

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.027

聚萘二甲酸乙二酯的合成现状及应用进展

李恒^{1,2,3}, 毛学锋^{1,2,3}, 钟金龙^{1,2,3}, 李军芳^{1,2,3}, 胡发亭^{1,2,3}, 张笑然^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司, 北京 100013; 2. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013;
3. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室, 北京 100013)

摘要: 聚萘二甲酸乙二酯(PEN)是近年发展应用快速的高分子材料之一,可作为聚苯二甲酸乙二酯(PET)的升级替代品,但至今国内未实现工业化生产,属于“卡脖子”技术难题,急需推动PEN及其单体2,6-萘二甲酸二甲酯(2,6-NDC)和2,6-萘二甲酸(2,6-NDA)相关合成技术研究及产业发展。介绍了PEN的优异性能,并简述了PEN合成现状及其关键单体2,6-NDA和2,6-NDC的工业化路线;综述了PEN在薄膜、包装、生物医药、高端领域的应用,特别介绍了PEN在共聚材料领域的应用,展望了PEN未来的发展方向,为PEN关键技术开发和后端聚酯材料合理化、高附加值应用场景开发提供借鉴。

关键词: 聚萘二甲酸乙二酯;2,6-萘二甲酸;2,6-萘二甲酸二甲酯;合成;应用

中图分类号: TQ522 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0165-06

Synthesis Status and Application Progress of Polyethylene Naphthalate

Li Heng^{1,2,3}, Mao Xuefeng^{1,2,3}, Zhong Jinlong^{1,2,3}, Li Junfang^{1,2,3}, Hu Fating^{1,2,3}, Zhang Xiaoran^{1,2,3}

(1. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China;

3. Beijing Key Laboratory of Coal Based Energy Saving and Environmental Protection Carbon Materials, Beijing 100013, China)

Abstract : Polyethylene naphthalate (PEN) is one of the polymer materials with rapid development and application in recent years. It can be used as an upgraded substitute for polyethylene terephthalate (PET). However, there is no industrial production in China so far, which is a technical problem of 'necking'. It is urgent to promote the research and industrial development of PEN and its monomers dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate (2,6-NDC) and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (2,6-NDA). The excellent properties of PEN polyester were introduced, and the industrial routes of its key monomers 2,6-NDA and 2,6-NDC and the status of PEN synthesis were briefly described. The application of PEN in film, packaging, biomedicine and high-end fields was reviewed, especially the application of PEN in the field of copolymer materials. The future development direction of PEN was prospected, which provided reference for the development of key technologies of PEN and the rationalization of back-end polyester materials and the development of high value-added application scenarios.

Keywords : polyethylene naphthalate ; 2,6-naphthalenedicarboxylic acid ; dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate ; synthesis ; application

聚萘二甲酸乙二酯(PEN)是20世纪90年代商业化的新兴高性能聚酯产品,是近年发展应用快速的高分子材料之一。相比传统的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)树脂,由于萘环比苯环具有更大的共轭结构,分子刚性高,结构更呈平面状(图1),所以PEN在各个方面的性能均优于PET,在某些领域中,尤其是在高精尖行业,它可以作为PET的优良替代品

优化产能过剩的聚酯行业产业结构,因而受到世界工业界的关注^[1-2]。近年来,PEN在5G膜材料、柔性电路板(FPC)、燃料电池膜电极边框密封膜、数据储存、航空航天材料等诸多领域均具有良好的应用。目前,欧美BP-Amoco, DuPont, M&G, Eastman和日本帝人等大型国际公司已实现了PEN的工业化生产^[3-4],并已推出了一系列PEN产品。目前,国内

基金项目: 煤炭科学技术研究院有限公司科技发展基金项目(2022CX-1-03)

通信作者: 李恒, 实习研究员, 研究方向为煤化工、煤基精细化学品技术等

收稿日期: 2023-06-25

引用格式: 李恒, 毛学锋, 钟金龙, 等. 聚萘二甲酸乙二酯的合成现状及应用进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 165-170.

Li Heng, Mao Xuefeng, Zhong Jinlong, et al. Synthesis status and application progress of polyethylene naphthalate[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 165-170.

PEN没有实现工业化生产,属于“卡脖子”技术难题,随着PEN热度的不断增长,我国加快PEN及单体产业化步伐,亟需建立具有自主知识产权的PEN生产线。

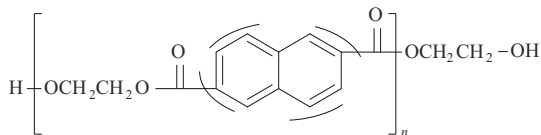


图1 PEN聚酯分子结构图

1 PEN的性能

1.1 力学性能

PEN具有较高的拉伸强度、弯曲程度、弯曲弹性模量,并且在高温和潮湿的环境中,PEN制品均能保持相对稳定的性能和使用寿命,并且在加工性能以及耐磨性能等方面也要优于PET^[5]。PEN优异的硬度和耐污染性,可作为耐热性高固体在水性和粉末涂料中使用。

1.2 耐热性能

PEN在耐热性和热氧稳定性方面非常突出,并且在160℃下可以保持很长一段时间的良好力学性能。同时,PEN的玻璃化转变温度约为112~124℃,比PET高40℃以上,其热变形温度为100℃,而PET只有70℃,因此PEN制品热收缩率、尺寸稳定性好,能够对其容器进行高温热灌装

和巴氏杀菌消毒。此外,其起始分解温度高,可以在300℃进行一段时间的高温加工。

1.3 阻隔性能

PEN分子中萘环的结构更容易平面化,排列更加紧密,使得材料具有良好的阻隔性能。相同厚度的薄膜气密性要远高于其它工程和通用塑料^[6]。PEN对氧气和二氧化碳的阻隔性是PET的4~5倍,对水的阻隔性是PET的3~4倍,此外,对环境湿度其阻隔性影响不大,扩大了其应用场景,PEN可用作饮料和食品包装材料,使产品的保质期实现进一步的延长。

1.4 化学稳定性能

PEN的化学性能主要体现在耐水解性、耐化学药品性能、吸附性见表1。PEN水解速率是PET的1/4,并且PEN即使在沸水中也可保持良好的尺寸稳定性,在加工温度较高的情况下分解放出的低级醛也少于PET。除浓硫酸、硝酸和盐酸外,PEN不受其它酸碱腐蚀,在多数有机溶剂中也不会发生溶胀^[7]。2022年,Zeng^[8]对基于PEN在不同温度碱性溶液/海水中进行加速老化的耐久性评估,结果显示含有PEN的材料耐久性远优于传统复合材料。同时,PEN容器对异物的吸附量也比PET小得多,附着于表面的异物易被清除,回收重用性好^[9]。

表1 PEN与PET性能对比表

性能	PEN	PET	性能	PEN	PET
密度/(g·cm ⁻³)	1.33	1.34	弯曲强度/MPa	>300	>200
熔点/℃	265	252	弯曲弹性模量/MPa	2 300	2 200
玻璃化转变温度/℃	118	70	耐辐射能力/(MGY)	11	2
热变形温度/℃	100	70	耐水解性/h	200	50
热收缩率(150℃)/%	0.9	1.5	吸水率/%	0.2	0.3
长期使用温度/℃	160	120	低聚物析出量/(mg·m ⁻³ ·h ⁻¹)	2	15
耐候性/h	1 500	500	CO ₂ 渗透速率(cm ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	2.8×10 ⁻¹⁴	9.8×10 ⁻¹⁴
拉伸强度/MPa	74	55	O ₂ 渗透速率(cm ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	6×10 ⁻¹⁵	1.6×10 ⁻¹⁴
断裂伸长率/%	>250	>250	洛氏硬度	90	80
弯曲强度/MPa	93	80	热灌装温度/℃	>98	85
瓶顶负荷(23℃)/N	510	390	悬臂梁冲击强度/(J·m ⁻¹)	30~35	30~35
瓶顶负荷(98℃)/N	300	破坏	绝缘击穿电压(cV,μm ⁻¹)	40	40

2 PEN单体的工业化现状

2.1 PEN的合成

PEN的合成路线与PET发展路线相似,可分为直接酯化法和酯交换法^[10-11]。图2为PEN直接酯化与酯交换工艺图。直接酯化法是由2,6-萘二甲酸(2,6-NDA)与EG直接发生酯化反应,得到2,6-萘二甲酸乙二酯(2,6-BHEN),再在高温和高真空下进行缩聚生成PEN。由于直接酯化法所需的原料2,6-NDA不像PET原料对苯二甲酸(PTA)的性质那样,容易提纯且制造成本低,2,6-NDA受到了纯化手段和价格等限制,聚合效果和性能不如酯交换法,目前尚无应用于工业生产的报道。

类似于PET早期合成中使用的对苯二甲酸二甲酯(DMT)单体,PEN酯交换合成法是由单体2,6-萘二甲酸二甲酯(2,6-NDC)与EG反应生成预凝结物2,6-BHEN,然后在设定的温度和低压下缩聚生成PEN。相比于直接酯化法,

料较易提纯,酯化程度高,但原子利用率较低,该工艺已实现工业化生产。未来,随着催化加氢技术的进步,如同对PTA生产PET一样,以理想更低成本2,6-NDA为原料的直接酯化法必然是未来PEN生产技术的发展趋势。

2.2 PEN单体的工业化现状

在国内,PEN成为“卡脖子”材料的难题关键也在于其单体2,6-NDA或2,6-NDC的合成技术。现阶段,国际上的工业化大生产工艺分为邻二甲苯法、2-甲基-6-酰基萘氧化法、2,6-二异丙基萘氧化法三大类。

(1) 邻二甲苯法。

邻二甲苯法是目前合成2,6-NDC的主流工艺。美国Amoco公司以邻二甲苯和1,3-丁二烯为初始原料,经烯基化反应、环化反应、脱氢反应、异构化反应、液相氧化反应先得到2,6-NDA粗产品,再与甲醇发生酯化反应得到2,6-NDC,主反应共6步合成,总收率72%左右^[12],合成路线如图3所

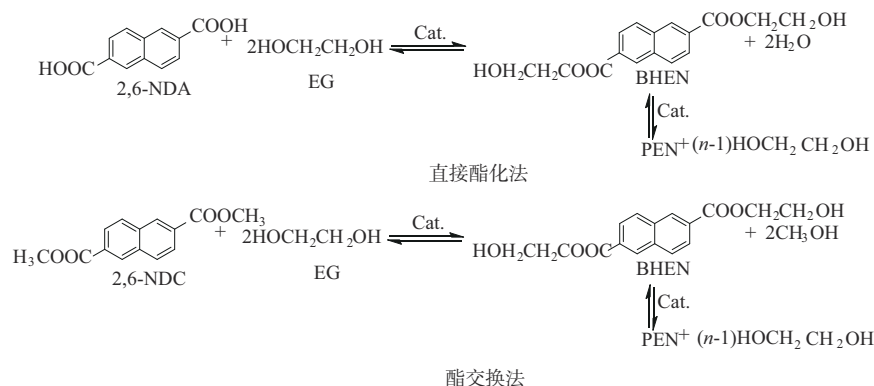


图2 PEN 直接酯化与酯交换工艺图

示。

(2) 2-甲基-6-乙酰基萘氧化法。

2-甲基-6-乙酰基萘氧化法是日本三菱瓦斯化学开发的合成2,6-NDC的技术。该工艺以2-甲基萘为初始原料,经傅-克乙酰基或丙酰基化反应、液相氧化反应后得到2,6-NDA,再通过酯化反应3步法合成了2,6-NDC,乙酰化路线反应总

收率约54%^[13-14],以2-甲基-6-乙酰基萘合成路线如图4所示。

(3) 2,6-二异丙基萘氧化法。

2,6-二异丙基萘氧化法是日本钢铁公司以萘和丙烯为初始原料,以分子筛为催化剂高温下发生异丙基化反应、经氧化反应得到粗2,6-NDA,再经酯化反应,3步法合成2,6-NDC,总收率约52%^[15],合成路线如图5所示。

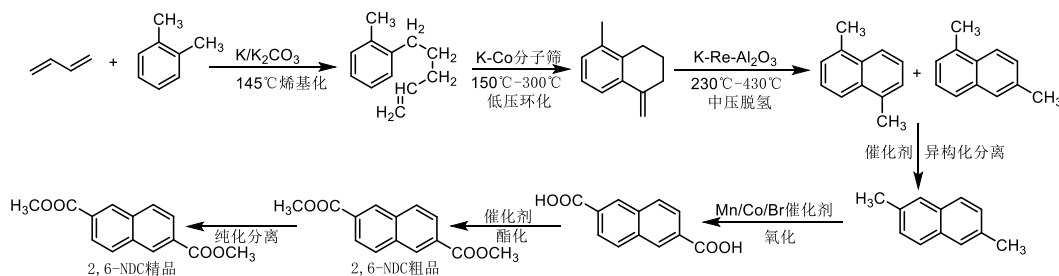


图3 邻二甲苯法2,6-NDC合成路线图

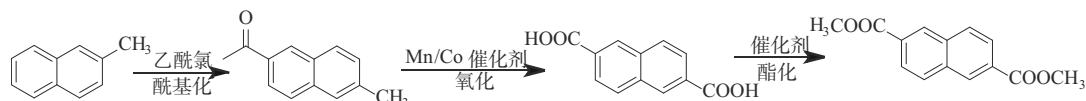


图4 2-甲基-6-乙酰基萘氧化法2,6-NDC合成路线图

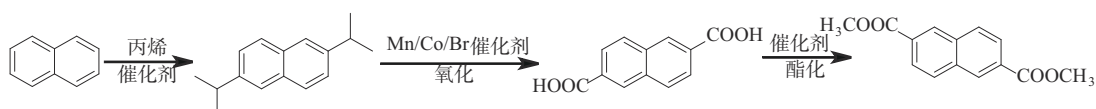


图5 2,6-二异丙基萘氧化法2,6-NDC合成路线图

PEN成品市场长期受国外寡头所垄断,且单体产品均不供应我国。国内相关科研机构及高校在实验室进行相关方面的研究,单体的合成路线多以萘或甲基萘为原料,通过甲醇烷基化、丙烯烷基化、多甲基苯的烷基化转移和酰基化反应制备^[16],普遍存在的问题是目标产品2,6-二取代基萘的选择性差,同分异构体多,分离困难,导致产品收率低,合成成本高;中试工程上存在催化剂及溶剂回用、放大效应、能耗和环保等问题。这也正是国内没有2,6-NDC工业化生产装置,PEN的开发研究缓慢的原因。结合我国资源禀赋的优势,在市场需求导向和国家政策的双向驱动下,近年来,中国煤科、中国石油、中国石化等企业已陆续布局2,6-NDC及PEN相关方面的技术研究,均致力于开发低成本的PEN工艺路线,打破国外垄断,填补国内空白^[17-20]。

3 PEN的应用及进展

随着时代和科技的发展,材料科学也发展迅猛,人们已经不满足于传统聚酯塑料PET的性能,对新材料提出更高的要求,于是着眼开发新一代聚酯材料即PEN。近年来,PEN在国内外的介绍和报道逐渐增多,PEN的优势逐渐引起重视和关注,其在不同的应用场景中扮演着重要的作用,在生物医药和5G及新能源领域中的应用令人欣喜。

3.1 薄膜领域的应用

PEN早期应用以薄膜为主,通过使用PET生产设备,采用熔融-挤出-双向拉伸法制备PEN薄膜,即双向拉伸PEN(BOPEN)薄膜。同时,它具有高强度、易制薄、优异的耐热性等特征,可用作磁带、VT-C相机、计算机、胶片和录音机的磁记录材料。PEN尺寸稳定,还常用于通信设备中的振动

膜、声膜、薄膜开关、胶带和绝缘等。相比于目前的PET薄膜,PEN薄膜可使麦克风、耳机、扬声器等设备在各种使用环境中更长期、稳定的使用;还有研究表明PEN可作为离子交换膜,在回收重金属方面具有一定潜力,可应用于化工、食品和制药工业中的分离和纯化溶液的过程^[21]。

由于PET薄膜耐热性能不够,聚酰亚胺(PI)薄膜成本又太高,PEN薄膜获得了新的市场机会,可生产柔性材料基板(FPC)、透明导电膜和电子部件等绝缘材料。塑料基板与传统的特种玻璃基板显示器相比,它们可以更薄、更轻、更经济、可弯曲且不易碎,其玻璃化转变温度约为125℃,但其工作温度高达160℃,耐多种稀酸和溶剂,具有良好的透光性,故可作为理想的柔性材料的基板。目前,几种类型的透明导电氧化物、金属和半导体薄膜(ITO, ZnO:Al, Ag 和 CdSe等),可很好地沉积在PEN基板上^[22]。2011年,Lee的研究表明PEN可作为更好的柔性显示器中基板,较PET对比其可弯折性和抗扭转能力更强^[23]。随着制造柔性显示器工艺温度的降低,将更容易地在PEN基板上使用高性能、低成本栅极电介质^[24]。2015年,Kim等^[25]探索了“工业级”PEN基板作为高效率柔性OLED的低成本平台,以灵活的方式增加OLED光的提取,为基于OLED的商业可行照明器件提供了方案。2019年,Lamanna等^[26]在介绍了首次将PEN薄膜作为柔性声表面波器件(SAW)中的基板的应用,突出了PEN在可见光/红外范围内光学透明性的特点,展示了这种柔性SAW器件在可穿戴温度传感器上具有的实力和潜力,为用于监测生化参数的新型柔性SAW设备铺平道路。

PEN可用于耐热高屏包装材料和微波炉食品烘烤材料等,在电器膜应用上有着非常广阔的前景^[27-29]。2022年,研究将PEN作为替代铜、硅和聚四氟乙烯等光学惰性材料,提高背景检测效率,将定制的低背景PEN闪烁组件用于高端检测仪器中,其光学活性结构提高背景事件的识别和拒绝效率,从而提高实验的灵敏度^[30]。PEN塑料部件不仅在松下电气最近推出的洗衣机中成功使用了PEN内盖,而且开始在欧洲市场的汽车仪表盘和座椅感测器等部件中使用。

3.2 包装领域的应用

在塑料包装容器朝着多样化、个性化需求发展的今天,以往的树脂技术已经不能满足其性能要求。同时,PEN的气体阻隔性、耐热性在塑料包装领域具有明显的优势,其气体渗透小于PET的5~6倍,使得食品、啤酒、饮料等商品的货架期延长3~6个月以上^[31]。啤酒瓶是最典型的例子,目前啤酒市场正处在包装大更新的时代,啤酒厂做玻璃瓶和易拉罐的成本较高污染较大,销量都在下滑。近期市场出现用食品级PET材料作啤酒瓶包装材料,由于该PET啤酒瓶不能在85℃以上进行高温热灌装消毒,而需要严格控制啤酒灌装时的溶解氧含量以及瓶颈空气量,配合独特的杀菌工艺和多层复合技术及表面涂覆技术才能延长啤酒在PET瓶中保质期。PEN瓶可以进行3~5次的重复热灌装,并且在耐巴氏消毒洗涤10次以上,其包装成本与多次灌装的玻璃瓶相当,比使用一次性PET瓶成本低,且抗刮伤性好,便于回收重复利用^[32]。欧洲塑料啤酒容器大多采用PEN材质,但是目前国

内塑料啤酒瓶的推广和发展需要一个过程,随着PEN国产化进程的推进和价格的降低,PEN瓶将拥有更明显发展优势。PEN用作包装材料,还应用到酸性食品、碳酸材料、运动饮料、矿泉水、果汁、咖啡和消毒牛奶的包装上,目前日本的学生餐具、婴儿奶瓶、饮料杯多数采用PEN材质进行制造。

3.3 纤维领域的应用

PEN不仅拥有模量高、弹性好等特征,而且在尺寸稳定性上也非常可靠。因此,它是当前潜力十足的一种纺织原料^[33-34]。PEN用作工业纤维,它较PET力学性能好,较钢缆或钢链轻得多,可在高负载和恶劣天气环境条件下长期使用,是缆绳、电缆材料和橡胶增强材料的优选者,可代替传播工业、石油化工、海洋钻探领域中使用的PET纤维^[35]。PEN工业丝由高分子量PEN经熔融纺丝和拉伸而制得,目前常用作轮胎帘子线、赛艇帆布等。在橡胶行业,PEN纤维作为骨架材料由于其具有较大的回弹性和刚性,能够满足对橡胶骨架材料的耐高温性、抗疲劳性、抗冲击性、黏结性和抗蠕变性的要求,可应用在汽车中的载重轮胎胎体、三角带、冠带层和带束层包布、多楔带、输送软管、防冲撞充气安全袋、座垫和安全带等。PEN纤维由于耐化学腐蚀性和耐潮湿水解性,还可取代芳香族聚酰胺、聚苯硫醚、尼龙高温过滤器,因此,是PET筛网理想的替代品。PEN织物可用于居室窗帘、桌布、床罩、阻燃纤维织物及纤维光导系统等,其该织物反复洗涤后性能不变,耐光照不退色。

3.4 生物医药领域的应用

PEN在生物医药中的特殊功能逐渐被开发并利用。PEN良好的抗紫外线能力和空气阻隔性,可用于药品包装瓶,以延长药物的保质期。目前,PEN是医疗保健行业常用的材料,用于制备非常坚固和薄的导管、输血和输液的医用产品容器和其它医疗器械等。近10年,由于PEN具有透明性和柔韧性等特性,因此,PEN有潜力作为组织工程应用的标准——聚苯乙烯(聚苯乙烯的组织培养瓶)的替代品^[36],还可作为箔片^[37]或微纤维支架^[38]。

PEN作为一种含氧芳香族聚合物,具有优异的力学性能和柔韧性,这与其化学结构中含氧所带来的优点有关。这种化学稳定性和创造羧基和羰基的能力,对于一些在这种底物上生长的细胞系大有裨益。经表面处理的PEN具有巨大的潜力,可作为细胞生长和随后在病人体内复制的载体,能用于成骨细胞和内皮细胞的改善^[39];相比于刚性基板(如玻璃或硅)PEN可以作为柔性生物传感器的基底,可基于细胞对等离子体或激光表面简单接枝物质的各种分析物的响应。PEN已成功地应用于许多生物医学的柔性传感器的开发,并应用于DNA、核酸、细胞等生物分子的检测^[40-41]。未来PEN对于构建基于生物细胞阵列结合传感器电子和晶体管的混合电路具有很大的潜力^[42]。

PEN还可作为新一代波纹纳米图案的候选者,它与生物聚合物相比具有出色的稳定性,与纳米金属溅射结合呈现波纹状图案,与纳米金属(Au, Ag, Pd, Cu)的抗菌性能协同作用,将两者结合成一种致密材料,制备下一代PEN医用材料^[43-45]。这类纳米材料也具有优异的生物相容性可适用于

生物组织工程,用于人工替代外皮层的抗菌治疗。最近,日本学者通过二氧化碳激光超声拉伸(C LSD)制备了PEN纳米纤维,该纳米纤维有着更高的熔融峰,还由于单位质量比表面积大、孔径极小,可被广泛应用于膜、生物医学器件、组织工程支架等各个领域^[46]。

3.5 高端领域的进展

随着人们消费方式的转变和对高质量生活的追求,高端的5G通讯、电子器件、新能源汽车领域对PEN的需求和研发投入逐年加大。由于PEN优良的介电性、耐热性、耐化学药品性、高气体阻隔性等优势,PEN已应用于5G天线等电子设备、汽车传感器、绝缘零配件、电极边框密封膜、新能源电池基板。PEN可作为电绝缘性膜在极端条件下使用,由于其内部齐聚物的质量分数只有0.5%,因此,在制冷密封型电机绝缘期间,可让造成电机故障的因素减少^[47]。杜邦PEN薄膜在160℃(机械)及180℃(电气)状况下,适用于“F”、“N”和“H”级用途的材料。日本东洋纺基于耐久耐热的PEN薄膜Teonex的燃料电池密封剂已应用在丰田最新的生态环保能源车型新能源Mirai上。柔性太阳能电池使用塑料基板已成为一个突出和重要的发展趋势,因它不仅显著降低生产和运输成本,且可使组件的透射率更高,电阻率更低^[48]。存储单元是电子设备最重要的组成部分,研究表明,PEN薄膜在数据储存方面有极大的发展空间,在高温下PEN维持较低的介质损耗角,较PET具有高的模量和拉伸强度,可让较薄柔性的记忆组件储存更多的数据。PEN较大潜在应用是高阻隔领域,目前市场上主流的高阻隔材料是聚偏氟乙烯、乙烯乙炔醇共聚物、PEN。日本帝人公司推出PEN透明树脂制水系灭火器,容器透明,可以容易地从外部检查灭火剂的数量变化、有无异物混入等,还具有安全、轻量、容易使用的特点。

3.6 共聚改性聚酯材料领域的应用

为了充分利用PEN的优异性能,同时解决其价格昂贵的问题,研究者采用PET和PEN共聚或共混的方法合成PETN聚酯,达到既降低成本又改善其产品性能的目的。共混是指将一定配比的PEN与PET通过熔融共混制成聚合物合金,而共聚是使用合成PET和PEN的单体(对苯二甲酸、2,6-NDA,对苯二甲酸二甲酯、2,6-NDC),与乙二醇发生聚合反应。共混和共聚的工艺不同,PETN的性能也具有差异。近几年,科学家们对PET/PEN共聚物的合成和性能的影响研究常有报道,已受到工业界和下游厂商的普遍关注。PETN其玻璃化转变温度随着共聚酯中NDA含量的增加而增高,尺寸稳定,在使用温度、热老化性能、CO₂、O₂气体的阻隔性能均高于常规PET。总之,PETN兼顾了PET的经济性和PEN的耐热性、力学性能、气体阻隔性和耐紫外线能力。故PET与PEN共聚化是使PEN走向市场的主要途径之一^[49-51]。

目前,PETN研究较多的是在容器包装方面的应用。近年来,在PET制造过程中共聚或共混加入10%~20%PEN,可将耐热温度提高到90℃以上,适合于茶、热饮等的热灌装;最近,Wang等^[52]研究了用PET或PET/PEN瓶制成的瓶子包装饮料在不同储存温度下对栗子玫瑰饮料保质期的影响,

与普通PET瓶相比,PETN对于易变质的栗子玫瑰饮料延长保质期非常有效。伊士曼-柯达公司率先共混量产了聚酯瓶,可用于食品热灌装瓶。PETN可制成可再生和重复使用的啤酒瓶,吹塑商们用PEN与PET掺混使用,如在PET中加入10%~20%的PEN吹塑出来的瓶子,对O₂、CO₂的阻透性可分别提高30%~50%和23%~37%,并将对紫外线的遮蔽波长提高到380 nm,可保护容器中的配料。相对于100%的PEN的啤酒瓶,不增加太多成本就可以解决PET存在的问题,市场上,PET/PEN共混物制造的啤酒瓶已在美国、欧洲地区销售。PETN还可用于透明厚板以及注射成型品,适合于耐热性要求在100℃以上,高透明和高冲击强度的透明板材。除此之外,改性后的PETN共聚膜兼有优良的电性能,有较高的附加值,主要用于电容器薄膜、高档装饰、装潢和电气工业等领域^[53-54]。总之,PEN对PET的改性,是符合国情的PEN推广应用的一条可行的路子,并可促进开发高性能、高附加值的差别化聚酯产品,调整聚酯行业的产业结构,保持市场竞争力。

4 结语及展望

现阶段,我国PEN行业处于导入期,与美国、日本等发达国家相比,我国的技术水平停留在小试和中试阶段,尚没有工业化装置。导致国内PEN长期完全依赖进口,在中美、中日贸易摩擦背景下,PEN进口贸易形成巨大潜在风险,国产化需求迫切。随着5G、新能源、新材料迅猛发展,对PEN的需求日益增长。我国煤炭资源丰富,煤焦油加工技术成熟,可提供足量的煤焦油洗油、裂解油等含萘资源,以其中提取的2,6-二甲基萘、2-甲基萘为原料,通过酰化、氧化、酯化反应制备2,6-NDC,该路线流程短,收率可观,适合抢时间实现PEN国产化。在市场需求导向及国家政策的双向驱动下,相信PEN及共聚/共混材料在未来将大放异彩,逐步拓宽在实际应用中的应用场景,推动更高性能的产品商业化。

参考文献

- [1] 刘树俊,等.化工技术与开发,2019,48(6):24-28.
Liu Shujun, et al. Technology & Development of Chemical Industry, 2019, 48(6):24-28.
- [2] 任笑荷,等.石油化工,2021,50(6):616-621.
Ren Xiaohu, et al. Petrochemical Technology, 2021, 50(6): 616-621.
- [3] 李军芳,等.煤炭学报,2020,45(12):4 184-4 190.
Li Junfang, et al. Journal of China Coal Society, 2020, 45(12): 4 184-4 190.
- [4] 胡发亭,等.洁净煤技术,2022,28(1):138-147.
Hu Fating, et al. Clean Coal Technology, 2022, 28(1):138-147.
- [5] 陶帅江.2-甲基-6-丙酰基萘液相催化氧化法制2,6-萘二甲酸研究[D].大连:大连理工大学,2014.
Tao Shuaijiang. Synthesis of 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid by air oxidation of 2-methyl-6-propionyl-naphthalen in liquid phase [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [6] 焦宁宁.合成纤维,2003(2):21-24.
Jiao Ningning. Synthetic Fiber in China, 2003(2):21-24.
- [7] Webb H K, et al. Polymers, 2013, 5(1):1-18.
- [8] Zeng J, et al. Construction and Building Materials, 2022, 327. DOI:

- 10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.126992.
- [9] 王百年,等.安徽化工,2003(6):5-9.
Wang Bainian, et al. Anhui Chemical Industry, 2003(6):5-9.
- [10] 张鑫,等.聚酯工业,2022,35(5):1-3.
Zhang Xin, et al. Polyester Industry, 2022, 35(5):1-3.
- [11] 刘亚彬,等.信息记录材料,2021,22(12):1-3.
Liu Yabin, et al. Information Recoding Material, 2021, 22(12):1-3.
- [12] 何志荣,等.煤化工,2001(1):51-56.
He Zhirong, et al. Coal Chemical Industry, 2001(1):51-56.
- [13] 孟明扬,等.染料与染色,2013,50(4):48-50.
Meng Mingyang, et al. Dyestuffs and Coloration, 2013, 50(4):48-50.
- [14] 张春荣,等.化学与黏合,2012,34(6):54-57.
Zhang Chunrong, et al. Chemistry and Adhesion, 2012, 34(6):54-57.
- [15] 崔凤霞.聚酯工业,2013,26(6):4-7.
Cui Fengxia. Polyester Industry, 2013, 26(6):4-7.
- [16] 胡发亭,等.洁净煤技术,2021,27(5):68-76.
Hu Fating, et al. Clean Coal Technology, 2021, 27(5):68-76.
- [17] 毛学锋,李恒,胡发亭,等.使用微通道与反应釜联用反应器连续合成酞基萘的方法:CN114516788 A[P]. 2022-05-20.
Mao Xuefeng, Li Heng, Hu Fating, et al. The method of continuous synthesis of acynaphthalene using a microchannel and a reactor: CN114516788 A[P]. 2022-05-20.
- [18] 朱庆才,张海涛,畅延青.2,6-萘二甲酸的合成方法:CN112441909 A[P]. 2021-03-05.
Zhu Qingcai, Zhang Haitao, Chang Yanqing. The synthesis method of 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid: CN112441909 A [P]. 2021-03-05.
- [19] 焦宁宁,等.石化技术与应用,2002(6):410-416.
Jiao Ningning, et al. Petrochemical Technology & Application, 2002(6):410-416.
- [20] 袁扬扬,于锦军,许磊,等.2-甲基萘制备2,6-二甲基萘催化剂及制备和应用:CN107262140B[P].2020-11-03.
Yuan Yangyang, Yu Jinjun, Xu Lei, et al. Preparation and application of 2, 6-dimethylnaphthalene catalyst from 2-methylnaphthalene: CN107262140B[P].2020-11-03.
- [21] Berdous S, et al. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2013, 18:358-368.
- [22] Xu H, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2, 1 255-1 259.
- [23] Lee Y C, et al. Journal of the SID, 2011, 19(8):531-538.
- [24] Sandoval-Paz M G, et al. Thin Solid Films, 2009, 517(8): 2 596-2 601.
- [25] Kim E, et al. Advanced Materials, 2015, 27(9):1 624-1 631.
- [26] Lamanna L, et al. Advanced Electronic Materials, 2019, 5(6). DOI: 10.1002/AELM.201900095.
- [27] Kuzniak M, et al. European Physical Journal C, 2019, 79(4):1-6.
- [28] Leppaniemi J, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9 (10):8 774-8 782.
- [29] 周天,等.聚酯工业,2007(1):16-20.
Zhou Tian, et al. Polyester Industry, 2007(1):16-20.
- [30] Efremenko Y, et al. Journal of Instrumentation, 2022, 17. DOI: 10.1088/1748-0221/17/01/p01010.
- [31] 周晓沧,等.聚酯啤酒瓶现状及展望[J].化工时刊,2003(2):35-37.
Zhou Xiaocang, et al. Advances Science & Technology, 2003(2):35-37.
- [32] 行春丽,等.化工新型材料,2005(5):57-59.
Xing Chunli, et al. New Chemical Materials, 2005(5):57-59.
- [33] Cakmak M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 64 (4):729-747.
- [34] 吴贻珍,等.橡胶科技市场,2010,8(16):13-15.
Wu Yizhen, et al. Rubber Science and Technology Market, 2010, 8(16):13-15.
- [35] Lechat C, et al. Journal of Materials Science, 2006(41): 1 745-1 756.
- [36] Neděla O, et al. Reactive and Functional Polymers, 2016, 100:44-52.
- [37] Yang S Y, et al. Materials Science and Engineering: C, 2013, 33 (3):1 689-1 695.
- [38] Terranova L, et al. Acta Biomaterialia, 2016, 29:380-388.
- [39] Štofik M, et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2015, 128:363-369.
- [40] Ohlander A, et al. Lab on a Chip, 2013, 13:2 075-2 082.
- [41] Péter M, et al. Langmuir, 2009, 25(9):5 384-5390.
- [42] Pryjmaková J, et al. Nanomaterials, 2022, 12. DOI: 10.3390/NANO12071220.
- [43] Slepíčka P, et al. Applied Surface Science, 2013, 285P:885-892.
- [44] Polívková M, et al. RSC Advances, 2015, 5. DOI: 10.1039/C5RA09297C.
- [45] Polívková M, et al. Materials Science and Engineering C, 2017, 72: 512-518.
- [46] Suzuki A, et al. Polymer Journal, 2021, 53:593-601.
- [47] Min S, et al. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22. DOI: 10.3390/IJMS22073390.
- [48] Salinas J, et al. Advanced Materials, 2012, 24:6 362-6 367.
- [49] 苗迎春. PET与PEN共混物及其共聚酯的研究[D].成都:四川大学,2005.
Miao Yingchun. Study on blends and copolyester of pet/pen[D]. Chengdu:Sichuan University, 2005.
- [50] 缪晓辉.PET/PEN熔融共混纤维的制备及其性能研究[D].上海:东华大学,2016.
Miao Xiaohui. The study on preparation and properties of pet/pen blend fibers[D]. Shanghai:Donghua University, 2016.
- [51] 瞿中凯,等.合成纤维工业,2012,35(2):36-39.
Qu Zhongkai, et al. China Synthesis Fiber Industry, 2012, 35(2):36-39.
- [52] Wang Z, et al. Food Chemistry. 2022, 370. DOI: 10.1016/j. foodchem.2021.131044.
- [53] 钱军,等.合成纤维,2018,47(10):12-15.
Qian Jun, et al. Synthetic Fiber in China, 2018, 47(10):12-15.
- [54] 吴唯,等.工程塑料应用,2012,40(8):10-14.
Wu Wei, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):10-14.