

研究简报 ·

离子液体中聚碳酸酯光盘的降解——碳酸二苯酯的回收

顾彦龙 杨宏洲 邓友全^{* *}

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 生态与绿色化学中心 兰州 730000)

摘要 利用多种氯化铝离子液体和氯化铝离子液体/无机酸体系为反应介质,考察了较温和条件下废旧聚碳酸酯光盘的降解行为.实验结果表明,在酸性的甲基丁基咪唑盐的氯化铝离子液体/硫酸介质中,常压,100 °C 条件下,可将废旧聚碳酸酯光盘有效地降解,主要产物为碳酸二苯酯.反应 72 h 后,收率为 63 %.

关键词 离子液体,聚碳酸酯,降解,催化

Catalytic Degradation of Polycarbonate CD in Ionic Liquids: Recovery of Diphenyl Carbonate

GU, Yan-Long YANG, Hong-Zhou DENG, You-Quan^{*}

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Center for Ecological and Green Chemistry, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract Degradation of waste polycarbonate compact disc (CD) powder using various chloroaluminate () ionic liquids and chloroaluminate () ionic liquid/ inorganic acid systems as reaction medium was investigated under atmospheric pressure and at a temperature range from 100 to 180 °C. It was observed that 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium heptachlorodialuminate/ H₂SO₄ system ([BMIM][AlCl₄], AlCl₃ = 67 mol %) was the most active catalytic medium for the degradation of waste polycarbonate compact disc powder. At 100 °C, the main degraded product was diphenyl carbonate and a 63 % of yield of diphenyl carbonate was achieved after 72 h.

Key words ionic liquid, polycarbonate, degradation, catalysis

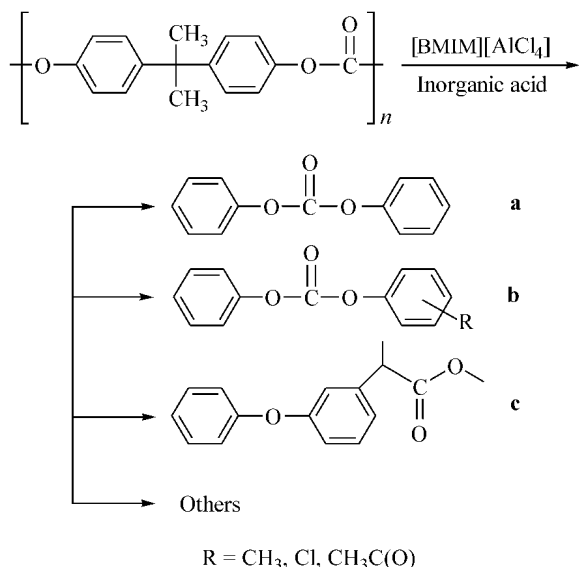
聚碳酸酯塑料产品随着计算机与音像业的迅猛发展而日益增多,因而产生了大量的聚碳酸酯废料,给环境治理带来了很大的压力.由于聚碳酸酯本身芳环成分高,缺少较活泼的氢原子,所以同其它聚合物相比可降解程度小^[1].研究表明,在 300 ~ 500 °C,用热解、氨解和水解等几种通用的高分子降解技术只能使聚碳酸酯的分子量部分地降低.目前聚碳酸酯的回收利用主要有直接燃烧和熔融再塑制备其他低附加值产品两种方法^[2].很明显,这样处理的利用效率并不高,而且能耗大,易造成环境污染.据我们所知,目前还没有从废旧聚碳酸酯塑料产品中直接降解回收有用的单体的报道.

近几年来,离子液体作为一种清洁的溶剂和新型催化体系广泛地受到各国催化界和石化企业的关注^[3,4].室温离子液本身具有优异的化学和热力学稳定性,对许多材料均有良好的溶解力,而且在室温下几乎不存在蒸汽压,这使其应用在催化反应中兼有了便于产物分离和催化剂回收的特性.目前,很多有重要工业应用价值的反应,象 Friedel-Crafts 反应^[5]、烯烃二聚^[6]、Beckmann 重排^[7]和 CO₂ 的环加成^[8]等都在离子液体催化体系中取得了很好的结果. Seddon 等最近还发现含有少量无机酸的酸性的氯化铝离子液 [x (AlCl₃) > 0.5] 对油酸、硬脂酸和聚乙烯等大分子有很好的催化降解为有用小分子的功

^{*} E-mail: ydeng@ns.lzb.ac.cn; Tel: 0931-8277683.

Received September 12, 2001; revised December 6, 2001; accepted December 28, 2001.

能^[9,10]. 本文利用以下几种离子液体, 氯化铝的盐酸三甲胺离子液体、氯化铝的丁基吡啶离子液体、氯化铝的甲基丁基咪唑离子液体、四氟硼酸甲基丁基咪唑离子液体、六氟磷酸甲基丁基咪唑离子液体为反应介质, 研究了相对温和条件下的废旧聚碳酸酯光盘的降解行为. 结果表明, 在近于常压, 100 °C 条件下, 可将聚碳酸酯光盘有效地降解, 主要产物是碳酸二苯酯. 降解过程如下:



1 实验部分

采用氯化铝的盐酸三甲胺离子液体 ([(CH₃)₃NH][AlCl₄])、氯化铝的丁基吡啶离子液体 ([*n*-BPy][AlCl₄])、氯化铝的甲基乙基咪唑离子液体 ([EMIM][AlCl₄])、氯化铝的甲基丁基咪唑离子液体 ([BMIM][AlCl₄])、四氟硼酸甲基丁基咪唑离子液体 ([BMIM][BF₄])、六氟磷酸甲基丁基咪唑离子液体 ([BMIM][PF₆]) 作为反应介质, 其制备过程见文献方法^[11,12]. 聚碳酸酯样品采用废旧 CD 光盘, 使用前将其研磨成粉末.

将 0.5 g 废旧聚碳酸酯光盘粉末、5 mL 离子液体以及少量的无机酸 (浓 H₂SO₄ 或浓 H₃PO₄, 0.2 mL) 依次加入内衬玻璃管的高压反应釜内, N₂ 置换 5 次后, 100 ~ 180 °C 下常压搅拌无氧反应 36 ~ 96 h. 反应结束后冷却到室温, 抽取反应管上端少量气体直接进行分析. 液体部分同 10 mL 水混合后过滤, 然后用 (10 mL × 2) 的 CCl₄ 浸取得到的固体残渣. 混合浸取液后采用内标法在 HP6890/5793 GC-MS 色谱联用仪

上定性定量分析, 内标物为二苯甲酮. 产物选择性由色谱峰面积直接给出.

2 结果与讨论

2.1 不同氯化铝离子液体对聚碳酸酯降解反应中碳酸二苯酯收率和选择性的影响

首先考察了不同氯化铝离子液体作为催化反应介质对聚碳酸酯降解行为的影响, 结果列在表 1 中. 在各种酸性的氯化铝离子液体中, 聚碳酸酯都能以较高的选择性得到碳酸二苯酯 (序号 1 ~ 4). 这可能与聚碳酸酯本身的结构有关. 如图 1 所示, 在外界能量的作用下, 每个聚碳酸酯单元内包含有 6 个链断裂位置, 而碳酸二苯酯的生成表明键断裂发生在 ①、② 处. 这可能是由于 C—C 键能 (345.6 kJ · mol⁻¹) 小于 C—O 键能 (357.7 kJ · mol⁻¹), 从而 C—C 比 C—O 更容易断裂的缘故. 在相同的反应条件下, 酸性的离子液体 [(CH₃)₃NH][AlCl₄] 的催化降解性能最好. 对比酸性的离子液体 [(CH₃)₃NH][AlCl₄], [EMIM][AlCl₄], [BMIM][AlCl₄] 和 [*n*-BPy][AlCl₄], 可以看出差异之处在于阳离子部分. 由于在使用 [(CH₃)₃NH][AlCl₄] 作为催化介质得到的产物中检测到了少量的 N(CH₃)₃ (~ 3 %), 所以我们推测 [(CH₃)₃NH][AlCl₄] 较之其它离子液有更好的催化性能可能是由于 [(CH₃)₃NH]⁺ 在反应温度下微量的分解生成 N(CH₃)₃ 和 H⁺, 使离子液体系酸性增强, 从而加强了离子液的催化降解性能. 降解产物中除了大量的碳酸二苯酯以外, 还检测到了甲基 (2 %)、甲酸酯基 (2 %) 和氯取代的碳酸二苯酯 (1 %) 以及布洛芬衍生物 (~ 1 %) 等. 另外, 尽管 [EMIM][AlCl₄], [BMIM][AlCl₄] 和 [*n*-BPy][AlCl₄] 相对于 [(CH₃)₃NH][AlCl₄] 比较稳定, 但是在各自催化聚碳酸酯降解的气态产物中仍然检测到了 HCl 气体, 这可能是由于反应体系中带有微量水的缘故. 在中性的氯化铝离子液体和对水和空气稳定的氟硼酸、氟磷酸离子液体中, 聚碳酸酯不存在降解行为 (序号 5 ~ 7).

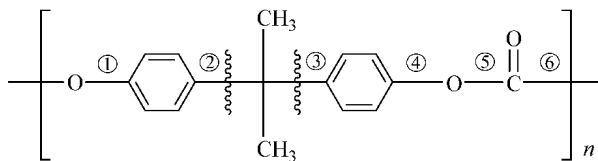


图 1 聚碳酸酯链的催化选择裂化

Figure 1 Catalytic selective breakage of polycarbonate chain

表 1 不同离子液体中废旧聚碳酸酯光盘的降解结果^a

Table 1 Results of degrading reaction of polycarbonate samples in different ionic liquids systems^a

序号	离子液体	$x(\text{AlCl}_3)/\%$	气体产物		碳酸二苯酯	
			(N ₂)/ %	(HCl)/ %	选择性 ^b / %	产率 ^c / %
1	[(CH ₃) ₃ NH][AlCl ₄]	67	91	9	88	52
2	[EMIM][AlCl ₄]	67	98	2	85	27
3	[BMIM][AlCl ₄]	67	97	3	84	25
4	[<i>rr</i> BPY][AlCl ₄]	67	98	2	87	27
5	[(CH ₃) ₃ NH][AlCl ₄]	50	> 99	< 1	0	0
6	[BMIM][BF ₄]		100		0	0
7	[BMIM][PF ₆]		100		0	0

^a反应条件:聚合物粉末,0.5 g;离子液体,5 mL;反应温度,100 ;反应时间,72 h. ^b仅为 GC/MS 所得到的产物的选择性. ^c碳酸二苯酯的色谱产率.

2.2 不同离子液体/无机酸体系对聚碳酸酯降解反应的影响

表 2 给出不同离子液体/无机酸体系催化的聚碳酸酯降解反应的结果.给酸性的氯化铝离子液体中加入少量质子酸以后会得到超强酸离子液体,从而能够表现出独特的催化性能^[13,14].首先,可以看出 [(CH₃)₃NH] [AlCl₄]/ H₂SO₄ 和 [(CH₃)₃NH] [AlCl₄]/ H₃PO₄ 作为聚碳酸酯降解反应的催化介质其活性较单独使用酸性的离子液体 [(CH₃)₃NH] [AlCl₄]有所降低(序号 1 ~ 3).由于在 [(CH₃)₃NH] [AlCl₄]/ H₂SO₄ 和 [(CH₃)₃NH] [AlCl₄]/ H₃PO₄ 催化的聚碳酸酯降解的产物中检测到了大量的三甲基胺

(约 11 %),同时在气态产物中,HCl 的量明显增加,所以可以推测这种催化活性的降低可能是因为酸性离子液体 [(CH₃)₃NH] [AlCl₄]加入无机酸以后得到的混合体系在反应温度下稳定性降低所引起的.而对 [BMIM] [AlCl₄] [$x(\text{AlCl}_3) = 67\%$]而言,向其中加入微量 (< 0.2 mL) 的浓 H₂SO₄ 或 H₃PO₄ 以后,大大改善了对聚碳酸酯降解反应的催化性能(序号 4 ~ 6).特别是加入浓 H₂SO₄ 以后,碳酸二苯酯的收率由原来的 25 %增加到 63 %,而且其选择性基本保持不变.这时,HCl 气体也有所增加.对于中性的氯化铝离子液体和氟硼酸以及氟磷酸离子液体而言,即使加入无机酸,降解反应也不能进行(序号 7 ~ 9).

表 2 不同离子液体/无机酸体系中聚碳酸酯降解结果^a

Table 2 Results of degradation of polycarbonate in ionic liquid/ inorganic acid systems^a

序号	离子液体/无机酸	$x(\text{AlCl}_3)/\%$	气体产物		碳酸二苯酯	
			(N ₂)/ %	(HCl)/ %	选择性 ^b / %	产率 ^c / %
1	[(CH ₃) ₃ NH][AlCl ₄]	67	91	9	88	52
2	[(CH ₃) ₃ NH][AlCl ₄]/ H ₂ SO ₄	67	84	16	83	43
3	[(CH ₃) ₃ NH][AlCl ₄]/ H ₃ PO ₄	67	81	19	81	33
4	[BMIM][AlCl ₄]	67	97	3	84	25
5	[BMIM][AlCl ₄]/ H ₂ SO ₄	67	93	7	83	63
6	[BMIM][AlCl ₄]/ H ₃ PO ₄	67	95	5	83	45
7	[BMIM][AlCl ₄]	50	99	1	0	0
8	[BMIM][BF ₄]/ H ₂ SO ₄		100		0	0
9	[BMIM][PF ₆]/ H ₂ SO ₄		100		0	0

^a反应条件:聚合物粉末,0.5 g;离子液体,5 mL;反应温度,100 ;反应时间,72 h. ^b仅为 GC/MS 所得到的产物的选择性. ^c碳酸二苯酯的色谱产率.

2.3 反应温度和反应时间对[BMIM][AlCl₄]/H₂SO₄催化聚碳酸酯降解反应的影响

以[BMIM][AlCl₄]/H₂SO₄作为催化介质考察了反应温度和时间对聚碳酸酯降解反应的影响,具体结果如表3所示.很容易看出,温度和时间改变对聚碳酸酯降解反应结果有很大的影响.当反应温度从100 升高到140和180 时,碳酸二苯酯的选择性和收率都明显下降(序号2,3).而且在气态产物中除了有N₂(25%)和HCl(3%)以外,还检测到了CO₂(9%)和丙烷(26%)、异丁烷、正丁烷(27%)以及2-甲基丁烷(7%)、正戊烷(2%)等短链的烷烃.

同时在液态产物中还检测到了很多高度不饱和的芳烃、稠环芳烃以及少数几种含氧化合物(如图2).从图2所列的副产物中还可看出,其中大部分化合物的不饱和度都较高,这样降解反应中的氢元素就可以得到了平衡.反应温度降低时,尽管碳酸二苯酯的选择性得到了明显的改善,但是由于在此条件下反应不能完全进行,碳酸二苯酯的收率下降幅度较大(序号4).缩短反应时间同样提高了碳酸二苯酯的选择性,但是,在72 h以内反应时间越短,碳酸二苯酯收率越低(序号5,6).延长反应时间到96 h(序号7),碳酸二苯酯收率略有下降,说明72 h可能是在此催化体系和温度条件下较为适宜的反应时间.

表3 反应温度和反应时间对[BMIM][AlCl₄]/H₂SO₄体系中聚碳酸酯降解反应的影响^a

Table 3 Effect of reaction temperature and reaction time on the degradation reaction of polycarbonate in [BMIM][AlCl₄]/H₂SO₄ systems^a

序号	温度/	时间/h	气态产物组分	选择性/ %				产率 ^b / %
				a	b	c	Others	
1	100	72	N ₂ , HCl	88	5	2	5	63
2	140	72	N ₂ , HCl, CO ₂ , light alkanes	67	9	5	17	38
3	180	72	N ₂ , HCl, CO ₂ , light alkanes	45	9	6	40	23
4	80	72	N ₂ , HCl	92	2	2	4	17
5	100	48	N ₂ , HCl	93	3	2	2	36
6	100	36	N ₂ , HCl	91	3	2	4	20
7	100	96	N ₂ , HCl	83	3	3	11	59

^a反应条件:聚碳酸酯粉末,0.5 g;离子液体,5 mL. ^b碳酸二苯酯的色谱产率.

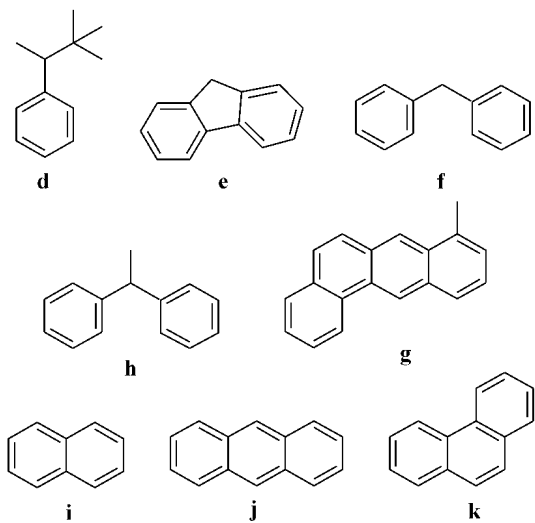


图2 离子液体中聚碳酸酯降解反应的部分副产物

Figure 2 Partial byproducts of polycarbonate degradation catalyzed by ionic liquid/ inorganic acid system

上述结果表明,在相对温和的条件下,聚碳酸酯可以在酸性氯化铝离子液体/无机酸体系中高选择性、高收率地降解为碳酸二苯酯.离子液体催化体系和反应条件还可以进一步的优化.此过程是从聚碳酸酯回收碳酸二苯酯的有效途径,具有重要的研究和环保意义.在以后的工作中我们将详细地考察多种聚碳酸酯的降解行为,同时把scCO₂萃取技术同离子液体结合起来,进一步研究产物的分离和离子液体重复使用的可能性.

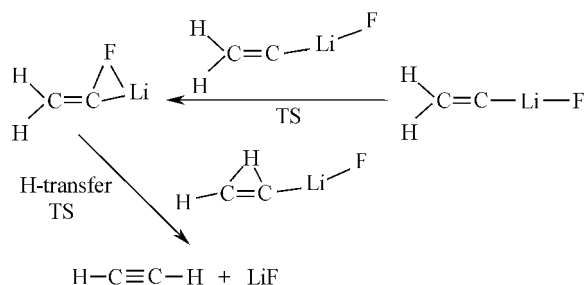
References

1 Bottenbruch, L. *Polycarbonates Polyacetals Polyesters Cellulose Esters*, Munich Vienna, Hanser Publishers, New York, 1996, p. 145.
2 Liu, X.-Z.; Hua, B. *Huanjing Baohu* 2000, 40 (in Chinese).
(刘秀珍, 华彬, 环境保护, 2000, 40.)

- 3 Earle, M. J.; Seddon, K. R. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72 (7), 1391.
- 4 Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3772.
- 5 Qiao, K.; Deng, Y. Q. *J. Mol. Catal.* **2001**, 171, 81.
- 6 Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1149.
- 7 Peng, J.; Deng, Y. Q. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 403.
- 8 Peng, J.; Deng, Y. Q. *New J. Chem.* **2001**, 25, 639.
- 9 Adams, C. J.; Earle, M. J.; Hamill, J.; Loc, C. M.; Roberts, G.; Seddon K. R. *WO 9807679*, **1998**.
- 10 Adams, C. J.; Earle, M. J.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **2000**, 2, 21.
- 11 Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263.
- 12 Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, 15, 1217.
- 13 Smith, G. P.; Dworkin, A. S.; Pagni, R. M.; Zingg, S. *P. J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 525.
- 14 Campbell, J. L. E.; Johnson, K. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7791.

(A0109123 LI, L. T.; DONG, H. Z.)

DFT Studies on the Structures and Intramolecular H Transfer Reaction of Unsaturated Carbenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{CLiF}$

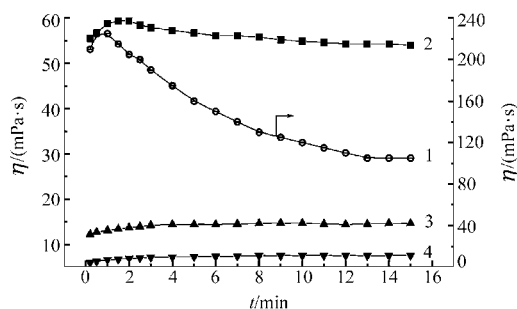


LIU, Feng-Ling

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 744

Structures and intramolecular H-transfer reaction of unsaturated carbenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{CLiF}$ have been determined by using DFT at B3LYP/6-311G* level.

The Influence of Shear Rate on the Thixotropy of Ferric Aluminum Magnesium Hydroxide/Na-Montmorillonite Suspension

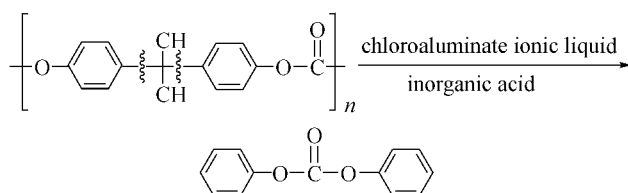


LI, Shu-Ping; HOU, Warr Guo; DAI, Xiao-Nan; HU, Ji-Fan; LI, Dong-Qing

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 749

The shear rate (D_L) used to measure the change of the viscosity (η) of ferric aluminum magnesium hydroxide/Na-montmorillonite suspension with time (t) after a vigorous stirring may transform the thixotropic type of the suspension.

Catalytic Degradation of Polycarbonate CD in Ionic Liquids: Recovery of Diphenyl Carbonate



GU, Yan-Long; YANG, Hong-Zhou; DENG, You-Quan

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 753

At 100 °C and atmospheric pressure, waste polycarbonate compact disc has been degraded to diphenyl carbonate with high selectivity and yield using several chloroaluminate (AlCl_3) ionic liquid and inorganic acid systems such as *n*-butyl-3-methylimidazolium heptachlorodialuminate/ H_2SO_4 .

Executive editor PAN, Bing-Feng; computer typesetter DONG, Hua-Zhen