇,郭立颖,王逸蓉,等. PET降解方法及离子液体催化剂的研究进展[J]. 塑料,2019,48(3):42-45.
Shi Kaiyu, Guo Liying, Wang Yirong, et al. Advances in PET degradation methods and ionic liquid catalysts[J]. Plastics,2019,48(3):42-45.
- [9] Wei Ren, Song Chen, Gräning D, et al. Conformational fitting of a flexible oligomeric substrate does not explain the enzymatic PET degradation[J]. Nature Communications,2019,10(1). DOI:10.1038/s41467-019-13492-9.
- [10] Yue Q F, Wang C X, Zhang L N, et al. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts[J]. Polymer Degradation and Stability,2011,96(4):399-403.
- [11] de Luna A M, Shaikh F U A. Anisotropy and bond behaviour of recycled polyethylene terephthalate (PET) fibre as concrete reinforcement[J]. Construction and Building Materials,2020,265. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.120331.
- [12] Ryu J R, Yook S W, Kal S H, et al. Development of high-insulation packaging using recycled PET and comparison of insulation performance with existing styrofoam and paper boxes[J]. Korean Journal of Packaging Science & Technology,2019,25(3):111-116.
- [13] Smuga-Kogut M, Kogut T, Markiewicz R, et al. Use of machine learning methods for predicting amount of bioethanol obtained from lignocellulosic biomass with the use of ionic liquids for pretreatment[J]. Energies,2021,14(1). DOI:10.3390/en14010243.
- [14] Rigail-Cedeño A F, Diaz-Barrios A, Gallardo-Bastidas J, et al. Recycled HDPE/PET clay nanocomposites[J]. Key Engineering Materials,2019,821:67-73.
- [15] Lee A, Liew M S. Tertiary recycling of plastics waste:an analysis of feedstock, chemical and biological degradation methods[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management,2021,23:32-43.
- [16] Mohanan N, Montazer Z, Sharma P K, et al. Microbial and enzymatic degradation of synthetic plastics[J]. Frontiers in Microbiology,2020,11. DOI:10.3389/fmicb.2020.580709.
- [17] Paula T P, Marques M F V, da Costa Marques M R. Influence of mesoporous structure ZSM-5 zeolite on the degradation of Urban plastics waste[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2019,138(5):3689-3699.
- [18] Chulkov V N, Bludenko A V, Ponomarev A V. Radiation-thermal degradation of waste plastics[J]. High Energy Chemistry,2019,53(5):365-370.
- [19] Patnaik S, Kumar S, Panda A K. Kinetics of thermal degradation of non-woven plastics:Model-free kinetic approach[J]. Chemistry Select,2019,4(27):8054-8060.
- [20] 李海燕,刘仕伟,于世涛. 双酸型离子液体催化废PET醇解制备对苯二甲酸二丁酯研究[J]. 大连理工大学学报,2018,58(4):342-347.
Li Haiyan, Liu Shiwei, Yu Shitao. Study of preparation of dibutyl terephthalate by alcoholysis of waste PET catalyzed by diacid ionic liquid[J]. Journal of Dalian University of Technology,2018,58(4):342-347.