

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.013

均匀设计在 PCT 合成工艺研究中的应用

周锦华¹, 顾明广²

(1. 中国海诚工程科技股份有限公司, 上海 200031; 2. 燕京理工学院, 河北三河 065201)

摘要:采用均匀设计的方法,对聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲酯(PCT)熔融缩聚反应工艺条件进行了系统研究。以原料 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)与精对苯二甲酸(PTA)的物质的量之比 n 、熔融缩聚反应温度 T 、熔融缩聚反应时间 t 和催化剂浓度 c_{cat} 为变量,以合成的 PCT 特性黏度 $[\eta]$ 为指标,按照 4 因素 7 水平的均匀设计方案安排实验,根据实验结果拟合得到了各工艺参数与 $[\eta]$ 之间的关系方程式,由该方程式得到了 PCT 熔融缩聚反应最优工艺条件: n 为 1.9, T 为 305.3℃; t 为 120 min; c_{cat} 为 1400 $\mu\text{mol/mol}$ PTA。在该最优工艺条件下,预测的 $[\eta]$ 值为 0.83 dL/g,与实际实验的验证结果相吻合。最后,基于最优工艺条件,讨论了各个工艺参数的变化对 $[\eta]$ 的影响。结果发现,在实验考查范围内,随 n 和 T 的增加, $[\eta]$ 先升高后降低;随 t 的增加, $[\eta]$ 先快速升高而后其升高趋势逐渐变缓; $[\eta]$ 随 c_{cat} 的增加呈线性增长的趋势。

关键词:聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲酯;均匀设计;聚合反应;工艺条件优化

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0055-04

Application of Uniform Design Method on Synthesis Process Investigation of PCT

Zhou Jinhua¹, Gu Mingguang²

(1. China Haisun Engineering Co. Ltd., Shanghai 200031, China; 2. Yanching Institute of Technology, Sanhe 065201, China)

Abstract: Uniform design method was introduced to optimize melt polycondensation process conditions of poly (1, 4-cyclohexylenedimethylene terephthalate) (PCT) polymerization. Taking molar ratio (n) of CHDM and PTA, melt polycondensation temperature (T), melt polycondensation time (t) and catalyst concentration (c_{cat}) as variable and intrinsic viscosity $[\eta]$ of the synthesized PCT as index. The optimizing experimentation was carried according to the uniform design method of 4 factors in 7 levels, the equation of relationship between process conditions and $[\eta]$ was obtained according to the experimentation results, then the best melt polycondensation process conditions were gained from the equation: $n=1.9$, $T=305.3$ °C, $t=120$ min and $c_{\text{cat}}=1400$ $\mu\text{mol/mol}$ PTA. In the best process conditions, the predicted $[\eta]$ value is 0.83 dL/g, which is consistent with the experimental test result. Finally, the relationship between each process parameter and $[\eta]$ were also discussed based on the best process conditions. The results show that in the range of experimental study, with the increase of n and T , $[\eta]$ increases firstly and decreases lastly, with the increase of t , $[\eta]$ first increases rapidly and then its increasing trend becomes slow, with the increase of c_{cat} , $[\eta]$ increases linearly.

Keywords: poly(1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate); uniform design; polymerization; process condition optimization

聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲酯(PCT)是聚酯家族的新品种,也是目前热变形温度最高的热塑性聚酯之一。Eastman 公司于 1985 年推出 PCT,并同时开发了共聚酯,随后 GE 塑料公司与 Eastman 公司共同开发出 PCT 工程塑料,并逐步实现了工业化。作为一种半结晶聚酯,PCT 综合性能优异,具有优良的力学性能和耐化学药品腐蚀性能(拉伸强度在 49 MPa 以上,弯曲弹性模量在 2 GPa 以上,1.84 MPa 压力下的热变形温度在 100℃以上)^[1],再加上其优异的耐受电弧性和极佳的着色性,PCT 广

泛应用于各种电子电气设备、自动化设备以及其它工业产品和消费品中^[2]。

但在我国,PCT 始终未能够实现大规模的工业化生产,究其原因:第一,国内无 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)的工业化生产装置,主要原料供给受制于国外生产厂家,成本居高不下;第二,PCT 的市场应用的开发没有得到与之性能相匹配的重视^[3]。但在最近几年,国内在 PCT 合成与应用,及其原料

联系人:周锦华,教授级高工,主要研究方向为化学材料应用

收稿日期:2013-12-09

CHDM 的生产工艺研究方面取得了长足的进步。中国石油辽阳石化分公司就在 PCT 聚合方面取得了较好的成果,并且稳步向 PCT 的工业化生产方向迈进^[4]。与此同时,我国作为一个化纤大国,预计截至 2015 年精对苯二甲酸 (PTA) 产能将达到 3 242 万 t/a^[5],而 PCT 的两种原料均来源于 PTA,这就为我国 PTA 下游产业链增加了一个新的发展方向,也将更加有助于我国聚酯行业产业调整。

笔者通过均匀设计的方法,在尽可能少的实验次数的前提下,得到熔融缩聚反应阶段的最优工艺条件,包括反应投料摩尔比、熔融缩聚反应温度、熔融缩聚反应时间和催化剂浓度,同时获得各个工艺参数之间的交互作用关系,并计算出产品特性黏度与各个工艺参数之间的线性关系。

1 实验部分

1.1 主要原料

PTA: 纤维级,中国石化扬子石油化工有限公司;

CHDM: 顺式与反式结构单元质量比为 30:70,伊士曼化工公司;

钛酸四丁酯: 分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

全自动特性黏度仪: TN-7 型,泉州市全通光电科技有限公司。

1.3 PCT 的合成

在三口烧瓶中加入所需配比的 CHDM 和 PTA 原料单体,再加入一定浓度的钛酸四丁酯,开启搅拌和加热进行酯化反应,控制反应体系温度从 220℃ 以 0.5℃/min 的速率升高至 270℃。在酯化反应进行阶段,根据反应过程中生成的水的质量来判断反应的酯化率。酯化反应结束后,开启真空系统,保证反应体系压力以 2 kPa/min 的速率,从常压降至绝对压力 1 000 Pa 左右,以此时刻定为熔融缩聚反应时间的起点,并继续抽真空保证反应体系绝对压力降至 60 Pa 以下。反应一定时间后,停止加热和搅拌,并通入氮气保护,待产品冷却至室温后取样进行分析。

1.4 PCT 的特性黏度分析

将一定质量的 PCT 溶解于质量比为 50:50 的苯酚/四氯乙烷混合溶液中,配成 0.005 g/mL 的 PCT 溶液。在 25℃ 下于毛细管内径为 0.8 mm、测定球体积为 4 mL 的黏度仪中进行测定,根据 PCT

溶液和苯酚/四氯乙烷纯溶剂的流出时间,计算得到 PCT 的特性黏度 ($[\eta]$),计算公式为^[6]:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1.4(t_{\eta}/t_{\eta_0} - 1)} - 1}{0.7c}$$

式中: t_{η} ——PCT 溶液的流动时间;

t_{η_0} ——纯溶剂的流动时间;

c ——PCT 溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 PCT 合成实验方案的均匀设计

均匀设计法由我国数学家方开泰和王元于 1981 年首先提出,它是一种只考虑实验点在实验范围内均匀散布的一种试验设计方法^[7],通过一套进行设计的均匀表来安排实验,可以大大减少实验次数,同时得到各个工艺参数之间的交互作用关系。

以原料中 CHDM 与 PTA 的物质的量之比 n 、熔融缩聚反应温度 T 、熔融缩聚反应时间 t 、催化剂浓度 c_{cat} 为因素,按照 4 因素 7 水平均匀设计方案开展了 PCT 熔融缩聚实验研究,分析了 4 个熔融缩聚反应工艺参数与 $[\eta]$ 之间的作用关系。各因素取值范围及相应的结果见表 1。

表 1 均匀设计方案及结果

实验 编号	n	$T/^\circ\text{C}$	t/min	$c_{\text{cat}}/$ [$\mu\text{mol} \cdot (\text{mol PTA})^{-1}$]	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
1 [#]	1.2	306	100	1 400	0.80
2 [#]	1.4	318	70	1 200	0.75
3 [#]	1.6	298	120	1 000	0.72
4 [#]	1.8	310	90	800	0.78
5 [#]	2.0	322	60	600	0.72
6 [#]	2.2	302	110	400	0.66
7 [#]	2.4	314	80	200	0.71

由表 1 可知,1[#] 工艺条件下所获得的 PCT 的 $[\eta]$ 最高,达到了 0.80 dL/g。利用 Excel 软件对表 1 中实验结果进行二次多项式逐步回归分析,拟合得到 $[\eta]$ 与各熔融缩聚反应工艺参数之间的关系方程式为:

$$[\eta] = -42.44 + 0.26T + 0.0052c_{\text{cat}} - 0.11n^2 - 0.00038T^2 - 0.000024t^2 + 0.0035nt - 0.000017Tc_{\text{cat}}$$

拟合方程复相关系数为 0.940 6; 显著性水平为 0.05; 观察显著水平为 0.017 7; 剩余标准差为 0.021 9; F 值为 6.574 8。

根据拟合方程计算得到了最优熔融缩聚反应工艺条件: n 为 1.9, T 为 305.3℃; t 为 120 min; c_{cat} 为 1 400 $\mu\text{mol}/\text{mol PTA}$ 。根据拟合方程预测该最优熔融缩聚反应工艺条件下合成得到的 PCT 的 $[\eta]$ 可达到 0.83 dL/g。

对最优熔融缩聚反应工艺条件进行 3 次验

证实验,合成得到 PCT 的 $[\eta]$ 分别为 0.84, 0.81 和 0.83 dL/g, 实验结果与预测结果相吻合, 表明拟合得到的方程具有较好的预测性和准确性。

2.2 基于最优工艺条件的各工艺参数对 $[\eta]$ 的影响

根据拟合得到的 $[\eta]$ 与各熔融缩聚反应工艺参数之间的关系方程, 不仅能得到最优反应工艺条件及其对应的结果, 而且能够计算出任意反应工艺条件下 PCT 的 $[\eta]$, 这有助于逐一分析出 PCT 的 $[\eta]$ 随不同熔融缩聚反应工艺参数的变化关系, 判断不同反应工艺参数对 $[\eta]$ 的作用机理, 也能够对解决反应过程中因工艺参数异常波动导致产品性能变化的问题起到重要的指导作用。故基于最优的熔融缩聚反应工艺条件, 采用单因素实验, 笔者研究了各反应工艺参数对 $[\eta]$ 的影响情况。

(1) n 的影响。

图 1 示出在 T 为 305.3℃, t 为 120 min, c_{cat} 为 1400 $\mu\text{mol/mol}$ PTA 的条件下, n 与 $[\eta]$ 的关系曲线。

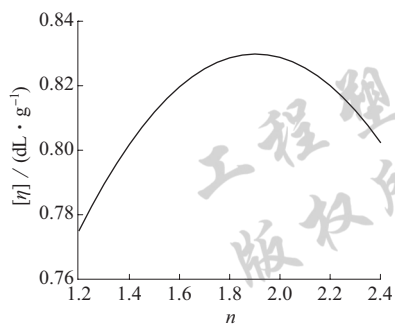


图 1 基于最优工艺条件的 n 与 $[\eta]$ 的关系曲线

从图 1 可以看出, 随着 n 的提高, $[\eta]$ 逐渐升高, 并在 $n=1.9$ 处出现了极大值, 随后逐渐降低。在酯化阶段, 主要是 PTA 上的羧基同 CHDM 上的羟基进行的酯化脱水反应, 较高的 n 更加有利于酯化反应的进行, 因此当 n 低于 1.9 时, 酯化反应阶段 PTA 的酯化率略低, 不利于后续熔融缩聚反应的进行。但是当 n 高于 1.9 时, 虽然酯化阶段 PTA 的酯化率更高, 但是熔融缩聚反应是一个将过量 CHDM 脱除的过程, 过高的 n 会导致熔融缩聚反应时间增加; 同时, 在熔融缩聚过程中, 由于过量 CHDM 的存在, 容易导致逆反应的发生, 会最终限制 $[\eta]$ 的提高^[8]。

(2) T 的影响。

图 2 示出在 n 为 1.9, t 为 120 min, c_{cat} 为 1400 $\mu\text{mol/mol}$ PTA 的条件下, T 与 $[\eta]$ 的关系曲线。

从图 2 可以看出, 随着 T 的提高, $[\eta]$ 呈先上升后降低的趋势。在熔融缩聚反应阶段, 需要将过量

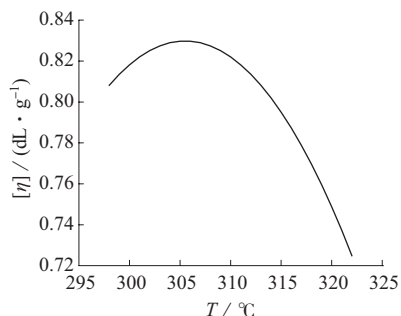


图 2 基于最优工艺条件的 T 与 $[\eta]$ 的关系曲线

的 CHDM 单体从体系中抽离, 但同时又需要尽可能避免温度过高而导致化学降解反应^[9]。在该反应体系中, 305℃左右的温度, 同时配合 60 Pa 以下的绝对压力, 能够保证 CHDM 小分子从体系中抽离, 继续升高温度, 对 CHDM 的脱挥帮助不明显, 只会增加聚合物链段的断裂几率, 因此, 随着 T 的升高, $[\eta]$ 在 305℃附件出现了极大值, 然后随着 T 的继续升高而呈下降的趋势。

(3) t 的影响。

图 3 示出在 n 为 1.9, T 为 305.3℃, c_{cat} 为 1400 $\mu\text{mol/mol}$ PTA 的条件下, t 与 $[\eta]$ 的关系曲线。

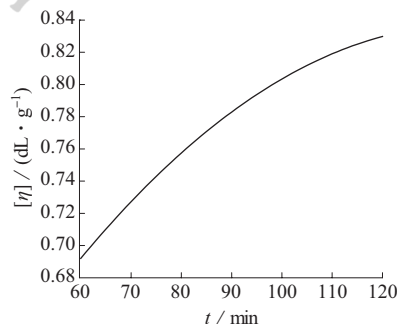


图 3 基于最优工艺条件的 t 与 $[\eta]$ 的关系曲线

从图 3 可以看出, 在 PCT 熔融缩聚反应过程中, 随着熔融缩聚反应的进行, 反应前期 PCT 的 $[\eta]$ 升高较快, 但在后期 PCT 的 $[\eta]$ 上升变缓。这是由于反应存在着分子链的增长和分子链的降解两个竞争反应, 在反应前期, 分子链增长的反应占主导优势, 随着反应的进行, 反应中的降解副反应开始逐渐显现, 导致后期随 t 的增加, $[\eta]$ 升高变缓。同时, 随着 t 的增加, 产品的色度也会变差, 故需要根据产品性能的综合要求来控制 t 。

(4) c_{cat} 的影响。

在聚酯合成过程中常用的催化剂有铈系、锡系和钛系等。G. P. Karayannidis 等^[10] 在聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 的熔融缩聚反应阶段, 选用了催化剂三氧化二铈、乙酸铈、钛酸四丁酯和二氧化锆

等催化剂进行研究。结果表明,在相同的合成工艺条件下,钛酸四丁酯为催化剂得到的产品性能最佳。因此笔者选择钛酸四丁酯作为 PCT 聚合反应的催化剂。图 4 示出在 n 为 1.9, T 为 305.3℃, t 为 120 min 的条件下, c_{cat} 与 $[\eta]$ 的关系曲线。

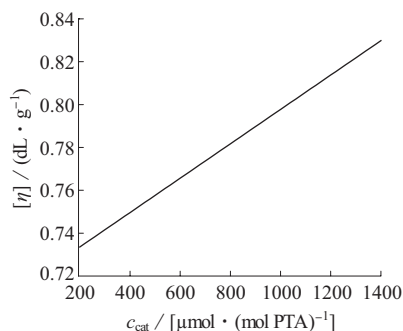


图 4 基于最优工艺条件的 c_{cat} 与 $[\eta]$ 的关系曲线

由图 4 可知,在实验考查范围内, $[\eta]$ 随 c_{cat} 的增加呈线性增长的趋势。在熔融缩聚阶段,随着 PCT 分子量的不断增加,反应体系内的熔体黏度升高明显,分子链段的有效碰撞更加困难,在此时就需要更多的催化活性位来促进反应的进行。在这种情况下,更高的 c_{cat} 有利于反应的进行,提高酯交换反应速率,最终提高了 $[\eta]$,同时也能够有效避免由于反应时间延长而导致的聚合物降解,因此,在实验考查范围内,较高的 c_{cat} 更加有利于 $[\eta]$ 的提高。

3 结论

(1) 按照 4 因素 7 水平均匀设计方案开展实验,拟合得到了各熔融缩聚反应工艺参数与 $[\eta]$ 之间的关系方程式。

(2) 根据拟合的关系方程式,得到了 PCT 聚合反应的最优合成工艺条件: n 为 1.9, T 为 305.3℃, t 为 120 min, c_{cat} 为 1400 $\mu\text{mol}/\text{mol PTA}$ 。该最优工艺条件下预测的 $[\eta]$ 为 0.83 dL/g,与实验验证结果相吻合。

(3) 基于最优工艺条件,逐一分析了 $[\eta]$ 随不同熔融缩聚反应工艺参数的变化关系。在实验考查范围内,随 n 和 T 的增加, $[\eta]$ 先升高后降低;随 t 的增加, $[\eta]$ 先快速升高而后其升高趋势逐渐变缓;随 c_{cat} 的增加 $[\eta]$ 呈线性增长的趋势。

参考文献

[1] 王德全. PCT 高性能聚酯工程塑料 [J]. 国外塑料, 2009, 27(8): 41-

45.

Wang Dequan. PCT high performance polyester engineering plastics[J]. World Plastics, 2009, 27(8): 41-45.

[2] Jeong Y G, Jo W H, Lee S C. Synthesis and isodimorphic cocrystallization behavior of poly (1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexylenedimethylene 2,6-naphthalate) copolymers[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42(1): 177-187.

[3] 陈颖, 邹妍, 马城华, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯的合成研究 [J]. 石化技术与应用, 2007, 25(5): 412-416.

Chen Ying, Zou Yan, Ma Chenghua, et al. Synthesis of poly (ethylene glycol terephthalate-co-cyclohexanedimethylene terephthalate)[J]. Petrochemical technology & Application, 2007, 25(5): 412-416.

[4] 赵金艳, 史军, 刘殿丽. 聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯分析方法 [J]. 聚酯工业, 2013, 26(1): 52-54.

Zhao Jinyan, Shi Jun, Liu Dianli. Analysis method of PETG[J]. Polyester Industry, 2013, 26(1): 52-54.

[5] 骆红静. 中国 PTA 产业竞争态势分析 [J]. 当代石油石化, 2012, 20(11): 41-46.

Luo Hongjing. The analysis of the competitive situation for China's PTA industry[J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2012, 20(11): 41-46.

[6] 蔡智怡. 聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯 (PCT) 的合成与性能研究 [D]. 北京: 北京服装学院, 2012.

Cai Zhiyi. Study on the synthesis and properties of poly(1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate)(PCT)[D]. Beijing: Beijing Institute of Fashion Technology, 2012.

[7] 方开泰, 马长兴. 正交与均匀试验设计 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.

Fang Kaitai, Ma Changxing. Orthogonal and uniform design[M]. Beijing: Science Press, 2001.

[8] 孙朝阳, 田宗全, 王学火, 等. 均匀试验设计法对 PTT 合成工艺的优化研究 [J]. 合成纤维工业, 2012, 35(6): 9-11.

Sun Zhaoyang, Tian Zongquan, Wang Xuehuo, et al. Optimization of PTT synthesis process by uniform experimental design[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2012, 35(6): 9-11.

[9] Gregory D, Watson M. Kinetics of the thermal degradation of poly (1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate)[J]. Polymer Engineering & Science, 1972, 12(6): 454-458.

[10] Karayannidis G, Roupakias C, Bikiaris D, et al. Study of various catalysts in the synthesis of poly (propylene terephthalate) and mathematical modeling of the esterification reaction[J]. Polymer, 2003, 44(4): 931-942.

投资 5.6 亿元的环保增塑剂项目落户贵溪

近日,投资 5.6 亿元、年产 20 万 t 环保增塑剂项目正式签约落户贵溪市硫磷化工基地。该项目由浙江蓝溪天力化工等 6 家大型化工企业共同投资,并注册成立江西天元化工

有限公司。项目用地面积约 180 亩,分两期建设。项目全部建成投产后,预计能形成年生产能力为 20 万 t 增塑剂产品。预计年安排就业 300 人左右,实现销售收入 20 亿元,年实现税收 1 亿元以上。(慧聪网)