

聚酯化学·物理·工艺

杨始堃 陈玉君 著

中山大学出版社

0633.12
4740

聚酯化学·物理·工艺

杨始堃 陈玉君 著

江苏工业学院图书馆
藏书章

中山大学出版社

· 广州 ·

(粤)新登字 11 号

版权所有,不得翻印

图书在版编目(CIP)数据

聚酯化学·物理·工艺/杨始望,陈玉君著. —广州:中山大学出版社,1995.3

ISBN 7-306-00840-4

I. 聚… I. ①杨… ②陈… II. ①聚酯-化学性质 ②聚酯-物理性质 ③聚酯-工艺
过程 N.O633.12

中山大学出版社出版发行

(广州市新港西路 135 号)

广东第二新华印刷厂印刷 广东省新华书店经销

787×1092 毫米 16 开本 19.25 印张 47 万字

1995 年 3 月第 1 版 1995 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—1500 册 定价:56.00 元

内 容 提 要

本书是以作者的工作成果为主写成的,既是一本以聚酯为典型,论述有关高分子学科原理和新见解的学术性论著,又是一本结合实际较系统全面地分析和解决聚酯生产问题的专业书。第1章介绍聚酯的发展与现状;第2、第3章是关于聚酯合成和化学性质;第4、第5章为聚酯结构和性能;第6、第7章介绍纤维、薄膜和塑料等成形工艺与聚酯化学、物理性能的关系,第8章述评了聚酯质量指标的一些问题。书中关于结晶完整性、溶剂诱导结晶、双冷结晶峰,聚酯热降解等等新见解、新发现,无疑是很有理论和实际意义的成果。

本书可供科研单位、生产厂从事高分子科学的研究人员、技术人员,以及高等院校高分子专业教师、研究生阅读。

序

聚酯已跨进第二个 50 年！

聚酯已成为年产千万吨级的高分子材料！

聚酯已进入千家万户！

从事聚酯研究已 35 年了，回头再看 50 年代开始所做的工作，今日已枝壮叶茂，果实丰硕，看到祖国聚酯工业从无到有，从小到大，已成了解决十几亿人民穿衣的“桑基和棉田”，深受鼓舞。

聚酯的研究，不仅为其应用和工业生产进步做出了不可磨灭的贡献，而且也高分子学科理论的创立和发展起了重要作用。

不断总结实践和研究新问题，深化对结构与性能的本质认识，是高分子科学不断进步和发展的基础。这个思想策使我们进行本书的写作以奉献给祖国的四化。

本书是以我们的工作成果，特别是近 20 年的工作成果为主写成的。近 20 年来，结合我国生产实际进行了较系统全面的应用和理论研究，书中编入了我们从中取得的新发现和成果，从而使本书具有我们独特的新见解。例如：结晶晶胞参数可变、异常球晶和螺旋状球晶形态、冷结晶双峰、溶剂诱导结晶、平衡熔点和晶点本质、分子的等距热降解的相对分子质量分布论据、关于共聚组分是否进入晶区和共聚组分化学结构对熔解焓变关系的论述、催化剂与结晶性能关系、成膜工艺和结构分布等等，无论是对高分子科学理论，还是对聚酯生产的实用方面，都是很有意义的。

理论和实际结合，从具体到一般规律，是本书写作的指导原则，也就是说以具体的聚酯为典型对象，从理论和应用基础两方面加以概括，力图使本书不只是一部有关聚酯的专业书，而且是一本论述有关高分子原理应用和新见解的学术性论著，是作者的意愿。虽然我们自知受水平所限，难以达到这个高要求，但愿努力朝这方向去做，希望它能起到抛砖引玉的作用，既促进学术的交流和共同提高，又促进聚酯工业进一步发展。

长期以来，我们的研究工作得到化工部二局、汕头感光胶片厂、第二胶片厂、东方绝缘材料厂等的大力支持，没有这个支持，便没有这些成果，也写不出这本书。此外，我们在进行科学研究和写作本书的过程中，还得到杨焕兴、张师民、林里辉、程玉镜等先生的帮助和鼓励，在此，我们表示衷心的感谢。

作 者

1992 年于中山大学

目 录

1 概 述	(1)
1.1 聚酯工业概况	(1)
1.1.1 开发和发展	(1)
1.1.2 我国的聚酯工业	(2)
1.2 聚酯加工应用工业概况	(3)
1.3 聚酯与高分子科学	(4)
2 合 成	(5)
2.1 缩聚反应理论简介	(5)
2.1.1 平均聚合度	(5)
2.1.2 相对分子质量(或摩尔质量)分布	(6)
2.2 原料的合成和要求	(7)
2.2.1 对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯	(7)
2.2.2 间苯二甲酸和间苯二甲酸二甲酯	(24)
2.2.3 3,5-二羧基苯磺酸(5-磺酸间苯二甲酸)	(26)
2.2.4 氯化对苯二甲酸及其二甲酯	(27)
2.2.5 对羟基苯甲酸和对乙酰氧基苯甲酸	(28)
2.3 聚酯树脂合成和工艺技术	(29)
2.3.1 酯交换法	(30)
2.3.2 直接酯化缩聚法	(39)
2.3.3 间歇工艺和连续工艺	(42)
2.3.4 添加物的应用技术	(45)
2.3.5 高摩尔质量聚酯的制造	(47)
2.3.6 共缩聚	(51)
3 聚酯的化学和物化性质	(55)
3.1 化学结构	(55)
3.1.1 摩尔质量与其分布	(55)
3.1.2 构象	(60)
3.1.3 细微结构	(63)
3.1.4 环状聚合物	(67)
3.2 化学性质	(68)
3.2.1 水解	(68)
3.2.2 醇解	(70)
3.2.3 热降解	(73)

3.2.4	热氧降解	(78)
3.2.5	胺解	(83)
3.2.6	酯交换反应	(83)
3.2.7	接枝共聚反应	(84)
3.2.8	老化	(85)
3.3	溶液性质和摩尔质量测定	(87)
3.3.1	溶解和析出	(87)
3.3.2	摩尔质量测定	(90)
3.3.3	凝胶色谱和摩尔质量分布测定	(91)
4	物理结构, 聚集态	(105)
4.1	非晶态	(106)
4.2	结晶结构	(108)
4.2.1	晶胞、晶胞参数和晶相密度	(108)
4.2.2	晶体中分子链的构象	(113)
4.2.3	片晶	(114)
4.3	结晶态	(117)
4.3.1	球晶形态的观测	(117)
4.3.2	聚酯的球晶	(120)
4.3.3	聚酯结晶态模式	(123)
4.4	取向态	(125)
4.4.1	取向的表征	(125)
4.4.2	取向态结构和形态研究方法	(126)
4.4.3	取向 PET 的形态和结构	(127)
5	物理性能	(129)
5.1	结晶性能	(129)
5.1.1	结晶动力学	(129)
5.1.2	温度的影响	(132)
5.1.3	拉伸的影响与应力诱导结晶	(135)
5.1.4	溶剂诱导结晶	(137)
5.1.5	化学结构和组成的影响	(139)
5.2	热性能	(146)
5.2.1	研究热性能的方法	(146)
5.2.2	熔点和熔解焓变	(149)
5.2.3	玻璃化转变和比热容	(158)
5.2.4	结晶的热效应和应用	(164)
5.3	机械性能	(171)
5.3.1	静态力学性能	(171)
5.3.2	动态力学性能	(177)
5.4	电性能	(186)

5.4.1	常规电性能	(186)
5.4.2	电学性能与温度关系	(187)
5.4.3	分子链结构与电性能	(189)
5.5	光学性能	(191)
5.5.1	PET 的折光率和双折射	(191)
5.5.2	透明性和消光	(192)
5.6	渗透性能	(193)
5.7	流变性能	(193)
5.7.1	流变测量	(194)
5.7.2	熔体纺丝	(195)
5.7.3	聚酯熔体粘度	(198)
6	应用与加工成形	(201)
6.1	短纤维	(201)
6.1.1	短纤维的纺制	(202)
6.1.2	短纤维生产工艺分析	(204)
6.1.3	无纺布与低熔点纤维	(207)
6.2	长丝	(209)
6.2.1	长丝的纺制	(209)
6.2.2	高速纺丝工艺分析	(212)
6.3	薄膜	(227)
6.3.1	二步法双轴拉伸制膜工艺	(227)
6.3.2	薄膜的生产工艺和质量问题	(234)
6.4	聚酯瓶	(242)
6.4.1	一步法注拉吹制瓶工艺	(242)
6.4.2	型坯和产品质量分析	(243)
6.4.3	结晶熔点与工艺	(245)
6.5	工程塑料	(244)
6.5.1	注塑成形	(245)
6.5.2	快速结晶	(246)
6.5.3	增强和改性	(249)
7	聚酯加工工艺的基本特点	(253)
7.1	烘干	(253)
7.1.1	微量水测定	(253)
7.1.2	烘干过程原理	(254)
7.1.3	烘干中化学和物理结构变化	(255)
7.1.4	工艺条件和设备	(257)
7.2	熔融塑化	(259)
7.2.1	树脂在挤出机内的熔融	(259)
7.2.2	树脂在挤出过程中的降解	(262)

7.3	结晶性能对加工工艺的主导作用	(263)
7.3.1	非晶态拉伸	(263)
7.3.2	PBT 纺丝的自伸长问题	(265)
8	树脂质量指标和要求	(267)
8.1	质量标准	(267)
8.1.1	PET 树脂	(268)
8.1.2	PBT 树脂和塑料	(273)
8.2	质量指标述评	(274)
8.2.1	特性粘度及相关指标	(274)
8.2.2	熔点(软化点)	(277)
8.2.3	一缩乙二醇(二甘醇)	(279)
8.2.4	热稳定性和端羧基含量	(280)
8.2.5	凝聚粒子、可过滤性与可纺性	(281)
	参考文献	(284)

1 概 述

二元酸与二元醇缩聚而成的高分子化合物为线型聚酯。前人研究过的不下 100 种，然而，实现工业化生产或获得应用的只有少数。其中，第一个工业生产，且是当今产量最大的是聚对苯二甲酸乙二酯（PET），我国俗称为涤纶。因此，以对苯二甲酸为主要二元酸，能作为材料主要成分应用的线型聚酯，包括 PET，聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）及某些共聚酯或聚酯系列，通称为涤纶类聚酯，简称聚酯。

1.1 聚酯工业概况

1.1.1 开发和发展

美国杜邦（Dupont）公司在 40 年代便研究以聚酯做合成纤维，但由于用的是脂肪族的二元酸和二元醇，而未获得成功。实现聚酯纤维工业化的是英国。1941 年 Whienfield 和 Dikson 等合成了 PET 树脂，1953 年用它制得的合成纤维以 Terylene 商品名进入市场，这是聚酯工业发展道路上一段值得回顾的历史。

由于 PET 合成纤维的性能优良，并随着石油化工的发展，有了丰富的原料，再者生产树脂的工艺流程较短，技术上和经济上困难较少，因此聚酯合成纤维取得了迅速的发展，一跃而成为合成纤维之首，如表 1-1 和 1-2。

表 1-1 世界合成纤维的生产量与生产能力

单位：kt

	聚丙烯腈	尼龙及芳香族尼龙	聚酯	合计
1984 年*	2 309	3 324	6 212	11 898
1985 年* 长 丝	3	2 738	2 749	5 526
短纤维	2 408	659	3 809	6 989
合 计	2 411	3 397	6 558	12 515
1986 年**	2 838	4 308	8 747	16 126
1987 年** 长 丝	7	3 542	3 794	7 414
短纤维	2 896	890	5 284	9 231
合 计	2 903	4 432	9 078	16 645

注 摘自：海外的化纖近況，1986，（9）：5

* 生产量

** 生产能力。

表 1-2 我国化纤各品种的产量

单位: kt

	腈 纶	锦 纶	涤 纶		化 纤 总产量
			长丝	短纤维	
1986 年	74.0	74.4	125.4	456.1	1 017.3
1987 年	74.7	90.9	224.8	496.2	1 175.0
增长率/ 10^{-2}	1	21.7	79	88	15.5

50 年代以来,对 PET 又做了大量的研究工作,包括树脂合成、改性、结构与性能、加工工艺等,每年发表的论文、报告及专利等都在 400~500 篇以上。与此同时,人们还研究了 PET 树脂的一系列同系物的结构与性能,在现代高分子的理论和进步的技术相配合下,于 1969 年又开发出新型热塑性树脂 PBT 等。现在 PBT 每年以 20% 左右的速度增长,已成为五大工程塑料之一,年产量达 10×10^4 t,在电子电器、汽车和机械制造领域,获得越来越多的应用。

1.1.2 我国的聚酯工业

从研制和实现工业生产,大致可划为三个阶段。

(1) 研制到工业生产阶段^[1~3]

PET 树脂合成的研制工作始于 50 年代中期,有中山大学、大连合成纤维研究所、沈阳化工研究院、上海等处,与国外相比起步并不算晚,

1958 年 3 月全国化学纤维与塑料研究工作协调会在北京召开,涤纶(当时译为特丽纶)被确定为进行全国协作攻关的三种合成纤维之一。在此期间,除中山大学采取从松节油出发制取对苯二甲酸的技术路线外,沈阳、大连和上海等地均采用转位法(Henkel 法),即由邻苯二甲酸酐制邻苯二甲酸钾盐,再转位制得对苯二甲酸的技术路线。合成 PET 的工艺路线是为酯交换法。作者有幸参加了这项攻关工作,目睹我国首批 3t PET 树脂的诞生。

50 年代末,上海完成了华亨厂转位法生产对苯二甲酸和华侨厂酯交换法合成 PET 树脂的生产配套,标志着我国聚酯工业从研制进入工业生产的阶段。

这一阶段以煤化学为特征。从煤焦油的萘等出发合成对苯二甲酸这一技术路线,在石油化工刚起步,我国石油资源未明的这个时期,应当说是切合实际的。

(2) 原料路线转轨及工艺进步阶段

60 年代,世界石油化学工业进入了发展时期,从石油裂解、芳化取得二甲苯,并分离出高纯的对二甲苯(PX),再经氧化制得对苯二甲酸或其二甲酯的技术。如 Witten 法、Amoco 法等,获得成功,而且进入了工业化,Henkel 法逐渐为它取代。

对于我国来说,60 年代初大庆油田的建成和石油的开采,为我国石油化工展现了美好的前景。大连合成纤维研究所和原北京合成纤维研究所等开展了 Witten 法和 Amoco 法方面的研究,限于我国混合二甲苯分离技术尚未成熟,因此,采用了以混合二甲苯为原

料,经 Amoco 法氧化成混合苯二甲酸,然后以 Henkel 法转位合成对苯二甲酸的工艺路线,并在大连和岳阳建成 5 000 t/a 的生产装置,使我国 PET 生产能力达到 25 000 t/a,同时使原料路线从煤化学为主的路线开始转轨到石油化学方面来。

这个阶段从 60 年代初到 1969 年底岳阳化工总厂建成,前后 10 年左右,先后建成的大小生产装置近 70 个。虽然由于原料不足,或在技术上、经济上的困难等原因,在成套引进大型石油化工装置之后,多数都停了产,或仅保留缩聚部分装置,用购进的原料生产 PET 树脂,但在这一阶段造就了我国一代技术骨干力量,他们为聚酯生产技术的进步、PET 树脂的加工工艺做了大量的工作,取得许多成果,为第三阶段的到来,为吸收消化引进技术打下了基础,作了技术的准备。还应指出,尽管这阶段建成的生产装置及生产中还存在着这样或那样的问题,但在部分解决我国人民穿衣和工业急需上起到了重要的作用,同时,涤纶的优点或长处逐渐为人们认识和肯定,这就奠定了它势必进一步发展的地位。

(3) 引进、消化吸收阶段

从国家批准成套引进大型石油化工设备的 1972 年起,我国聚酯工业进入了产量迅速上升、品种不断增加的阶段,这阶段的特征是引进、消化吸收和快速发展。1973 年初召开的三大合成材料会议,重点讨论了如何发展石油化工的问题,对原料路线、生产装置规模等问题作了明确的规定,对我国石油化工的发展,包括聚酯工业的发展,起了推动作用。

70 年代,北京燕山、上海金山、天津、辽阳四个石油化工公司的建成,引进的四套大型聚酯生产装置投产,使我国聚酯的生产能力迅速增至 23.3×10^4 t/a。1978 年底签订建设的扬子石油化工公司 45×10^4 t/a 对苯二甲酸及江苏仪征化纤厂 53×10^4 t/a 聚酯的项目,现已投产,加上上海石化总厂(金山)二期工程的 20×10^4 t/a 聚酯生产装置于 1985 年建成投产,以及各省市在开放的政策下,自筹资金建设的聚酯生产线,到 1990 年我国 PET 的生产能力达 130×10^4 t/a,预计到 2000 年可达 180×10^4 t/a。

以上简介的情况未包括台湾省,据一些资料表明,台湾的聚酯工业非常发达,其 1989 年的生产能力为 118.9×10^4 t/a,居世界第二位。台湾的聚酯纤维生产能力为 168×10^4 t/a,仅次于美国,其中聚酯长丝为世界第一大产地。

北京市化工研究院等单位于 70 年代后期研制 PBT 成功,80 年代初投入生产,现有的生产能力为 2 000 t/a 左右。

1.2 聚酯加工应用工业概况

PET 主要用作纤维,除短纤维外,还有长丝、工业丝。我国在引进 PET 树脂生产装置的同时,还引进了技术上先进的纺丝技术,如国外 70 年代开发的高速纺丝技术,水膜牵伸 FDY(全取向丝)工艺等。纤维除作服用外,在制造无纺布、拉链等方面的应用正在不断扩大。就穿用的聚酯纤维来说,诸如仿真丝绸、阻燃、阳离子可染等差别化纤维品种,则是愈来愈多地开发出来,丰富了人们的生活。

PET 还用来制造薄膜,从 3 ~ 350 μ m 厚度的聚酯薄膜,可满足绝缘、磁带带基、电影或照相胶片片基、包装等多种用途的要求。聚酯非纤应用的另一主要用途是制造瓶子。

国外薄膜用 PET 树脂占总产量的 $(10\sim 12)\times 10^{-2}$, 瓶用则占 8×10^{-2} 左右, 我国聚酯非纤应用是在 80 年代中期才有较大的发展, 故占的比例较少。

1.3 聚酯与高分子科学

聚酯从 1941 年发明到现在已届 50 年, 产量达到 $840\times 10^4\text{ t/a}$, 为合成纤维之首和石油化学工业的主要产品。这一成绩是与高分子科学分不开的。然而, 从另一方面来看, 聚酯的研究、开发和生产, 又极大地丰富了高分子科学的理论, 如缩聚反应理论、高聚物结晶和取向理论等。由于 PET 的玻璃化转变温度较高, 能骤冷为无定形态, 在高聚物结构与性能的研究中, 它是一种非常适于作研究对象的高分子化合物, 所以常为高分子科学工作者选为研究的材料。近年来, 我国科研单位、高等学校从聚酯研究提出的新见解和新的发现, 如缩聚动力学、双冷结晶峰与水的增塑现象, 溶剂诱导结晶、晶点和结晶完整性 (晶胞参数在一定范围内可变), 物理老化和玻璃化转变的红外光谱考察、关于无定形态和非晶态、自由非晶态和片晶间非晶态等等, 不仅在实际应用上, 而且在理论上都是很有意义和价值的。

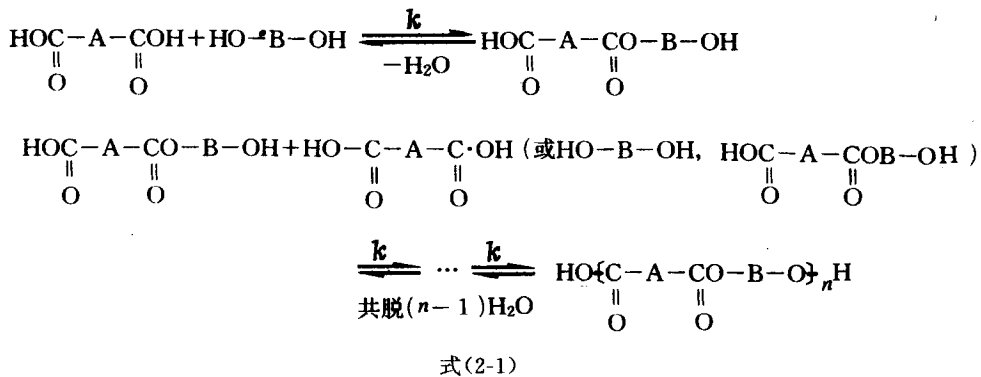
2 合 成

2.1 缩聚反应理论简介

聚酯合成和制造技术的理论基础是缩聚反应理论，它不仅涉及树脂的合成，而且关联着对原料的制造和要求。

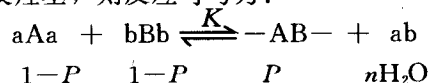
与加成聚合反应不同，缩聚反应的主要特征是聚合物分子的增长为逐步的过程，生成的产物是由相对分子质量大小不一的同系物组成。依反应的性质则可分为可逆缩聚反应和不可逆缩聚反应。在熔融状态下合成 PET、PBT 等的生产工艺过程是典型的可逆平衡缩聚反应。

二元酸和二元醇进行缩聚反应过程如式 (2-1)：



2.1.1 平均聚合度

以 a 及 b 分别代表羧基及羟基，则反应可写为：



式中，K 为平衡常数；

P 为反应率。

对官能团 a 来说，若开始时其数目为 N_0 ，经反应了一定时间 (t) 后，体系中还有的 a 的数目为 N，则定义反应率为

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{1}{N_0/N} \\
 &= 1 - \frac{1}{\bar{P}_n} \\
 \bar{P}_n &= 1/(1 - P)
 \end{aligned}$$

式中, $\bar{P}_n$ 为平均聚合度。

从统计的观点来看, 反应率 P 是反应时间为 t 时一个官能团可能被反应掉的几率, 相应的不反应的几率则为 $1-P$ 。

显然, 在官能团 a 和官能团 b 的数目相等时, 它们的不反应的几率相同, 因此有:

$$K = \frac{P \cdot n \text{H}_2\text{O}}{(1-P)^2}$$

令 $K/n\text{H}_2\text{O} \approx \beta$, 则反应率为

$$P = \frac{1}{2\beta} (1 + 2\beta - \sqrt{1 + 4\beta})$$

$$\bar{P}_n = 1 / (1-P) = 2\beta / (\sqrt{1 + 4\beta} - 1)$$

当 $\beta \gg 1$ 时, 分母项近似等于 $2\sqrt{\beta}$, 所以

$$\bar{P}_n = \sqrt{\beta} = \sqrt{K/n\text{H}_2\text{O}}$$

由此可知, 反应体系中含有的 H_2O 愈少, $\bar{P}_n$ 愈高, 即缩聚反应生成的分子的相对分子质量愈大, 因此, 在合成聚酯的工艺上便要设法做到把缩聚反应生成的小分子 (此处是水) 尽量除去, 应用这一结论于对苯二甲酸二乙二醇酯缩聚为 PET 的反应, 则应把过量的和缩聚产出的乙二醇尽量除去, 使体系中的对苯二甲酸与乙二醇的摩尔比趋于 1。

若 a 和 b 的数目不等, 设 bBb 过量, 反应开始时 a 和 b 的起始数目为 N_a 和 N_b , 两者的比 $r \approx N_a/N_b$, 因此得到平均聚合度的公式为:

$$\bar{P}_n = \frac{r+1}{2r(1-P) + (1-r)}$$

$\bar{P}_n$ 不仅与 P 有关, 而且与 r 有关。当 $r=1$ 时, 回到 a 和 b 相等时的式子, 仅与 P 相关。因为 b 是过量的, 所以 P 是 aAa 的反应率, 当 $P \rightarrow 1$ 时, 则

$$\bar{P}_n = (1+r) / (1-r)$$

例如: bBb 过量 0.5×10^{-2} , $P \rightarrow 1$ 时, $\bar{P}_n = 401$; 而 bBb 过量为 0.1×10^{-2} 的话, 则 $\bar{P}_n = 2001$, 这结果充分表明缩聚反应中控制两种反应官能团的摩尔比是十分重要的。

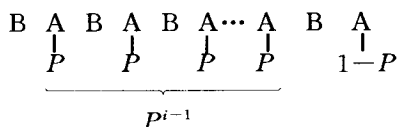
2.1.2 相对分子质量 (或摩尔质量) 分布

有关相对分子质量 (或摩尔质量) 及其分布的定义在第 3 章还将讨论。按定义可用分布宽度指数 (或称分散指数, D) 来表征分布的宽窄, 必须求得两种平均相对分子质量 (或两种平均摩尔质量, 或两种平均聚合度), 才能定出 D 值。

设等物质的量的 aAa 与 bBb 进行缩聚反应, 官能团的最初数目为 N_0 , 生成的高分子数目为 N , N 亦等于未反应的官能团数目, 因此

$$N = N_0 (1-P)$$

在 N 个高分子中, 其聚合度是不一的, 形成 i 个 A 结构分子的几率由连续反应 $i-1$ 次的几率和一次未被反应的几率来确定, 是为 $P^{i-1} (1-P)$



即聚合度为 i 的高分子数 N_i 为

$$\begin{aligned} N_i &= NP^{i-1} (1-P) \\ &= N_0 P^{i-1} (1-P)^2 \end{aligned}$$

而 i 聚体的质量分数为

$$\begin{aligned} W_i &= iN_i / N_0 \\ &= iP^{i-1} (1-P)^2 \end{aligned}$$

据此, 可写出数均聚合度 ($\bar{P}_n$) 和重均聚合度 ($\bar{P}_w$) 及 D 如下:

$$\begin{aligned} \bar{P}_n &= \sum_{i=1}^{\infty} iN_i / N \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} i P^{i-1} (1-P) \\ &= 1 / (1-P) \\ \bar{P} &= \sum_{i=1}^{\infty} i w_i = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 P^{i-1} (1-P)^2 \\ &= (1-P)^2 \sum_{i=1}^{\infty} i^2 P^{i-1} \\ &= (1-P)^2 (1+P) / (1-P)^3 \\ &= (1+P) / (1-P) \\ D &= \bar{P}_w / \bar{P}_n \\ &= 1+P \end{aligned}$$

显然, 随着反应率 $P \rightarrow 1$, D 接近于 2。

缩聚反应理论是有关聚酯合成和化学问题的基础。例如, 如果反应是可逆平衡的, 合成聚酯时必须尽快和彻底地除去反应生成的低分子物, 以加速反应, 还可利用这个途径打破反应的平衡, 使反应率达到 99.9×10^{-2} 以上, 而不能也不允许采用通常有机合成的加大某一反应成分浓度的办法, 因为反应率与相对分子质量及其分布相关; 又如, 依据物质的量应相等的要求, 对原料的纯度提出了高要求, 尤其是对原料中单官能团化合物的含量要求更加严格, 必须愈低愈好; 再有, 对聚酯加工时, 必须彻底除去水分, 以避免可逆反应 (水解) 等等。所以, 从事聚酯研究、生产和加工的人员, 对缩聚反应理论应有基本的了解和掌握。

2.2 原料的合成和要求

合成 PET 和 PBT 的主要原料是对苯二甲酸、乙二醇和丁二醇, 本节着重讲对苯二甲酸的制造和有关质量的分析方法。

2.2.1 对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯

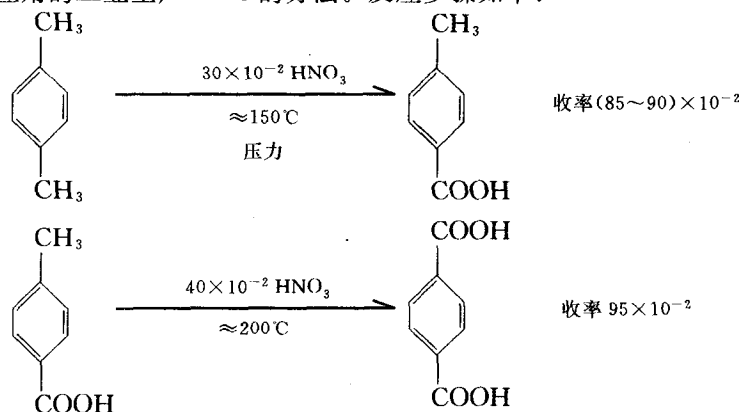
(1) 合成方法

对苯二甲酸 (TPA) 的合成方法, 主要有氧化法、转位 (歧化) 法等。

1) 氧化法

A) 硝酸氧化法

本法是最早应用的工业生产 TPA 的方法。反应步骤如下：



此法生产的 TPA 不纯，不能满足聚合的要求，所以须将它酯化为对苯二甲酸二甲酯 (DMT)，然后加以纯化。此外，此法生产成本高，设备腐蚀问题不好解决，又有爆炸危险等致命弱点，故除实验室有时还用外，生产上已被淘汰。

B) 空气氧化法

本法用空气中氧将对二甲苯氧化为 TPA，是当今最主要的 TPA 生产方法，由于氧化工艺条件和流程等不同，又往往根据开发的公司而分为

二步法：Witten 法或 Imhousen 法。

一步法：高温法 (Amoco 法、M. C. 法、S. D 法)；低温法 (东丽法、帝人法、Eastman 法)。

a) Witten 法：反应步骤如下：

