

# 高粘度PET溶解工艺初探

黄彬 邹维群 邵惠丽 胡学超

(中国纺织大学)

**【摘要】** 本文主要对特性粘度 $[\eta] = 0.8 \sim 1.6 \text{ dl/g}$ 的PET切片的溶解条件进行了研究。PET用卤代乙酸等有机溶剂溶解时,通过溶解前的充分干燥,溶解时通入适量的氮气,加入抗氧化剂,在一定温度下充分溶胀等方法,可得到均匀、稳定的PET溶液,这样的溶液当粘度足够高时,进行溶液纺丝,即可制得高强高模的PET纤维。

随着现代科技的发展,高强高模纤维的应用越来越广泛,高强高模的PET纤维和其他纤维相比,有特殊的优点和使用价值,其耐热性和耐疲劳性比较好。PET理论强度为 $24.5 \text{ GPa}$ ,理论模量为 $122 \text{ GPa}^{[1]}$ ,而实际纤维强度只占理论值的5%,所以开发高强高模PET纤维有很大的潜力。采用高分子量的PET进行溶液纺丝来制取高强高模的PET纤维,国外已有专利报道,强度已可达 $30 \text{ g/dl}^{[2]}$ ,溶液纺丝的关键之一是纺丝原液的制备,即PET的溶解,而国外这方面的报道还没有,本文作者首次对如何制备均匀、稳定的纺丝原液进行了研究。

## 一、实验部分

### 1. 原料及试剂

原料:真空转鼓固相缩聚后的PET有光切片, $[\eta] = 0.8332 \text{ dl/g}$ ;旋转式真空反应器固相缩聚后的纤维状PET, $[\eta] = 1.2008 \text{ dl/g}$ , $[\eta] = 1.4254 \text{ dl/g}$ 和 $[\eta] = 1.5981 \text{ dl/g}$ , $[\eta] = 1.6514$ 。

试剂:溶剂为二氯醋酸(简称DCA),分析纯;凝固清洗剂为无水乙醇,化学纯;抗氧化剂为酚类抗氧化剂;热稳定剂为亚磷酸三苯酯。

### 2. 溶解过程

把有光切片用粉碎机粉碎后,得到颗粒度 $> 60$ 目的PET在 $100^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥一定时间。原料、溶剂及添加剂混合后搅拌溶解,溶液骤冷至室温。

### 3. 溶液的凝固及清洗

把骤冷后的PET溶液用无水乙醇凝固并清洗三次,每次洗后抽滤掉样品表面的溶剂,并在真空烘箱中干燥,温度为 $75^\circ\text{C}$ ,时间 $17 \text{ h}$ 以上,直至样品恒重,干燥后的样品进行特性粘度的测试。

### 4. 样品特性粘度的测试

准确称取 $125 \text{ mg}$ 洗样,用 $25 \text{ ml}$ 苯酚-四氯乙烷混合溶剂溶解后,在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中用乌氏粘度计测试。

## 二、结果与讨论

### 1. 样品干燥时间的影响

表1 溶解前样品干燥时间对洗样 $[\eta]$ 的影响\*

干燥时间(h)	0	6	8	10
样品1 $[\eta](\text{dl/g})$	0.5579	0.7971	0.7974	0.7981
样品2 $[\eta](\text{dl/g})$	0.5587	0.7983	0.8005	0.7991

\*溶解前 $\text{PET}[\eta] = 0.8332 \text{ dl/g}$ ;样品1,  $C = 10\%$ ;样品2,  $C = 15\%$ ;相同实验条件:充氮保护,充分溶胀,无抗氧化剂。

PET在水分子存在下极易发生水解反应,当PET溶解于二氯醋酸中时,水分引起PET水解,导致PET分子量下降,结果如表1所示。表1是 $[\eta] = 0.8332 \text{ dl/g}$ 的PET粉末干燥时间的不同,PET特性粘度的变化。未经干燥的样品,其含水率 $\geq 0.07\%$ ,溶解后洗样 $[\eta]$ 从 $0.8332$ 降至 $0.5587$ ,而经6小时以上干燥后,含水率 $\leq 0.01\%$ ,溶后洗样的 $[\eta]$ 下降较少,所以,PET溶解前须经充分的干燥,溶解时的水解降解则会减少。

### 2. 氮气保护

PET极易发生氧化降解,其机理很复杂,尤其在高温作用下,大分子链会发生断裂、交换、环化等,使分子量下降。通入惰性气体氮气,就可赶走瓶内空气中的氧气,防止PET在溶解过程中发生氧化降解。从表2可以看出,通入氮气后的样品比不通氮气的样品无论干燥与否,降解减少了许多。

### 3. 抗氧化剂的影响

表2 有无氮气保护的洗样 $[\eta]$ 的变化\*

	通入氮气	不通入氮气
干燥	0.7971	0.5912
未干燥	0.5587	0.3634

\* 溶解前PET的 $[\eta] = 0.8332 \text{ dl/g}$ ;  
溶解时充分溶胀, 无添加剂。

(1) 抗氧化剂的溶解度测试: 本实验采用的抗氧化剂是双酚A(又名1076), 抗氧化剂作为一种添加剂。根据资料报道<sup>[3]</sup>, 一般加入0.05%~5%(重量比), 在室温下测出1076在二氯醋酸中的溶解度大于20%, 完全符合要求。

(2) 抗氧化剂含量对洗样 $[\eta]$ 的影响

表3 抗氧化剂含量对洗样 $[\eta]$ 的影响\*

抗氧化剂含量(%)	0.00	0.05	0.10	1.00	5.00
样品1 $[\eta](\text{dl/g})$	0.7915	0.8263	0.8078	0.8121	0.8317
样品2 $[\eta](\text{dl/g})$	0.7983	0.8253	0.8192	0.7993	0.8305

\* 相同溶解条件: 干燥时间、氮气保护、充分溶胀;

溶解前PET $[\eta] = 0.8332 \text{ dl/g}$ ;  
样品1,  $C = 10\%$ ; 样品2,  $C = 15\%$ 。

表3是样品溶解时, 加入不同含量的抗氧化剂后, 洗样 $[\eta]$ 的变化。抗氧化剂的作用是为了进一步抑制氧化降解, 其抑制作用是代替被保护基质抢先与过氧自由基反应, 形成氢过氧化物和不能再促进氧化反应的抗氧化剂衍生物, 通过早期中断反应链而抑制氧化速率。表3说明, 抗氧化剂的加入量多少对 $[\eta]$ 的影响无一定规律, 但只要有微量的抗氧化剂存在, 就可以较好地抑制降解。

为了进一步说明抗氧化剂的作用, 对高粘度纤维状PET也进行了实验, 结果见表4, 从表中可以看出, 抗氧化剂对高粘PET溶解时的降解有更明显的抑制作用。

表4 洗样 $[\eta]$ 随抗氧化剂含量的变化\*

抗氧化剂含量(%)	0.0	0.1	0.5	1.0
洗样 $[\eta](\text{dl/g})$	1.3178	1.4531	1.5016	1.5461

\* 溶解前PET $[\eta] = 1.599 \text{ dl/g}$

4. 溶胀过程的影响

高聚物的溶解都有一个溶胀过程, 溶胀使高聚物大分子链被溶剂分子溶剂化, 溶剂化的大分子链在获得一定能量后, 即可从原缠结状态较容易地解脱出来,

并向溶剂中分散, 完成溶解过程。如果高聚物不经过充分溶胀而直接升温至溶解温度, 表面形成高粘度的溶液, 阻止了溶剂分子进一步渗透, 从而延长了溶解时间, 溶解也不均匀。所以高聚物只有经过低温下充分溶胀, 然后升温至溶解温度, 高度溶胀的大分子则迅速被溶剂化, 形成均匀的溶液, 这和表5的结果完全一致。表5是PET粉末溶胀与否对溶解的影响, 从表中可以看出, 不经过溶胀直接升温至溶解温度, 需要的溶解时间很长, 得到的溶液不均匀, 有不溶物, 且高温时间过长会引起PET降解; 而经溶胀后才溶解的样品, 大大缩短了高温停留时间, 减少了PET的降解, 得到的溶液均匀、透明, 几乎无不溶物。所以PET溶解时先须充分溶胀。

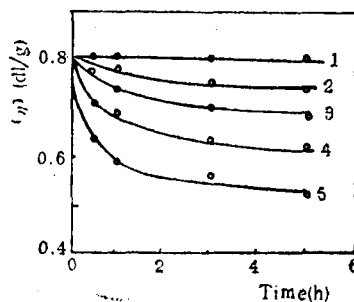
表5 溶胀与否对溶解的影响\*

	无溶胀过程	有溶胀过程
110℃所需停留时间	1.0(h)	20min
现象	溶液不均匀, 有不溶絮状物	溶液透明, 几乎无不溶物
洗样 $[\eta](\text{dl/g})$	0.6021	0.7907

\* 溶解前PET $[\eta] = 0.8332 \text{ dl/g}$ ;  
相同溶解条件: 充氮、干燥、无抗氧化剂。

5. 长时间下溶液稳定性的变化

下图是 $[\eta] = 0.8332 \text{ dl/g}$ 的PET粉末溶解后在不同温度下溶液洗样 $[\eta]$ 随溶液存放时间的变化。从图中可看出, 在低温下(30℃), 洗样 $[\eta]$ 随停留时间的延长几乎不发生变化, 而在高温下(110℃), 洗样 $[\eta]$ 随时间的变化却很大, 尤其在最初半小时内, 这个结论与表5的结果相一致, 所以PET溶液不能在高温下停留过长, 否则溶液的粘性会迅速下降, PET比



不同温度下洗样 $[\eta]$ 随溶液存放时间的变化图  
1—30℃; 2—50℃; 3—70℃;  
4—90℃; 5—110℃。

较容易发生热降解及热氧化降解反应, 由于长时间的高温作用, 大分子链就极易发生断裂, 使溶液粘性明显下降。此图也正反映了这一点, 如曲线1, 溶液温度低, 链断裂反应少, 长时间后溶液的稳

定性仍比较好；随着温度的升高，链断裂反应加剧，溶液的稳定性就下降，如曲线 5 所示。

为了进一步摸索高温下溶液的稳定性条件，加入复合抗氧化剂，即 1076 和热稳定剂亚磷酸三苯酯，结果如表 6 所示，复合抗氧化剂能产生协同效应，可进一步提高防止降解的能力。表 6 的结果说明，加入复合抗氧化剂后，经过长时间的高温作用，降解要缓慢得多。

### 6. 高粘度 PET 的溶解

表 7 是高粘度 PET 溶解前后 $[\eta]$ 的比较，采用上述讨论的溶解工艺参数对高粘度 PET 进行溶解，PET 的特性粘度几乎不发生变化，这说明我们所选用的 PET 溶解工艺参数比较可靠。

表 6 不同添加剂的溶液存放时间对试样 $[\eta]$ 的影响\*

存放时间(h)	0.0	0.5	1.0	3.0	5.0
加入复合抗氧化剂	0.8305	0.6748	0.6520	0.6090	0.5855
加入热稳定剂	0.8105	0.6980	0.6484	0.5732	0.4513
加入抗氧化剂	0.8221	0.6448	0.5982	0.5966	0.5200
无复合抗氧化剂	0.7971	0.6071	0.5871	0.4953	0.4081

\* 在 110℃，添加剂含量 0.1%；  
相同实验条件：充氮、干燥、充分溶胀。

表 7 高粘度 PET 溶解前后 $[\eta]$ 的比较

溶解前 $[\eta](dl/g)$	1.2008	1.4254	1.5990	1.6514
溶解后 $[\eta](dl/g)$	1.1661	1.3957	1.6016	1.6501

### 三、结论

1. 高粘度 PET 溶解前须充分干燥，含水率  $\leq 0.01\%$ ，以减少 PET 的水解降解。
2. PET 溶解时充入适量的氮气，以防止氧化降解发生。
3. 加入适量的抗氧化剂，能更好地抑制氧化降解发生。
4. 高粘度 PET 溶解时须充分溶胀，有利于抑制降解和提高溶液的均匀性。
5. PET 溶液室温下的稳定性较好，但高温下稳定性较差，加入复合抗氧化剂，能更有效地抑制高温热氧化降解发生。

### 参 考 资 料

- [1] T.Ohta, «Polym. Eng. Sci.», 23, 697 (1983).
- [2] J.P.61-207616(1986).
- [3] U.S.3285855.