

废旧热固性不饱和聚酯树脂可控催化降解制备水凝胶 ——大学化学综合实验设计

刘利娟, 王雄雷*

河北工程大学材料科学与工程学院, 河北 邯郸 056038

摘要: 介绍了一个大学化学综合实验, 主要包括热固性不饱和聚酯树脂的预处理、可控催化降解、分析表征及凝胶溶胀。通过本实验学生可以了解废塑料污染问题, 掌握可控催化及凝胶制备的方法。能够让学生充分感受学以致用、变废为宝的实践体验, 有助于增强学生对化学实验的兴趣, 培养学生的综合创新能力。

关键词: 废旧热固性不饱和聚酯树脂; 催化降解; 凝胶; 实验设计

中图分类号: G64; O6

Preparation of Hydrogels from Waste Thermosetting Unsaturated Polyester Resin by Controllable Catalytic Degradation: A Comprehensive Chemical Experiment

Lijuan Liu, Xionglei Wang *

School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, Hebei Province, China.

Abstract: A comprehensive chemistry experiment is recommended. In this experiment, the pretreatment, controllable catalytic degradation, analytical characterization of thermosetting unsaturated polyester resin and gel swelling were mainly included. The students could not only gain the knowledge on the waste plastic pollution, but also get the basic principles and methods of controllable catalysis and gel preparation. The experiment enables students to experience the theory applying to practice and making waste profitable, which helps to enhance students' interest in chemical experiments and cultivate their comprehensive innovation ability.

Key Words: Waste thermosetting unsaturated polyester resin; Catalytic degradation; Hydrogels; Experimental design

1 引言

化学化工相关专业本科生在低年级进行了基础和专业课程的学习及相关的实验训练, 掌握了相应的理论知识和实验的基本操作, 具备了开展创新研究的基础。随着学习的不断深入和基础的逐步夯实, 如何提高学生对知识的综合运用和创新实践能力成为高年级本科生的培养重点, 同时也成为普通高校实践教学创新和改革的痛点。综合创新实验是把综合理论知识转化为实际能力的重要环节, 是培养理工科专业人才创新能力和科学素养的关键。将工业生产或日常生活中的实际问题融入到实验教学中, 是有效提高学生发现问题和解决问题能力及综合创新素质的重要途径^[1,2]。

热固性不饱和聚酯树脂因其原料易得、性能优良及易固化等优点^[3]成为热固性树脂中产量最大的品种之一, 被广泛应用于纺织、轨道交通、风电开发等领域^[4], 已成为玻璃钢制品、纽扣等应用最

收稿: 2024-03-18; 录用: 2024-06-21; 网络发表: 2024-09-02

*通讯作者, Email: wangxionglei@hebeu.edu.cn

基金资助: 河北自然科学基金项目(B2022402024); 河北工程大学博士专项基金项目(SJ2301002048, SJ2201901049)

多的基体树脂^[5]。目前,中国是世界上热固性不饱和聚酯树脂生产和消费量最大的国家^[1],超过全球市场量的1/3。然而,在其生产过程中或使用报废后,都会产生大量废旧热固性不饱和聚酯树脂^[6]。因其具有三维网状结构而不溶不熔,更难生物降解,导致大量废弃热固性不饱和聚酯树脂被随意堆放^[7,8]。这不仅对环境带来影响,还导致资源的巨大浪费^[9]。如何将这些废弃物得以回收利用,已经成为我国环境及当今塑料行业面临的一个重大挑战。因此,采用温和的化学回收法对废旧热固性不饱和聚酯树脂进行回收,并将其转化成高价值材料,是实现废旧热固性不饱和聚酯树脂高值化回收利用的新策略^[10,11]。

水凝胶是一类亲水的三维网络结构聚合物,可作为保水剂、调湿剂、吸附剂等,被广泛用于卫生用品、油水分离、污水处理、沙漠绿化、医用敷料等^[12]。热固性不饱和聚酯树脂中含有大量酯基,若能使其部分酯键转变成亲水基团,同时保持其整体三维网状结构,则有望将其转化成凝胶产品。

本实验使本科理论知识接轨社会需求和科技前沿,点燃学生保护自然、治理环境的热情。实验融合多学科知识于一体,操作简单、安全环保,且趣味性较强。通过全面环节的锻炼,帮助学生体验学以致用、变废为宝的实践过程,并建立发现问题、提出问题、分析问题和解决问题的思维方式,激发学生的学习兴趣 and 科研热情,可较好地培养学生的创新意识和提高学生的综合创新能力。

2 实验部分

2.1 实验目的

- (1) 了解废塑料的来源、危害及处理处置方法。
- (2) 了解热固性不饱和聚酯树脂和水凝胶的组成、结构及基本性能。
- (3) 掌握树脂中酯键的可控催化降解原理及方法。
- (4) 掌握正交实验的设计原则及凝胶的溶胀测定。

2.2 实验原理

热固性不饱和聚酯树脂主链中含有大量的酯基,在碱性条件下可以转化为亲水性基团。通过控制反应条件,使质地不均匀的热固性不饱和聚酯树脂中一些部分的部分酯键断裂,同时形成大量孔洞,且仍可保留其三维网状结构,从而形成可以吸附大量水分子的凝胶产物,基本原理如图1所示。

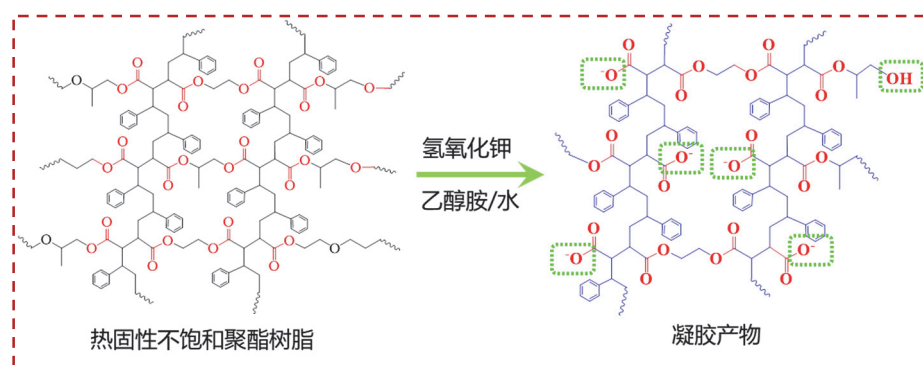


图1 热固性不饱和聚酯树脂可控降解制凝胶机理图

2.3 试剂或材料

实验所用的树脂样品为实验室提前合成的热固性不饱和聚酯树脂,合成需要的主要原料有1,2-丙二醇、顺丁烯酸酐、邻苯二甲酸酐、苯乙烯等^[13],其结构如图1所示;所用试剂包括乙醇胺、氢氧化钾等均为分析纯试剂,购于天津致远化学试剂公司;纯净水为实验室自制高纯水。

2.4 仪器和表征方法

实验所用的主要仪器和设备包括:集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,郑州汇成科工贸有限

公司)、精密电子分析天平(BSA124S-CW, 赛多利斯科学仪器有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱(9245A, 上海一恒科学仪器有限公司); 傅里叶红外光谱分析仪(Nicolet 6700, 美国赛默飞)、电子扫描电镜(Zeiss SUPRA55, 德国卡尔蔡司)、环境电子扫描电镜(FEI Prisma E, 美国赛默飞); 烧杯(250 mL)、三口烧瓶(50 mL)、球型冷凝管及漏斗等。

2.5 实验步骤

(1) 首先将热固性不饱和聚酯树脂进行破碎预处理, 利用分样筛筛分得到40–60目的颗粒样。

(2) 正交实验设计: 根据查阅的相关文献信息, 设计 $L_9(3^4)$ 的正交实验(如表1), 以分析各因素对热固性不饱和聚酯树脂降解和凝胶产品吸水溶胀影响的大小关系。

表1 $L_9(3^4)$ 正交实验表

水平/因素	乙醇胺/水(20 mL)	催化剂KOH (g)	温度 T (°C)	时间 t (h)
1	0/1	1	70	1
2	1/1	2	80	1.5
3	1/0	3	90	2

(3) 催化降解: 称取1 g左右热固性不饱和聚酯树脂样品放入50 mL烧瓶中, 按照正交表中设计的实验条件进行降解实验。

(4) 反应结束后, 采用200目滤网对反应后的固液混合物进行过滤, 得到固体产物; 用蒸馏水对固体产物进行充分冲洗, 去除残余的反应液, 然后在水中浸泡至溶胀平衡, 用滤网过滤至无流动水后得到溶胀凝胶, 称重记录 m_2 , 然后放入烘箱进行充分干燥后得到干凝胶, 称重记录 m_1 。树脂降解率 D 和凝胶溶胀率 S 分别用以下两式进行计算。

$$D = 1 - \frac{m_1}{m_0}$$

$$S = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

式中 m_0 和 m_1 分别为热固性不饱和聚酯树脂预处理样品质量和凝胶产物干燥后的干质量(g), m_2 为凝胶产物吸水后的溶胀凝胶质量(g)。

3 实验结果讨论

3.1 正交实验结果分析

通过设计的正交实验条件开展催化降解反应实验。其中, R 值是用最大的 K 值减去最小的 K 值, 其大小表明不同因子对结果的影响幅度。结果如表2所示, 根据 R 值分析出各反应因素对热固性不饱和聚酯树脂降解率的影响顺序为: 乙醇胺/水比例>催化剂用量>反应温度>反应时间; 各反应因素对凝胶产物吸水溶胀影响的顺序为: 乙醇胺/水比例>反应时间>反应温度>催化剂用量。即在该设计条件下, 通过对比 K 值, 分析出热固性不饱和聚酯树脂最佳降解反应条件为: 乙醇胺/水比例1/0, 反应温度80 °C, 反应时间1 h, 催化剂用量3 g。凝胶产物最佳吸水溶胀率的反应条件与之相同。在该优化实验条件下热固性不饱和聚酯树脂降解率为63.11%, 凝胶吸水溶胀率为90.24 g·g⁻¹。

进一步分析热固性不饱和聚酯树脂降解率和凝胶产品溶胀率的关系, 其结果如图2所示。随着热固性不饱和聚酯树脂降解率的增大, 凝胶产品吸水溶胀率呈现指数式增大, 其中在降解率为30%之前凝胶溶胀率较小, 变化不大; 当降解率超过30%后, 凝胶溶胀率快速增大, 这可能是由于当降解率达到30%以上, 树脂内部的酯键也开始发生断裂, 使树脂内外都富有亲水基团, 从而可以吸附更多的水分子使溶胀率变大。

表2 正交实验结果表

序号	乙醇胺/水(20 mL)	催化剂用量(g)	温度 T (°C)	时间 t /(h)	降解率 D (%)	溶胀率 S (g·g ⁻¹)
1	0/1	1	70	1	6.99	0.77
2	0/1	2	80	1.5	13.39	0.96
3	0/1	3	90	2	20.61	1.17
4	1/1	1	80	2	25.12	1.59
5	1/1	2	90	1	27.89	2.70
6	1/1	3	70	1.5	26.54	2.04
7	1/0	1	90	1.5	47.73	30.71
8	1/0	2	70	2	41.39	14.03
9	1/0	3	80	1	63.11	90.24
K_{d1}	40.99	79.85	74.92	97.99		
K_{d2}	79.55	82.67	101.63	87.66		
K_{d3}	152.23	110.25	96.22	87.12		
R_d	111.24	30.40	26.71	10.87		
K_{s1}	2.90	33.07	16.84	93.70		
K_{s2}	6.33	17.69	92.79	33.72		
K_{s3}	134.98	93.45	34.58	16.79		
R_s	132.08	75.76	75.95	76.91		

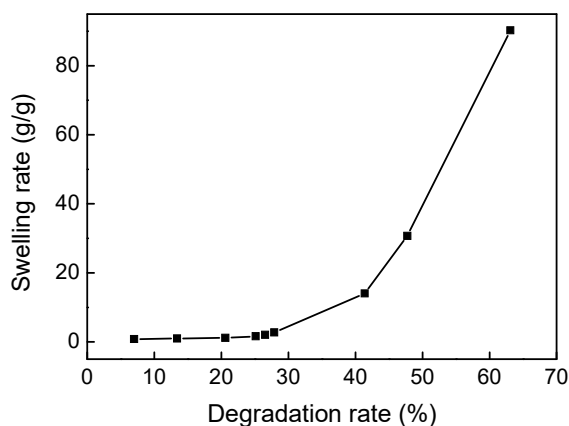


图2 凝胶溶胀率随热固性不饱和聚酯树脂降解率的变化图

3.2 凝胶产物的结构分析

热固性不饱和聚酯树脂经可控降解得到的凝胶产物含有大量的亲水性基团，放入水中吸水溶胀变成透明的溶胀凝胶，进一步对其结构和形貌进行分析。

采用电子扫描电镜(SEM)和环境电子扫描电镜(ESEM)分别对树脂样品和溶胀凝胶产物进行形貌分析。从图3中可以发现，树脂未降解前质地均匀，未出现孔洞等结构。相比之下，制得的凝胶产物吸水溶胀后，表现出了较发达的网状孔形貌，且孔的分布较为均匀，这些丰富的孔结构增大了凝胶产物的比表面积，同时其表面的亲水性基团也增多，从而表现出较高的溶胀率。

采用红外分析树脂降解前后特征基团的变化，如图4所示。在热固性不饱和聚酯树脂(WTUPR)及凝胶产物(GM)的红外谱图中，3061和3026 cm^{-1} 处的峰为苯环上C-H伸缩振动特征峰，1581、1493及1452 cm^{-1} 处对应的苯环C=C特征峰，主要对应样品中合成原料邻苯二甲酸酐、苯乙烯结构；特征

官能团酯键的吸收峰在 1726 和 1284 cm^{-1} 附近，分别对应酯键的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰^[2]。相比之下，在凝胶产物中 1726 cm^{-1} 处的峰明显减弱， 1284 cm^{-1} 处的峰明显变小，表明经过降解反应后，树脂中的部分酯键发生断裂，生成了相应的亲水基团，同时又保留三维网状结构，转化成了凝胶产物。

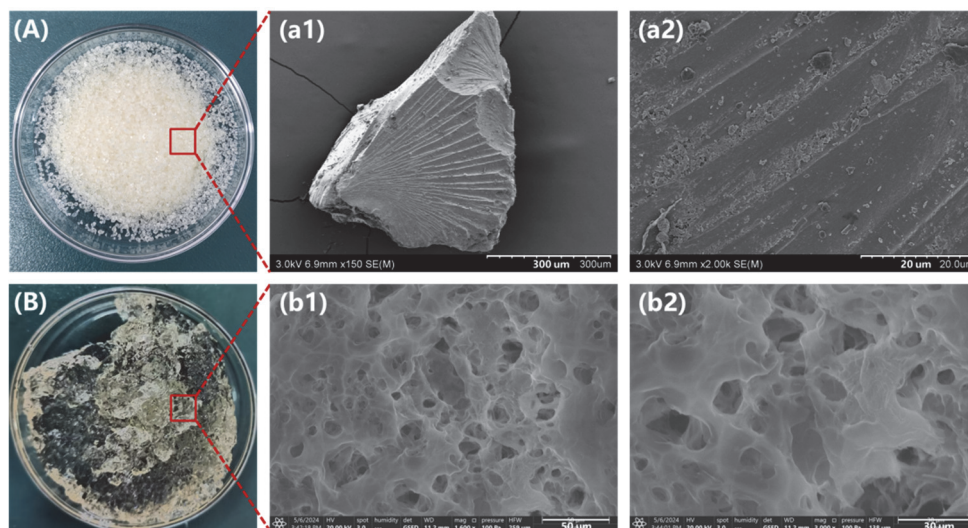


图3 热固性不饱和聚酯树脂(A)及其SEM图像(a1、a2)，溶胀凝胶产物(B)及其SEM图像(b1、b2)

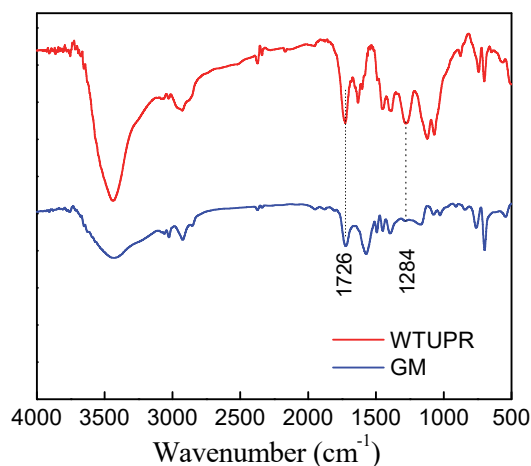


图4 热固性不饱和聚酯树脂和凝胶产物的红外谱图

电子版为彩图

4 实验组织运行建议

本实验以有机化学、物理化学、仪器分析等理论为基础，主要面向应用化学、化工、高分子化学、环境工程等相关专业的高年级大学本科生开设。

(1) 实验教学开始前，要求学生自主查询资料完成预习，包括：了解废塑料污染现状和处理技术，了解热固性不饱和聚酯树脂和水凝胶的结构与性能，了解电子扫描电镜和红外光谱的测试原理及分析，学习正交实验的设计原则和分析方法，学习有机酯催化降解的原理和方法。

(2) 本实验为综合性实验，涉及科研训练环节及仪器的使用。建议树脂的预处理每名同学独立完成，产物的表征部分可分组进行，每组2名同学，小组同学间可互相讨论正交实验设计的方案、对

比不同凝胶产物性能。

(3) 实验结束, 学生对数据进行分析总结、机理分析, 可参照论文格式组织材料撰写实验报告。

5 结语

本实验结合废塑料污染问题设计了一个大学化学综合实验, 使本科理论知识链接社会需要, 有力激发了学生的学习兴趣和研究热情。实验内容全面, 包括样品处理、正交实验设计、产品分离分析、数据处理及实验报告撰写等完整操作流程, 具有较强的综合性和学科交叉性。本实验有助于提高学生的环保意识和社会责任感, 培养学生的科学思维。

参 考 文 献

- [1] 牛晓宇, 李志斌, 王凯, 方雅玲, 陈竞, 朱宇君. 大学化学, **2020**, 35 (4), 37.
- [2] 王舒娴, 张胜寒, 李幸佳, 赵蓓, 李娜. 大学化学, **2020**, 35 (4), 125.
- [3] He, S.; Petkovich, N. D.; Liu, K.; Qian, Y.; Macosko, C. W.; Stein, A. *Polymer* **2017**, 110, 149.
- [4] Sharmila, R. J.; Premkumar, S.; Alagar, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103, 167.
- [5] 赵建宇. 热固性树脂, **2013**, 28 (1), 61.
- [6] 陈中武. 不饱和聚酯树脂及玻璃钢在高温高压水中分解回收的研究[硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [7] Wang, Y.; Cui, X.; Yang, Q.; Deng, T.; Wang, Y.; Yang, Y.; Jia, S.; Qin, Z.; Hou, X. *Green Chem.* **2015**, 17, 4527.
- [8] 郭俊强. 废旧玻璃钢的资源化利用研究[硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [9] Yang, R. X.; Wang, T. T.; Deng, W. Q. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 10155.
- [10] Wang, X.-L.; An, W.-L.; Tian, F.; Yang, Y.; Zhao, X.; Xu, P.-P.; Xu, S.; Wang, Y.-Z. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8, 16010.
- [11] An, W.; Wang, X.-L.; Yang, Y.; Xu, H.; Xu, S.; Wang, Y.-Z. *Green Chem.* **2019**, 21, 3006.
- [12] 翟茂林, 哈鸿飞. 大学化学, **2001**, 16 (5), 6.
- [13] Jones, F. R. *Unsaturated Polyester Resins*; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2017; pp.743–772.