

# DEPOLIMERIZACIJA POLIAMIDA-6 Z UPORABO MIKROVALOV KOT VIRA TERMIČNE ENERGIJE

## DEPOLYMERIZATION OF POLYAMIDE-6 UNDER MICROWAVE IRRADIATION

Urša Klun, Andrej Kržan, Majda Žigon

Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-11-30; sprejem za objavo - accepted for publication: 1999-12-20

V tem delu je opisan postopek depolimerizacije PA-6, kjer smo kot vir termične energije uporabili mikrovalove. S tem smo zmanjšali porabo energije in skrajšali reakcijski čas. Reakcija je potekala v visokotlačnih politetrafluoroetilenskih reaktorjih v prisotnosti koncentrirane fosforne kisline kot kislinskega katalizatorja. Moč mikrovalovnega valovanja je bila konstantna (200W), prav tako čas obsevanja (20 minut), količino kisline pa smo spreminjali. Nastanek degradacijskih produktov smo potrdili s kromatografskimi metodami.

Ključne besede: poliamid-6, depolimerizacija, mikrovalovi

In this work a description of PA-6 depolymerization process with the use of microwave irradiation, as the source of thermal energy is given. This application is effective in terms of energy consumption and time needed for the reaction. The reaction was carried out in a high pressure polytetrafluoroethylene reactors in the presence of concentrated phosphoric acid as an acidic catalyst. Microwave irradiation power (200W) and irradiation time (20 min) were kept constant, while the amount of phosphoric acid was varied. The existence of degraded products was confirmed by chromatographic methods.

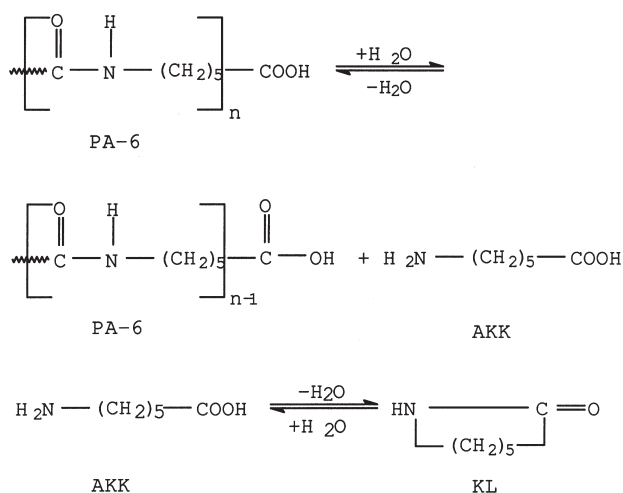
Key words: polyamide-6, depolymerization, microwaves

### 1 UVOD

Poliamid-6 (PA-6) je polimerni material, ki ga uporabljamo za proizvodnjo različnih vlaken, embalaže in tehničnih izdelkov. Glede na visoko ceno polimera, kot tudi monomera  $\epsilon$ -kaprolaktama je smiselna reciklaža tega materiala. Le-ta poteka mehansko ali kemično s hidrolizo polimera<sup>1</sup>. V literaturi je kar nekaj podatkov o degradaciji PA-6, ki poteka tako, da hidroksilna skupina reagenta razcepi amidno vez in s tem skrajša polimerno verigo. Kot reagent uporabljajo vodno paro<sup>2</sup>, glikole<sup>3</sup> in amine<sup>4</sup>. Depolimerizacija PA-6 poteka navadno v prisotnosti kislin ali baz, ki delujeta kot katalizatorja, ob povešanem tlaku in temperaturi, reakcijski časi pa so razmeroma dolgi. Vse to prispeva k večjim stroškom razgradnje. Dober katalizator je koncentrirana fosforna (V) kislina, kjer pa vseeno s klasičnim prenosom termične energije poteka depolimerizacija 1-2 uri pri 300°C<sup>1</sup>. Namen našega dela je bil, da z uporabo mikrovalov kot vira termične energije skrajšamo čas depolimerizacije in s tem tudi zmanjšamo porabo energije<sup>5</sup>.

#### 1.1 Depolimerizacija PA-6

Najpogostejša kemična načina degradacije PA-6 sta kislinska razgradnja in hidroliza, ki sta zelo podobna procesa in potekata po naslednji shemi<sup>1</sup>:



Pri hidrolizi potrebujemo vodo kot reagent. Pri uporabi mikrovalov kot vira termične energije pa ima voda v reakcijski zmesi poleg vloge hidrolitskega reagenta še vlogo absorbenta mikrovalov. Močni absorbenti mikrovalov so namreč snovi z velikim dipolnim momentom. Kot katalizator smo uporabili konc. fosforno kislino  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ki ima zaradi oblike molekule in polarosti velik dipolni moment, zato je tudi dober absorbent mikrovalov. Produkti razgradnje s hidrolizo PA-6 so linearni monomer aminokapronova kislina (AKK) in nižji linearni oligomeri, v manjših količinah pa so prisotni tudi ciklični produkti. Ciklični monomer je  $\epsilon$ -kaprolaktam (KL).

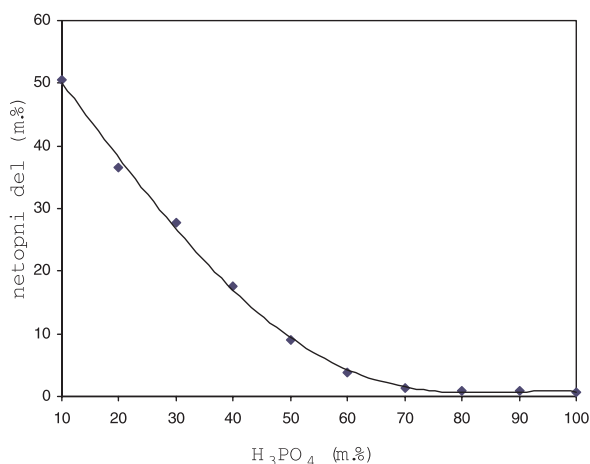
## 2 EKSPERIMENTALNO DELO

### 2.1 Postopek depolimerizacije

Depolimerizacijo smo izvedli v mikrovalovni pečici (Milestone MEGA 1200), v kateri so bile visokotlačne posodice po 100 ml iz teflona. V reakcijski zmesi je bilo 10g PA-6, 10g vode, količino katalizatorja pa smo spreminjali od 10 do 100 m.%. Moč obsevanja je bila pri vseh poskusih enaka, in sicer 200W, prav tako čas obsevanja (20 min). Vse reakcijske zmesi smo po končani razgradnji z mikrovalovi nevtralizirali s 3N KOH(aq) in razredčili z vodo do 200 g. Vodne raztopine nevtraliziranih degradacijskih produktov smo segreti do vrenja, še vroče filtrirali, ohladili na sobno temperaturo in oborino ponovno filtrirali. Oba filtrata (po vročem in hladnem filtriranju) smo posušili do konstantne mase (pri 60°C) in stehali. Masna bilanca po obeh filtriranjih je bila prva groba ocena uspešnosti razgradnje. Topni ostanek je namreč vseboval monomer in nižje oligomere (do heksamera), ki so vodotopni. Fosfat, ki je nastal pri nevtralizaciji, smo odstranili z večkratnim spiranjem z metanolom.

### 2.2 Karakterizacija

Produkte razgradnje smo opredelili s tekočinsko in plinsko kromatografijo. Za kvalitativne in kvantitativne analize vzorcev, raztopljenih v mravljinčni kislini, smo uporabili tekočinski kromatograf (LC) Hewlett-Packard Series 1100 z UV-detektorjem pri 200 nm, pri sobni temperaturi. Mobilna faza se je gradientno spreminjala od 15% acetonitrila (aq) do 50% acetonitrila (aq) po 14 minutah. Pretok je bil 1ml/min. Produkte smo analizirali tudi s plinskim kromatografom (Perkin Elmer 8700). Za kvantitativno ovrednotenje plinskih kromatogramov produktov, raztopljenih v metanolu, smo uporabili tetraetilenglikol dimetileter kot interni standard.



**Slika 1:** Odvisnost količine netopnega dela od dodane kisline (m.%) pri moči obsevanja 200 W po 20 minutah delovanja mikrovalovne pečice

**Figure 1:** Dependence of the amount of insoluble products vs. acid addition (wt%) after 20 min, at 200 W of microwave irradiation

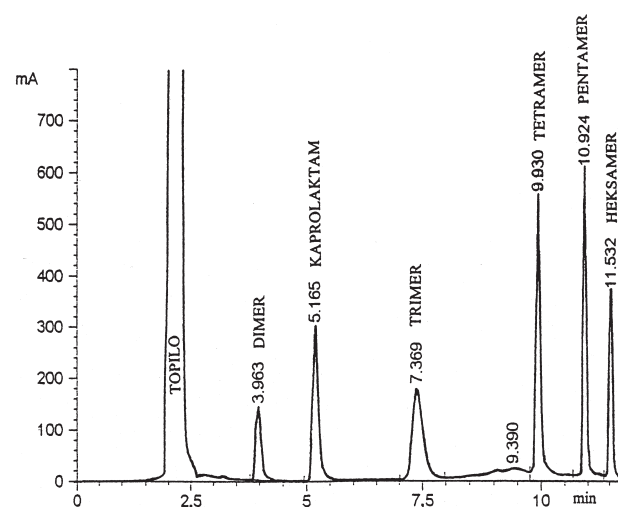
## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Naredili smo serijo meritev, pri katerih je depolimerizacija potekala 20 minut pri obsevanju z močjo 200 W, količino katalizatorja pa smo spreminjali od 10 do 100 m.%. Odvisnost količine netopnega ostanka po depolimerizaciji PA-6 od količine dodane kisline je prikazana na **sliki 1**. Topnost linearno raste do 60 m.% dodane H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in je skoraj popolna pri uporabi 70 m.% kisline. Nadaljnje povečanje količine dodane kisline topnosti ne povečuje.

Na **sliki 2** je LC-kromatogram cikličnih oligomerov, ki nastanejo po depolimerizaciji PA-6. Dosegli smo dobro ločljivost vrhov. Dimer se vedno eluira prvi<sup>6</sup>, in sicer pri retenzijskem času 3,96 min, nato pa sledi ε-kaprolaktam (KL) pri 5,17 min in oligomeri: trimer, tetramer do heksamera.

Rezultati kvantitativnih LC-analiz kažejo, da pri depolimerizaciji dobimo zelo majhne količine cikličnih produktov. V vzorcu z dodanimi 10 m.% kisline dobimo približno 1,7% KL in manj kot 1% cikličnega dimera, v vzorcu z 90 m.% kisline pa je samo 0,5% KL in manj kot 0,05% dimera. Te rezultate je potrdila tudi kvantitativna plinska kromatografija. Ugotovljene količine so premajhne v primerjavi z dobljenimi masnimi bilancami po vročem in hladnem filtriranju, kjer je topnega dela več kot 50%. Razlika med rezultati LC-analiz in masne bilance pomeni, da so glavni degradacijski produkti nižji linearni oligomeri, ki jih žal ne moremo določiti z LC-metodo, ker ta oblika molekul ne absorbira UV-svetlobe pri 200 nm.

Vendar smo linearne oligomere dokazali z Hinsbergovim preskusom<sup>7</sup>. Ta ločuje primarne in sekundarne amine glede na topnost sulfonamidnih derivatov, ki nastanejo po reakciji z benzonsulfonilkloridom. Nastanek linearnih produktov smo potrdili tudi z IR-spektro-



**Slika 2:** LC-kromatogram cikličnih oligomerov, ki nastanejo pri depolimerizaciji PA-6

**Figure 2:** LC-chromatogram of cyclic oligomers obtained by depolymerization of PA-6

skopijo. V IR-spektru produktov razgradnje sta dva značilna trakova za linearne končne skupine; pri 1540  $\text{cm}^{-1}$  je trak za skupino  $\text{-COO}^-$  in pri 2210  $\text{cm}^{-1}$  trak za skupino  $\text{-NH}_3^+$ . Najboljša metoda za določevanje degradacijskih produktov je masna spektroskopija, kjer lahko v vzorcu brez predhodne ločitve določimo tako linearne, kot tudi ciklične produkte<sup>5</sup>.

#### 4 SKLEP

V delu opisujemo primer uporabe mikrovalov za degradacijo PA-6. Eksperimentalni rezultati kažejo, da se polimer degradira v relativno kratkem času (20 min) v prisotnosti 70 m.% katalizatorja  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . V teh razmerah dosežemo več kot 90-odstotno pretvorbo v monomer in nižje oligomere. Glavni degradacijski produkti so aminokapronova kislina in nižji linearni oligomeri, v manjših količinah pa so prisotni tudi ciklični produkti. Metoda se je izkazala za zelo uporabno, saj se

degradacijski časi lahko skrajšajo tudi za 10-krat. Predstavljeni rezultati so šele preliminarni, v nadaljnjem delu pa bomo optimirali postopek mikrovalovnega obsevanja in znatno zmanjšali količino dodanega katalizatorja.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> J. Brandrup, M. Bittner, W. Michaeli, G. Menges, *Recycling and Recovery of Plastics*, Carl Hanser Verlag, Munich, **1996**, 503
- <sup>2</sup> P. Bassler, M. Kopietz, *U. S. Patent*, **1996**, 5,495,015
- <sup>3</sup> B. Hommez, E. J. Goethals, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A35 (**1998**) 1489
- <sup>4</sup> S. Bodrero, E. Canivene, *Polymer Preprints*, 39 (**1998**) 2, 150
- <sup>5</sup> U. Klun, A. Kržan, *Polymer*, 41 (**2000**), 4361
- <sup>6</sup> L. Bonifaci, D. Frezzotti, G. Cavalca, E. Malaguti, G. Ravanetti, *J. Chromatogr.*, (**1991**) 585
- <sup>7</sup> A. Vogel, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed., Longman Scientific & Technical, Harlow, **1987**, 1143