

# PET 合成过程中低聚物热降解的研究

李燕立 高亚宁\* 谭 燕 蔡丹阳 陈玉鉴

(北京服装学院)

(燕山石化公司聚酯厂)

**【摘要】** 本文针对某些 PET 切片在常规指标合格时, 而可纺性不好的现象, 对聚合过程中低聚体的热降解进行了研究。发现低聚体的热降解会导致不溶物的生成; 同时对不溶物的性质、结构作了探讨。结果表明, 低聚体热降解所生成的不溶物对 PET 切片的色泽及流动性、热性能等方面有明显影响, 从而找到了影响 PET 品质的又一个因素。使长期困扰我们的一些现象得到了解释。

## 一、前 言

从 70 年代以来我国便有对 PET 切片可纺性的研究。早期的研究局限在熔点、分子量、羧基含量等常规指标方面。80 年代初对聚合物中异物生成的原因进行了研究, 使人们对合成过程中热降解等副反应给 PET 切片性质带来的影响有了较多的认识。但这些研究集中在对最终产品(切片)的分析。

本工作是在工业生产过程的反应阶段取样, 在实验室对所取样品进行热降解, 然后研究热降解产物的性质及它们对 PET 切片性质的影响。从结果中看到: PET 合成过程中, 低聚物容易发生热降解, 并生成不溶物, 它们严重损害切片性质。从而丰富了对影响 PET 切片可纺性因素的认识; 在理论上加深了对 PET 合成过程中热降解反应的了解。

## 二、实 验

### (一) 取样

生产线的设备配置如图 1。除 R206 外, 其他反应器均有取样口。每次取 5 个样品, 6 个月内取样 5 次, 共 25 个原始样品。

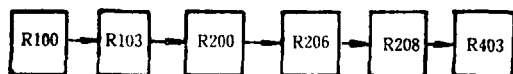


图 1 生产线设备示意图

R100-第一酯化釜; R103-第二酯化釜;  
R200-第三酯化釜; R206-第一预缩釜;  
R208-第二预缩釜; R403-后缩聚釜。

记为 O 系列; O 系列样品经热处理后的样品记为 T 系列; T 系列样品经邻甲酚萃取后的不溶物记为 I 系列; BHET 混入 T 系列样品后所合成之 PET 记为 P 系列。

### (二) O 系列样品的热降解

实验装置如图 2。样品管(3)共 4 支, 均布于铅铋加热套(2)中。每次实验 4 支样品管装入同一样品; 启动真空泵排除空气, 然后打开通向三口瓶的阀门, 三口瓶内是加热至沸的乙二醇, 用乙二醇蒸汽解除真空, 重复操作三次。最后使温度和乙二醇蒸汽压力与生产中各釜所采用条件相近; 加热过程中按时摇动样品管, 使熔体粘附在管壁上。4 支样品管的加热时间分别为 2、4、6、8 小时。

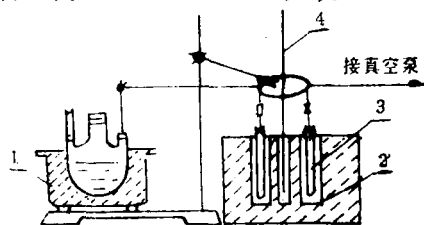


图 2 热处理装置示意图

1-电热套; 2-铅铋加热套; 3-样品管;  
4-点接式温度计。

### (三) T 系列样品的分析

#### 1. 不溶粒子的观察

在称量瓶中用邻甲酚于 100℃ 下溶解样品 8~10 小时。溶解后的样品滴于血球计数盘上, 静置 1 小时。在显微镜下观察不溶粒子数

\* 现工作单位: 陕西第一棉纺厂化纤分厂。

目<sup>11)</sup>。

2. 红外光谱

KBr 压片, 在 HITA-260-50 红外仪上进行。

3. 显微镜摄影

在 ORTHOLUX II POL-BK 显微镜上进行。

(四) P 系列样品的合成及性质

分别以纯 BHET 及混入重量 3% 的  $T_{R100}$ 、 $T_{R103}$ 、 $T_{R200}$  的 BHET 为原料, 缩聚得 4 个 PET 样品  $P_0$ 、 $P_{R100}$ 、 $P_{R103}$ 、 $P_{R200}$ 。缩聚在  $0.5dm^3$  反应釜中进行, 终温  $280^\circ C$ , 余压  $40Pa$ , 所得样品在 Pekin Elmer 热分析仪上做 DSC 扫描及热失重试验; 在 RHEOGRAPH-2001 高压毛细管流变仪上测定流动性能。

三、结果与讨论

(一) T 系列样品中不溶物的生成

当使用熔融方法, 即在载玻片上压片, 冷却后在显微镜下观察凝胶粒子时, 上述 T 系列样品中无明显不溶粒子, 但可以看到某些地方有模糊的界面。因此, 本实验使用溶解法来观察有无不溶粒子。邻甲酚做溶剂。

溶解好的样品滴在血球计数板上, 随放置时间的延长, 其中的不溶粒子会自行凝聚变大。因此观察时间确定在溶液滴到计数板上后 1 小时进行。不溶物为边缘清晰的半透明状物质, 有的似结晶体, 还有的似树枝或草叶状。样品中不溶物的统计平均值列于表 1。物料分子量不同时, 所生成不溶粒子大小的分布情况不同。

分子量较小时, 热处理后生成  $3\sim 5\mu m$  粒子较

表 1 T 系列样品中不溶粒子个数(个/ $cm^3$ )

	$3\sim 5\mu m$	$5\sim 10\mu m$	$>10\mu m$
$T_{R100}$	0.04	0.004	0.001
$T_{R103}$	0.04	0.005	0.002
$T_{R200}$	0.03	0.005	0.002
$T_{R206}$	0.02	0.004	0.003
$T_{R403}$	0.02	0.004	0.004



图 3 不溶粒子的显微照片

多; 分子量较大时, 生成  $10\mu m$  以上不溶粒子较多。图 3 为不溶粒子的显微照片。

(二) 不溶粒

子结构的初步研究  
在索氏萃取器中用邻甲酚萃取  $T_{R103}$  和  $T_{R200}$  样品 12 小时, 16g 样品分别得到不溶物  $I_{R103}$  和  $I_{R200}$  为 9.5 和 28.7mg。所得不溶物为浅黄色有弹性的固体, 做 DSC 分析结果如图 4。从图中看到, 不溶物已不再有结晶峰, 且无熔点, 在  $251^\circ C$  有一很小的放热峰(灵敏度小时即为平台)。说明不溶物已不是正常 PET, 而是凝胶一类物质。由于生成这些产物时, 物料聚合度很低, 因此它们应该是齐聚物交联之后所生成的凝胶状物。

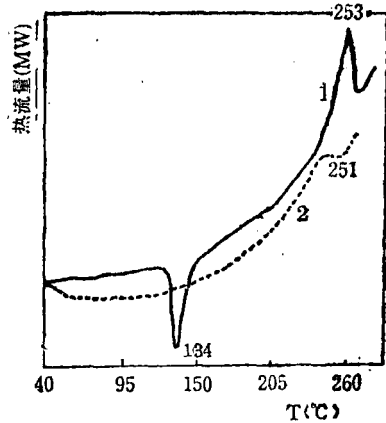


图 4 不溶物的 DSC 曲线

1-低分子量 PET; 2- $I_{R200}$ 。

$I_{R103}$  和  $I_{R200}$  的红外谱图如图 5、6 所示。与正常 PET 谱图相比, 它们有明显的缔合羟基峰, 即该不溶物不论是支化还是交联, 其端基以羟基为主。在  $I_{R103}$  中苯环含量已很低, 可以推测它是以对苯二甲酸为中心, 配以较多乙二醇及少量对苯二甲酸而生成的。 $I_{R200}$  的红外谱图已比较接近 PET 的红外谱图, 但显示苯环的吸收峰稍弱, 而显示双键存在的  $900cm^{-1}$ 、 $1050cm^{-1}$  等峰已开始出现。可见, 由于  $T_{R200}$  的聚合度较  $T_{R103}$  为大, 因此  $I_{R200}$  的苯环含量也

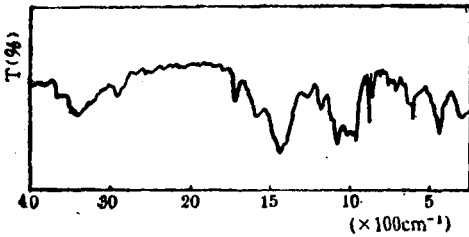


图5 IR<sub>103</sub> 红外谱图

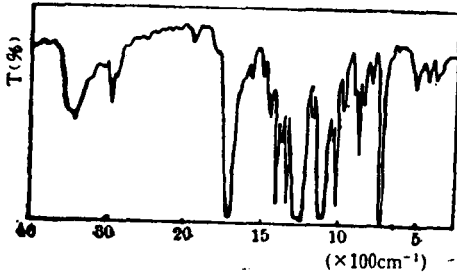


图6 IR<sub>200</sub> 红外谱图

大大增加。但与PET相比仍有明显区别。

用BHET在真空下加热进行固相缩聚，蒸出的产物用液N<sub>2</sub>深冷，结果逸出物不是乙二醇而是水，且BHET并不能缩聚为PET。可见羟乙酯基容易受热降解而脱水。

若分子量较低时，端基浓度大，反应易发生，且体系粘度低，生成的水即时排出，积累的乙烯酯基会生成交联产物。若体系分子量较高，粘度较大，生成的水不易即时排出，则会进一步反应：即正常PET热降解生成羧基和乙醛的反应。

这种不溶物与常规分子量PET经深度氧化后所得凝胶状物不同；它受热后变软，骤冷后透明，在溶剂中不溶但有足够的界面张力，小粒子可自行凝聚为大粒子，而且对高温不稳定，在250℃左右发生结构变化。这些差别应归因于两者分子量不同，本工作所得到的低分子量物或者说是齐聚物的交联产物。

(三) 齐聚物交联物对缩聚反应及所得聚合物性质的影响

### 1. 缩聚速度

在BHET中加入少量齐聚物交联物，缩聚反应速度基本不受影响，表2是用高真空缩聚时间来表示的反应速度。

表2 齐聚物交联物对缩聚速度的影响

样品号	P <sub>0</sub>	P <sub>R100</sub>	P <sub>R103</sub>	P <sub>R200</sub>
[η]	0.651	0.660	0.648	0.646
高真空缩聚时间 (min)	45	47	49	49

### 2. 产物颜色及结晶性能

由于齐聚物交联物的加入，缩聚后产物颜色有明显变化。P<sub>0</sub>无色透明，P<sub>R100</sub>泛黄，P<sub>R103</sub>黄色更重；P<sub>R200</sub>在出料时除色泽发黄外，能明显看到少量白色物分散在黄色透明的物料中，随放置时间的延长(室温约30℃)，不透明区域扩大，4天后样品变为不透明。可以认为黄颜色是因交联物加入所致，且交联物分子量越大，颜色越深。对于P<sub>R200</sub>的白色不透明物，可以认为是出料时所生成的结晶。图7是P<sub>R200</sub>及P<sub>0</sub>的热结晶DSC曲线，明显看到P<sub>R200</sub>的热结晶速度远高于正常的PET，热结晶速度高也是影响切片可纺性的一个原因。

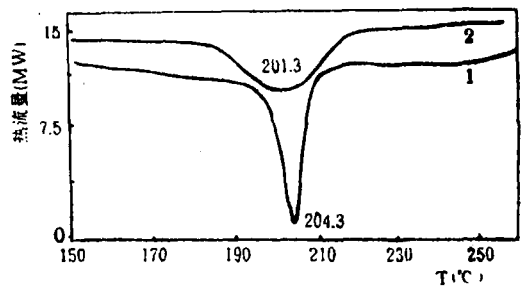


图7 不同切片热结晶的DSC图  
1-P<sub>0</sub>；2-P<sub>R200</sub>。

### 3. 流动性能

在毛细管流变仪上所做η~ $\dot{\gamma}$ 曲线如图8。对于分子量相近的4个样品，凡加入交联物者切力变稀严重，且随加入之交联物分子链逐渐增长，切力变稀愈加严重，在相同剪切速率下(10<sup>3</sup>S<sup>-1</sup>)熔体粘度愈低，非牛顿性增强，势必给纺丝带带来困难。

### 4. 热失重速度

在Pekin Elmer热分析仪上进行实验，按下式计算热失重速度常数：

$$dG_i/dt = -k_G \cdot G_i$$

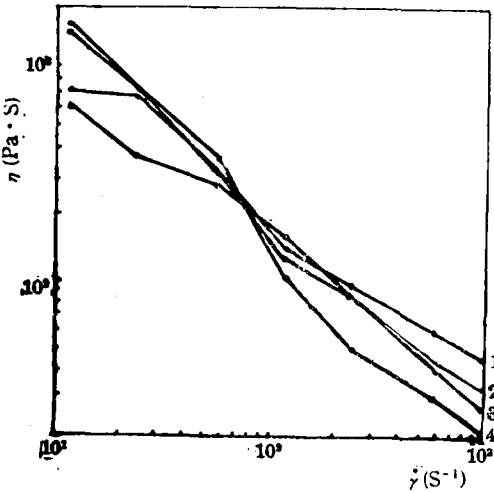


图 8 不同切片的  $\eta \sim \dot{\gamma}$  曲线  
1- $P_0$ ; 2- $PR_{100}$ ; 3- $PR_{103}$ ; 4- $PR_{200}$ 。

表 3 热失重速度常数( $k \times 10^5 \text{min}^{-1}$ )

样品号	$P_0$	$PR_{100}$	$PR_{103}$	$PR_{200}$
$k_G$	8.44	20.6	22.3	22.4

式中： $G_t$ 为  $t$ 时刻样品重； $k_G$ 为失重速度常数。结果如表 3。可以看到，混入交联物的 PET 热失重速度明显增加。

(四) 对齐聚物交联物的认识

PET 合成过程中齐聚物生成交联物这一现象，未见详细报道。但前人的工作中对此曾有过许多认识。

在间歇缩聚的装置中，常有异物生成，在反应器不同部位取出的白色异物虽然熔点较高，但其特性粘度都在 0.2~0.5，即异物基本上是低分子量聚酯<sup>[2]</sup>。

聚酯织物的印染加工中，往往会在纤维表面或金属部件上发现不规则的小团块，在显微镜下观察如草叶状的单晶一样。这些团块从性状分析，应为齐聚物的交联物<sup>[3]</sup>。

研究聚酯纺丝过滤网截留物时，曾发现有一种组分在显微镜下观察呈透明状，其 DSC 谱图无熔融峰，红外谱图与本文  $I_{R103}$  的谱图接近<sup>[4]</sup>。

由于齐聚物的交联物受热变软，所以它可以通过滤网及喷丝孔。而它又表现较大的界面张力，所以在出了喷丝孔后，很可能与熔体细流分离而呈浆块脱落。在北京涤纶厂所取浆块经 DSC 分析与 PET 无明显差别，但经邻甲酚溶解后，有不溶粒子存在。因此浆块应是齐聚物的交联物粘附了 PET 树脂而成的团块。

若交联物通过了滤网未与熔体分离而进入了细流，则在纤维中生成疵点。对纤维中疵点进行 DSC 分析及溶解试验，结果与浆块相同。

由此可见，齐聚物交联物的存在，不仅纺丝工艺不好控制，而且会出现浆块或疵点。

四、结 论

1. PET 合成过程中，低聚体受热降解会生成交联产物。它受热变软且在显微镜下呈透明状；在邻甲酚一类溶剂中不溶解。DSC 谱图无结晶及熔融峰。

2. 这种交联物存在于 PET 树脂中会对树脂的热性能、流动性能、颜色等产生明显影响，从而损害树脂的可纺性。

参 考 资 料

[1] 上海石化总厂涤纶厂,《涤纶生产分析方法》Ⅲ, PET 部分, p. 26~28, 1975。  
[2] 《仪化科技》, 1990, No. 1, p. 4~7。  
[3] S. B. Iyer,《Man-Made Textile in India》, 1984, November, p. 572~576。  
[4] 《合成纤维工业》, 1986, No. 6, p. 1~5。

需补订纺织学报的读者可以办理邮购

需补订 1992 年《纺织学报》的读者，可直接向本刊发行组办理邮购。每期每册 1.5 元，全年 18 元，需要 1990 年及 1991 年各期，亦可办理邮购，每册 1 元(邮费另加)。

中国纺织工程学会《纺织学报》编辑部 地址：上海市乌鲁木齐北路 197 号 邮编 200040