

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.018

Mn-Zn 铁氧体磁性固体催化剂催化降解涤棉混纺物^{*}

黄继明¹, 汤旭¹, 沈家国¹, 吴兰艳¹, 刘润清²

(1. 铜仁学院材料与化学工程学院, 贵州铜仁 554300; 2. 武汉纺织大学化学与化工学院, 武汉 430200)

摘要: 采用流变相前驱物法制备锰锌铁氧体磁性催化剂, 将自制的磁性催化剂用于催化降解废弃涤棉混纺物。通过熔点、傅立叶变换红外光谱、质谱对降解产物进行表征。结果表明, 降解产物主要为对苯二甲酸二乙二醇酯(BHET)单体, 最高回收率达82%, 回收的棉纤维物理力学性能没有破坏, 催化剂可回收重复利用多次。

关键词: 流变相法; 锰锌铁氧体; 废弃涤棉混纺物; 对苯二甲酸二乙二醇酯

中图分类号: TQ341+9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0074-04

Study on the Degradation of Cotton-Polyester Blended Fabric with Mn-Zn Ferrite Magnetic Solid Catalyst

Huang Jiming¹, Tang Xu¹, Shen Jianguo¹, Wu Lanyan¹, Liu Runqing²

(1. School of Material and Chemical Engineering, Tongren College, Tongren 554300, China;

2. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract: Mn-Zn ferrite magnetic catalyst was synthesized by the rheological phase reaction. Home-made catalyst was used for catalytic degradation of cotton-polyester blended fabric. The melting point, Fourier transform infrared spectrometer(FTIR), ion mass spectrometry were adopted to characterize and analyze the degraded products. The results show that BHET is degradation products of polyester. The highest recovery rate of BHET is up to 82%. The mechanical and physical properties of reclaimed cotton fiber are not damaged. The catalyst can be repeatedly used.

Keywords: rheological phase method; Mn-Zn ferrite; waste cotton-polyester blended fabric; bis- β -hydroxyethyl terephthalate

据估算,我国每年约有2000万吨以上的纺织废弃物产生,绝大部分未能有效回收利用。废弃纺织品被作为垃圾丢弃、焚烧、填埋,既浪费资源又污染环境。目前,乙二醇(EG)回收废弃聚对苯二甲酸乙二酯(PET)已经实现工业化^[1]。利用少量的乙二醇作溶剂,废涤棉混纺物在合适的固体催化剂催化下,可以实现废涤棉混纺物完全醇解^[2]。

锰锌铁氧体作为一种特殊晶型结构、磁性能极佳的软磁材料,可作为一种可回收的绿色催化剂^[3]。采用简单易行的流变相前驱物法^[4]制备锰锌铁氧体催化剂催化降解涤纶,可得到化工原料对苯二甲酸二乙二醇酯(BHET)和没有破坏的棉纤维,实现了废弃混纺织物的综合利用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

废弃涤棉混纺物: 剪碎,清洗,低温烘干备用;

EG, 硫酸锰、硫酸锌、硫酸铁、氢氧化钠: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 360型, 赛默飞世尔科技有限公司;

同步热分析仪: TG/DSC1型, 梅特勒-托利多仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6510LA型, 日本JEOL公司;

单纱强力机: HD021N型, 南通宏大实验仪器有限公司;

熔点仪: B-545型, 步琦实验室设备贸易(上海)有限公司;

马弗炉: KSS-XB型, 洛阳高新开发区天创实验电炉厂;

质谱仪: ZAB-HS型, 英国VG公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9023A型, 上海索谱仪器有限公司。

1.3 实验方法

(1) 催化剂的制备^[5-6]。

按锰、锌、铁离子浓度之和与[OH]⁻浓度比为

^{*} 黔科合LH字[2015]7226号, 贵州省教育厅产学研基地资助项目(黔教教基字[2013]133), 黔科合J字LKT[2012]18号, 黔科合LH字[2015]7226号

联系人: 黄继明, 硕士, 主要研究化工助剂的开发与应用

收稿日期: 2016-02-12

1 : 3 要求称取物质。按要求称取铁、锌、锰的硫酸盐,拌匀,加入稍过量的 NaOH 粉末研磨至细微,加入混合溶液(有机溶剂与蒸馏水质量比为 1 : 4),于一定温度下缓慢搅拌浸泡,得到流变态胶状物,移入反应器中,于 80℃ 的烘箱中反应 12 h 后,用热蒸馏水浸洗、过滤,以除去可溶性硫酸盐,用 BaCl₂ 检测滤液中无硫酸根离子后用无水乙醇淋洗一遍,置于烘箱中 80℃ 干燥,待其完全干燥后重新研碎放入马弗炉内于 300℃ 左右煅烧 2 h,即得锰锌铁氧体粉体。

(2) 废涤纶混纺织物的预处理。

将废涤纶混纺物剪成碎片后洗涤干净,配置质量浓度为 1% 的 NaOH 溶液,将其置入溶液中,浸泡处理,持续 2 h,滤去 NaOH 溶液后,洗涤至中性,低温烘干、封装备用。

(3) 涤纶回收率。

分别称取一定质量的预处理过的涤纶混纺物,一定质量的催化剂,适量的 EG,于三口烧瓶中,油浴,冷凝回流一定时间,反应完毕,冷却,趁热过滤得到棉纤维。将反应后的液体倾入到盛有蒸馏水的大烧杯中,搅拌,过滤,将滤液旋转蒸发,控制温度为 70℃ 左右,至一定体积时取出,冷冻 12 h 以上,直至 BHET 单体析出。抽滤,低温烘箱烘干,称重,重结晶。计算 BHET 的回收率 X 。

$$X = \frac{W}{W_0 \times 70\%} \times 100\%$$

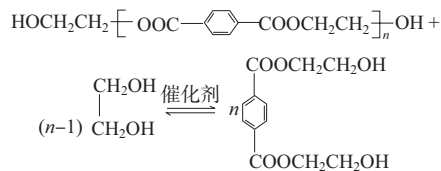
式中: X ——涤纶的回收率, %;

W_0 ——反应前涤纶混纺织物的质量, g;

W ——得到的 BHET 单体的质量, g;

70%——涤纶混纺物中涤纶初始质量分数。

反应方程式:



(4) 分析测试。

按照 GB/T 2910.11-2009 测定试样中棉纤维质量分数为 30%,涤纶的质量分数为 70%。

催化剂的 SEM 分析:取一小部分的催化剂,断面喷金,SEM 观察并拍照。工作电压 15 kV,放大 100 ~ 10 000 倍。

熔点的测定:将样品 BHET 装入细管 4 ~ 6 mm 处,沿着玻璃管坠落夯实。设定一近似值,通过放大镜检查样品变化情况,记录数据。

FTIR 分析测试:取少量样品 BHET 放在玛瑙研钵中,加入少许干燥的 KBr 粉末,混合研磨均匀。用不锈钢钥匙取混合样压片。将压制好的錠片于红外灯下干燥,测试样品 FTIR 谱图。

质谱分析:将 BHET 溶解在甲醇中(固液体积比 1 : 100),用正离子源轰击所制备样品。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 SEM 分析

利用 SEM 对制备出的催化剂粉末进行形貌观察,其照片如图 1 所示。

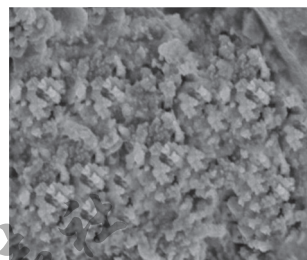


图 1 催化剂的 SEM 照片

从图 1 可以得到,锰锌铁氧体的粒子直径在 2 ~ 3 μm 之间,是立方相结构,小部分粒子呈块状堆积在一起,团聚现象比较严重。其次还可看到,锰锌铁氧体部分表面覆盖着一些纳米颗粒。催化剂团聚是因为锰锌铁氧体是软磁性粒子,相互吸引很难消除,不可能像具有超顺磁性颗粒那样具有良好的分散性^[7]。观察上图边缘仍可看到有大的粒径出现,虽然不多,这表明要进一步优化反应工艺,尽可能避免出现大的颗粒。

2.2 催化剂可重复使用次数

图 2 为催化剂使用次数与 BHET 回收率的关系。锰锌铁氧体具有顺磁性,在外加磁场(磁铁)的作用下易回收利用,是一种良好的绿色催化剂。第一次使用锰锌铁氧体催化剂降解涤纶混纺物, BHET 的回收率达到最大值 82%。随着使用次数的增多,到第 5 次、第 6 次时, BHET 的回收率仍可达到 78%。这表明,随着催化剂使用次数增多,催化剂活性略微降低,但催化降解效果依然较好;催化

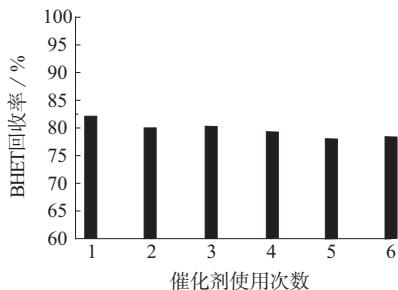


图 2 催化剂使用次数与 BHET 回收率的关系

剂至少可重复使用 6 次,节约了成本。

2.3 降解条件优化

(1) 反应温度对涤棉混纺物降解的影响。

取干净剪碎的涤纶布,加入 EG 溶剂中,在一定时间不同温度下,观察涤纶在 EG 中的溶解度,当温度在 170,180℃时,小部分的涤纶悬浮在溶剂内仍没有降解;涤纶在 EG 的沸点 195,210℃能够完全溶解,形成均一稳定的体系。

表 1 为反应温度对涤棉混纺物降解效果的影响。由表 1 可得到,试验温度 170,180℃时, BHET 回收率比较低,最高只有 35%; 试验温度 210℃时,棉纤维易变黄,棉纤维发生细微的降解,影响了 BHET 回收率,达到 77%; 试验温度 195℃(EG 沸点), BHET 的回收率最大,达到 80%。这是因为当温度达到某一特定温度时,与低温时相比,涤纶分子链段的活动变得更加剧烈,分子链段之间发生不规则的抖动,这些抖动能够产生一些非常微小的空隙,这些空隙能够让大量的 EG 分子进入。另外,此温度下,棉纤维为白色,不影响棉纤维的回收利用。

综合来看,试验温度选用 195℃较为理想。

表 1 反应温度对涤棉混纺物降解效果的影响

试样编号	反应温度 /℃	BHET 回收率 /%	棉纤维颜色
1	170	10	白色
2	180	35	白色
3	195	80	白色
4	210	77	黄色

注:涤棉混纺物:EG:催化剂=1:3:0.01(质量比),油浴加热。

(2) 反应时间对涤棉混纺物降解的影响。

表 2 为反应时间对涤棉混纺物降解效果的影响。从表 2 可以得到,随着反应时间的增加,涤纶逐渐溶解在 EG 溶剂中,降解的产物越来越多,两个小时反应时间 BHET 的回收率已达到最大值 82%,随着时间的延长 BHET 的收率不但没有增加,反而下降了 2%,这说明 2 h 涤纶基本上降解完毕,故选用 2 h 为最优反应时间。

表 2 反应时间对涤棉混纺物降解效果的影响

试样编号	反应时间 /h	BHET 回收率 /%	棉纤维颜色
1	1	55	白色
2	1.5	78	白色
3	2	82	白色
4	2.5	79	白色
5	3	78	白色

注:涤棉混纺物:乙二醇:催化剂=1:3:0.01(质量比),加热回流。

(3) 催化剂的用量对涤棉混纺物降解的影响。

表 3 为催化剂的用量对涤棉混纺物降解的影响。从表 3 可以得到,当催化剂加入量为涤棉混纺

物质质量的 1% 时,大部分的涤纶已经降解, BHET 回收率为 80%,加入量为 2% 时, BHET 回收率几乎没变,为 81%,从节约催化剂使用量以及成本的角度来看,催化剂锰锌铁氧体的用量为 1%(质量比)即可。

表 3 催化剂的加入量对涤棉混纺物降解效果的影响

试样编号	催化剂加入量 ¹⁾ /%	BHET 回收率 /%	棉纤维颜色
1	0.5	73	白色
2	1	80	白色
3	2	81	白色

注:1) 催化剂加入量是指催化剂占加入涤棉混纺物的百分数。
涤棉混纺物:EG=1:3(质量比),加热回流。

(4) 溶剂的用量对涤棉混纺物降解的影响。

EG 加入量过少不能把涤棉混纺物溶解,加入过量 EG 不仅加重了回收溶剂的任务,而且易使降解产物 BHET 流失。试验表明,选择固液比为 30 g/L,溶液过滤时较容易也不浪费 EG。

2.4 降解后的涤棉混纺物的结构变化

图 3 为未降解的涤棉混纺物的 SEM 照片。图 4 为降解后的涤棉混纺物的 SEM 照片。

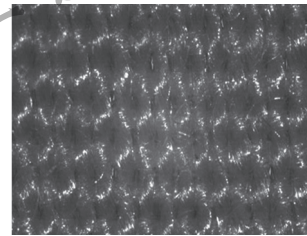


图 3 未降解的涤棉混纺物的 SEM 照片

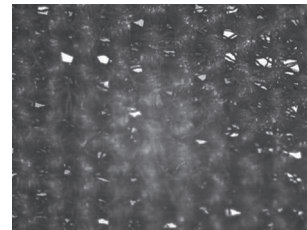


图 4 降解后的涤棉混纺物的 SEM 照片

从图 3、图 4 可以看出,降解前的涤棉混纺物结构密实,降解后出现许多细小的孔洞,这是由于涤纶降解后留下的孔隙。但还可以看到,空隙大小不均,一方面是由于混纺时不均造成,另一个方面就是部分棉纤维过于密实,阻碍了降解进一步发生。

表 4 为涤棉混纺物降解前、后力学性能的对比。

表 4 涤棉混纺物降解前、后力学性能的对比

试样	断裂强度的变异系数	断裂伸长率
降解前试样	12.5	15.7
降解后试样	11.4	14.8

从表 4 可以得到,降解前后的棉纤维断裂强度变异系数下降 1.1%,断裂伸长率降低 0.9%,变化范

围不是很大,降解前后的物理、力学性能几乎没有被破坏,仍可使用。

2.5 BHET 的熔点测定

涤纶混纺物在 EG 溶剂中催化降解后,提纯得到白色针状晶体,经过全自动显微熔点仪测试,其熔点为 109~110℃,与纯净的 BHET 文献值一致,证实了涤纶的催化降解产物为 BHET。

2.6 BHET 的 FTIR 谱图

图 5 是 BHET 的 FTIR 谱图。由图 5 可以明显看出^[7],在 3400 cm^{-1} 处,是羟基的特征吸收峰,由羟基(O—H)伸缩振动引起。1700 cm^{-1} 处强的吸收峰是羰基(C=O)伸缩振动的特征吸收峰。1400 cm^{-1} 处是苯环 C=C 的伸缩振动引起的吸收峰,1250 cm^{-1} 处的吸收峰是由 Ar—O 伸缩振动吸收引起。1100 cm^{-1} 处强的吸收峰是—O—的不对称伸缩振动峰。875 cm^{-1} 处的吸收峰由苯环的 C—H 面外弯曲产生。上述吸收峰与之相对应的官能团相符。证明了涤纶醇解产物为 BHET。

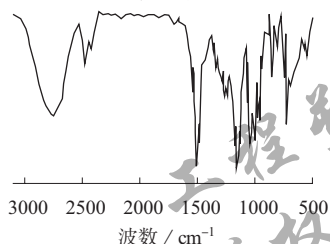


图 5 BHET 的 FTIR 图谱

2.7 BHET 的质谱图

一般说来,醇类分子离子峰都很弱,有的甚至不出现分子离子峰,但能够检测出 M+1 峰。图 6 为 BHET 的质谱图。由图 6 可以推出,质荷比为 254.9 是 M+1 峰。而其中质荷比为其它值的峰是碎片离子峰,如质荷比为 279.9 是 M+23 即加钠离子峰,292.9 是 M+39 即加钾离子峰。

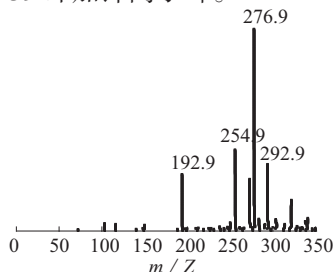


图 6 BHET 的质谱图

综上所述,由质谱图得出该化合物的分子量为 254,这与降解产物 BHET 的相对分子质量一致,同时也进一步验证了降解产物为 BHET。

3 结论

(1) 采用流变相前驱物方法制备了磁性固体锰

锌铁氧体, SEM 分析表明,锰锌铁氧体表面覆盖着纳米颗粒,表面团聚现象比较严重。催化剂可回收重复利用多次。EG 溶剂下催化剂具有较好的催化效果。

(2) 采用熔点、FTIR、质谱测试手段,确定了涤纶混纺物醇降解后的产物经分离提纯后可以得到纯的 BHET,最高回收率达到 82%。

参考文献

- [1] 欧育湘,赵毅,韩廷解. 聚对苯二甲酸乙二醇酯回收技术现状及进展[J]. 化工进展,2010(6):1086-1090.
Ou Yuxiang, Zhao Yi, Han Tingjie. Status and recent developments of PET recovery technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010(6):1086-1090.
- [2] Wang Qian, Yao Xiaoqian, Geng Yanrong, et al. Deep eutectic solvents as highly active catalysts for the fast and mild glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET)[J]. Green Chemistry, 2015, 17(4):2473-2479.
- [3] 庞建峰,马喜君,谢兴勇. 电磁吸波材料的研究进展[J]. 电子元件与材料,2015(2):7-12.
Pang Jianfeng, Ma Xijun, Xie Xingyong. Research progress of microwave absorption materials[J]. Electronic Components and Materials, 2015(2):7-12.
- [4] Wu Yue, Zhao Xiaoming, Song Zhihao, et al. Effect of process medium on the synthesis of carbon coated lithium vanadium phosphate composite using rheological phase reaction method[J]. Journal of Power Sources, 2015, 274:782-790.
- [5] 白巧. 过渡金属氧化物催化剂的制备,表征及催化降解 PET 的研究[D]. 武汉:武汉纺织大学,2014.
Bai Qiao. Preparation, performance and characterization of transition metal oxide catalysts and their catalytic degradation of PET[D]. Wuhan:Wuhan Textile University, 2014.
- [6] 张睿,吴元欣,何云蔚,等. Li_3PO_4 掺杂的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 锂离子电池正极材料的流变相法合成及电化学性能表征[J]. 化工学报,2015,66(8):3177-3182.
Zhang Rui, Wu Yuanxin, He Yunwei, et al. Synthesis of Li_3PO_4 -doped $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ by rheological phase method and its electrochemical performance as cathode material for Li-ion batteries[J]. CIESC Journal, 2015, 66(8):3178-3182.
- [7] 王贝,张焕缺,张新梅,等. 不同沉淀剂对锰锌功率铁氧体磁性性能的影响[J]. 人工晶体学报,2015,44(3):604-609.
Wang Bei, Zhang Huanque, Zhang Xinmei, et al. Influence of different precipitants on magnetic properties of Mn-Zn power ferrite[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(3):604-609.
- [8] 张华. 现代有机波谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
Zhang Hua. Modern organic spectral analysis[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2007.
- [9] Alnaqbi M A, Mohsin M A, Busheer R M, et al. Microwave assisted glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(12):doi:10.1002/app.4166.