

Ti/Si系催化剂在PET合成中的应用研究

陈克权 周芬 陈恩庆

(合成纤维国家工程研究中心, 上海, 200540)

摘要: 研究了Ti/Si系催化剂(C-94)对PET聚合的催化作用。结果表明, C-94对PET酯化和缩聚反应均有较高的催化活性。加入时间对其催化活性和PET产品的色相有较大的影响, 打浆时加入较酯化反应结束时加入其催化活性更高, 可以缩短缩聚反应时间20%左右, 但产品的 b^* 值偏高, 色相泛黄, 即使添加稳定剂和调色剂, 产品的色相也无根本改善。由于会使缩聚反应速度减缓, 稳定剂与C-94不能同时加入反应体系。

关键词: 高效催化剂 聚对苯二甲酸乙二醇酯 酯化反应 缩聚反应 钛 硅

近年来, 由于国内外PET产能的过剩, 产品价格走低, 使聚酯公司纷纷寻求降低生产成本的有效途径, 以期提高自身的市场竞争力。目前能够有效降低PET生产成本的主要方法有两个, 一是通过提高PET单线生产能力, 扩大PET生产规模。二是通过优化工艺、研制新型设备和开发高效催化剂等方法, 提高原有装置的单线产能。多年来国内外对PET缩聚催化剂的研究一直很活跃, 据报道, 台湾省工业技术研究院已开发“快速聚合触媒”技术, 使PET产能提高15%~20%。德国A cordis公司研制开发了高效的Ti/Si系催化剂(简称C-94), 它不仅克服了锑系催化剂的缺点, 而且催化活性比三氧化二锑更高, 可以缩短缩聚反应时间40%以上^[1]。

鉴于国内外对C-94的研究报道很少, 本文较系统地研究了C-94对PET酯化和缩聚反应时间的影响, 以及稳定剂、调色剂等对C-94催化活性和PET产品质量的影响。

1 实验

1.1 原料

对苯二甲酸(PTA)、乙二醇(EG)由上海石油化工股份有限公司生产, 三氧化二锑由上海试剂四厂生产, C-94由德国A cordis公司提供。醋酸钴由上海试剂二厂生产, 磷酸三甲酯由上海化学试剂公司采购。

1.2 聚合

酯化和聚合实验在有搅拌和分馏柱的2L不

锈钢反应釜中进行, EG与PTA的摩尔投料比为1.3, 采用间歇加压酯化法, 酯化温度为240~255℃, 压力为0.20MPa(表压), 酯化时间以酯化率超过96%为止, 缩聚反应时间从进入高真空阶段开始计算。

1.3 分析与测试

特性粘数 乌式粘度计在25℃下测定, 溶剂为苯酚-四氯化碳(1:1)。熔点 WRX-1S 显微热分析仪测定; 二甘醇含量 岛津LC-14B气相色谱仪测定; 端羧基含量 瑞士万通716GM S电位滴定仪测定; 凝聚粒子 尼康显微镜测定; 色相 日本DP1010色差计测定; 相对分子质量及相对分子质量分布 岛津LC-10A液相色谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 C-94与三氧化二锑催化合成PET的比较

C-94系 TiO_2/SiO_2 复合物, 其中 $Ti/Si=9$, 它不仅克服了锑系催化剂的缺点, 而且催化活性比三氧化二锑更高, 两种催化剂制备的PET产品质量指标见表1。

从表1可见, C-94的加入量为三氧化二锑的31%时, 缩聚反应时间就可缩短35%左右, 而且除 b^* 值偏高外, 大多数质量指标以C-94为更佳, 相对分子质量分布两者相当。以C-94催化合成的聚酯色相泛黄, b^* 值偏高, 是由于催化剂中钛的

收稿日期: 2000-02-24。

作者简介: 陈克权, 42岁, 男, 高级工程师。

高催化活性,使副反应速度亦加快所致。

表1 两种催化剂合成PET的质量指标

Tab 1 The quality standard of PET respectively incorporated with two types of catalysts

项目 Item	催化剂(Catalyst)	
	C-94	Sb ₂ O ₃
催化剂浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Catalyst concentration	100	320
缩聚时间/min Polycondensation time	84	135
$[\eta]$ / $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.672	0.677
T_m /	255.8	252.4
DEG, %	2.51	3.62
-COOH/ $\text{mol} \cdot \text{t}^{-1}$	11.76	18.10
凝聚粒子/ $\text{个} \cdot \text{mg}^{-1}$ Agglomerates	0.1	0.4
L^*	55.7	51.5
a^*	-0.9	-0.1
b^*	9	2
M_w	77 848	78 636
M_n	36 832	38 421
M_z	129 170	128 784
M_w/M_n	2.11	2.05
M_z/M_w	1.66	1.64

2.2 C-94对酯化反应的影响

从理论上讲,PTA与EG的酯化反应可在PTA的氢离子自催化下进行,所以一般不专门使用酯化催化剂。据文献报道^[2],铈系催化剂对PTA与EG的酯化过程基本无影响。本研究表明,C-94对酯化反应有较明显的催化作用,可以加快酯化反应速度,缩短酯化反应时间。在相同的酯化工艺条件下,分别考察了C-94的浓度和加入时间对酯化反应的影响,结果列于表2。

表2 C-94浓度和加入时间对酯化反应的影响

Tab 2 The effects of C-94 concentration and adding time on esterification

编号(N _{o.})	C-94/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	t /min
1	50	130
2	60	105
3	80	110
4	100	106
5	100	150

注: 1~4号为打浆时加入,5号为酯化反应结束时加入。

1~4 Added during the slurring; 5 Added at the end of esterification.

由表2可见,打浆时加入C-94,可以使酯化反应时间由150 min缩短至130 min,而且随着催化剂浓度的增加,酯化反应时间也相应缩短,这表

明C-94对酯化反应有明显的催化作用,但在一定范围内(60~100 $\mu\text{g}/\text{g}$),催化剂浓度对酯化反应的影响并不明显。

2.3 C-94浓度对缩聚反应的影响

PET缩聚反应是以链节的增长为主,增长过程中同时释放出小分子EG。由于该缩聚反应是可逆反应,为了使正反应能够深入进行,必须移走小分子,因此缩聚反应过程实际是反应-传质耦合过程。在预缩聚阶段,由于物系粘度低,小分子脱出容易,反应过程基本上处在反应控制区,催化剂在此阶段催化作用明显。在终缩聚阶段,随着物料粘度逐渐上升,小分子的逸出逐渐困难,反应速率逐渐由反应控制过渡至传质控制,催化剂的作用也随聚合度的上升逐渐被弱化,最终催化剂对反应速率已基本不起作用,这是缩聚阶段催化剂浓度对聚合度上升的影响不如催化剂对缩聚速率常数影响大的原因^[2]。据文献报道^[3],钛系催化剂体系的缩聚速率常数是铈系催化剂体系的3倍。所以可认为钛含量较高的C-94的缩聚速率常数也较高。

由图1可见,C-94浓度从50 $\mu\text{g}/\text{g}$ 增至110 $\mu\text{g}/\text{g}$,缩聚反应时间也从130 min缩短至81 min,表明C-94浓度的变化对缩聚反应时间有较为显著的影响。

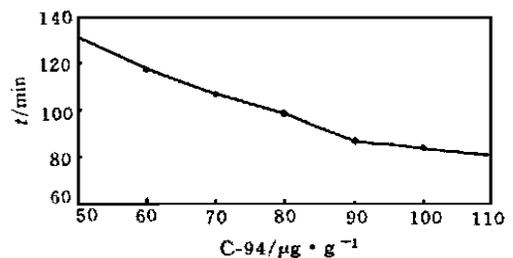


图1 C-94浓度对缩聚反应时间的影响

Fig 1 The effect of C-94 concentration on polycondensation time

2.4 C-94加入时间对缩聚反应的影响

因为C-94对酯化和缩聚反应都有明显的催化作用,所以C-94可以在酯化反应稳定水解后的任时刻加入。对C-94的加入时间做了多次重复实验,结果表明打浆时加入C-94,其催化活性较酯化反应结束时加入更好,可以缩短缩聚反应时间20%左右(见表3)。

由C-94加入时间不同造成的催化活性的较大差异,是由于酯化反应结束时反应体系内的温

表3 C-94 加入时间对缩聚反应的影响

Tab 3 The effects of C-94 adding time on polycondensation

C-94 加入时间 Adding time	t/min	b^*	$[\eta]/\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_m/$
打浆时 Slurrying	84	9	0.674	255.2
酯化结束时 At the end of esterification	103	2	0.663	255.3

注: C-94 浓度为 $100\mu\text{g}/\text{g}$ (The concentration of C-94 is $100\mu\text{g}/\text{g}$).

度较高, 此时将温度较低的 C-94/EG 溶液加入反应体系, 易造成催化剂结块, C-94 无法在反应体系中充分溶解, 结块的催化剂部分地失活, 使催化剂的有效浓度降低, 最终导致缩聚反应时间延长。为了避免催化剂结块失活, 应该将 C-94 充分溶于 EG 中, 然后缓慢加入反应体系, 使其能够充分分散于反应体系中, 有效地发挥催化作用。

研究中还发现, 在其它条件都相同时, C-94 加入的时间不同对 PET 产品的色相有较大的影响, 而且无论是在打浆时还是酯化反应结束时加入, 酯化物都呈白色, 这说明黄色产物是在缩聚反应阶段形成的。这可能是由于 C-94 催化剂中 Ti 的含量大, 因此不仅催化链增长的活性大, 催化热降解的活性也高。据文献报道^[4], Ti 系催化剂对热降解反应速度常数的影响大于缩聚主反应速度常数的影响, 副反应产物中羧基较多, 导致 PET 产品的色相泛黄。而在酯化反应结束时加入 C-94, 由于易造成催化剂结块, 降低催化剂的有效浓度, 使主副反应速度都降低, 从而在延长缩聚反应时间的同时, 也改善了产品的色相。

2.5 稳定剂对 C-94 催化效果的影响

在熔融缩聚反应条件下, 链增长反应和链热降解反应是同时发生的, 一定时间后处于链增长和降解的动态平衡状态。为了抑制热降解反应, 通常在缩聚过程中加入适量的稳定剂。PET 适用的稳定剂主要有磷酸、亚磷酸及其酯类等, 这类稳定剂易与 PET 的端羧基作用而封闭, 提高 PET 的热稳定性, 并改善其色相^[5]。在其它条件相同时, 对 C-94 与磷酸三甲酯(TM P) 的加入顺序研究结果表明, C-94 的催化活性与稳定剂的加入顺序有很大关系。从表 4 中可见, 将 C-94 与 TM P 同时加入体系, 结果使缩聚反应时间明显延长, 几乎与三氧化二锑作催化剂时相当, 失去了 C-94 的高催化活性。不加 TM P、打浆时加入 C-94 时, 或在打

浆时加入 C-94、酯化反应结束后加入 TM P 时, C-94 显示出较高的催化活性, 能够较大幅度地缩短缩聚反应时间。而在打浆时加入 TM P、酯化反应结束后加入 C-94 时, 可以适当降低缩聚反应时间, 但由于 C-94 的有效浓度较低, 缩聚反应时间仍较打浆时加入 C-94 时为长。

表4 稳定剂对缩聚反应的影响

Tab 4 The effects of stabilizers on polycondensation

加入时间 Adding time		t/min	$[\eta]/\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_m/$	L^*	a^*	b^*
C-94	TM P						
1	-	81	0.674	255.2	56.2	-1.1	8
1	2	82	0.673	253.4	57.4	-1.9	10
2	1	103	0.663	255.3	56.8	-1.3	16
1	1	140	0.652	260.5	53.9	0.6	7

注: 1. 打浆时加入; 2. 酯化结束时加入。

1. Adding during the slurrying; 2. Adding at the end of esterification

对上述试验结果可以解释如下: 催化剂的催化机理是配位络合^[6], 在聚酯合成反应中, Ti/Si 和 TPA 以及 BHET 的羰基氧进行配位络合, 使羰基碳的正电性增加, 有利于乙二醇的羟基对 TPA 上羰基碳的亲核进攻, 加速酯化反应, 有利于 BHET 上的羟基对邻近 BHET 上的羰基碳进行亲核进攻, 加速缩聚反应。TM P 中也有氧原子, 它也会和 Ti/Si 进行配位络合, 造成对反应速度的影响。C-94 和 TM P 均在打浆时加入, 两者得以充分配位络合, 对 C-94 和 BHET 的配位影响很大, 以致缩聚反应速度较慢。C-94 在打浆时加入, 可以使它和 TPA、BHET 有充分的配位络合, 在酯化结束时再加 TM P, 对反应速度不会造成影响, 酯化结束时再加 C-94, 后者来不及和 BHET 充分配位络合, 就和打浆时已加入的 TM P 相遇, 产生配位络合, 也会对反应速度产生较大的影响。所以, 为了提高缩聚反应速度, C-94 不宜与 TM P 等稳定剂同时加入反应体系。实验中还发现, 只有在 C-94 与 TM P 同时加入反应体系时, PET 的 b^* 值才有所降低, 产品的色相才能得到明显改善, 但缩聚反应时间也有所延长。而在其它加入条件下, TM P 的作用均不明显, 产品的色相仍泛黄。

2.6 调色剂对聚酯产品色泽的影响

为了改善 PET 的色相, 通常可以加入少量醋酸钴调色剂, 以掩盖产品的黄色。具有“加蓝”光学效应的醋酸钴与稳定剂正磷酸盐相配合可改善聚酯产品色泽, 降低 b^* 值, 提高白度^[7]。但添加醋酸

钴作为调色剂的实验结果表明其作用并不明显,切片色相没有得到根本改善。

3 结语

C-94 对聚酯酯化和缩聚反应均有较高的催化活性,且用量少。其加入量仅为三氧化二锑的 31% 时,缩聚反应时间可以缩短 35%。C-94 的加入时间对其催化活性和 PET 产品的色相有较大的影响,打浆时加入较酯化反应结束时加入其催化活性更高,可以缩短缩聚反应时间 20% 左右;而打浆时加入较酯化反应结束时加入其产品的 b^* 值偏高,色相泛黄,即使添加稳定剂和调色剂,产品的色相也无根本改善。

STUDY ON THE APPLICATION OF Ti/Si CATALYST IN THE POLYMERIZATION OF PET

Chen Kequan, Zhou Fen and Chen Enqing

(The National Engineering Research Center of Synthetic Fiber)

Abstract The catalytic efficiency of Ti/Si catalyst (C-94) in the polymerization of polyester was studied. The result showed that this catalyst exhibits high effectiveness both in polyester esterification and polycondensation. The addition time has great influence on the catalytic effectiveness and the hue of PET product. The catalyst added during slurring provides higher effectiveness than added at the end of esterification. Even if the reaction time is decreased by 20%, b^* value of the product appears slightly high and the hue is yellowish. The hue can't be radically improved by the incorporation of stabilizers and colour agents. The stabilizer and the catalyst C-94 shouldn't be simultaneously added into the reaction system so as to avoid lowering the speed of polycondensation.

Subject Terms high efficiency catalyst; polyethylene terephthalate; esterification; polycondensation; titanium; silicon

参 考 文 献

- 1 Seidel U, Eckert T. New Highly Active PET Catalyst Commercially Available on Production Scale. *Chemical Fibers International*, 1999, 49(3): 27~ 29
- 2 赵玲,戴迎春,沈瀛坪等. 聚酯工业生产中催化剂的作用,第十次聚酯年会论文集,成都 1999
- 3 魏高富. 新型钛系催化剂在直接酯化工艺路线中应用探讨. *聚酯工业*, 1995, (3): 10~ 19
- 4 大连合成纤维研究所. 聚酯合成反应研究. 北京: 化学工业出版社, 1981: 320~ 327
- 5 陆惠忠, 辜昌基等. 涤纶生产技术问答. 北京: 纺织工业出版社, 1993: 44
- 6 武荣瑞. PET 合成化学. *合成纤维工业*, 1983, 6(1): 44~ 48
- 7 贝聿泷, 徐焯编. 聚酯纤维手册. 第二版. 北京: 纺织工业出版社, 1991: 59

► 国内简讯 ◀

涤纶高速纺 FDY 油剂产业化 列入国家创新基金项目

目前,浙江皇马化工集团“年产 5 kt 涤纶高速纺 FDY 油剂”被列入国家科技型中小企业技术创新基金项目,获国家技术创新基金资助。该项目重要创新之处在于以 Microsoft 为平台,自编了分子结构设计软件,并采用国际先进水平的外循环、外换热、喷雾式的醚化装置,设计、开发、合成了高相对分子质量无规聚醚、封端聚醚等新型油剂单体并用于油剂复配,研制出具有独特性能的油剂配方,其产品主要性能指标居国内领先,达到了国外同类产品水平。该项目完成后,可广泛替代进口油剂,改变目前国内高档次化纤油剂完全依赖进口的局面,推动我国化纤油剂国产化进程。

(皇马化纤集团公司 陈松堂 供稿)

“跨入新世纪的中国化纤工业”研讨会召开

【本刊讯】由中国化纤工业协会信息工作委员会主办的题述会议于 2000 年 9 月 2~ 6 日在宜昌市召开。参加会议的有来自国家经贸委,国家纺织工业局主管部门领导和化纤企业、科研院校等单位的代表共 107 人。会议由中国化纤工业协会郑世瑛副秘书长主持。会上中国化纤工业协会郑植艺理事长就“当前我国化纤行业现状”及“‘十五’期间面临的形势和任务”作了专题发言。国家纺织工业局规划发展司叶永茂处长就“‘十五’期间国内外化纤技术及产品发展思路和意见”作了详细阐述。会上就加入 WTO 和西部大开发战略给纺织化纤行业带来的机遇和挑战,化纤行业及企业信息化的现状和对策等方面议题进行了论述交流。会议还就“我国化纤工业‘十五’规划(草案)和差别化纤维范畴及定义”进行了讨论。