

聚酯的生产及应用

张师民 编著

中国石化出版社

聚酯的生产及应用

张师民 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统介绍了聚酯树脂生产的基本原理、工艺过程、机械设备、影响因素；聚酯树脂的种类、性能以及在纤维、薄膜、容器、工程塑料、涂料等领域的应用和基本制备工艺；并结合我国聚酯工业的发展介绍了国外聚酯树脂生产及应用的主要趋向，还附有聚酯树脂生产所用原料及产品的质量要求。

本书适用于从事聚酯生产和科研的企业工作者、科研人员参考，也可供大专院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚酯的生产及应用/张师民编著. —北京：中国石化出版社，1997
ISBN 7-80043-614-4

I. 聚… II. 张… III. 聚酯树脂：聚酯塑料—生产工艺 IV. TQ323.406

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 23349 号

*

中国石化出版社出版发行
地址：北京市东城区安定门外小黄庄 32 号
邮编：100013 电话：(010) 64241850

社长：周培荣

中国纺织出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 20.5 印张 524 千字 印 1-3000

1997 年 3 月北京第 1 版 1997 年 3 月北京第 1 次印刷

定价：26.00 元

前 言

我国的现代聚酯生产在聚酯纤维和非纤维应用需求的推动下,经过近 20 年的引进、建设和发展,已建成投产了具有当代先进技术和装备水平、以纤维级聚酯为主导产品的大型连续聚酯装置,以及适用于差别化纤维和非纤维级聚酯的柔性连续、半连续中小型聚酯生产线,并在消化吸收引进技术高起点的基础上进行了改造、创新和提高。聚酯及其原料生产已成为国民经济的支柱产业。1995 年我国聚酯的年产量达到了 140 万吨,已跃居世界前列,但按人均计算还仅仅为发达国家的 1/5。我国的聚酯产品加工和应用,如聚酯纤维、薄膜和瓶的生产已获得了相应发展,而其他制品尚处于开发和起步阶段。在聚酯纤维差别化和聚酯非纤维应用方面,与发达国家相比,还有很大差距。故在今后较长一段时期内,我国聚酯生产和应用还将持续保持着快速增长的趋势。《聚酯的生产及应用》一书就是为适应这一发展形势和广大读者的需求编写出版的。

聚酯生产的发展促进了产品应用的开发和需求,在聚酯应用开发和需求过程中不断对聚酯产品提出一系列差别化和高性能的要求,反过来又必将加速生产更快地增长。本书在简要概述聚酯树脂生产基本原理和应用理论的基础上,着重介绍了聚酯及其原料的生产工艺、设备、影响因素及其产品在各个领域的应用(聚酯纤维、工程塑料、薄膜、瓶和包装材料、粘合剂等),以及聚酯废料回收和利用。同时扼要介绍了国外聚酯树脂制备及其应用的主要趋向。希望本书能使从事聚酯生产和应用的广大读者,对国内外聚酯生产和应用现状和发展趋势有一个比较系统全面的了解,从而共同推动我国聚酯工业的技术进步和生产发展。本书第七章由张宏义编写,其余各章均由张师民编写。杨维榕负责全书审阅。本书还得到王大为、周清宇等同志的帮助和支持,对此表示衷心的感谢。

因作者水平所限,书中一定还存在许多缺点和错误,恳请读者批评指正。

张师民

目 录

第一章 绪论	1
第一节 聚酯的分类、合成和应用.....	1
第二节 聚酯发展历史及现状.....	4
参考文献.....	5
第二章 聚酯结构与性能	6
第一节 聚酯分子链结构和聚集态结构.....	6
第二节 聚酯的性能	20
参考文献	28
第三章 聚酯原料的合成	29
第一节 对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯	29
第二节 乙二醇和丁二醇	57
第三节 共聚组分和改性剂	65
参考文献	69
第四章 聚酯化学	71
第一节 聚对苯二甲酸乙二酯的合成	71
第二节 聚酯合成副反应和降解	79
第三节 聚对苯二甲酸丁二酯的合成	83
参考文献	90
第五章 聚酯生产工艺和设备	91
第一节 聚对苯二甲酸乙二酯生产工艺及设备	91
第二节 聚对苯二甲酸丁二酯生产工艺及设备.....	126
参考文献.....	133
第六章 聚酯改性和应用	135
第一节 聚酯改性方法与性能.....	135
第二节 共聚改性.....	139
第三节 共混改性.....	144
第四节 复合改性.....	153
参考文献.....	165
第七章 聚酯纤维	167
第一节 制造方法和工艺特征.....	167
第二节 熔体输送和切片纺前处理.....	169
第三节 熔体纺丝.....	177
第四节 短纤维的后加工.....	192
第五节 长丝的后加工.....	205
第六节 聚酯长丝的变形加工.....	209

参考文献	223
第八章 聚酯工程塑料	224
第一节 聚酯增强塑料的加工	225
第二节 聚酯增强塑料性能与改性	232
参考文献	237
第九章 聚酯薄膜	238
第一节 聚酯薄膜的性能、种类和应用	238
第二节 膜用聚酯及其成型加工	239
第三节 聚酯薄膜表面处理和二次加工	246
参考文献	247
第十章 聚酯瓶和包装材料	248
第一节 聚酯瓶	249
第二节 聚酯包装材料	267
参考文献	271
第十一章 聚酯胶粘剂	272
第一节 聚酯胶粘剂的组成、结构、分类和性能	272
第二节 聚酯热熔胶	278
第三节 溶剂型（水溶性）聚酯胶	280
第四节 聚酯热粘纤维	283
第五节 反应型（热固性）聚酯热熔胶	285
参考文献	287
第十二章 废聚酯回收和利用	288
第一节 废聚酯种类和回收处理方法	288
第二节 直接回收再利用	292
第三节 解聚回收再利用	295
参考文献	313
附录 主要原材料质量指标	313

第一章 绪 论

1941 年英国 J.R. Whenfield 和 J.T. Dixon 以对苯二甲酸和乙二醇为原料，首次合成了聚对苯二甲酸乙二酯（聚酯），并制成了聚酯纤维。迄今已五十余年。聚酯树脂主要用于生产聚酯纤维（涤纶），同时作为非纤维的薄膜、塑料、包装容器、粘合剂、涂料制品等广泛应用于轻工、机械、电子、食品包装等工业领域。为适应市场需要，还开发并生产了大量改性聚酯品种。近年来聚酯的纤维及非纤维制品的生产及应用在国民经济的发展中已占有重要的地位。

第一节 聚酯的分类、合成和应用

一、分类

以二元或多元醇和羧酸为原料，经过缩聚反应合成的聚酯，通常可分为不饱和和饱和两大类。不饱和聚酯分子结构中含有非芳烃的不饱和键，它们可以被引发交联生成具有网状（体型）结构的热固性高聚物材料；饱和聚酯分子结构中不含非芳烃的不饱和键，是一种线型热塑性高聚物材料。

不饱和聚酯的出现和工业化始于 19 世纪，其主导制品聚酯玻璃钢增强塑料是近代复合高分子材料，是在国防工业和日常生活中广泛应用的品种。饱和聚酯主导产品是聚对苯二甲酸乙二酯（PET）和聚对苯二甲酸丁二酯（PBT），它们的熔体具有优良的成纤性及其纤维（涤纶）织物的优良服用性能，使其产量超越了腈纶和锦纶（尼龙）而跃居合成纤维的首位。据预测，到本世纪末涤纶纤维年需要量将达到 11Mt，占纤维总需要量的 23%。

以增强塑料为主导的不饱和聚酯及其制品及以涤纶纤维为主导的饱和聚酯及其制品，国内外都各自通称为聚酯，两者确切的区分，在聚酯界尚无共识。

饱和聚酯分类方法，国内外尚无定论，通常是根据组成、结构、性能和用途来命名。如按组成和结构有：共混聚酯、共（聚）聚酯、结晶聚酯、液晶聚酯、环型聚酯等；如按性能有：着色、阻燃、抗静电、吸湿、抗起球、增白、低熔点、增粘（高粘）、增强、阻燃增强聚酯等；如按用途有：纤维级、薄膜级、瓶级（瓶用）、塑料级、涂料级、粘合级聚酯等。

同时，各种分类之间还有综合和交叉。如按组成和结构分类的共混聚酯、液晶聚酯等与按性能分类的阻燃聚酯、抗静电聚酯都通称为改性聚酯；通常纤维级聚酯按其中消光剂 TiO_2 含量又可分为：（全）消光、半消光、有光、大有光，还包括着色、阻燃、抗起球、吸湿聚酯等；同样抗静电聚酯又包括纤维级、薄膜级等。

二、合成

聚酯（PET 和 PBT）合成在工业生产中主要有以精对苯二甲酸（PTA）或中纯度对苯二甲酸（MTA）与乙二醇（EG）/1,4-丁二醇（BG）为原料的直接酯化法（又称 PTA 法），和以对苯二甲酸二甲酯（DMT）与 EG/BG 为原料的酯交换法（又称 DMT 法）。

（一）原料的合成

原料 PTA、MTA 和 DMT，在石油化工生产中应为中间体，它们的原料主要是甲苯（C₇ 芳烃）、石油二甲苯（C₈ 芳烃、混合二甲苯）和 C₉ 芳烃。C₇ 芳烃和 C₉ 芳烃通过歧化和烷基转移反应转化为 C₈ 芳烃。混合二甲苯是由邻、对、间二甲苯等异构体的混合物。以混合二甲苯为原料生产对苯二甲酸和它的二甲酯，工业上主导技术路线是：混合二甲苯首先分离异构为对二甲苯；然后再氧化精制为 PTA 或经合并氧化酯化为 DMT。

原料 EG 和 BG，前者是以乙烯先氧化为环氧乙烷再水合为 EG；后者可以乙炔、丁二烯、丙烯和丁烷来合成。在工业生产中广泛应用的是乙炔法，乙炔与甲醛（水溶液）首先合成丁炔二醇，再加氢为 1,4-丁二醇。

改性聚酯原料间苯二甲酸和它的碳酸盐、对羟基苯甲酸、1,4-环己二醇，以及二甘醇、三甘醇等的应用，是差别化聚酯纤维和非纤用聚酯品种得以发展的基础。值得注意的是，间苯二甲酸和二、三甘醇是聚酯原料对苯二甲酸制备过程的副产物，它们作为副产物被分离出去，又作为改性剂添加进来；因此，如何调整聚酯原料生产工艺结构，是当前发展改性聚酯生产的重要课题。

（二）聚酯的合成

以 PTA 法和 DMT 法合成聚酯，又各具有间歇和连续两种工艺，每种方法和工艺都有其产生和发展的历史条件和趋势。1941 年聚酯的发明者 Whinfield 和 Dickson 就是利用经典的对苯二甲酸和乙二醇直接酯化缩聚的方法（即 PTA 法）合成了聚酯（PET），可是当时对苯二甲酸直接精制为 PTA 尚难以工业化，而首先工业化的却是 DMT 法。直到 60 年代，美国阿莫科公司实现了对二甲苯氧化法的对苯二甲酸精制的工业化生产，PTA 法才又重新开始一个新的发展阶段。

PTA 法与 DMT 法工艺过程，如图 1-1。从图中可见，在预缩聚后两者是一致的，两者优缺点比较，主要是在前一段。

PTA 法比 DMT 法有如下优点：

①PTA 法单耗少、成本低。因 DMT 分子中有两个甲酯基在酯交换过程中析出，因此 PTA 单耗低于 DMT 近 15%，而 PTA 的价格通常还比 DMT 略低，因而产品原料成本必然降低。

②PTA 法无甲醇生成，因而省去甲醇回收工序，流程简短并节省投资。而且也不存在甲醇防火防爆问题，可降低消防和安全要求。

③PTA 法 EG/PTA 配比通常低于 EG/DMT 配比，因此 EG 精制工序处理量小，有利于减少投资。近年 PTA 法工艺中 EG 已经直接循环利用，省去了 EG 精制工序。

（4）PTA 法可以利用 PTA 酸性自催化，省去了酯化催化剂，不会有催化剂沉积等问题。

PTA 法缺点主要是 PTA 对 EG 溶解度小，使 EG/PTA 打浆、输送和反应都比 EG/DMT 困难。

PTA 法和 DMT 法的连续工艺较间歇工艺有如下优点：

①在自控条件下，过程和设备长期处于稳定运行状态，产品质量好，没有间歇工艺各批产品的差别。

②产品聚酯熔体可直接纺丝，省去了熔体冷却、切粒、以及再干燥、熔融等工序，保证质量、降低成本，特别适用于高强工业丝生产。

③适应于大品种大批量生产。近年大型连续工艺已应用了柔性生产体系，解决了多品种

生产问题。

④可节省劳力和投资，日产 30t 和 60t 聚酯装置，可分别节省投资的 30% 和 60%。

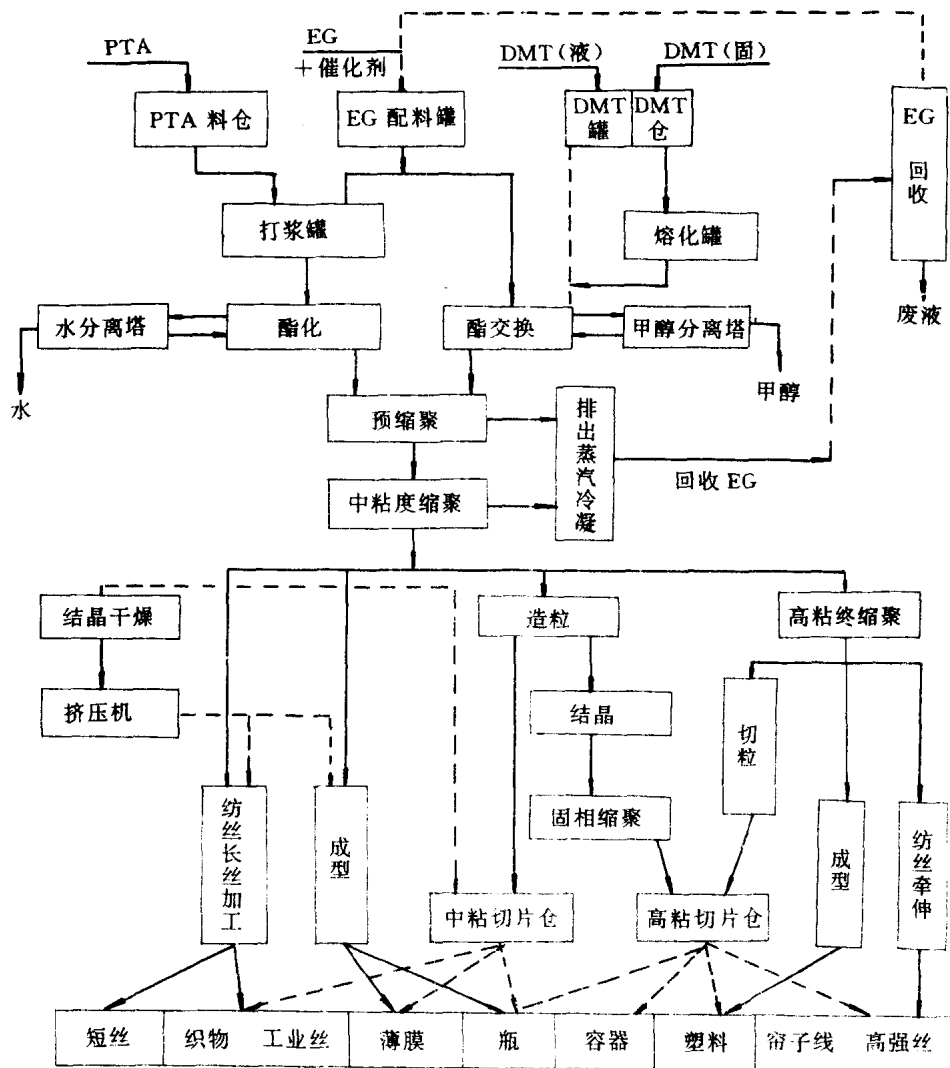


图 1-1 PTA 法与 DMT 法聚酯生产过程和应用

间歇工艺和连续工艺相比其优点是：

- ①可随时改变品种，适应市场需求。
- ②切片易贮存和远程运输。
- ③开停车影响远比连续工艺小。

(三) 聚酯应用

聚酯具有优良的物理、化学和机械性能。工业化生产以来，在国民经济中应用极广。由于它可纺性好，纤维织物有良好的服用性，耐皱、挺括、洗可穿，而且价格适宜，受到人们的欢迎，聚酯工业丝也获得了广泛应用。所以聚酯纤维是用量最大，发展最快的主导品种。聚酯生产首先是在聚酯纤维需求的推动下，获得了飞速的发展。

但是，普通聚酯和常规纤维还远不能满足人民生活 and 工业领域日益增长的需要，因此聚酯纤维差别化和非纤维应用品种的开发已是聚酯科技进步和生产发展的重要课题。

差别化纤维是通过物理和化学改性方法,生产的小批量、多品种、高附加价值产品。近年主要的方向是仿真(天然丝、毛、麻、羽绒和毛皮等),并在此基础上赋予纤维各种特殊功能而超真;聚酯工业丝在轮胎帘子线、传送带、高压胶管、围网丝等方面已经广泛应用。

非纤维应用主要是聚酯薄膜、包装容器(瓶)、工程塑料、涂料、粘合剂等,聚酯包装瓶产量增长最快。世界非纤维聚酯用量 1995 年可达 3.74Mt,占当年聚酯总产量的 26.6%。

第二节 聚酯发展历史及现状

一、世界聚酯工业

聚酯纤维是 1948 年由英国帝国化学公司成功地进行了工业试验,1953 年由美国杜邦公司应用酯交换法实现了工业生产。在此基础上世界各国广泛研究开发了聚酯生产技术和产品应用,奠定了聚酯工业发展基础。

60 年代,美国、日本、西欧、东欧、前苏联和我国相继建设了聚酯生产装置,发达国家开发了 PTA 法合成聚酯技术并实现了工业化,这一时期的发展特征是:

①原料资源从焦化芳烃转向石油芳烃、石油芳烃(甲苯、二甲苯)成为聚酯(PET)工业的基本原料。聚酯生产是构成石油化学工业的重要组成部分。

②日本应用德国 Henkel 技术,以苯酚或苯甲酸为原料合成了精对苯二甲酸,首先实现了直接酯化法聚酯工业化;美国阿莫科公司也相继解决了对二甲苯氧化法的对苯二甲酸精制,完成了 PTA 法聚酯生产。在此基础上进而开发了直接酯化法连续工艺,并相继在发达国家进行了工业生产。在生产技术领域里形成了 DMT 法和 PTA 法并存竞争的局面。

③在大力发展纤维级聚酯基础上开发聚酯在工业纤维和非纤维领域中的广泛应用,聚酯新技术突破和新品种开发,为聚酯生产大发展创造了有利条件。

70 年代聚酯相关领域的科学和生产技术进步,促进了聚酯生产装置向大型化自动化发展,世界聚酯产量成倍增长,这一时期发展特征是:

①以 PTA 为原料的直接酯化法连续工艺,在大型化、自动化的技术经济竞争中,逐渐成为聚酯生产的主导地位,成为发展的主流。

②在聚酯产量迅猛增长的同时,聚酯纤维的差别化和非纺织应用,以及聚酯非纤维应用领域大力开发 and 市场需求,促进聚酯科技在广泛的应用领域都取得了突破。

③亚洲(中国、韩国)聚酯和聚酯纤维工业崛起,而西欧聚酯纤维产量在 1975 年后即开始出现下降趋势。

80 年代大型聚酯和聚酯纤维工艺技术已趋成熟,生产发展中心已由美国、日本和西欧等发达国家向亚洲转移;发达国家集中力量发展聚酯高新技术和开发品种,生产向差别化纤维和非纤维聚酯转移。这一时期的发展特征是:

①在发展大型现代化 PTA 法聚酯的连续缩聚直接纺丝生产线基础上,开发了柔性生产体系,把大型化和多品种结合起来。

②聚酯非纤维应用比例和聚酯纤维差别化率加速增长。到 80 年代末期,发达国家(如日本)聚酯纤维差别化率已高达 50%,世界非纤维聚酯产品比例为四分之一。

③随着聚酯科技进步和生产技术发展,对聚酯结构与性能、改性与应用、工艺过程与设备的认识进一步深化,已开始走向聚酯高分子结构和形态设计,工艺和制品性能综合优化的新阶段。

二、我国聚酯工业

我国聚酯工业起步于 50 年代末期, 经过 60 年代的研究与发展, 以及自行开发工艺技术的工业化, 70 年代的大型聚酯装置引进和建设, 为我国 80 年代后聚酯工业的腾飞奠定了基础。发展历程可划分为三个阶段。

(1) 起步阶段

1950 年前后, 沈阳化工研究院、大连合成纤维研究所、上海染化七厂和上海涤纶厂等利用各自研究开发的技术, 以苯酚、苯甲酸和混合二甲苯为原料建设了 DMT 法和 PTA 法试验性生产装置。在此基础上, 化工部第一设计院和上海医药工业设计院等设计了聚酯工业生产装置, 并相继建成投产。为我国聚酯生产发展提供了基础。

(2) 引进和发展阶段

70 年代初期, 国家决定引进上海石化总厂、辽阳石化化纤公司和天津石化公司的三套大型聚酯生产装置; 后期又相继引进了燕山石化公司、上海石化总厂(二期)和仪征化纤总公司的大型聚酯装置, 总生产能力近 1 百万吨。建成投产后, 使我国聚酯年产量跃居世界前列; 同时引进了法国、日本和德国先进生产技术及建设管理经验, 为我国在高起点的基础上消化吸收、研究开发创造了有利条件。

(3) 发展和振兴阶段

通过聚酯装置引进和建设, 我国不仅掌握了当代世界发达国家主要聚酯生产技术, 同时还培养了一支聚酯科技队伍。这就为 80 年代中后期, 通过与国内外合资合作等多元方式, 对先期引进装置进行了一系列的改造和优化, 并引进又一批具有当代先进水平聚酯厂和高性能聚酯生产装置。我国聚酯研究开发单位也在引进技术高起点基础上推动着我国聚酯科技不断进步。

聚酯生产和应用的现状和发展趋势, 充分说明它不仅作为合成纤维主导品种有力地推动了纺织工业的结构调整, 而且它的具有优良性能的高技术制品已广泛应用于非纤维领域, 聚酯工业做为石油化学工业的一个组成部分已经成为国民经济的支柱产业之一

参 考 文 献

- [1] 王扶伟. 聚酯工业, 1991, (1~2): 81
- [2] 张师民. 合成纤维工业, 1985, (1): 38
- [3] Zimmer. Presentation of Zimmer's Polybutylene Terephthalate Process. Beijing, 1987

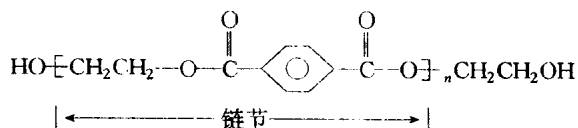
第二章 聚酯结构与性能

由对苯二甲酸和脂肪族二元醇酯化缩聚合成的聚酯，其结构特征是必然具有苯环、脂链和连接两者的酯基。无论是决定聚酯基本性质的分子链结构，还是决定其加工制品性能的聚集态结构，都是以此特征为基础的。同所有的高聚物一样，聚酯的物理、机械和化学性能等外在表现，都是由其内在的结构决定的。当然，内在结构决定外在的性能，是通过分子的链段和整体运动来体现的；分子运动又与外界的条件密切相关。

第一节 聚酯分子链结构和聚集态结构

一、分子链结构

以聚对苯二甲酸乙二酯（PET）为例，其结构如下所示：



聚酯高分子链中的重复单元，即聚酯链节为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ ；两端的羟基，通称为端羟基； n 为聚合度，其数值决定于链节的数量。

从聚酯链节的组成和结构可以看出，它包括刚性的苯环 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 和柔性的脂肪烃基

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，而直接与苯环相连的酯基 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 与苯环又构成具有刚性的共轭体系，从而制约了与其相连的柔性链段的自由旋转。由于聚酯链的刚性结构，必然使聚酯表现出较大的刚性。

聚酯链节的长度（恒等周期），以 X-射线衍射法测定为 1.075nm，按结构计算为 1.09nm，两者极为相近。

聚酯高分子链长度与其聚合度 n 或分子量相关。通常平均聚合度超过 50、分子量超过 1000、分子链长度超过 50nm 的聚酯，才具有高分子特性；平均聚合度超过 80 的聚酯，才具有良好的可纺性。

PET 分子链柔性结构中的 C—C 键和 C—O 键可以旋转，因 C—C 键两端碳原子均带有氢，空间位阻大于 C—O，所以绕 C—O 键旋转的势能低于绕 C—C 键旋转的势能。如将 PET 分子链段 $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ 中相连的 C—C 和 C—O 键 $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 置于直角坐标中（如图 2-1），若键角 θ_1 和 θ_2 不变， b_1 键置于 z 轴方向， b_2 键绕 b_1 沿锥面旋转，同样 b_3 键绕 b_2 键旋转。由于各键端原子连结的原子（基团）间的斥力，使键在内旋转中各位置所受阻力不同（如图 2-2）。反式 T 和旁式 G、 $\bar{B}$ 交叉构象在势能低谷；顺式 $C_1 \sim C_4$ 重叠构象则在势能高峰。如链段 $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CO}-$ 的旋转异构体，以全反式 TTTT 为 0.00，其相对分子内势能列于表 2-1。由于反式分子链整体上近于平面构象，

势能低，易结晶成为晶形；而顺式则偏离平面，势能高，难以结晶，故一般为非晶形。但是，PET 分子链整体上仍近似于平面构象，是一种分子链具有平面构象的线型高分子。

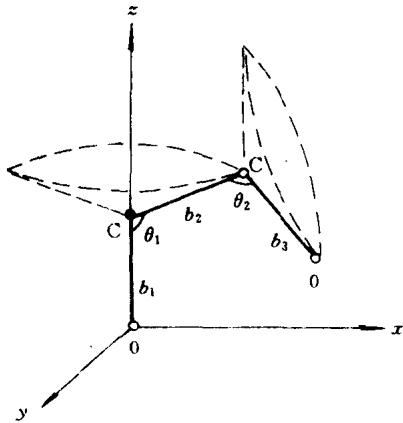


图 2-1 PET 分子链 O—C—C—O 单键内旋转
 $\theta_1 = \theta_2 = 110^\circ$; $b_1 = b_3 = 0.143\text{nm}$; $b_2 = 0.154\text{nm}^{(1)}$

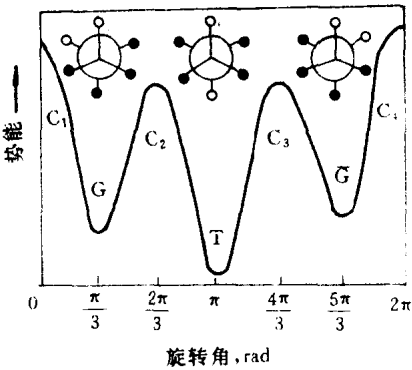


图 2-2 单键内旋转的构象和势能关系
 ○—氧；●—氢

从组成聚酯链节的原子、基团和价键来看，聚酯是属于极性的，由于它们的共轭和诱导作用，可能产生氢键，因此它必然具有极性高分子的通常性能。

表 2-1 CO—O—CH₂—CH₂—O—CO 旋转异构体分子内势能^[4]

旋转异构体	相对 TTTT 势能, kJ/mol	旋转异构体	相对 TTTT 势能, kJ/mol
GTGTG	-12.5	GTGGG	-6.07
GTGT $\bar{G}$	-11.6	TTGTG	-5.02
GT $\bar{G}$ TG	-10.1	TTGGG	-3.81
GGGT $\bar{G}$	-8.41	TGGTG	-1.93
GTGGT	-7.99	TGGGG	-0.17
TTGTG	-7.28	TTGTT	-0.04
GGGGG	-6.90	TTTTT	0.00

二、分子量

与任何高聚物一样，聚酯也是分子量不同的分子聚集体，通常测得的分子量实际上是一种统计平均值。分子量以及分子量分布是聚酯的结构参数，并直接关系到产品加工过程和性能特征。

高聚物的平均分子量，按统计平均方法通常有四种，即数均分子量 ($\bar{M}_n$)、重均分子量 ($\bar{M}_w$)、粘均分子量 ($\bar{M}_\eta$) 和 z 均分子量 ($\bar{M}_z$)。聚酯常用的是前三种。聚酯常用它的特性粘度 (数) $[\eta]$ 来表征平均分子量的大小。

聚酯 (PET、PBT) 的数均和重均分子量可采用端基 (OH、COOH) 分析法 (数均)、膜渗透法 (数均) 和光散射法 (重均) 测定。通常其数均分子量在 1~3 万之间。

理想的均匀单分散系，分子大小相同，则 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$ 。聚酯是非均匀的多分散系，所以， $\bar{M}_w > \bar{M}_n$ ，也就是 $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 1$ 。因为 $\bar{M}_w$ 随分散性增高而增大，则 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 随之增大，

所以通常以 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 的比值称为高聚物分散系数 D ，以此来表示它的多分散性。

高聚物的多分散性主要取决于合成过程的特点，通常缩聚产物聚酯的 D 为 2 左右；自由基聚合产物的 D 为 3~5。如聚合中发生变化、凝胶及非均相离子型聚合，则产物将更分散， D 可达到 25~30。

粘均分子量 ($\bar{M}_\eta$) 是用粘度衡量长链高聚物分子量的统计平均值。

粘度法测定的是溶液的特性粘度 $[\eta]$ 。聚酯的 $[\eta]$ 通常是采用苯酚/四氯乙烷、邻氯苯酚和间甲酚等的溶液，以毛细管粘度计测定的。因为它的溶液粘度随着温度发生显著变化，因而测定过程必须在恒温浴中进行。

$[\eta]$ 是无限稀释的溶液中，高分子的分子链对溶剂分子流动的阻碍程度。因此， $[\eta]$ 与分子量和链的形状有关。

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$$

式中 c 为溶液浓度， η_r 为相对粘度， η_{sp} 为增比粘度，两者的关系式为

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

常用的稀溶液粘度表征还有比浓粘度和固有粘度（比浓对数粘度）：

$$\text{比浓粘度} = \eta_{sp}/c$$

$$\text{固有粘度} = \ln \eta_r / c$$

不同线型聚酯分子，可通过 $[\eta]$ 与分子量关系的 Mark-Houwink 方程来计算粘均分子量。

$$[\eta] = K\bar{M}_\eta^\alpha$$

式中 K 、 α 是与高聚物、溶剂、温度有关的体系常数。已有文献提供了大量数据可供选用^[3]。

根据 $[\eta]$ 与分子量关系方程，可导出 $\bar{M}_\eta$ ：

$$\bar{M}_\eta = \left[\sum_i w_i M_i^\alpha \right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

K 、 α 的随意性很大，选用 K 、 α 文献值通过 $[\eta]$ 与分子量关系方程进行计算时，必须注意它的适用溶剂体系、温度和分子量范围等。对线型聚酯体系，分子链呈线团状， $\alpha = 0.5$ ；在适宜溶剂中线型大分子链舒展时， α 趋近于 1。故 α 通常在 0.5~1.0 之间变化。如 25℃ PET 的苯酚-四氯乙烷 (1:1) 混合溶液，其 $[\eta]$ 可由下式计算^[4,6]：

$$[\eta] = 2.5 \times 10^{-4} M^{0.82}$$

$$[\eta] = 1.27 \times 10^{-4} M^{0.86}$$

30℃ PBT 的苯酚-四氯乙烷 (3:2) 混合溶液， $[\eta]$ 与分子量 ($\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w$) 的关系方程如下^[6]：

$$[\eta] = 1.29 \times 10^{-2} \bar{M}_n^{0.81}$$

$$[\eta] = 7.39 \times 10^{-3} \bar{M}_w^{0.871}$$

在聚酯生产中，可利用测定物料的熔体粘度（以 η_m 表征），以控制产物的分子量，使聚酯产品质量控制在标准范围内。

熔体粘度是熔体分子内摩擦的量度，对温度很敏感。分子量增大，熔体粘度增加；温度

升高, 熔体粘度降低。熔体粘度与分子量和温度的关系, 通常以 Flory 方程表示。当 PET 的 $\bar{M}_w$ 为 20000~30000, 温度 270~300℃ 时, Flory 方程为:

$$\lg \eta_m = -12.10 + 0.017 \bar{M}_w^{\frac{1}{2}} + \frac{7000}{T}$$

式中 η_m 为熔体粘度, T 为绝对温度, K。

熔体粘度常用旋转式粘度计和毛细管式粘度计测定, 这两种方法均已在聚酯连续生产线的在线分析中使用。

根据实测结果, 列表 2-2。从表可见, 温度 280℃, 特性粘度 $[\eta]$ 由 0.60 增到 0.70, 熔体粘度 η_m 增加 1 倍多; 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.65 的熔体, 温度由 300℃ 降至 280℃, η_m 增加近 1 倍。此外, 添加剂、改性剂等和过程的条件对聚酯的 η_m 也有不同程度的影响, 因此在聚酯生产和加工过程中, 必须综合控制各种条件和影响因素, 才能获得预期的结果。

表 2-2 PET 的不同温度下的 $[\eta]$ 和 η_m 关系

$\eta_m, \text{Pa}\cdot\text{s} \times 10^{-3}$ $[\eta]$	0.50	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
$t/^\circ\text{C}$								
280	1120	2800	4200	6080	6610	11880	16070	21480
290	790	1960	2950	4270	6060	8350	11330	14790
300	144	1420	2140	3100	4400	6060	8210	10970

三、分子量分布

在分子量不同的分子聚集体中, 不同分子量组分的相对比例和含量, 即它的多分散性, 用分子量分布表示。

早期聚酯分子量分布的测定, 多采用沉淀分级法和溶解分级法^[7], 但这两种方法使用溶剂量大、测定时间长 (1~2 周); 后采用可快速测定的浊度滴定法, 但因理论和实际都存在一些尚难解决的问题, 近年已逐渐被先进的凝胶色谱 (GPC) 法所取代。GPC 法最大特点是速度快, 得到的色谱曲线可直接换算为微分分子量分布曲线, 测每个样品只需 1~2h。

GPC 是利用一根或多根装有多孔性填料 (凝胶) 的柱子, 将聚酯 (PET 或 PBT) 配制或稀溶液, 从柱顶注入 0.5~2.0ml, 然后用溶剂连续淋洗。柱底部流出液中的溶质分子, 即按分子大小分离: 依大小逐级流出, 大的先流出, 直到最小的分子流出为止。

GPC 柱中填装具有一定孔径分布的多孔凝胶, 淋洗时不同大小体积的溶质分子随着溶剂分子向胶孔扩散, 如溶质分子大到不能进入孔内, 只在凝胶粒间隙中流动 (即排斥体积最大), 必然首先被淋洗出。随着溶质体积减小, 可进入的凝胶孔的体积越大, 即其排斥体积越小, 直到其分子体积小可以自由进出凝胶孔, 则其排斥体积最小, 这通称为体积排斥机理。

聚酯分子从大到小顺次被淋洗出来, 其淋洗体积 V_e 为:

$$V_e = V_0 + K_d V_i$$

式中 K_d 为分配系数, 与溶质分子体积和分子量有关; V_0 为凝胶粒间的体积; V_i 为凝胶的孔体积。

当 $K_d = 0$, $V_e = V_0$, $K_d = 1$, 则 $V_e = V_0 + V_i$ 。 V_e 与分子量 M 之间的关系曲线, 通常称为 GPC 淋洗曲线, 它能反映聚酯的分子量和分子量分布状况。通常用 $\lg M$ 与 V_e 的关系式表示, 称为校正曲线方程。

$$\lg M = A + BV_e$$

A、B 为常数,与 GPC 柱的特性有关,可通过实验测定。选用 PET 标样用 GPC 法测得:

$$\lg M = 6.3562 - 0.6128 V_e$$

据此,可以计算 PET 的平均分子量 $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 和分散系数 $D^{[8]}$ 。

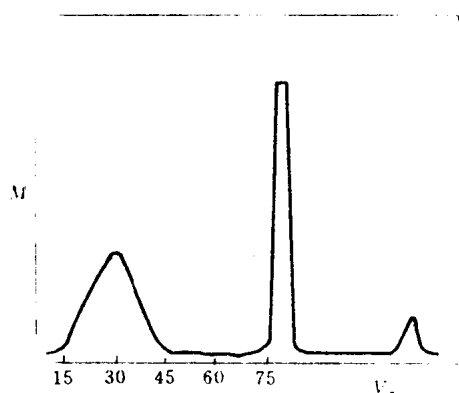


图 2-3 PET 分子量分布测定时的淋洗谱图

采用此法的主要难点是溶剂和淋洗剂的选择。常用的溶剂间甲酚等具有粘度高、有毒、腐蚀和在高温下溶质聚酯易降解等问题。姜尔芳^[9]根据 PET (溶度参数 9.7~10.7) 与氯仿 (溶度参数 9.3) 的溶度参数相近易溶的规则,选用了邻氯苯酚-氯仿的新溶剂-淋洗剂体系。在 90~100℃ 下邻氯苯酚中溶解 PET 后,以氯仿在室温稀释;GPC 柱在室温下用氯仿进行淋洗操作,获得较好结果。所得淋洗谱图见图 2-3;计算结果列于表 2-3。此后 Jabarin 等也利用与姜尔芳相似的体系,获得了相近的结果^[10]。

图中 PET 淋洗曲线的尾部小峰,通常为高粘度的低分子环状齐聚物,故所得的分散指数 D 应低于实际值。从表 2-3 中可见,不同催化体系合成的 PET 和不同加工工艺过程所得到的 PET 制品,分子量和分子量分布都有相应的差别。

表 2-3 GPC 法测定 PET 分子量和分子量分布结果

试 样		$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$M_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n(\text{GPC})$
薄 膜	1#(拉伸好)	16900	9460	1.79	12800
	2#(拉伸差)	18000	10100	1.78	13700
	3#(拉伸好)	17300	9900	1.74	13200
	4#(拉伸差)	16400	9190	1.78	12500
切片与纤维	进口小粒切片	18000	9450	1.90	13800
	进口料卷绕丝	19000	10200	1.86	14000
	国产小粒切片	30600	14600	2.10	22500
	国产料卷绕丝	21200	10600	2.00	16000
不同催化体系切片	催化剂 A	19300	9790	1.97	14200
	催化剂 A	18800	9470	1.98	14000
	催化剂 B	21100	11900	1.77	15500
	催化剂 B	21700	12200	1.78	15500
	催化剂 C	19000	11200	1.70	15500
	催化剂 C	20700	11200	1.85	15500

四、聚集态结构

聚酯的聚集态结构包括晶态、非晶态、取向态和与添加物组成的织态结构等。它们与聚酯的成型加工条件和加工制品的性能具有密切的关系。

(一) 高分子链间的作用力

聚酯分子链间的作用力,通常为范德华力,它与分子链价键的主价力不同,不是化学键力,而是一种分子间的物理引力,又称次价力。由于聚酯是一种线型极性高分子,是分子链中原子、基团和价键的极性和诱导作用的综合,它既有取向力、诱导力和色散力,还可能

范德华力以外的氢键作用力。当然，分子间作用的单元次价力远低于化学键的主价力（键能），一般只有 4.2~42kJ/mol，但它对聚合物物理机械性能、甚至化学性能都有着重要影响。这对于具有极性的聚酯高分子链间作用力的影响更加重要，因为它对聚酯聚集态结构和性能都有决定性的作用。通常相邻的线型聚酯高分子链间的最短距离为 0.35~0.40nm。据计算，通常聚合度为 15~20，其次价力即可相当于主链的化学键强度；若聚酯高分子平均聚合度超过 100，则其次价力远超过其主链的化学键强度，故受外力断裂，必将是多从主价键开始，而后才产生分子链间的滑脱现象。显然分子链间作用的次价力与聚酯制品的强度有关，制造高强度聚酯纤维（>70cN/tex）和聚酯瓶，通常需要高粘度（分子量）聚酯原料，即分子间次价力能随分子量增加而增大。

(二) 聚酯晶体结构与形态

PET 和 PBT 都具有良好的结晶性，在它们的玻璃化温度以上和熔点以下的温度范围内，于相应的条件下可以结晶为晶体。

聚酯晶体，通常属于三斜晶系，空间群为 $PT-C_2^1$ ，晶胞中链节数 N 为 1；但由于聚酯中的苯二甲酸和二醇的组成和结构的不同，其晶体参数（ a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ ）也各不相同。PET、PEI 和 PBT 晶体的主要参数如表 2-4 所列^[11]。

表 2-4 PET、PEI 和 PBT 晶体参数

聚酯链结构	晶系、空间群、晶格常数、晶胞中链节数(N)	结晶密度、 ρ/cm^3
PET $\{ \text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \}_n$	三斜, $P\bar{1}-C_2^1$, $a = 0.456\text{nm}$, $b = 0.594\text{nm}$, $c = 1.075\text{nm}$, $\alpha = 98.5^\circ$, $\beta = 118^\circ$, $\gamma = 112^\circ$, $N = 1$	1.455
PEI $\{ \text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \}_n$	三斜, $P\bar{1}-C_2^1$, $a = 0.541\text{nm}$, $b = 0.635\text{nm}$, $c = 2.12\text{nm}$, $\alpha = 116.5^\circ$, $\beta = 135.5^\circ$, $\gamma = 83.5^\circ$, $N = 1$	1.470
PBT $\{ \text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \}_n$	α 型; 三斜, $P\bar{1}-C_2^1$, $a = 0.483\text{nm}$, $b = 0.594\text{nm}$, $c = 1.159\text{nm}$, $\alpha = 99.7^\circ$, $\beta = 115.2^\circ$, $\gamma = 110.8^\circ$, $N = 1$	1.40
	β 型; 三斜, $P\bar{1}-C_2^1$, $a = 0.495\text{nm}$, $b = 0.567\text{nm}$, $c = 1.295\text{nm}$, $\alpha = 101.7^\circ$, $\beta = 121.8^\circ$, $\gamma = 99.9^\circ$, $N = 1$	1.28

聚酯分子为线型高分子，作为线型高分子链，由于链的内旋转形成多种复杂的空间构象和旋转异构体，而且链间相互缠绕；因此熔体冷却难以得到完整的晶体，通常是夹杂有一定量的非晶区的晶态结构。

1. PET 晶体结构与形态

PET 晶体的结构如图 2-4B^[12]，(a) 是垂直于晶面 010 的投影图，(b) 是沿 c 轴的投影图；晶体的分子构象，如图 2-4 (a)。由于 PET 分子近似一个平面构象，容易形成紧密的堆积。以苯环为中心包括对位两个酯基形成的共轭体系平面内，苯环与酯基成 6.2° 角；而链节中 CH_2-CH_2 键绕 $\text{O}-\text{CH}_2$ 键旋转，产生与苯环平面约 20° 角的偏离。

PET 的主要晶体形态为球晶，通常是从 PET 玻璃体、熔体结晶时形成的。它是按圆球形对称沿半径方向排列，由拉长了的螺旋形晶片所组成。玻璃态的 PET 在玻璃化温度（ T_g ）以上和熔点（ T_m ）以下退火，也可以得到球晶结构。当球晶直径小于光的波长，则