

中纯度对苯二甲酸合成 PET 的工艺及性能研究

林 耀 瞿中凯 林生兵

(中国石化上海石油化工股份有限公司, 上海 200540)

摘要:用中纯度对苯二甲酸(MTA)代替PTA合成PET,探讨了不同MTA含量对PET聚合反应及切片质量的影响。表征了用MTA合成的PET的性能,并进行了可纺性试验。结果表明,用MTA替代PTA对PET切片的黄色指数(*b*值)有一定的影响,但通过工艺配方的调整,加入80~100 mg/kg醋酸钴(调色剂)可改善产品的色相,合成出性能优良的PET,切片的可纺性良好,其FDY质量指标和白度与常规切片FDY基本相同。用MTA合成的PET结晶机理和常规PET相同,结晶速率高于常规PET,热稳定性略低于常规PET。

关键词:对苯二甲酸乙二醇酯 中纯度对苯二甲酸 对羧基苯甲醛 色相

中图分类号:TQ323.41 **文献识别码:**A **文章编号:**1001-0041(2005)01-0016-04

常规的PET生产主要采用PTA与EG直接酯化、聚合方法。为了降低PTA的用量,部分或全部使用中纯度对苯二甲酸(MTA)代替PTA可得到具有相同性能的PET。有关这方面的研究已有不少报道^[1~7]。

作者对用MTA代替PTA合成PET的工艺进行了研究,探讨了不同MTA含量对酯化反应和聚合反应的影响,对用MTA合成的PET的性能进行了表征,并进行了可纺性试验。

1 试验

1.1 原料

MTA:聚合级,韩国鲜京公司产;4-CBA含量222 mg/kg,其他指标与PTA接近。PTA,EG:聚合级,上海石化股份有限公司产;Co(Ac)₂:分析纯,上海恒信化学试剂有限公司产;乙二醇锑(S-24),分析纯,无锡正茂化工厂产;Sb₂O₃,分析纯,上海试剂四厂产;Sb(Ac)₃,分析纯,仪化集团康润特种化学品有限公司产;磷酸三甲酯(TMP),化学纯,上海化学试剂站中心化工厂产。

1.2 聚合设备及工艺

2 L小试聚合装置,80 L中试聚合装置。工艺流程如图1。



图1 MTA合成PET工艺流程

Fig. 1 Flow chart of PET synthesis from MTA

将一定配比的(MTA/PTA),EG,催化剂,助剂投入到酯化釜中,升温至210~250℃进行酯化

反应,酯化率达到97%以上时结束,将酯化料压入缩聚釜,减压进行缩聚反应,真空度小于80 Pa,控制一定的聚合温度,当搅拌功率达到要求时出料,冷却,制成切片。

1.3 测试

特性粘数([η]):用乌式粘度计,苯酚-四氯乙烷(1:1)溶液,25℃条件下,参照GB/T14190—1993标准测试。

熔点:太仓纺织仪器厂生产的YG252A型熔点仪,测试方法参照GB/T14190—1993标准。

端羧基:瑞士万通716GMS电位滴定仪,测试方法参照GB/T14190—1993标准。

二甘醇(DEG):岛津公司LC-14B气相色谱仪,测试方法参照GB/T14190—1993标准。

凝集粒子:Nikon显微镜观察母粒中的凝集粒子,测试方法参照GB/T14190—1993标准。

色相:按照GB/T14190—1993标准,采用日本NB-101DP数字式色差计测试。

相对分子质量分布:Shimadzu-LC6A液相色谱仪,色谱柱为HSG30+HSG50。

结晶动力学:采用瑞士Mettler Toledo公司DSC822e型差示扫描量热仪进行非等温(降温)结晶动力学测试。将待测切片剪碎,于90℃、0.01 MPa真空条件下干燥6.5 h。测试时称取试样(10±0.5)mg,以80℃/min的速率升温至

收稿日期:2004-12-02;修改稿收到日期:2004-12-25。

作者简介:林耀(1957—),男,上海市人,高级工程师。主要从事合成纤维新产品开发和技术管理工作。

基金项目:中石化股份有限公司科技开发项目(202007)。

280℃,保持5 min后迅速降至室温,在氮气保护下,降温速率为5,10,15,20℃/min。

PET切片的热性能:瑞士 Mettler Toledo 公司 TGA/SDTA851e 型热失重分析仪。于90℃、0.01 MPa 下干燥6.5 h。称取试样(10 ± 0.5) mg,升温速率为10℃/min,氮气流速为30 L/min,温度为25~600℃。

2 结果与讨论

2.1 聚合工艺

2.1.1 不同 MTA 含量对聚合反应及切片质量的影响

将不同配比的 MTA/PTA 与 EG 进行聚合小试,考察 MTA 含量(质量分数)对 PET 产品质量的影响,结果见表1。

表1 不同 MTA 含量对 PET 聚合及产品质量的影响

Tab. 1 Effect of MTA amount on PET polymerization and product quality

MTA 含量,%	聚合工艺				指 标			
	A	B	C	D	E	F	G	H
0	97	147	177	0.714	257	1.89	19.7	0.1
20	97	150	175	0.709	258	1.93	18.1	1.0
40	97	155	165	0.688	258	1.65	18.7	1.1
60	98	152	182	0.713	256	2.16	19.3	2.0
80	99	145	160	0.701	257	1.81	19.1	2.6
100	98	140	170	0.697	256	1.78	18.9	3.2

注: A. 酯化率,%; B. 酯化时间/min; C. 缩聚时间/min;
D. $[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$; E. $T_m/^\circ\text{C}$; F. DEG 含量,%; G.
端羧基含量/(mol · t⁻¹); H. b 值。

从表1可以看出,随着MTA含量的增加,酯化率、酯化时间、缩聚时间都与常规的PTA法相差不多,PET切片的 $[\eta]$ 、熔点、端羧基等也变化不大,但PET切片的b值影响较大。b值随着MTA含量的不断增加而增大,MTA含量为100%时,PET切片的色泽发黄。这是由于MTA中4-CBA的醛基能和羟乙酯基上的氢进行反应,导致共轭双键的生成,从而使聚合物带有黄色且对其可纺性影响较大。因此,降低4-CBA含量是提高PET质量的关键。

2.1.2 调色剂用量对产品色相的影响

经试验,加入稳定剂和调色剂可降低端羧基含量,提高热稳定性,改善产品色相。表2为加入不同含量的调色剂Co(Ac)₂后PET产品的色相情况。

从表2可以看出,随着Co(Ac)₂含量的增加,使切片的白度增加,b值随之下降。当调色剂

到达一定值后,切片向青蓝色发展。从L值也可以看出,随着调色剂的增加,切片的透明度越来越高,但到达一定值后,L值基本不变。考虑实际生产的成本,调色剂用量控制在80~100 mg/kg 较为适宜。

表2 调色剂用量对 PET 切片色相的影响

Tab. 2 Effect of cobalt acetate amount on hue of PET chip

调色剂用量/ (mg · kg ⁻¹)	色 相		
	b 值	a 值	L 值
26	3.2	-2.9	71.4
52	3.0	-2.8	73.8
70	2.1	-1.6	82.8
87	1.4	-1.4	81.4
104	0.5	-1.6	82.6
122	-0.3	-1.2	82.5

注:用100% MTA合成的PET。

2.1.3 催化剂筛选

在2 L 聚合釜中以100% MTA为原料,S-24,Sb(Ac)₃ 和 Sb₂O₃ 为催化剂进行聚合试验,考察不同催化剂的催化效果,结果见表3。

表3 不同催化剂的催化效果

Tab. 3 Catalytic efficiency of various catalysts

催 化 剂	酯 化 时 间/min	缩 聚 时 间/min	DEG, %	端 羧 基 含 量/ (mol · t ⁻¹)	b 值
S-24	120	135	1.79	23.9	0.5
Sb(Ac) ₃	160	135	2.86	24.1	1.6
Sb ₂ O ₃	155	150	2.43	27.6	2.1

从表3可知,S-24作为催化剂能明显的缩短反应时间,这是由于其在EG中优良的溶解性能。同时所得PET的DEG含量减少,b值也下降。

2.1.4 聚合小试及中试

分别在2 L 和 80 L 聚合釜中以100% MTA为原料,以S-24为催化剂,磷酸三甲酯为稳定剂,Co(Ac)₂为调色剂,并适当地控制反应温度,可以合成出色泽较白和性能较好的PET,见表4。

表4 小试及中试所得 PET 和常规 PET 的质量指标比较

Tab. 4 Comparison of quality index between experimental PET and regular PET

参 数	指 标		
	常 规	小 试	中 试
$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	0.663	0.668	0.667
$T_m/^\circ\text{C}$	260	260	260
DEG 含量,%	1.58	1.73	1.85
端羧基含量/(mol · t ⁻¹)	20.5	21.6	22.6
b 值	0.3	0.8	1.5
L 值	83.4	83.3	84.7
凝聚粒子/(个 · mg ⁻¹)	0.33	0.34	0.30

2.2 切片性能研究

2.2.1 PET切片的结晶行为

在等温条件下 PET 初期结晶动力学过程常用 Avrami 方程描述^[8],对于非等温结晶动力学的研究,采用 Jeziorny 法^[9],直接把 Avrami 方程推广应用于解析等速变温 DSC 曲线的方法,由 Avrami 方程求得不同试样结晶速率常数(Z),考虑到降温速率的影响,用下式对其进行校正:

$$\lg Z_c = \lg Z / \theta \quad (1)$$

式中 θ ——升温或降温速率(°C/min);

Z_c ——校正后的复合结晶速率常数。

此外,由 DSC 曲线可得到的结晶焓(ΔH_c),运用式(2)求出结晶度(X_{DSC}):

$$X_{DSC} = (\Delta H_c / \Delta H_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中 ΔH_0 ——100% 结晶时的结晶焓,取 140

J/g^[10]。

根据上述计算公式可得到各等速降温结晶动力学参数,见表 5。

表 5 由 MTA 合成的 PET 和常规 PET 的等速降温结晶动力学参数

Tab. 5 Crystallization kinetics parameters under constant cooling rate for synthesized PET from MTA and regular PET

试样	降温速率/(°C·min ⁻¹)	Avrima 指数	Z_c	$t_{1/2}/\text{min}$	$X_{DSC}\%,$
1#	5	3.53	0.551	6.68	31.59
	10	3.29	0.807	3.73	31.50
	15	3.21	0.898	2.79	29.11
	20	3.02	0.939	2.27	21.46
	5	3.14	0.737	2.24	34.30
2#	10	3.10	0.907	1.50	32.67
	15	3.08	0.962	1.24	31.49
	20	2.92	0.993	0.88	29.96

注: 1# 常规 PET; 2# 由 MTA 合成的 PET。

由表 5 可以知道,两种切片的 Avrima 指数平均值都接近于 3,表明他们都具有相同的结晶成核和生长方式,即在非等温条件下的结晶机理以异相成核为主,在有限的三维体积中生成球晶。另外,由于 Avrima 指数不随降温速率的加快而发生明显变化,说明在研究的降温速率范围(5~20°C/min)内,切片的结晶成核与生长机理是相似的。

从表 5 可以看出,2# 的 Z_c 略高于 1#, 特别是降温较慢时,这种差距更加明显。其原因是由于 2# 比 1# 含有较多的杂质,这些杂质起到了成核剂的作用,加大了 2# 的结晶速率。由此可以推断在相同的纺丝工艺下,用 MTA 合成的 PET 初生丝

结构将明显不同于常规 PET 初生丝,需要用不同于常规 PET 的工艺进行纺丝。

从表 5 还可知,2# 的 X_{DSC} 比 1# 略高。至于两种试样在降温速率加大时, X_{DSC} 较小的原因是由于降温速率太快,使 PET 的长链运动的活性降低、难以砌入晶格,所以 X_{DSC} 较小。

由以上分析可知,使用 MTA 合成的 PET 切片的结晶速率高于常规试样,结晶时间也比常规 PET 短。

2.2.2 PET 切片的热稳定性

由图 2 来比较两个试样的热分解动力学参数可知,由 MTA 合成的 PET 的起始热分解温度与常规 PET 几乎相同; MTA 合成的 PET 热分解反应级数高于常规 PET; 反应速度常数也高于常规 PET。热失重的数据也反映出相同的规律。因此可知,由 MTA 合成的 PET 的热稳定性略低于常规 PET,但相差不大。其原因是 MTA 聚合时,由于 4-CBA 含量较高引起链分解的概率大于常规 PET 的聚合,其相对分子质量略低于常规 PET,因而热稳定性也略差。

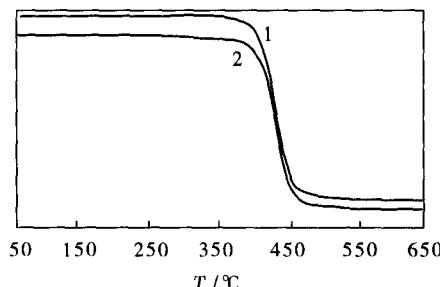


图 2 MTA 和 PTA 合成的 PET 热失重曲线

Fig. 2 DTG curves of PETs from MTA and PTA

1. PTA; 2. MTA

2.2.3 PET 切片的相对分子质量分布

经对两种试样的相对分子质量分布测定,结果差别不大,其多分散性指数常规 PET 为 1.95, MTA 合成的 PET 为 1.98, 都接近于 2。

2.3 可纺性研究

对中试所得 PET 进行了 FDY 加工试验。考虑到中试产品比常规 PET 切片的热稳定性略差,且结晶速率较高,干燥温度略低于常规 PET 干燥温度,纺丝速度也较常规 PET 的慢(见表 6)。

从纺丝情况来看,用 MTA 合成的 PET 切片的可纺性良好;由表 7 可知,MTA 合成的 PET-FDY 的质量指标与常规 PET-FDY 基本相同,能满足纺织后加工的要求。

表 6 干燥与纺丝工艺条件
Tab. 6 Drying and spinning conditions

工艺条件	常规 PET	中试产品
转鼓干燥温度/℃	140	120~125
充填干燥温度/℃	140	120
螺杆 I 区温度/℃	278	275
螺杆 II 区温度/℃	285	280
螺杆 III 区温度/℃	288	282
箱体温度/℃	290	285
侧吹风温度/℃	20	24
侧吹风湿度,%	65	65
牵伸辊速度/(m·min ⁻¹)	1 450	1 450
牵伸辊温度/℃	90	90
定型辊速度/(m·min ⁻¹)	4 550	4 070
定型辊温度/℃	125	120
卷绕速度/(m·min ⁻¹)	4 500	4 000

表 7 110 dtex/36 f FDY 物性指标
Tab. 7 Physical index of 110 dtex/36 f FDY

参数	常规 PET	中试产品
强度/(cN·dtex ⁻¹)	4.13	3.93
CV, %	2.36	1.92
伸长, %	35.2	39.0
CV, %	5.32	3.87
条干, %	1.75	2.22
沸水收缩率, %	8.21	7.49
含油率, %	0.70	0.78

3 结论

a. 用 MTA 可以合成性能优良的 PET, 其熔点为 260℃, $[\eta]$ 为 0.667 dL/g, b 值为 1.5, 相对分子质量分布与常规 PET 基本相同。可纺性良

好, 其 FDY 的质量指标和白度与常规 PET-FDY 基本相同, 能满足纺织后加工的要求。

b. MTA 代替 PTA 并未改变常规 PET 切片原有的结晶机理, 切片的结晶速率略高于常规 PET, 结晶时间略短于常规 PET。

c. 由 MTA 合成的 PET 的起始热分解温度与常规 PET 几乎相同, 但热分解反应级数和速度常数及热失重高于常规 PET。因而其热稳定性略低于常规 PET。

参 考 文 献

- 秦宏. 钟纺工艺聚酯装置试用中纯度对苯二甲酸工业化使用 [J]. 聚酯工业, 1994, 7(2): 32~35
- 陈立新, 熊玲, 陈君周. 用中纯度对苯二甲酸生产纤维级聚酯切片 [J]. 聚酯工业, 1997, 10(2): 9~12
- 刘悦. 中纯度对苯二甲酸生产技术 [J]. 合成纤维工业, 1999, 22(1): 36~38
- 李练武, 徐伟箭, 蒋钧荣. 用 MTA 生产 CDP 切片的工艺探讨 [J]. 合成纤维工业, 2000, 25(1): 50~52
- 孙徐昌, 田树盛, 张大省等. 用 MTA 生产长丝级聚酯切片 [J]. 合成纤维工业, 2002, 23(5): 52~53
- 张志合. 用 QTA 替代部分 PTA 生产聚酯及纤维 [J]. 合成纤维工业, 2002, 25(6): 44~46
- 边树昌, 孙砚军, 宋岚. 中纯度对苯二甲酸 QTA 的试用 [J]. 聚酯工业, 2003, 16(5): 44~45
- 张志英, 杜莹华. 研究高聚物结晶动力学的等速升温 DSC 方法 [J]. 合成纤维工业, 1990, 13(2): 41~44
- 张志英. 测定高聚物结晶动力学参数的非等温理论和方法 [J]. 高分子通报, 1994, (3): 167~173
- Wunderlich B. Macromolecular physics [M]. New York: Academic Press, 1976. 132

Study on process technology and properties of PET from medium-purified terephthalic acid

Lin Yao, Qu Zhongkai, Lin Shengbing

(SINOPEC Shanghai Petrochemical Co., Ltd., Shanghai 200540)

Abstract: Medium-purified terephthalic acid (MTA) was used instead of PTA to synthesize PET. The effect of MTA amount on polymerization reaction and PET chip quality was discussed. The properties of the obtained PET from MTA were characterized. The experiment on PET chip spinnability was conducted. The results showed that MTA instead of PTA had an impact on chip yellow index (b value) which can be improved by adding 80~100 mg/kg cobalt acetate. The obtained PET chip had excellent properties and spinnability and the PET FDY was almost equal to regular PET FDY in quality index and brightness. As compared with regular PET, the synthesized PET from MTA had the same crystallization mechanism, higher crystallization speed and a bit lower thermal stability.

Key words: diethylene glycol terephthalate; medium-purified terephthalic acid; p-carboxybenzaldehyde; hue