

高分子科学进展

饱和聚酯与缩聚反应

冯新德 张鸿志 林其棱 编

科学出版社

高分子科学进展

饱和聚酯与缩聚反应

冯新德 张鸿志 林其棱 编

科学出版社

内 容 简 介

本书对涤纶树脂(PET)及聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的研究现状作了详细的文献综述,并对高分子化学、缩聚反应以及高分子液晶的研究进展作了概述。反映了在这一领域中科学发展的现状,存在的问题及未来的趋向。全书共由十一篇文章组成,其中第一、九、十一篇概括了高分子化学、缩聚反应及高分子液晶研究的新进展;第二至七篇及第十篇详细地介绍了 PET 从原料到树脂的制备、催化剂、反应机理、PET 的改性,以及产物的结构与性能的关系、分子量测定及其形态学的研究现状;第六至八及十篇则对 PBT 的制备、反应机理及形态学研究进展作了详细的介绍。每篇文章都引用了数十篇参考文献,可供读者进一步查阅。

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

高分子科学进展

饱和聚酯与缩聚反应

冯新德 张鸿吉 林其棣 编

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1986 年 2 月第一版

1986 年 2 月第一次印刷

印数:0001—3,200

开本:787×1092 1/32

印张:12 1/2

字数:286,000

统一书号:13031·3074

本社书号:4225·13—4

定价: 2.95 元

序

本书是由北京大学化学系高分子教研室为研究生开设“高分子化学进展”课程的内容整理而成的。

我们的设想是要以大、中品种高分子为中心,应用研究与基础研究相配合,使工业部门与高等院校人员能借以交流,使研究生有机会重视国内大、中品种高分子并获得理论与实际两方面较新、较全面的知识.我们对内容的要求是要概括最新国内外的文献,以联邦德国出版的《高分子科学进展》(Advances of Polymer Science)丛书的水平为准。

本书的重点是“饱和聚酯与缩聚反应”,共包括十一篇文章,分别由工业部门研究所多年从事涤纶等方面与高等院校从事缩聚反应方面的专家、教授执笔.本书将为开展学术交流,为某些大、中高分子品种的进一步发展起促进作用.我们下一步设想的品种尚有聚氯乙烯、聚丙烯与聚氨酯等,课程的开设与讲稿的出版都在筹划之中,希望能继续得到各方面的支持与协助.我们对北京市化工研究院给予的大力支持表示感谢。

编者

1983年10月

目 录

一、高分子化学的进展——八十年代的特征···冯新德 (1)	
二、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的原料合成进展	
..... 张述忠 (41)	
三、PET 合成中催化剂的进展·····武荣瑞 (72)	
四、PET 纤维的改性进展·····林其棱 (108)	
五、PET 结构与性能研究进展·····杨始堃 (134)	
六、PET 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 分子量	
及分子量分布测定的进展·····桑明敏、施良和 (172)	
七、酯交换法制备 PET 及 PBT 反应机理的研究	
进展·····张鸿志 (203)	
八、PBT 的合成技术及其进展·····何思谦、黄 嘉 (243)	
九、高分子液晶·····周其庠 (275)	
十、PET 和 PBT 的晶体结构与形态·····李历生 (317)	
十一、缩聚反应研究的进展·····王有槐 (338)	

一、高分子化学的进展—— 八十年代的特征

冯 新 德

(北京大学化学系)

(一) 历史回顾	1
(二) 通用高分子现状	4
(三) 八十年代的时代特征与高分子材料	8
(四) 八十年代的工程塑料与复合材料	10
(五) 八十年代的特种高分子	13
(六) 高分子化学作为一门基础科学的进展	20
参考文献	39

(一) 历 史 回 顾

回顾高分子化学发展的历史可以看到, 高分子化学作为一门新型化学从三十年代开始兴起以来, 到了五十年代仅仅经过二十多年已经促使高分子工业蓬勃发展, 从而对整个化学工业也作出重要贡献, 因此它与社会建设和人民生活关系极大, 它是一门迅速发展的现代科学, 既是一门应用科学, 又是一门基础科学。

聚酰胺-66 的合成、试制与工业化(1938)是高分子化学的一个重要进展, 也是高分子工业中合成纤维的重要开端。这不仅因为聚酰胺的强度超过一般棉纤维, 同样重要的是它开拓了缩聚反应这个新的领域。虽然方法出自有机化学的缩合反应, 但又与之很不相同。因为要得到高聚物, 在一般有机

缩合反应里往往用一类反应物的过量来改变平衡、增加产率，但是在缩聚反应中反应物配比相差不得超过 1%。另外，在一般有机反应里，反应程度一般有 80—90% 就已经很好，但是缩聚反应要求反应程度必须超过 99.5%，可见要求的精确程度也包括反应物的纯度都远远在一般有机反应之上，同样可以用涤纶 (PET) 为例来说明(见下表)。从表可见，要得到分子量为两万左右 的 PET，配料比必须小于 1.01:1，同时反应程度又必须 >99.5%。

配 比	分 子 量		
	反应程度100%	99.5%	99%
1:1	——	19218	9618
1:1.001	192062	17460	9146
1:1.01	19262	9361	6420

自由基加成反应也是有机化学中的一类反应，但是能在工业上广泛应用，还是从四十年代用双烯聚合合成橡胶和用极性烯类单体聚合成塑料开始的，由此开拓了乳液聚合与自由基引发体系。关键是需要高纯度的单体与应用微量的自由基引发剂，才能做到平均分子量高达 10^5 — 10^7 ，相应于平均聚合度达 10^3 — 10^5 ，并且发现，每一个高分子链的形成大致是在一秒钟内完成这样一个高速度反应。所以说，自由基加成聚合反应，虽然出自于有机化学的自由基反应，却大大超过了原有的范畴。

我们还应当看到，合成橡胶与塑料的兴起对当时化学工业的发展影响很大。关于合成橡胶，首先是美国氯丁橡胶 (1931—1932) 的工业化，随后是德国采用乳液共聚合生产了丁苯橡胶——Buna-S，第二次世界大战期间，美国生产了叫

GRS 的丁苯橡胶,达到年产 100 万吨,后来 1948—1950 年又发展成为 SBR 丁苯橡胶,从而在某些性能上超过天然橡胶,成为世界上最重要的通用合成橡胶品种。从高分子化学角度来说,这个时期的重要发展,包括一是乳液聚合,二是共聚合,三是氧化还原引发体系,这三个方面在工业上的应用。

热塑性乙烯类塑料工业的全面发展,也是这个时期的重要内容。虽然氯乙烯的聚合早已有所报道(1912),但聚合物无法加工应用。直到氯乙烯与醋酸乙烯共聚合成功(1928),由于具有内增塑作用而能够加工,才开始工业化(1935)。至于应用增塑剂,则等到 1937 年(英国 ICI 公司)才开始。因为硬质聚氯乙烯可以代替钢材制造化工设备,所以聚氯乙烯才成为产量最大的塑料品种。其它塑料如聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯以及聚四氟乙烯等相继而起,从高分子化学的角度来看,当时开展了自由基聚合反应的基本理论的研究,包括链引发、链生长、链转移及链终止等在内的链式反应、从而对聚合反应机理得到比较深入的了解,这也是促进自由基化学发展的一个极为重要的方面。

五十年代的高分子化学与工业又发展到一个新的阶段。1955 年西德(Hoechst 公司)首先建立用 Ziegler 方法生产低压聚乙烯的工厂,1957 年意大利(Montecatini 公司)首先建立用 Natta 方法生产聚丙烯的工厂。就原料来说,从以往的煤焦油改为采用来自石油的既丰富而当时也便宜的 α -烯烃。从所得的高分子材料来说,它们具有耐热性能超过 100℃,耐化学腐蚀而又容易加工的良好性能,这都为后来能向大型工业化发展提供了一定的条件。从聚合反应来说,出现了既能控制链节构型又能控制构象的定向聚合反应。从所用的催化剂来说,都含有例如 Ti, V, Al 等金属元素的金属有机化合物。将这些极活泼的金属有机化合物用于大规模工业生产还是整

个化学工业的首次，从而对有机金属化合物化学的发展也起到了不容忽视的重要作用。

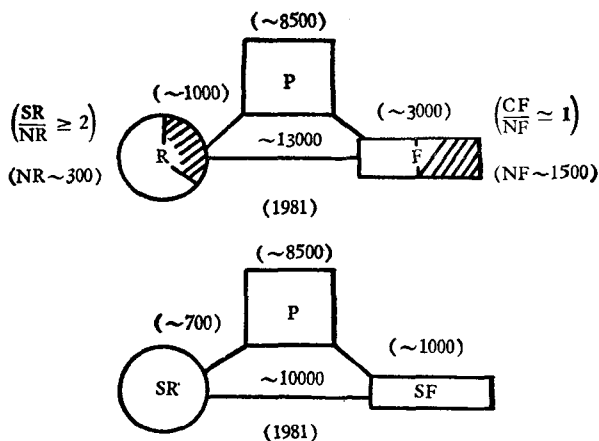
在分子工业发展史上，如果说四十年代的人造纤维产量超过了当时羊毛产量这一点可作为一个特征的话，那么五十年代的特征就是塑料的产量先超过了铝随后又超过了铜和锌，并且它以二倍于钢铁生产的速度(每年增加 12—15%)逐步代替金属、木材与水泥等结构材料。从石油化学工业可提供的原料来说，其中 80% 左右被用于合成高分子材料，可见它在整个化学工业中的比重了。

高分子化学在不到半个世纪的时间内能如此迅速发展的一个重要原因，就是高分子的合成、高分子的结构与性能以及高分子材料的应用这三个方面始终是相辅相成、互相配合和相互促进的。而今高分子化学已经成为与化学这个领域一样广泛(包括合成、分析与物化等)的一门科学，由于它紧密联系着高分子物理，因而二者一起统称之为高分子科学。

(二) 通用高分子现状

高分子工业为现代工业、农业、交通运输、医疗卫生与国防部门以及人们衣食住行等各方面提供了新型的高分子材料^[1,2]，它与金属及陶瓷并列为三类最重要的材料，因此也就是现代材料科学的主要内容，而今不少高分子材料已经不仅仅是替代某些金属或天然与无机材料，而是具有独特优越性能的材料，是不仅与人民生活密切相关而且与人类生存息息相关的材料，因此决不是可有可无而是必不可少的材料，理由是它与八十年代的时代特征相适应，能够参与解决八十年代的时代特征问题。下面将从这个角度来分别叙述八十年代高分子材料的特征。图 1-1 介绍了目前通用高分子材料的全世

界产量与主要用途。



单位:万吨

图 1-1

P = 塑料, R = 橡胶, NR = 天然橡胶, SR = 合成橡胶,
F = 纤维, CF = 化学纤维, NF = 天然纤维, SF = 合成纤维

由图可见塑料、橡胶与纤维总年产量为一亿三千万吨。其中,合成橡胶已经二倍于天然橡胶,共年产一千万吨,化学纤维与天然纤维相等,各年产一千五百万吨。在化学纤维中合成纤维也二倍于人造纤维,合成纤维为一千万吨,人造纤维为五百万吨。再者 1981 年的合成高分子总产量为一亿吨,其中塑料为八千五百万吨。以体积计,相应于六亿吨钢,与目前全世界钢铁产量相当。需要注意的是塑料的增长速度大致是钢的二倍或以上,可见八十年代的塑料与钢铁作为两类重要材料,这一点已经比较具体不容怀疑。再将它们的主要用途与主要品种,分别叙述如下。

塑料的主要用途:

包装材料 ~30%, 结构材料 ~30%, 其它 ~40% (建筑、

交通运输)。

塑料的主要品种 见图 1-2。

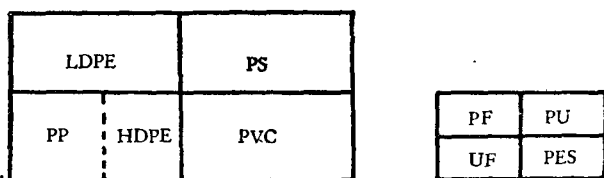


图 1-2

在年产量 8500 万吨的塑料中,包括五个主要品种的烯类塑料占 80% (每一大格约为 1700 万吨),非烯类(缩聚型)塑料占 20% (四小格等于一大格).这个 4:1 的比例说明烯类塑料具有量大通用的重要意义,而含有二个碳的低密度聚乙烯(LDPE)与高密度聚乙烯(HDPE)和三个碳的聚丙烯(PP),又占塑料总产量的 40%,占烯类塑料的~50%。从缩聚型塑料中可以看到最古老的酚醛树脂(PF)与脲醛树脂(UF)仍然是两个主要的品种,两者各占塑料总产量的 5%,共占 10%,目前的聚酯主要还是不饱和聚酯(PES),今后可能逐渐为饱和聚酯所替代。

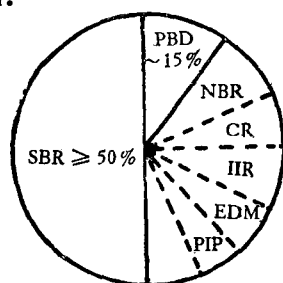


图 1-3

SBR: 丁苯橡胶 $\geq 50\%$, IIR: 丁基橡胶 $\sim 5\%$, PBD: 顺丁橡胶 $\sim 15\%$, EPM(EPDM): 乙丙橡胶 $\sim 5\%$ NBR: 丁腈橡胶 $\sim 5\%$, PIP: 异戊橡胶 $\sim 5\%$ CR: 氯丁橡胶 $\sim 5\%$ 。

合成橡胶的主要用途：轮胎 ~60%，机械零件 ~20%，雨具 ~10%，其它 ~10%（交通运输）。

合成橡胶的主要品种 （见图 1-3）。

合成橡胶的产量在六十年代开始超过天然橡胶，目前已经达到天然橡胶的二倍。从图 1-3 可见， C_4 仍然是合成橡胶的原料，双烯仍然是主要单体。丁苯橡胶仍然是最大的品种占 $\geq 50\%$ ，其次是顺丁橡胶占 ~15%。但是只要从 C_5 作原料的异戊二烯单体的合成方法能够改进，从而降低成本，则所谓合成天然橡胶的异戊橡胶的比例将会显著上升，此外乙丙橡胶也是一个潜在的重要品种。

合成纤维的主要用途：衣着 ~40%，民用 ~30%，工业用 ~20%，其它 ~10%。

合成纤维的主要品种 （见图 1-4）。

PET ~40%	N-6,6 N-6 ~40%	PAN ~20%	PP
----------	-------------------	-------------	----

PET：涤纶

N-6,6：耐纶-6,6

PAN：

PP：聚丙烯

N-6：耐纶-6

聚丙烯腈

图 1-4

合成纤维的产量在七十年代开始超过人造纤维，目前已经为后者的二倍。涤纶（PET）近年来已上升为最大品种，~400 万吨，耐纶-6,6 及耐纶-6 各为 200 万吨，聚丙烯腈（即人造羊毛）也为 200 万吨，它们的比例为 2:1:1，可见缩聚型高分子占有合成纤维的主要地位。但聚丙烯将是一个潜在的重要品种，它首先是作为工业用纤维，它的若干基本问题例如纺丝、染色与耐老化等都在解决中。

以上的十来个品种是目前合成高分子材料及其工业的主要内容，离开了这些品种的进一步扩大生产、开发与改性，

将谈不上高分子工业的正常发展，因此这些通用大品种今后如何发展也是八十年代高分子化学与工业的重要问题。

（三） 八十年代的时代特征与高分子材料

要使高分子化学与高分子材料工业很好发展，还必须符合八十年代的时代特征。无论从世界范围或者从我国国情来看，八十年代的时代特征都可概括为：一是能源，要节约与开发旧能源，开辟新能源。石油与煤属于前者，太阳能与原子能属于后者。二是材料，要改进旧材料，创造新材料；金属、陶瓷与高分子为三类主要材料。三是社会与环境，包括人民健康、安全与人口问题。从高分子材料角度来看，主要有环境污染，医用材料与特效药物等方面。我们可以从这些角度来观察一下目前高分子化学与材料的实际内容与发展动向。

高分子材料同能源有什么关系？一是从五十年代以来高分子材料的主要原料来自石油，今后的动向如何？二是采用高分子材料替代金属及其它无机材料能否节约能源？三是开发新旧能源中高分子材料能作出什么贡献^[3]？

七十年代中叶，由于石油危机与环境污染两大问题的出现，导致化学工业生产的低潮，也是合成高分子材料生产的低潮，这就是 1973—1975 这三年。但是从 1975 年以后，低潮已经过去，平均说来产量在 1976 年已经回升至 1974 年的水平，而今依然逐步上升。尽管如此，这种情况已经引起了人们的注意，从而提出今后合成高分子材料的原料路线问题。从历史发展来看，十九世纪中叶，主要是天然高分子的利用与改性。二十世纪初期，主要是利用煤焦油为原料合成酚醛塑料以及以乙炔为原料合成烯类塑料，例如聚氯乙烯、聚醋酸乙烯、聚丙烯腈等。五十年代采用石油路线，除聚乙烯及聚丙烯以外，

原来由乙炔合成的单体也都改为石油为原料。石油危机出现后,开始提出今后从天然高分子与煤两个方面做为合成高分子主要原料的可能性,现在看来,这方面的改变并不显著,并且认为在一定时期内石油将仍是合成高分子材料的主要原料,当然同时会出现以煤与木材或其它天然高分子为原料的开发,这方面的理由是,现在采用石油为原料的合成高分子工业生产规模都很大,而且涉及人员也很多,估计有 $1/3$ 乃至 $1/2$ 的化学化工技术人员实际从事与合成高分子有关的工业生产,因此在非不得已的情况下,不容易改变更不致于取消这条原料路线,况且涉及投资与技术各方面的问题都很大,而且即使石油一旦不能作为一般交通运输燃料之用,也不一定不能作为化工原料和高分子材料的原料,因为化工原料所用的石油只占石油总耗量的 7% ,而高分子工业所用的仅占 5.5% 左右,而且估计到 2000 年煤的全世界产量仅为当时石油的 $1/3$,而木材则更少为 $1/7$,即使石油总产量有所减少而煤和木材总产量有所增加。

采用质轻的高分子材料代替贵重的金属与无机材料,能明显加快交通运输的速度,从而有效地节省燃料汽油这个石油能源^[4],特别是目前一般小汽车的耗油量都有规定,大致每加仑要行驶 45 公里以上,所以降低车本身重量是十分重要的,因为车重每减少 100 公斤,每加仑油可多行驶一公里。根据美国方面的估计,由此美国每天可以节约汽油五万桶,这是很可观的数字。目前的措施是小轿车尽量改用聚丙烯、聚氯乙烯或 ABS 树脂、聚氨酯及聚酯(不饱和与饱和)这四五类塑料作为车身部件,用量从以往的 75 公斤增至 150 公斤乃至 200 公斤。同时将原来的钢铁用量下降 300 公斤左右,到 1990 年要求车重从 1800 公斤下降至 ≤ 1200 公斤。采用高分子材料能节省能源的另一方面,是生产同样重量的高分子材料耗油

量往往只有纸张、玻璃或钢铁的 $1/2$ 甚至 $1/4$ ^[5]。例如用包装材料来比,聚乙烯或聚丙烯的耗油量只有纸张的 50%,用管道材料来比,聚氯乙烯的耗油量只有钢铁管道的 25%。

关于开发新旧能源中高分子材料能作出什么贡献,首先应该指出,有一类可以叫做油田高分子^[6,7]的物质,例如某些水溶性高分子,可以作为油田中的有效出油剂,用量 <100 ppm。某些油溶性高分子,可以作为油管运油中的有效减阻剂,用量 <100 ppm。这些将在精细高分子中再作介绍。

目前太阳能包括风能的利用已经提到实际应用的阶段,但是如何有效地利用这些新能源,材料是关键问题之一,而高分子材料在这方面应该可以作出贡献。例如金属的太阳反射镜需用高分子材料镀层、太阳反射光接收器需用耐高温、耐高湿性的气密性材料与绝热材料,光电转换器的密封材料,或者太阳光集中池所用的高分子凝胶材料等等。这些材料都有一共同的要求,就是较高的透光度和较好的耐老化性。这方面要求寿命是二三十年。此外还包括若干结构材料、粘合剂或防潮薄膜等。如何将这必须是价格较廉的高分子材料,做为太阳能(或风能)应用的材料,是一个十分重要而又需要细致研究的问题,以上可见高分子材料对于新能源的开发也是能够而且必须做出贡献的。

(四) 八十年代的工程塑料与复合材料

再从整个材料来看,八十年代的高分子材料还有什么特征?这里也包括如何改进旧材料、如何创造新材料的问题。七十年代以来高分子材料的一个重要发展便是工程塑料与复合材料,也就是作为轻质结构材料的主要材料。

所谓工程塑料^[8-11],按目前世界范围来说,主要有尼龙

(聚酰胺)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯醚 (PPO)、聚甲醛及饱和聚酯这五、六类高分子材料。它们的性能特征是坚硬、韧性、耐磨、高温强度大、尺寸稳定性好与化学稳定性好，所以也叫做优质塑料 (high performance plastics)。它们的主要用途是车辆、飞机、船只、电学和电子设备与机器仪器部件，所以它们都是替代原有金属与陶瓷等的结构材料。从实际应用角度来看，它们的价格不能太高，大致为通用高分子材料的一至四倍。例如，聚苯硫醚 (PPS) 性能很好，但目前价格太高，还不能在工程塑料中占重要地位。虽然它的确是个潜在的品种，今后有可能代替聚碳酸酯的某些用途，但聚碳酸酯就是因为近来价格下降已经在不少地方替代了 ABS 树脂。同样 ABS 树脂又必须降低价格来代替 PVC 的若干用途，因此对 PVC 来说，必须提高它的性能来维持它原有的一部分重要用途，例如汽车部件等。

复合材料属于工程塑料的范畴^[12]，它除了基本高分子材料可以是共聚物或共混物外，还可以加入增塑剂、增韧剂、填料以及其它添加剂等。五十年代的尼龙塑料 (聚酰胺-6,6) 至七十年代发现可用玻璃纤维增强 (33% GR)，它的刚性可增至四倍，而今八十年代^[13]，又可以用 45% GR 来增强 PET (涤纶) 树脂，达到聚酰胺-6,6 塑料刚性的十倍。以耐热性而言，用 33% GR 增强聚酰胺，使用温度可以从原来的 220°F (HDT) 提高一倍，为 560°F。

高聚物之间的混合物 (polyblend) 有时也称为高分子合金，混合得好可以起到彼此改性的作用。例如聚苯乙烯或 HIPS 加工性能好，但耐热性差，而聚苯醚 PPO 的耐热性好但加工性能差，二者都属于无定型高聚物，而且可以互溶，以 1:1 混合得到所谓 Noryl 树脂，具有二者之长处，而且抗张强度增大。再如聚氯乙烯用的一般增塑剂容易逐渐逸出，造成

劣化而且污染环境,目前已改用高分子增塑剂,例如 EVA 树脂、丁腈橡胶或聚己内酯等,可以避免上列缺点,同时不致使 PVC 的 T_g 下降;再例如塑料的增韧可用少量橡胶做为分散相,分布或接枝在作为连续相的聚苯乙烯中得到 HIPS 树脂,或 SAN 分散在共聚物中则得到 ABS 树脂,这都是两者互不相溶的二相结构,橡胶起到增韧作用;此外目前已有用乙丙橡胶来增韧聚丙烯的,属于共混改性的还有混纺棉涤纶,这是用吸水性较好的棉纤维来改性 PET;再例如用少量乙丙橡胶加入顺丁橡胶以提高它的耐老化性,用少量 PVC 加入 ABS 或 PMMA 以提高它的耐燃性都是更普通的例子。需要指出的是,不少品种已经工业生产,但还有些基本问题尚待于深入研究。事实总是这样,品种与理论往往交替发展,互相促进。此外 SBS 热塑性橡胶与 PEPU 热塑性橡胶也都具有两相结构,它们的基本结构属于嵌段共聚物,这一点将在以后部分再作介绍。

要求高分子材料具有耐燃性也是八十年代的一个特征^[14,15],特别是合成纤维以及用作机器、仪器部件的工程塑料。高分子的耐燃性往往与它的含 H% 有关,H% 越低越不易燃烧;它们的耐燃性往往用氧指数表示,它表示在一定条件下空气中要多少 $O_2\%$ 才能燃烧,因此,氧指数(%)越高越不易燃烧,其中碳纤维与聚四氟乙烯便是突出的例子。兹将不同高分子材料的 O_2 指数与 H% 列于下页表。

此外也发现高分子中含有 P, N 及 Br 或 Cl 的具有较好的耐燃性,所以 PVC 是属于耐燃性塑料,含有 75% PVC 的共混高分子基本上不燃烧。因此目前一般采用含有 P, N 或 Br, Cl 的化合物做耐燃剂,混入塑料或对织物进行表面处理。例如耐纶纤维,如果含有硫脲 3% 即具有耐燃性,或者用硫脲甲醛树脂、甚至脲醛树脂也有成效。再例如聚芳酰胺 Nomex,