

聚对苯二甲酸乙二酯的热降解和热氧化降解*

李培元** 武荣瑞

(北京化纤工学院, 北京)

摘 要

阐明了聚对苯二甲酸乙二酯缩聚过程中热降解与羧基含量的关系。发现, 钛酸四丁酯或草酸亚锡作为缩聚催化剂时, 在整个高真空阶段羧基含量并不是一直增加的。采用三种方法 (TGA、 $[\eta]$ 和 COOH) 求热氧化降解速度常数, 并对其结果进行了讨论。探讨了单一或复合稳定剂和缩聚催化剂对热氧化降解的影响。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯、降解、催化剂、稳定剂

聚对苯二甲酸乙二酯(以下简称 PET) 的热降解和热氧化降解导致羧端基含量增加、热失重和粘度降低。通过实验, 我们研究了不同催化稳定体系对热降解和热氧化降解的影响规律。

实 验 部 分

缩聚

原料: 酯交换得到对苯二甲酸乙二酯 (BHET), 含羧端基 $4.9 \mu\text{eq/g}$ 、二甘醇 0.046% (重量百分比), 酯交换催化剂对对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 的重量比为 $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} 6.1 \times 10^{-4}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 1.37 \times 10^{-4}$ 。

实验操作: 缩聚前, 先将 BHET 装入釜中预热, 2.7ks 左右釜内温升至 198°C (乙二醇沸点), 然后加入缩聚催化剂和稳定剂。常压缩聚 1.5ks 后开始抽真空, 逐步提高釜内真空度, 经 1.5ks 后开始高真空缩聚。此时, 控制内温 287°C , 余压 40Pa, 搅拌转速 2.5r/s 左右。最后根据搅拌功率出料。

降解与测试

热氧化降解: 首先控制内温 160°C , 余压 $\leq 40\text{Pa}$, 试样在釜内真空干燥 5.4ks。然后在氮气下升温至 285°C , 以 $22\text{cm}^3/\text{s}$ 流速通入空气, 进行等温热氧化降解。降解至所需时间, 取出试样, 迅速冷却。

特性粘度: 苯酚-四氯乙烷 (1:1) 作为溶剂, 在 25°C 用乌氏粘度计测定。

羧端基含量: 邻甲酚-氯仿作为溶剂, 用苯甲醇-氢氧化钾溶液滴定, PHS-2 型酸度计确定终点。

* 1986 年 3 月 1 日收到; ** 现在大连轻工业学院。

热重分析 (TGA): 用 Perkin-Elmer TGS-2, 样品量 10mg, 升温速度 1.33°C/s, 造纸速度 8.33×10^{-2} mm/s, 灵敏度 0.2mg, 通空气量 $0.5 \text{ cm}^3/\text{s}$ 。

结 果 和 讨 论

缩聚过程中羧端基的变化规律

前人的工作认为, 在缩聚过程中转高真空以后羧端基含量是直线上升的^[1,2]。然而, 我们结合催化剂的影响较详细地研究缩聚全过程, 发现了规律性的结果。

在缩聚过程中羧端基的产生和消耗可按以下几个反应进行^[3]。前两个热降解反应生成羧端基, 后两个缩合反应消耗羧端基。

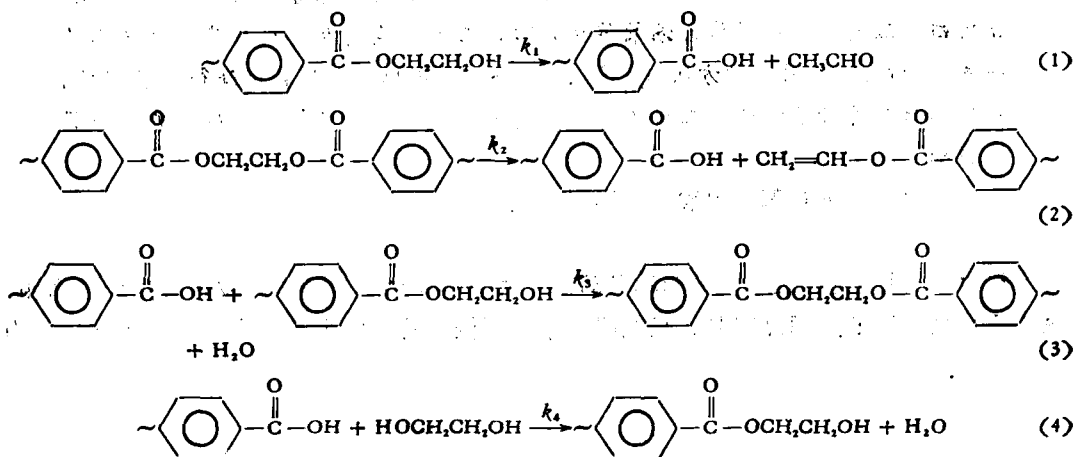


图 1 示出了不同催化稳定体系缩聚过程中羧端基的变化情况。BHET 升温熔融过程中羧端基含量升高, 这是因为此时羟乙酯基浓度最大, 链端热降解起主导作用, 反应主要按(1)式进行。加入缩聚催化剂后, 催化缩聚反应, 产生大量乙二醇, 乙二醇与由反应(1)产生的羧端基按反应(4)进行反应。由于反应(4)的速度大于链端热降解反应(1)的速度, 羧端基消耗的速度大于产生的速度, 因此羧端基含量出现极大值后迅速下降。由图 2 可以看出, 当乙二醇馏出最快时, 羧端基含量下降也最快。羧端基量与乙二醇馏出量的关系可见图 3。随着乙二醇馏出速度的减小及温度的上升, 链端热降解反应(1)又继续起主导作用, 羧端基含量又继续增加。

随后, 不同催化稳定体系出现了不同的情况。由于 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 SnC_2O_4 体系催化酯化反应比 Sb_2O_3 体系快^[4,5], 所以消耗羧端基的两个反应(3)(4)的反应速度就较快, 以致在高真空阶段羧端基出现极小值, 而 Sb_2O_3 体系仅出现平台。图 4 缩短取样间隔时间的实验重复了这种规律。当数均分子量达到 17000 左右时, 由于聚合产生的乙二醇已经很少, 体系中乙二醇的浓度降低, 羧端基与乙二醇的反应速度减缓, 此时链间热降解反应(2)开始起主导作用, 这样又使得生成羧端基的速度大于消耗羧端基的速度, 导致羧端基含量又迅速上升(图 1、5)。

聚对苯二甲酸乙二醇酯的热氧化降解

PET 的热氧化降解是一级反应, 其速度可通过测定热失重速度、粘度降速度、羧端基

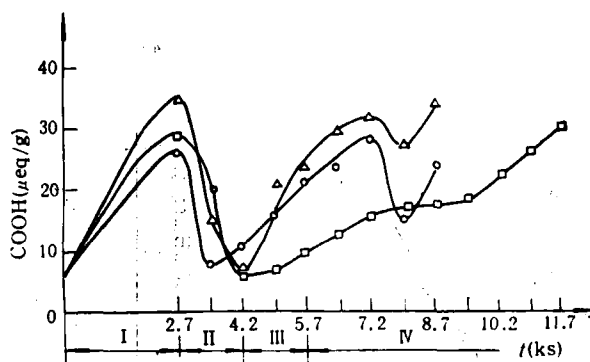
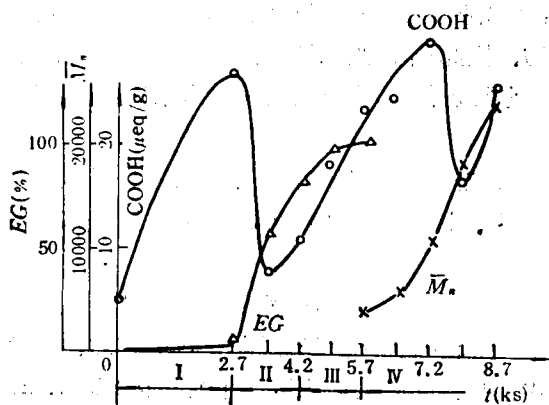
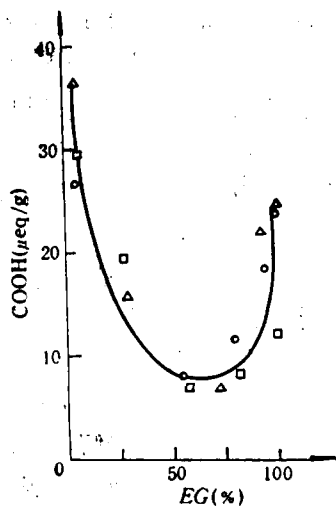


图1 在缩聚过程中不同催化稳定体系对羧基变化的影响

S_0 : 抗氧化剂 $\circ$: $Ti(OC_2H_5)_4-S_0$ Δ : $SnC_2O_4-S_0$ $\square$: $Sb_2O_3-H_3PO_3$
 I: 加热熔融 II: 常压缩聚 III: 低真空 IV: 高真空

图2 $Ti(OC_2H_5)_4-S_0$ 体系中 EG、 $\bar{M}_n$ 、COOH 与时间的关系
 S_0 、I、II、III、IV 意义同图1图3 羧基含量随缩出乙二醇量的变化
 S_0 、 $\circ$ 、 Δ 、 $\square$ 意义同图1

增长速度来分别表征^[6-10]。采用热重法,则按下式^[6], $\ln \frac{W_t}{W_{t_0}} = -k_{TG}t$, 通过测热氧化失重,可求出 k_{TG} 。采用粘度法,则推导出下式, $\ln \left(1 - \frac{192}{\bar{M}_n}\right) = \ln \left(1 - \frac{192}{\bar{M}_0}\right) - k_{[\eta]}t$, 把测得的特性粘度代入式 $\bar{M}_n = \frac{0.42}{\sqrt{2.1 \times 10^{-4} [\eta]}}$ ^[11,12], 可求出 $k_{[\eta]}$ 。采用羧基法,则推导出下式, $COOH_t = \frac{1}{2} A_0 B k_{COOH}t + COOH_0 = \frac{1}{2} A_0 k_{COOH}t + COOH_0$, 代入升温到 285℃ 时的特性粘度得 A_0 (每克 PET 含酯键微克当量数) = 1.03×10^4 , 假定 B (断裂一个酯键产生的羧端基数) = 1, 通过测羧端基,可求出 k_{COOH} 。

由表 1 看出,在空气下热氧化降解比在氮气下热降解的羧端基变化大得多,当热氧化降解与热降解同时存在时,可以主要考虑热氧化降解而忽略热降解。

表 1 热氧化降解和热降解实验结果

催化剂名称 催化 剂用量* mol(%)		稳定剂名称	空 白	H ₃ PO ₃	H ₃ PO ₄	S ₀ **	H ₃ PO ₃ S ₀ **	H ₃ PO ₄ S ₀ **
		稳定剂用量* mol(%)		0.019	0.019	0.014	0.019 0.014	0.019 0.014
		测定项目285℃						
Ti(OC ₂ H ₅) ₄	0.0034	k _{TG} (Ms ⁻¹)	8.67	7.17	8.17	6.83	6.00	8.17
		k _{tη} (Ms ⁻¹)	/	2.90	2.48	2.77	2.43	2.05
		k' _{COOH} (Ms ⁻¹)	/	4.98	4.20	10.87	4.78	3.30
		ΔCOOH (1.2ks, 空气 μeq/g)	/	86.7	73.6	79.4	68.7	76.8
		ΔCOOH (7.2ks, N ₂ , μeq/g)	/	40.8	47.3	54.5	47.6	33.0
Na ₂ GeO ₃	0.082	k _{TG} (Ms ⁻¹)	17.67	16.00	15.67	17.33	15.67	14.00
		k _{tη} (Ms ⁻¹)	/	4.38	4.38	4.63	4.57	3.98
		k' _{COOH} (Ms ⁻¹)	/	5.08	4.33	20.07	8.15	5.98
		ΔCOOH (1.2ks, 空气, μeq/g)	/	101.9	89.6	95.7	75.0	80.3
		ΔCOOH (7.2ks, N ₂ , μeq/g)	/	22.6	50.2	114.9	38.7	66.3
SnC ₂ O ₄	0.082	k _{TG} (Ms ⁻¹)	14.50	13.83	14.17	10.83	11.17	13.33
		k _{tη} (Ms ⁻¹)	/	4.23	3.88	3.70	3.78	3.37
		k' _{COOH} (Ms ⁻¹)	/	4.72	5.22	3.68	3.50	4.88
		ΔCOOH (1.2ks, 空气 μeq/g)	/	109.1	100.0	105.3	101.6	99.2
		ΔCOOH (7.2ks, N ₂ , μeq/g)	/	28.2	30.3	29.6	23.2	21.7

* 对 DMT 的摩尔百分比; **抗氧化剂

途径(1)最终生成两个羧端基,途径(2)仅能生成一个羧端基。在实际的热氧化降解过程中,两个途径同时进行,B在1到2之间,所以应有 $\frac{k'_{COOH}}{k_{t\eta}} = 1 \sim 2$ 。

由表 2 看出,绝大部分试样服从该式,符合经典的热氧化降解机理。个别试样 $\frac{k'_{COOH}}{k_{t\eta}} > 2$,表明形成了支化、交联而产生的键。由表 2 还可看出,添加抗氧化剂时(Ti(OC₂H₅)₄或 Na₂GeO₃体系),在剧烈的热氧化降解中,可能产生支化、交联;但与 H₃PO₃同时使用,能阻止支化、交联的发生。

表 2 不同试样的 $k_{\text{COOH}}/k_{[\eta]}$

催化剂	稳 定 剂				
	H ₃ PO ₃	H ₃ PO ₄	S ₈ *	H ₃ PO ₃ S ₈ *	H ₃ PO ₄ S ₈ *
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	1.72	1.69	3.93	1.97	1.61
Na ₂ GeO ₃	1.16	0.99	4.33	1.75	1.50
SnC ₂ O ₄	1.11	1.34	1.00	0.93	1.45

* 抗氧化剂

参 考 文 献

- [1] 小林文夫、松倉計夫、菅健一、小原秀人, 工业化学杂志, 1971, 74(6), 1244.
- [2] Rafler, G., *Faserforschung und Textiltechnik*, 1973, 24(7), 269.
- [3] Buxbaum, L. H., *Angewandte Chemie*, 1968, 7(3), 182.
- [4] 小平康人、斎藤志津子、小林秀彦, 日本化学会誌, 1972, (8), 1503.
- [5] 刘汉明、戚瑾石、邹毅, 均相络合催化, 上海科学技术文献出版社, 1981, 48.
- [6] Zimmermann, H. and Schanf, E., *Thermal Analysis*, 1974, 2, 137.
- [7] Zimmermann, H., *Faserforschung und Textiltechnik*, 1973, 24(11), 445.
- [8] Zimmermann, H., *Plaste und Kautschuk*, 1981, 28(8), 433.
- [9] Zimmermann, H., *Polym. Eng. and Sci.*, 1980, 20(10), 680.
- [10] Zimmermann, H., *Acta Polymerica*, 1978, 31(12), 783.
- [11] 张宗扬, 涤纶生产分析检验, 纺织工业出版社, 1980, 130.
- [12] 林尚安、陆耘、梁兆熙, 高分子化学, 科学出版社, 1982, 187.

THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATIONS
OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

LI Peiyuan and WU Rongrui

(Beijing Institute of Chemical Fibre Technology)

ABSTRACT

The relation between thermal degradation and carboxyl content of polyethylene terephthalate is investigated in the polycondensation process. It is found that in the presence of butyl titanate or stannous oxalate as a polycondensation catalyst the carboxyl content is not always on the increase in all high vacuum stage. Three methods (TGA, $[\eta]$ and COOH) for evaluating thermooxidative degradation rate constants are employed and the results are discussed. The effects of single or composite stabilizers and polycondensation catalysts on the thermooxidative degradation have also been studied.

Key words Polyethylene terephthalate, degradation, Catalyst, Stabilizer