



国外优秀科技著作出版专项基金资助

MODERN POLYESTERS 现代聚酯

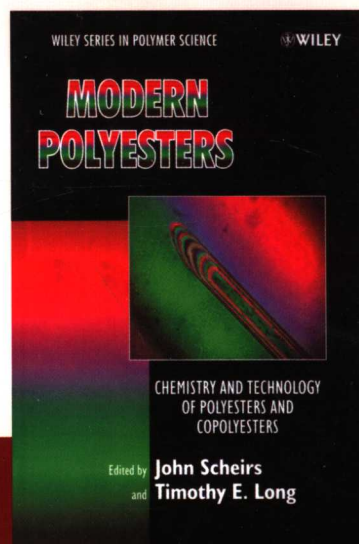
[澳大利亚] J. 谢尔斯 (John Scheirs)

[美] T. E. 朗 (Timothy E. Long)

编著

赵国樑 等译

Chemical Industry Press



化学工业出版社



国外优秀科技著作出版专项基金资助

现代聚酯

[澳大利亚] J. 谢尔斯 (John Scheirs)

编著

[美] T. E. 朗 (Timothy E. Long)

赵国樑 等译



化学工业出版社

·北 京·

图书在版编目 (CIP) 数据

现代聚酯/[澳] 谢尔斯 (Scheirs, J.), [美] 朗 (Long, T. E.) 编著; 赵国樑等译. —北京: 化学工业出版社, 2006. 12

书名原文: Modern Polyesters

ISBN 978-7-5025-9276-9

I. 现… II. ①谢…②朗…③赵… III. 聚酯-化学工业 IV. TQ31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 161335 号

Modern polyesters/Edited by John Scheirs, Timothy E. Long

ISBN 0-471-49856-4

Copyright©2003 by John Wiley & Sons Ltd. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by John Wiley & Sons Ltd.

本书中文简体字版由 John Wiley & Sons Ltd. 授权化学工业出版社独家出版发行。未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2004-1425

责任编辑: 白艳云 杜春阳 装帧设计: 潘 峰
责任校对: 陶燕华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 35 1/4 字数 701 千字 2007 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 75.00 元

版权所有 违者必究

国外优秀科技著作出版专项基金

FUND FOR FOREIGN BOOKS OF
EXCELLENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY
(FFBEST)

管理委员会名单

名誉主任：成思危 全国人大常委会副委员长
主任委员：谭竹洲 中国石油和化学工业协会名誉会长
副主任委员：李学勇 王心芳 阎三忠 曹湘洪
潘德润 朱静华 王印海 龚七一
俸培宗 魏 然

委 员（按姓氏笔画顺序排列）：

王子镐	王心芳	王印海	王光建	王行愚
申长雨	冯 霄	冯孝庭	朱家骅	朱静华
刘振武	杨晋庆	李 彬	李伯耿	李学勇
李静海	吴剑华	辛华基	汪世宏	欧阳平凯
赵学明	洪定一	俸培宗	徐 宇	徐静安
黄少烈	曹 光	曹湘洪	龚七一	盛连喜
阎三忠	葛 雄	焦 奎	曾宝强	谭竹洲
潘德润	戴猷元	魏 然		

秘 书 长：魏 然

副秘书长：徐 宇

编写人员名单

Andrew E. Brink,
Hydrosize Technologies, Inc.,
9201 Dawnshire Road,
Raleigh,
NC 27615, USA

Daniel J. Brunelle,
GE Global Research,
Building K-1, Room 5A26,
One Research Circle,
PO Box 8, Schenectady,
NY 12309, USA

Doug D. Callander,
M & G Polymers USA, LLC,
PO Box 590,
6951 Ridge Road,
Sharon Center,
OH 44274, USA

Andreas Christel,
Department TP51,
Bühler AG,
CH-9240 Uzwil,
Switzerland

Hoe H. Chuah,
Shell Chemical LP,
Westhollow Technology
Center,
3333 Highway 6 South,
Houston,
TX 77082-3101, USA

Horst Clauberg,
Kulicke and Soffa Industries, Inc.,
2101 Blair Mill Rd,
Willow Grove,
PA 19090, USA

David D. Cornell,
D. D. Cornell Associates LLC,
230 Hammond Avenue,
Kingsport,
TN 37660, USA

Brent Culbert,
Department TP51,
Bühler AG,
CH-9240 Uzwil,
Switzerland

John R. Dombroski,
Polymers Technology Department,
Eastman Chemical Company,
Kingsport,
TN 37662, USA

David R. Fagerburg,
Northeast State Technical
Community College,
Blountville,
TN 37617, USA

Robert Gallucci,
Global Color Technology,
General Electric Company
(GE Plastics),
One ColorXpress Way,
Selkirk, NY 12158, USA

F. Glenn Gallagher,
DuPont Experimental Station,
Building E304, Room C320,
Wilmington,
DE 19880-0304, USA

Wolfgang Göltner,
Mönchesweg 18,
D-36251 Bad Hersfeld,
Germany

Bin Hu,
Department of Chemistry,
Virginia Commonwealth University,
Richmond,
VA 23284, USA

Toshihide Inoue,
Chemicals Research Laboratories,
Toray Industries, Inc.,
2-2-1, Nihonbashi-Muromachi
Chuo-ku,
Tokyo 103-8666, Japan

Keith G. Johnson,
Structural Composites, Inc.,
Melbourne,
FL 32903, USA

Seong Hun Kim,
Department of Fibre and Polymer
Engineering,
Centre for Advanced Functional
Polymers,
Hanyang University,
Seoul 133-791,
Korea

J. Eric McIntyre,
3 Rossett Gardens,
Harrogate,
HG2 9PP, UK

Raphael M. Ottenbrite,
Department of Chemistry,
Virginia Commonwealth University,
Richmond,
VA 23284, USA

Bimal R. Patel,
Global Color Technology,
General Electric Company
(GE Plastics),
One ColorXpress Way,
Selkirk, NY 12158, USA

Glen Reese,
KoSa Corporation,
4601 Carmel Vista Lane,
Charlotte,
NC 28226, USA

Thomas Rieckmann,
Department of Chemical Engineering
and Plant Design,
University of Applied
Sciences Cologne,
Betzdorfer Str. 2,
D-50679 Cologne,
Germany

Robert W. Seymour,
Polymers Technology Department,
Eastman Chemical Company,
Kingsport,
TN 37662, USA

John Scheirs,
ExcelPlas Polymer Technology,
PO Box 2080,
Edithvale,
VIC 3196, Australia

David Schiraldi,
Department of
Macromolecular Science, 538 Kent
Hale Smith Building,
2100 Adelbert Road,
Case Western Reserve University,
Cleveland, OH 44106-7202, USA

Junaid A. Siddiqui,
DuPont *i*-Technologies,
14 T.W. Alexander Drive,
Research Triangle Park,
NC 27709, USA

S. Richard Turner,
Polymers Technology Department,
Eastman Chemical Company,
Kingsport,
TN 37662, USA

Lau S. Yang,
Lyondell Chemical Company,
Newtown Square,
PA 19073, USA

Susanne Völker,
42 Engineering,
von-Behring-Str. 9,
D-34260 Kaufungen,
Germany

Toru Yamanaka,
Chemicals Research Laboratories,
Toray Industries, Inc.,
2-2-1, Nihonbashi-Muromachi
Chuo-ku,
Tokyo 103-8666,
Japan

译者名单

序言	赵国樑	
编者介绍	赵国樑	
第1章	周静宜	黄关葆
第2章	李燕立	黄关葆
第3章	王锐	黄关葆
第4章	赵国樑	黄关葆
第5章	李燕立	黄关葆
第6章	张天骄	
第7章	赵国樑	
第8章	周静宜	
第9章	张天骄	黄关葆
第10章	张天骄	黄关葆
第11章	裴广玲	黄关葆
第12章	周静宜	
第13章	周静宜	
第14章	张天骄	
第15章	张天骄	
第16章	王锐	
第17章	王锐	
第18章	王锐	
第19章	赵国樑	
第20章	赵国樑	
第21章	赵国樑	
第22章	张天骄	

译者前言

本书是新出版的有关现代聚酯的经典专著，全面介绍了各种聚酯类高聚物的制备、性能及应用，是从事聚合物，特别是聚酯类聚合物的生产者、研究者和相关专业学生十分难得的参考书。

聚酯是合成高分子材料的“发源”物质。自从 20 世纪 30 年代真正意义上的合成高分子材料问世以来，聚酯一直是高分子材料研究的焦点之一，更是各行各业应用的重要原料，聚酯科学研究和技术的每一次进步，都为世界工业技术的进步做出了重要贡献。

自从线型脂肪族聚酯问世以来，具有不同化学结构和性能的聚酯纷纷问世。这些聚酯虽然在结构中均含有酯键结构，但它们的制备及结构与性能可能完全不同，因此适应不同的应用领域。只有全面了解各种聚酯的单体性质、合成方法、结构性能表征方法、加工及应用领域等知识，才能正确开发聚酯产品，拓展各种聚酯的应用领域，同时也有利于聚酯工业从业者对现有聚酯进行改性。

本书全面回顾了聚酯的发展历史，系统介绍了 PET 等聚酯类高聚物的聚合理论和工艺，介绍了聚酯共聚物及典型聚酯的合成、加工和应用；特别介绍了聚酯纤维的成型工艺和最终用途；介绍了聚酯的降解和回收方法以及液晶型聚酯。最后，本书还介绍了不饱和聚酯及其应用。本书各章内容翔实，涵盖了相关领域有代表性的研究方法、研究成果、研究机理和不同观点。书中的图表清晰，具有十分重要的参考价值。每章尾提供的参考文献更为读者进一步阅读原始文献提供了方便。

本书翻译工作由北京服装学院材料科学与工程学院高分子材料教研室多位教师共同承担完成，本书译者另行列出，赵国樑老师对全书译文进行了统审。

全书翻译由多人完成，由于翻译水平和专业水平有限，译文中不免存在不当之处，请读者见谅，并提出宝贵意见。

译者
2006 年 10 月

前言

聚酯是目前使用的聚合物中的一类聚合物。聚酯最简单的形式是以二元醇与二元酸通过缩聚反应得到的。由不同的二元醇和二元酸可组合出多种不同的聚酯，但具有商业价值的聚酯只有十几种。

人类从很早以前就开始使用天然聚酯。据报道，古代埃及人利用虫胶（一种由紫胶虫分泌的天然聚酯）涂覆木乃伊。20 世纪初，虫胶仍然被用作制造留声机唱片的树脂。20 世纪 30 年代，Carothers 在美国的 DuPont 公司首次真正合成出脂肪族聚酯，而 Whinfield 和 Dickson 在英国 Calico 印刷业协会发现的芳香族聚酯的制备方法则更有意义。本书第 1 章中将介绍聚酯发展的完整历史。

从碳酸饮料瓶到用于制造衬衫及其他服装的纤维，聚酯在我们现代生活中到处可见。同时聚酯也是光学胶片和录音胶片的原料。日常生活中常见的商标，如 Dacron[®]、Fortrel[®]、Terylene[®] 以及 Mylar[®] 等，充分表明了聚酯的普遍存在。

聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）是最重要的一种聚酯，它被广泛应用于包装材料、饮料瓶和纺织服装产品的生产。在第 2 章中将介绍 PET 聚合的机理、催化剂和反应动力学。环状聚酯单体开环聚合是一种新技术，它正在为工业热塑性聚酯的生产提供另外一种新途径（见第 3 章）。

在熔融状态下聚合无法制得高分子量聚酯，它需要在低于熔点的温度下采用固相切片后聚合的方法制备（通常需要在高真空或惰性气体条件下进行）。聚酯的固相缩聚将在第 4 章和第 5 章中详细介绍。

聚酯共聚物（或共聚酯）是通过一种以上的二元醇和/或一种以上的二元酸合成的聚酯。与均聚酯相比，其分子链规整性较差，因此结晶趋势较小。这种共聚酯多为无定形状态，且具有较高的透明性和硬度（见第 6 章和第 7 章）。

聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）是一种半结晶性热塑性聚酯，与 PET 的唯一不同是它具有四亚甲基的连接链，因此结晶速度快，适合注塑加工。由于该种聚酯具有耐高温和良好的电性能，因此被广泛用于电器元器件的制备（见第 8 章）。

聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）也是一种与 PET 相似的聚酯，其不同在于在其主链中以萘环代替了亚苯基。萘环使主链变硬，因此与 PET 相比，其具有更高的玻璃化温度和较好的机械性能（见第 9 章和第 10 章）。

最近进入聚酯家族的成员是聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT），其主要应用领域是纤维（见第 11 章），壳牌公司销售的产品商标为 Corterra[®]。除包装材料外，该聚酯最大的应用是制备服装、纺织品及非织造布等纤维制品。聚酯纤维成型技术将

在第 12 章和第 13 章中介绍。

PET 结晶速度较慢,注射成型困难。然而,利用添加剂化学法可使廉价回收 PET 有效升级成为工程塑料级树脂,这将在第 14 章中介绍。利用玻璃纤维及无机填料增强的工程塑料聚酯复合材料具有更高的强度、刚度和耐热性能。因此,上述材料可取代电机或泵外壳中的铝或锌及办公室椅子底座等家具中的结构钢(见第 15 章)。

由于 PET 在饮料瓶、包装材料和纤维中的广泛使用,PET 的回收问题便成了一个重要的环境课题,同时也是一个商机。目前,PET 机械回收方法已相当成熟,而依靠降解路线的化学回收技术可将聚合物分子链降解为“新”的单体单元(见第 16 章)。

最近出现的生物可降解聚合物为解决塑料的白色污染提供了新的方案。多数生物可降解聚合物为脂肪族聚酯。在第 17 章中概述了可控降解聚酯,并介绍了一种商品名为 BIOMAX® 的改性生物可降解 PET。在第 18 章中介绍了 PET 及相关共聚物的光降解。

液晶芳香族聚酯是一类热塑性聚合物,它们在熔态和固态均表现出很高的结构规整性。由于此类聚合物在高温下具有极高的强度,并具有突出的化学稳定性和耐气候、耐辐射和耐燃性,因此,芳香族聚酯可取代金属、陶瓷、复合材料和其他多种塑料等材料(见第 19 章和第 20 章)。

最后,玻璃纤维增强不饱和聚酯常用作船、游艇和汽车等的组装材料,并通常被称之为“玻璃纤维树脂”。在第 21 章中总结了上述不饱和聚酯的制备、性能和应用,而在第 22 章中讨论一种用于制备纤维增强复合材料的新型不饱和树脂的化学性能。

未来聚酯的研发方向可能包括采用多种单体组合的聚酯合成、新共混技术,以及应用具有功能性的添加剂,如纳米陶土增强、反应性抗冲击改性剂、抗水解剂以及扩链剂等。

本书为读者提供了有关聚酯的综合性知识,着重介绍其结构-性能关系,并且在介绍应用领域的同时,介绍了聚酯的最新研究进展。

John Scheirs

ExcelPlas Australia, Edithvale, Victoria, Australia

Timothy E. Long

Virginia Tech, Blacksburg, Virginia, USA

编者介绍

John Scheirs 博士对聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 及其相关聚酯进行过广泛研究。其早期在法国的研究包括 PET 及聚对苯二甲酸乙二醇酯紫外稳定性, 以后他又对聚酯在工业生产中的问题进行了研究, 这包括光降解、退火、结晶行为、脆化、氨化降解、差式扫描量热分析 (DSC)、环境应力开裂、水解、成核剂、酯交换、回收 PET 注塑、固相缩聚、利用干燥剂进行 PET 干燥以及 PET 熔体稳定性。在 1998~2000 年期间, 他担任可口可乐 Amatil 世界第一家 PET 再生厂经理。该工厂将用过的 PET 瓶转变为高等级、高特性黏度的 PET 切粒, 并直接用作新瓶和注塑及片状模塑料。John Scheirs 现为 ExcelPlas Polymer Technology 的高级顾问, 专门从事聚合物的回收、聚合物化学、配方、加工和测试。

Timothy E. Long 博士是美国弗吉尼亚工程学院化学系和大分子科学与工程项目的教授。在 1999 年进入弗吉尼亚大学以前, Long 教授在 Eastman Kodak 和 Eastman 化学工作了 12 年。他在大分子化学方面具有丰富的工业及学术经验, 并了解工业及市场对聚酯化学及加工、结构与性能关系以及聚酯的应用的影响。其研究领域包括聚酯离子体、包装用高气体阻隔聚酯、新型聚酯催化剂开发、热致液晶聚酯、功能性聚乳酸、接枝及超接枝聚酯等。他是一百多篇约稿论文的作者, 持有 25 个涉及大分子科学与工程各个方面的专利。

目 录

第一篇 历史回顾	1
第 1 章 聚酯发展史	2
1.1 概述	2
1.2 醇酸及相关树脂	2
1.3 非全芳族的聚酯纤维	4
1.3.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯的早期先导性研究	4
1.3.2 聚酯纤维生产的扩展	7
1.3.3 中间体	9
1.3.4 连续聚合	9
1.3.5 固相聚合	10
1.3.6 应用发展	10
1.3.7 高速纺丝	11
1.3.8 超细纤维	12
1.4 半芳香聚酯的其他应用	12
1.4.1 膜	12
1.4.2 模塑制品	12
1.4.3 瓶	13
1.5 液晶聚酯	13
1.6 聚酯弹性体	14
1.7 表面活性剂	15
1.8 可吸收性纤维	16
1.9 聚碳酸酯	16
1.10 天然聚酯	17
1.10.1 天然聚酯的发现	17
1.10.2 聚 β -羟基烷酸酯	18
1.11 结论	18
参考文献	18
第二篇 聚合和缩聚	23
第 2 章 聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚合——机理、催化、动力学、质量传递 和反应器设计	24

2.1	概述	27
2.2	化学反应机理、动力学和催化作用	28
2.2.1	酯化/水解反应	32
2.2.2	酯基转移反应/醇解反应	36
2.2.3	与共单体的反应	39
2.2.4	短链低聚物的生成	39
2.2.5	二甘醇和二噁烷的生成	40
2.2.6	二酯基团的热降解和乙醛的生成	44
2.2.7	变黄	47
2.2.8	化学再生	49
2.2.9	结论	51
2.3	相平衡、分子扩散和传质	54
2.3.1	相平衡	55
2.3.2	熔融缩聚中的扩散和传质	57
2.3.2.1	传质模型	59
2.3.2.2	扩散模型	60
2.3.2.3	比表面积	62
2.3.3	固相缩聚中的扩散和传质	64
2.3.4	结论	65
2.4	缩聚过程和设备	66
2.4.1	间歇式过程	67
2.4.1.1	酯化	67
2.4.1.2	缩聚	68
2.4.2	连续式过程	70
2.5	连续式熔融缩聚反应器设计	73
2.5.1	酯化反应器	74
2.5.2	低黏度熔体的缩聚反应器	74
2.5.3	高黏度熔体的缩聚反应器	74
2.6	未来的发展和科学要求	76
	参考文献	77
第3章	环状聚酯低聚体的合成与聚合	88
3.1	概述	88
3.2	历史	89
3.3	由酰氯制备聚酯环状低聚体	90
3.4	经环-链平衡反应(解聚反应)的聚酯环状低聚体的生成	94
3.5	解聚反应生成环状体的反应机理	99
3.6	环状低聚酯的聚合	101
3.7	结论	105

参考文献	106
第4章 聚酯的连续固相缩聚	109
4.1 概述	109
4.2 固相 PET 中的化学反应	112
4.2.1 基础化学	112
4.2.2 机理与动力学	115
4.2.3 影响固相缩聚的参数	117
4.2.3.1 温度	117
4.2.3.2 时间	118
4.2.3.3 切粒尺寸	118
4.2.3.4 端基浓度	119
4.2.3.5 结晶度	120
4.2.3.6 气体种类	120
4.2.3.7 气体纯度	120
4.2.3.8 催化剂	120
4.2.3.9 分子量	120
4.3 PET 的结晶	120
4.3.1 成核和球晶生长	122
4.3.2 晶体退火	124
4.4 连续固相缩聚过程	126
4.4.1 瓶级 PET 固相缩聚	126
4.4.2 Buhler 瓶级 PET 固相缩聚过程	127
4.4.2.1 结晶	128
4.4.2.2 退火 (二次结晶)	129
4.4.2.3 固相缩聚反应	130
4.4.2.4 冷却	131
4.4.2.5 氮气清洁循环	131
4.4.3 过程比较	131
4.4.4 轮胎帘线用 PET 的固相缩聚	133
4.4.5 其他聚酯	134
4.4.5.1 聚对苯二甲酸丁二醇酯的固相缩聚	134
4.4.5.2 聚萘二甲酸乙二醇酯的固相缩聚	135
4.5 PET 再循环	135
4.5.1 PET 再循环市场	135
4.5.2 物流	136
4.5.3 PET 循环利用中的固相缩聚	137
4.5.3.1 PET 瓶循环利用: 碎片固相缩聚	137
4.5.3.2 PET 瓶的循环利用: 再造粒后固相缩聚	138

4.5.3.3 瓶-瓶的闭环循环利用	139
4.5.3.4 Buhler 瓶-瓶工艺	140
4.5.3.5 关于食品安全	141
参考文献	141
第5章 聚酯树脂的固相缩聚：基础知识和工业生产	150
5.1 概述	150
5.2 原理	151
5.2.1 熔融缩聚的概念	151
5.2.2 固相缩聚的概念	153
5.2.3 物理概念	154
5.2.3.1 副产物的移出	154
5.2.3.2 温度	155
5.2.3.3 反应性	157
5.2.3.4 扩散系数	158
5.2.3.5 颗粒尺寸	159
5.2.3.6 多分散性	160
5.2.3.7 结晶度	161
5.2.4 其他聚酯	163
5.3 设备	164
5.3.1 间歇工艺	164
5.3.2 连续工艺	166
5.3.3 小颗粒切粒和粉末的 SSP	167
5.3.4 悬浮状态的 SSP	167
5.4 反应步骤的实施	168
5.4.1 结晶和干燥	168
5.4.2 固相缩聚	170
5.4.2.1 非连续过程	170
5.4.2.2 连续过程	171
5.4.3 影响 SSP 的工艺参数	171
5.4.3.1 颗粒尺寸	171
5.4.3.2 催化剂	172
5.4.3.3 特性黏数	173
5.4.3.4 端羧基	174
5.4.3.5 温度	175
5.4.3.6 真空和气体传送	176
5.4.3.7 反应时间	176
5.4.3.8 低聚物和乙醛	177
5.5 有关经济问题	178

5.6 其他聚酯的固相缩聚	178
5.7 结论	179
参考文献	179
第三篇 聚酯的种类	183
第6章 新型聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物	184
6.1 概述	184
6.2 结晶度和结晶速率的改变	185
6.2.1 无定型的 PET 共聚酯	185
6.2.2 提高 PET 共聚物的结晶速率和结晶度	186
6.3 具有较高模量和热性能的 PET 共聚物	188
6.3.1 半结晶材料	188
6.3.2 液晶共聚酯	190
6.4 提高共聚酯的弹性	190
6.5 作为其他化学反应平台的共聚物	192
6.6 其他 PET 共聚物	194
6.6.1 与纺织有关的共聚物	194
6.6.2 PET 的表面改性	194
6.6.3 生物可降解共聚酯	194
6.6.4 对苯二甲酸酯的环状取代	195
6.6.5 阻燃 PET	195
6.7 结论	195
参考文献	195
第7章 无定型及结晶 1,4-环己烷二甲醇聚酯	200
7.1 概述	200
7.2 1,4-环己烷二甲醇	201
7.3 1,3-和 1,2-环己烷二甲醇: CHDM 的其他异构体	202
7.3.1 定义: PCT、PCTG、PCTA 和 PETG	203
7.4 CHDM 基聚酯的合成	204
7.5 聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯	204
7.5.1 制备与性能	204
7.5.2 其他 PCT 基或 CHDM 基结晶性高聚物	207
7.5.3 PCT 基晶态聚合物的加工	207
7.5.4 PCT 基聚合物的应用	207
7.5.4.1 注塑	207
7.5.4.2 挤塑	208
7.6 二醇改性 PCT 共聚酯的制备与性能	208
7.7 CHDM 改性 PET 共聚酯的制备与性能	210