

PEN-PET 共缩聚动力学研究

黄关葆^{1,2} 武荣瑞² 徐 僖¹

(1. 四川大学高分子研究所, 四川 成都 610065; 2. 北京服装学院, 北京 100029)

摘要: 研究了 PEN-PET 共缩聚动力学以及添加膜用二氧化硅的影响, 首次得出了该反应体系的活化能数据。在小试研究的基础上进行了工业化试产, 得到了合格的共聚酯切片。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯; 共缩聚动力学

中图分类号: TQ323.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)05-0036-03

Study on copolycondensation kinetics of PEN-PET

HUANG Guan-bao^{1,2}, WU Rong-rui², XU Xi¹

(1. Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Poly(ethylene terephthalate)-poly(ethylene 2,6-naphthalate) copolymer (PEN-PET) was synthesized by copolycondensation and kinetics of the reaction was studied. The results show that with the increase of the contents of both 2,6-naphthalate and SiO₂, the co-polycondensation rate decreases and the reaction activation energy increases. PEN-PET copolyester with good quality was obtained by the trial-production with plant scale.

Key words: poly(ethylene terephthalate); poly(ethylene 2,6-naphthalate); copolycondensation kinetics

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种最常见的饱和聚酯,广泛用于制造纤维、薄膜、瓶子、工程塑料等许多领域,有关 PET 的合成、结构、性能及应用等得到了广泛的研究^[1-4]。聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PEN)是一种新型的 PET 的同系聚酯,它比 PET 具有更优异的性能,如力学性能、耐热性能、阻隔性能等,但由于价格要比 PET 昂贵得多,因此限制了其使用。为了充分利用 PEN 的优异性能和解决其价格问题,人们通常采用 PET、PEN 共聚和/或共混的方法^[5-8]。但对有关的动力学研究及共聚酯性能研究相当缺乏,笔者研究了 PEN-PET 共缩聚动力学,并在小试基础上进行了工业化试产,得到了合格的膜用共聚酯切片。

1 实验部分

1.1 小试

称取一定比例的单体 2,6-萘二甲酸乙二醇酯(BHEN)、对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)于不锈钢缩

聚釜中,加入缩聚催化剂 Sb₂O₃,加热至 220℃ 开始搅拌,使其进行缩聚反应。经常压缩聚、低真空缩聚,然后转入高真空阶段,此时体系的真空度稳定地控制在 30~60 Pa。在高真空阶段,每隔一段时间,在 N₂ 保护下快速从取样口取样,然后测其特性黏度 η ,最后在 N₂ 保护下出料。高真空缩聚反应时间一般为 1.5~2.0 h。

1.2 特性黏度测试

参照纯 PET,用 25 mL 苯酚-四氯乙烷混合溶剂(质量比 1:1),溶解 125 mg 样品,用乌氏黏度计在 (25±0.1)℃ 测试。

1.3 工业化试产

4 000 t/a 半连续直接酯化缩聚工业化装置,投料根据需要确定,操作基本同常规 PET 生产^[9]。

2 实验结果与讨论

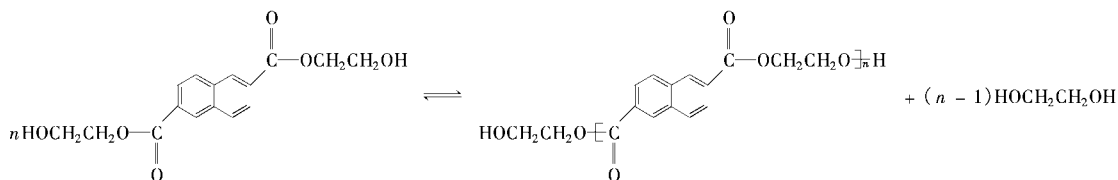
2.1 共缩聚反应机理

为了研究 BHEN、膜用 SiO₂ 的加入对共缩聚反

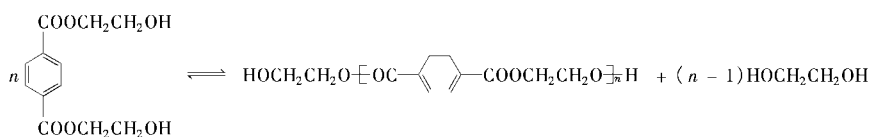
应速度的影响,研究了 PEN-PET 的共缩聚动力学及添加膜用 SiO₂ 后的共缩聚动力学。由于 BHEN 的

引入,使共聚体系比 BHET 的均缩聚要复杂得多。在本共聚体系,存在如下的链增长反应:

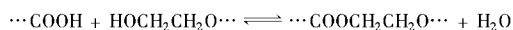
(1) BHEN 自缩聚导致链增长



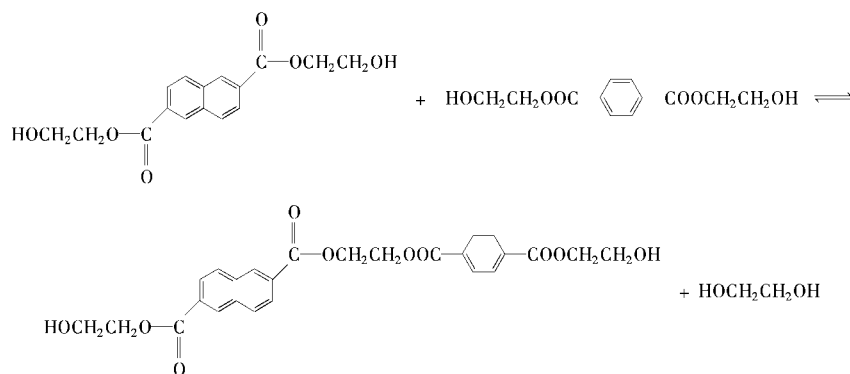
(2) BHET 自缩聚导致链增长



(3) 羟乙酯基与羧基的酯化导致链增长



(4) BHEN 与 BHET 的共缩聚导致链增长



根据反应机理,缩聚反应仍然是羟乙酯基的羟基氧进攻羰基碳,由于萘环的空间位阻大于苯环的,且萘环羰基碳的电负性大于苯环羰基碳,因而 BHEN 的端基活性要小于 BHET 的端基活性,但这种活性差异就像 BHET 本身 2 个官能团的活性差异一样,很难定量研究,故借用 P.J.Flory 提出的官能团等活性原则,把 BHEN 的 2 个官能团与 BHET 的 2 个官能团的活性看作相同,首先进行表观的研究。

2.2 共缩聚反应的活化能

在实验中,由于体系的真空度很好,故略去了热降解和热氧化降解等副反应。根据 G. Rafler^[2]等提出的在开放体系中,在反应温度不太高时,略去热降解反应,即只考虑链增长时,金属离子催化合成 PET 是按照二级反应进行的。

笔者得到的结果如表 1,本体系共缩聚反应活化能结果之前尚未见文献报道。

表 1 PEN-PET 共缩聚反应活化能

BHEN 摩尔分数/%	0	8	12	16	20	100
$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	77.4	97.1	105.1	124.8	145.9	267.9

从实验结果及表 1 数据可以看出,纯 PET 的缩聚反应速度最快,速度常数最大,反应活化能最小;纯 PEN 的缩聚反应最慢,反应活化能最大;对于共聚体系,随着 BHEN 含量(比例)增加,缩聚反应速度降低,反应活化能增大。

BHEN、BHET 的共缩聚本质上是羟基氧进攻羰基碳。由于 BHEN 本身的体积和空间位阻均明显大于 BHET 的,导致一方面自身的羟基氧的进攻能力弱,另一方面自身的羰基碳被进攻时阻碍大,即阻碍了链增长反应中羟基氧和羰基碳官能团之间的接近。或说 2,6-萘环单元的空间位阻影响了缩聚反应的速度。对于添加了膜用 SiO₂ 的共缩聚反应活化能,笔者所得结果如表 2 和表 3 所列。

表 2 膜用 PEN-PET 共缩聚反应活化能

BHEN 摩尔分数/%	0	8	12	16	20
$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	85.3	104.7	121.2	141.6	159.8

注: PEN-PET 含 SiO₂ 质量分数 0.1%。

综合表 1、表 2 和表 3 的结果,添加膜用 SiO₂ 的共缩聚反应活化能明显高于相应的无 SiO₂、相同

BHEN 含量的情况,随着 SiO₂ 添加量的增加,共缩聚反应活化能稍有增大,具体原因有待进一步研究。

表 3 膜用 PEN-PET 共缩聚反应活化能

BHEN 摩尔分数/%	0	8	12	16	20
$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	89.6	117.3	137.3	155.5	173.3

注: PEN-PET 含 SiO₂ 质量分数 0.4%。

2.3 工业化试生产

根据实验室小试研究的成果,笔者在 4 000 t/a 半连续直接酯化缩聚装置上生产了数吨膜用 PEN-PET 共聚酯。根据小试结果,由于萘二甲酸的引入,使共聚酯的活化能增大,反应所需温度更高,时间也长,故生产时对工艺进行了相应调整,适当提高反应温度,并延长反应时间,效果很好。生产过程稳定,所得共聚酯特性黏度 $[\eta]$ 为 0.645 dL/g,每千克含—COOH 18.6 mmol, T_m 152℃,各项指标均符合要求。

3 结论

不同 BHEN 含量的 PEN-PET 共聚酯的共缩聚

反应为二级反应,并且随 BHEN 含量的增加,共缩聚反应速率逐渐下降,活化能增大。SiO₂ 的引入及其含量的增加均导致共缩聚反应速度降低,活化能增大。工业化试产所得的切片指标正常,符合膜用切片要求。

参考文献

- [1] Griehl W, Schnook G, Faserforsch U. [J]. Textiltechn, 1957, 8(10): 408.
- [2] Rafler G, Faserforsch U. [J]. Textiltechn, 1973, 24(6): 235 - 239.
- [3] Rafler G, Faserforsch U. [J]. Textiltechn, 1973, 24(7): 269 - 273.
- [4] Weigel P, Zimmermann H. [J]. Acta Polymerica, 1979, 30(5): 297 - 301.
- [5] Wang C S, Sun Y M. [J]. J Polymer Science: Part A, 1994, 32: 1295 - 1304.
- [6] Wang C S, Sun Y M. [J]. J Polymer Science: Part A, 1994, 32: 1305 - 1315.
- [7] Lu T S, Sun Y M, Wang C S. [J]. J Polymer Science: Part A: 1995, 33: 2841 - 2850.
- [8] Lu X, Windle A H. [J]. Polymer, 1995, 36(3): 451 - 459.
- [9] 董纪震,等.合成纤维生产工艺学[M].北京:纺织工业出版社, 1993. ■

第二届世界华人高科技化学研讨会将在成都召开

世界华人高科技化学研讨会是由中国大陆、香港、台湾、欧美等地区华人化学家发起的学术研讨会,每两年举办一次。第一届会议已于 2001 年 8 月由中国兰州大学主办,并获得了圆满成功。第二届由中国科学院成都有机化学研究所主办,将于 2003 年 8 月 16 日至 20 日在成都召开。大会组委会诚邀世界各地的华人同行莅临本届盛会,届时将有国际知名华人学者作精彩报告,同时将举办新技术、新方法、新产品发布会,以及仪器、设备、产品展示会及项目洽谈会等,使会议成为产、学、研界朋友友好合作之桥梁。本次会议内容包括药物和农业化学、光电子化学、高科技材料、生物技术、合成新技术和新方法、催化科学与技术、分析及分离新技术和化学添加剂等。

会议时间:2003 年 8 月 16 ~ 20 日。

会议地点:四川成都锦江大礼堂。

会议组织单位:中国科学院成都有机化学研究所(中国科学院成都有机化学有限公司)

联系人及联系电话:李顺芬 028 - 85223709; 013678031756

传真:028 - 85223709

E-mail: chitec@cioc.ac.cn

http://www.cioc.ac.cn

通讯地址:四川省成都市人民南路 4 段 9 号,邮编:610041