

PET 固相缩聚工艺与反应动力学机理研究

孙亚芳,陈世昌,马建平,张先明,陈文兴

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室,杭州 310018)

摘 要:在真空或氮气条件下,研究了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的固相增黏反应,通过分析增黏后的 PET 特性黏度和端羧基含量的变化探讨其反应动力学。结果表明:随着反应温度升高或反应时间的延长,PET 特性黏度均不断增大,而端羧基含量则不断降低。当反应刚开始时,反应温度低,特性黏度变化缓慢;随反应温度逐渐升高,水和乙二醇等副产物在氮气或抽真空作用下快速带出反应体系,使得特性黏度增长趋势加快。然而当温度高于 230 °C 时,PET 样品容易发生粘结,从而限制了小分子的排出,特性黏度增长速度趋于缓慢。反应动力学研究结果表明固相缩聚符合二阶反应动力学模型,根据 Arrhenius 方程计算了固相缩聚反应速率和反应的活化能。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET);固相缩聚;反应动力学;特性黏度;端羧基

中图分类号: TS102.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 02-0226-06

0 引 言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有优良的理化性、可加工性和经济性,广泛应用于纤维、薄膜、片材、瓶片、发泡、弹性体和工程塑料等材料的开发,是国民经济的支柱产品之一^[1]。高分子量 PET 熔体黏度高,反应过程以扩散控制为主,传统卧式搅拌反应器很难熔融缩聚制备高黏熔体,然而固相缩聚(solid-state polycondensation, SSP)可成为生产高分子量 PET 的有效方法^[2]。SSP 反应是将低分子量的聚合物加热至玻璃化温度以上、熔点以下,通过抽真空或通入惰性气体除去小分子副产物,使其在无定型区继续进行聚合反应^[3],从而使分子量不断增加。

在 PET 固相缩聚反应动力学的研究中,不同的学者对反应机理的理解不同,形成了多种反应机理动力学模型,如反应控制模型、扩散控制模型及反应与扩散共同控制模型等^[4-5]。Jabarin 等^[6]提出的动力学模型是在氮气保护下,根据固相缩聚后 PET 分子量与时间的平方根的关系得到,即 $\overline{Mn} = \overline{Mn}_0 + k\sqrt{t}$ (\overline{Mn} 为固相缩聚反应后 PET 数均分子量, \overline{Mn}_0 为初始分子量, k 为

反应速率常数, t 为反应时间),并结合 Arrhenius 方程,求得反应活化能为 76.7~96.7 kJ/mol。Duh^[7]提出的动力学模型主要考虑了结晶对固相缩聚反应的影响,认为结晶会将一部分端基包络在晶相中失去反应活性,分子量会随反应时间的增加而趋向一个极值,得到了一个半经验动力学模型,并进一步考察了结晶对反应的影响,张军等^[8]也有类似的研究结果。

本文使用 PET 切片,在抽真空或通入氮气两种反应条件下进行固相缩聚,分别在不同反应温度聚合不同反应时间,对特性黏度和端羧基含量变化进行了对比研究,通过二阶反应动力学对固相缩聚反应机理进行验证,并结合 Arrhenius 方程得出不同反应条件下的反应速率和反应活化能,探讨了不同反应条件对 PET 固相缩聚反应的影响,为固相缩聚反应的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

实验原料:PET 切片,特性黏度 $[\eta]$ 为 0.68 dl/g,浙江古纤道新材料有限公司生产。

收稿日期:2016-09-28 网络出版日期:2017-01-03

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB0303002)

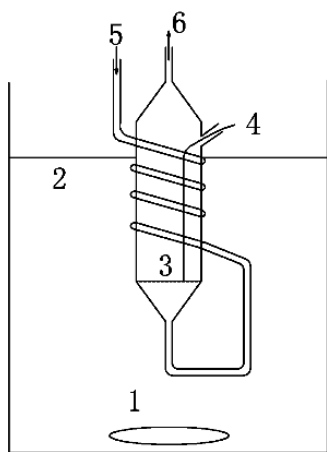
作者简介:孙亚芳(1990-),女,吉林长春人,硕士研究生,主要从事聚酯缩聚与加工方面的研究。

通信作者:张先明,E-mail:zhangxm@zstu.edu.cn

化学试剂:1,1,2,2-四氯乙烷、溴酚蓝,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;苯酚、氢氧化钾、亚硝酸钠,杭州高晶精细化工有限公司生产;三氯甲烷,浙江三鹰化学试剂有限公司生产;硝酸钠,无锡市展望化工试剂有限公司生产;硝酸钾,天津市科密欧化学试剂有限公司生产。以上均为分析纯。

1.2 实验仪器及方法

取一定量 PET 切片,在真空烘箱 110 °C 等温干燥预结晶 6 h,然后分别在真空和氮气条件下进行固相缩聚反应。真空条件下,固相缩聚反应在瑞士 BüCHI 公司的玻璃反应炉进行,真空度为 700 Pa。氮气条件下的实验装置由一个不锈钢盐浴和 IKA 加热板组成,配备一个外部温度传感器,如图 1 所示。盐浴的混合物 KNO₃ (53 wt %)、NaNO₂ (40 wt %)、NaNO₃ (7 wt %) 作为加热介质,设定氮气流速 3 L/min,将预结晶的样品放在反应器中,分别在不同的反应温度下聚合不同反应时间。



1. 磁力搅拌器;2. 盐浴;3. 玻璃过滤板;4. 温度探测器;
5. 氮气进口;6. 氮气出口

图1 氮气条件下固相缩聚反应器

1.3 表征测试

1.3.1 特性黏度测试

苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(质量比 50:50)为溶剂,利用以下公式计算其特性黏度 $[\eta]$:

$$\eta_r = \frac{t_1}{t_0} \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1.4\eta_{sp}} - 1}{0.7c} \quad (3)$$

其中: η_r 为相对黏度; η_{sp} 为增比黏度; $[\eta]$ 为特性黏度,dl/g; t_1 为溶液流经时间,s; t_0 为溶剂流经时间,s; c 为溶液浓度,g/dl。

1.3.2 端羧基含量的测试

试样溶于苯酚-三氯甲烷混合溶剂(体积比 2:3),溶液浓度为 0.05 g/mL,以溴酚蓝为指示剂,用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液滴定,当溶液由黄色变成蓝色即为滴定终点,记录标准滴定溶液消耗的毫升数。同样条件下做空白实验,端羧基含量按式(4)计算:

$$X_1 = \frac{(V - V_0)c \times 1000}{m} \quad (4)$$

其中: X_1 为试样的端羧基含量,mol/t; V 为试样溶液所消耗的标准滴定溶液体积,mL; V_0 为空白溶液所消耗的标准滴定溶液体积,mL; c 为标准滴定溶液的浓度,mol/L; m 为试样的称样质量,g。

1.3.3 结晶度测试

采用 ARL XTRA 型 X-射线衍射仪,电压 40 kV,电流 80 mA, 2θ :3°~60°, λ :1.5406 nm。样品分别在 110 °C 预结晶 2、4、6、8 h,利用 Jade 6 计算其结晶度。

2 结果与讨论

2.1 结晶度对固相缩聚的影响

PET 在高温下固相缩聚容易发生粘结,需将 PET 进行预结晶处理,增加结晶度提高粘结点,特性黏度增加较快,PET 预结晶后由无色透明状变成乳白色不透明状固体。PET 样品在 110 °C 预结晶不同时间,随着预结晶时间的延长结晶度逐渐增长,其结晶度曲线如图 2 所示。图 3 和图 4 为真空和氮气条件下,110 °C 不同预结晶时间样品在 220 °C 固相缩聚特性黏度与时间的曲线图。因固相缩聚反应在 PET 半结晶聚合物的无定形区进行,随着结晶度的增加,减少 PET 粒子之间粘结,特性黏度增加较快,预结晶 6 h 样品特性黏度随反应时间的延长增长最快。但随着反应的进行,结晶度的增加会阻碍小分子水和乙二醇等副产物的扩散,降低了反应速率,特性黏度增加缓慢。PET 固相缩聚也是与结晶度相耦合的过程,结晶度的增加能防止切片粘结、提高反应速率,但过高的结晶度也会降低小分子的扩散能力,因此适宜的结晶度才有助于固相缩聚反应的进行。

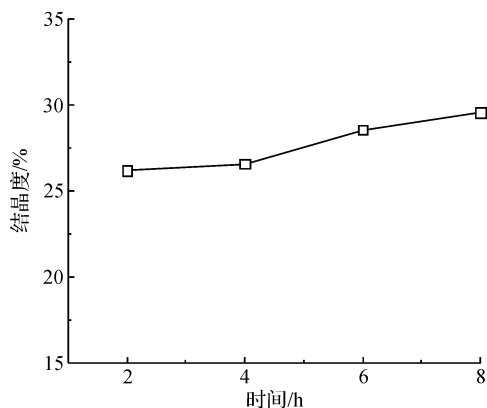


图2 PET在110 °C预结晶不同时间后结晶度曲线

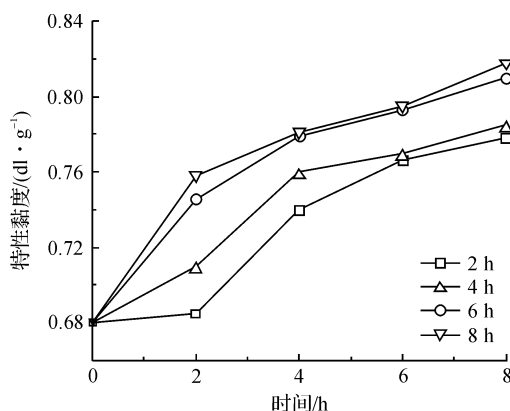


图3 110 °C下PET预结晶样品在220 °C氮气条件下固相缩聚特性黏度与时间的关系曲线

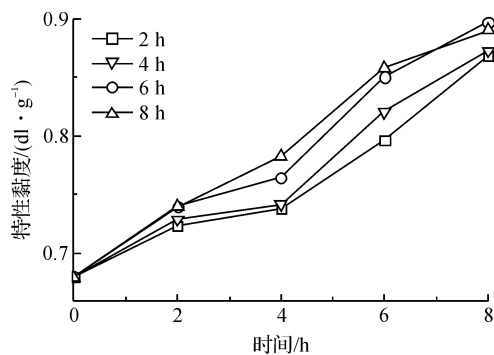


图4 110 °C下PET预结晶样品在220 °C真空条件下固相缩聚特性黏度与时间的关系曲线

2.2 反应条件对特性黏度影响

特性黏度对聚酯材料加工有重要意义,决定最终聚酯材料的性质。图5和图6分别为真空和氮气条件下特性黏度随时间变化的曲线图,可见随着反应时间的延长,PET分子链逐步聚合,分子链段增长,分子量增大,特性黏度不断提高。在真空条件下,较低温度(200 °C)固相缩聚10 h后特性黏度增加0.06,较高温度(230 °C)固相缩聚10 h后特性黏度增加0.27。氮气条件下,较低温度(200 °C)固相

缩聚10 h后特性黏度增加0.10,较高温度(230 °C)固相缩聚10 h后特性黏度增加0.30。可见,在较低温度下,特性黏度随反应时间增加较缓慢,较高温度下,特性黏度随反应时间增加较快。因氮气条件下,氮气从切片底部流动过程中可以排空反应体系里的空气,在切片表面形成惰性气体保护层,降低切片的热氧降解,可以更加有效脱除反应产生的小分子副产物,所以特性黏度增加较快。

当反应处于较低温度时,特性黏度变化缓慢,随着反应温度逐渐增加,水和乙二醇等小分子副产物通过氮气或者抽真空被快速带出反应,导致特性黏度增长速率加快。反应温度高于230 °C时,特性黏度增加变慢,由于温度高导致PET样品粘结,限制小分子副产物反应速率,降低了反应速率,特性黏度变化缓慢。低于220 °C固相缩聚12 h其特性黏度达到0.8 dl/g左右,高于220 °C特性黏度达到1.0 dl/g左右,所以得到较高特性黏度的PET,固相缩聚反应温度最好在220 °C以上。基于以上原因和为经济效益考虑,工业生产较高特性黏度PET,固相缩聚反应温度最好在220~230 °C。

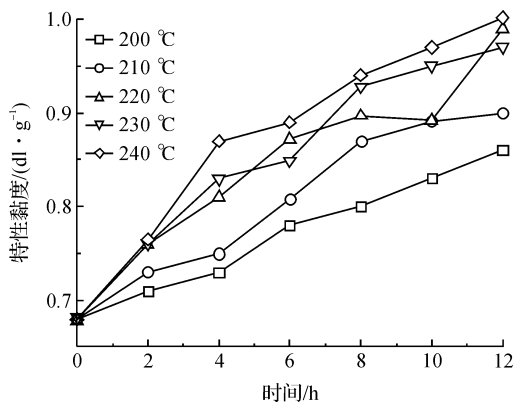


图5 真空条件下特性黏度与时间的关系

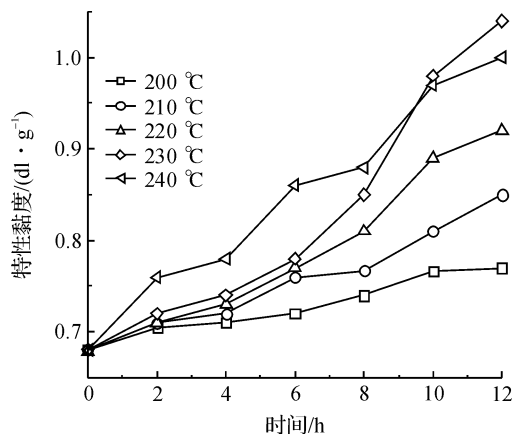


图6 氮气条件下特性黏度与时间的关系

2.3 反应条件对端羧基含量影响

PET 固相缩聚链增长主要是端羧基和端羟基之间的聚合反应,因此随着反应温度的升高和反应时间的延长,聚合物链端羧基含量将减少,端羧基含量的变化如图7和图8所示,当固相缩聚低于230℃时,高分子链运动随着反应温度的升高而加快,端羧基下降很快,即端羧基和端羟基之间的聚合反应变得很快。

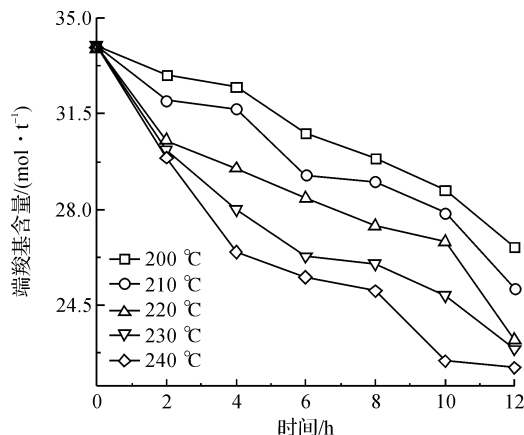


图7 真空条件下端羧基浓度与时间的关系曲线

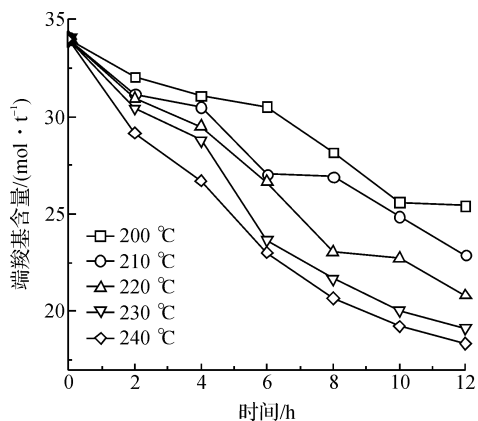


图8 氮气条件下端羧基浓度与时间的关系

2.4 PET 固相缩聚反应动力学

固相缩聚反应中 PET 切片存在晶区和非晶区,大分子链的重复单元以及非活性反应基团被冻结在晶区,而链端基团、小分子组分则被排斥到非晶区,使得反应基团的有效浓度大大增加,基团之间的相互碰撞频率加强,从而加快了聚合反应的速率,生成的小分子副产物则通过真空或者惰性气体流出反应体系,促使反应不断向产物方向进行,使产物分子量不断提高。因此固相缩聚反应由以下4个阶段组成:a)预聚体内官能端基的扩散相互靠近;b)无定形区端基的碰撞和反应;c)反应副产物散从聚合物的内部到表面的扩散;d)反应副产物从聚合物表面到气相扩散。

Challa^[9]利用式(5)对熔融缩聚反应动力学进行假设:

$$-\frac{dC}{dt} = 2kC^2 \quad (5)$$

式中: C 为总端基浓度, mol/t ; t 为反应时间, s ; k 为反应速率, $10^6 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 。

式(5)中可见,随反应时间的延长,端基浓度将降至0,与固相缩聚反应过程端基浓度变化不符。所以Duh^[10]假定聚合物有两种类型的端基,即活性端基和非活性端基。只有活性端基参与反应,而非活性端基在整个固相缩聚反应过程中保持不变,因此固相缩聚反应速率与反应活性端基浓度呈二阶反应,描述如下:

$$-\frac{d(C - C_i)}{dt} = 2k(C - C_i)^2 \quad (6)$$

式中: C_i 为非活性端基浓度, mol/t ;假设式(6)为式(5)的修正形式,当 $C_i = 0$ 时,式(5)与式(6)相同。

对式(6)进行积分得到:

$$\frac{1}{C - C_i} - \frac{1}{C_0 - C_i} = 2kt \quad (7)$$

式中: C_0 是初始总端基浓度,或预聚物总端基浓度, mol/t ;

对式(7)重新整理得到:

$$-\frac{C_0 - C}{t} = 2k(C_0 - C_i)C - 2k(C_0 - C_i)C_i \quad (8)$$

在固相聚合中 C 一定时间内的值由以下公式求得:

$$C = \frac{C_0 + 2k(C_0 - C_i)C_i t}{1 + 2k(C_0 - C_i)t} \quad (9)$$

当 $\frac{(C_0 - C)}{t} = 0$, 或者 $t \rightarrow \infty$, 则 $C = C_i$ 。

如果本实验固相缩聚反应中 $(C_0 - C)/t$ 与 C 呈线性关系,则符合此二阶反应动力学模型。因此根据不同聚合条件所得到的实验数据绘制 $(C_0 - C)/t$ 与 C 的图形并对其进行拟合,如图9和图10所示,所得的曲线几乎是线性的,这表明 PET 固相缩聚反应与此反应动力学模型是相匹配的,通过等式(8)的直线斜率 $2k(C_0 - C_i)$,从而求得 k 值。

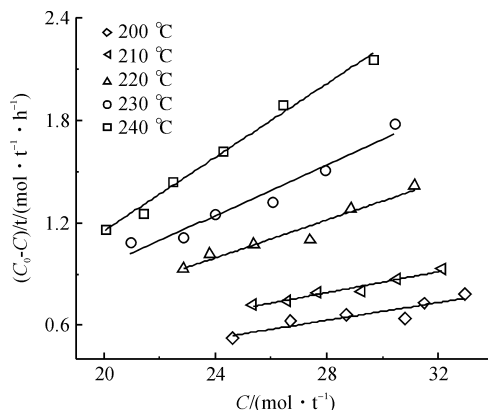


图9 真空条件下不同固相缩聚温度 $(C_0 - C)/t$ 与 C 的关系

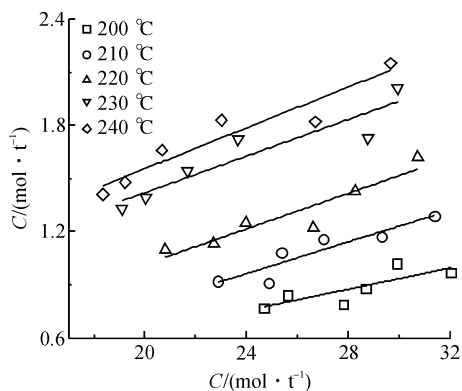


图 10 氮气条件下不同固相缩聚温度
($C_0 - C$)/ t 与 C 的关系

表 1 PET 固相缩聚后非活性端基浓度和反应速率

反应条件	C_0 /($\text{mol} \cdot \text{t}^{-1}$)	C_i /($\text{mol} \cdot \text{t}^{-1}$) $K/(10^6 \text{ g} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1})$	反应温度/°C				
			200	210	220	230	240
抽真空	33.98	C_i	20.27	19.68	13.56	12.88	10.58
		$k \times 10^3$	0.94	1.08	1.21	1.73	2.22
通氮气	33.98	C_i	21.85	18.50	17.12	15.53	13.77
		$k \times 10^3$	1.11	1.29	1.54	1.92	2.42

图 11 为 $1/T$ 对 $\ln k$ 的谱图,通过计算得到 PET 在氮气和真空条件下的活化能和频率因子(表 2),可以看出真空条件下反应活化能比氮气条件下大,相比反应速率较慢,而频率因子代表活跃分子有效碰撞总次数的系数,因此氮气条件下频率因子值较大,活性端基相比真空条件下反应活跃,反应速率也越大。

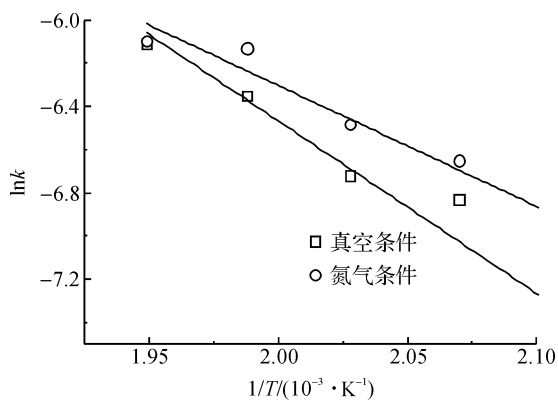


图 11 PET 在抽真空和通氮气条件下固相缩聚
所得 $\ln k$ 与 $1/T$ 关系图

表 2 PET 固相缩聚反应活化能和频率因子

反应条件	$A/(10^6 \text{ g} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1})$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
抽真空	1.75×10^6	72.75
通氮气	2.41×10^6	70.50

表 1 列出 PET 固相缩聚后所得非活性端基浓度和反应速率,非活性端基浓度受反应温度的影响^[11], C_i 随着不同反应温度增加而减小, k 随着反应温度的增加而增加,反应速率与反应时间的关系可以从 Arrhenius 方程得到:

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (8)$$

式中: A 为频率因子, $10^6 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$; E_a 为反应活化能, kJ/mol ; T 为绝对温度, K ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

3 结 论

以纺丝级 PET 切片为原料,在真空或通氮条件下分别考察了在不同反应温度和反应时间固相缩聚后特性黏度和端羧基含量的变化,并通过端羧基浓度研究了 PET 固相缩聚反应动力学,进一步计算得到反应速率和反应活化能。主要结论如下:

a) PET 固相缩聚过程中,特性黏度随反应温度的升高和反应时间的延长不断增大,而端羧基含量逐渐下降,考虑温度过高粒子之间粘结,特性黏度增长缓慢,而温度过低,反应速率低,特性黏度不高,从而在工业生产中,固相缩聚反应温度控制在 $220 \sim 230 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

b) 反应动力学研究中,非活性端基浓度随着不同反应温度增加而减小,反应速率随着反应温度的增加而增加。真空条件下得到反应活化能 $72.75 \text{ kJ}/\text{mol}$,氮气条件下活化能为 $70.50 \text{ kJ}/\text{mol}$,反应活化能越大反应速率越慢,而频率因子代表活跃分子有效碰撞总次数的系数,因此氮气条件下频率因子值较大,活性端基相比真空条件下反应活跃,反应速率也越大。

参考文献:

- [1] VOUYIOUKA S N, KARAKATSANI E K, PAPASPYRIDES C D. Solid-state polymerization[J]. Progress in Polymer Science, 2005, 30(1): 10-37.
- [2] 周杰, 刘丽, 黄星, 等. PET固相缩聚进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(2): 147-151.
- [3] MA Y, AGARWAL U S, SIKKEMA D J, et al. Solid-state polymerization of PET: influence of nitrogen sweep and high vacuum[J]. Polymer, 2003, 44(15): 4085-4096.
- [4] ZHAO J, XIAO H, QIU G, et al. Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) modified with isophthalic acid: kinetics and simulation[J]. Polymer, 2005, 46(18): 7309-7316.
- [5] KIM T Y, LOFGREN E A, JABARIN S A. Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). I. Experimental study of the reaction kinetics and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(1): 213-227.
- [6] JABARIN S A, LOFGREN E A. Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate): kinetics and property parameters[J]. Journal of Applied polymer science, 1986, 32: 5315-5335.
- [7] DUH B. Semiempirical rate equation for solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84: 857-870.
- [8] 张军, 张建, 李红芳. PET固相缩聚反应动力学研究进展[J]. 合成技术及应用, 2011, 26(3): 26-29.
- [9] CHALLA G. The formation of polyethylene terephthalate by ester interchange. The polycondensation equilibrium[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1960, 38(1): 105-122.
- [10] DUH B. Reaction kinetics for solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(7): 1748-1761.
- [11] DUH B. Solid-state polymerization of poly(trimethylene terephthalate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(12): 3188-3200.

Studies on Solid-state Polymerization of PET and Reaction Kinetics Mechanism

SUN Yafang, CHEN Shichang, MA Jianping, ZHANG Xianming, CHEN Wenxing

(National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials and Processing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The solid-state polymerization reaction (SSP) of polyethylene terephthalate (PET) was studied under vacuum or nitrogen conditions. Its reaction kinetics was discussed through analyzing the changes of intrinsic viscosity and the carboxyl group content of PET. The experiment results show that the intrinsic viscosity of PET increased with the increment of the reaction temperature and time. However, the carboxyl content reduced continuously. When the reaction started, intrinsic viscosity changed slowly due to low reaction temperature. As the reaction temperature increased gradually, by-products such as water and glycol were removed from the reaction system fast by nitrogen or vacuum, so the intrinsic viscosity increased rapidly. When the temperature was higher than 230 °C, intrinsic viscosity growth trend got slower, because PET samples were easily bound to limit discharge of micromolecules. Reaction kinetics research results show that solid-state polymerization reaction conformed to second order kinetic model. At the same time, the solid-state polymerization reaction rate and the activation energy were calculated in the study according to Arrhenius equation.

Key words: polyethylene terephthalate(PET); solid-state polymerization; reaction kinetics; intrinsic viscosity; terminal carboxyl

(责任编辑:唐志荣)