

PTT 工程塑料的开发和应用

钱芝龙

(合成纤维国家工程研究中心, 上海 200540)

摘要 介绍聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 基础树脂的合成工艺路线及其主要原料 1,3-丙二醇 (PDO) 的生产工艺路线。阐述了 PTT 树脂的发展概况和现状, 国际主要生产商的发展动向, 国内 PTT 树脂和原料 PDO 的开发状况及建设规划。比较了 PTT、PET、PBT、PA66 和 PC 的纯树脂品级和玻璃纤维增强品级的性能, 概述了 PTT 的开发和应用状况, 介绍了商业化系列 PTT 产品的牌号和性能, 并展望了 PTT 的市场前景。

关键词 聚对苯二甲酸丙二酯 工程塑料 性能 开发 应用 市场

聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 是近年才获得工业化生产的一种新型热塑性聚酯, 由于其综合性能优异, 被认为是 21 世纪很有希望的一种新型聚酯材料^[1]。为了使 PTT 的诸多优良性能得到较好的利用, 并扩大它的市场影响, 除可在纤维领域进一步深入开发外, 还可在单丝、聚酯染色剂、薄膜、热塑性工程塑料及无纺布等领域开发 PTT 的应用。尤其是工程塑料领域, PTT 同时具有聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的高性能和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的易加工性, 且其价格较 PBT 低得多, 无疑会给通用工程塑料市场带来相当大的冲击。美国 Shell 化学公司于 1997 年 6 月在日本的国际塑料展览会上首次展出牌号为 "Corterra" 的 PTT 树脂, 引起工程塑料界的极大关注^[1,2]。现在国际上十分看好 PTT 在工程塑料领域的发展潜力, 已有多家国际知名公司先后投入到 PTT 工程塑料的应用开发行列中。

1 PTT 基础树脂的发展

PTT 与 PET、PBT 一样, 也是一种半结晶状的热塑性聚酯。它的合成工艺路线有两条, 一条是以脂肪族二元醇和对苯二甲酸 (PTA) 为原料的直接酯化路线 (PTA 法), 另一条是以脂肪族二元醇和对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 为原料的酯交换路线 (DMT 法)。由于 PTA 法的生产成本比 DMT 法低, 且不副产毒性较大的甲醇, 可以省去回收甲醇的工序, 既节约投资、减少污染, 又有利于安全生产。另外, 用 PTA 法生产 PTT 所产生的醚 (氧杂环丁烷) 也较生产 PBT 时所产生的四氢呋喃少得多, 因此, 以 1,3-丙二醇 (PDO) 和 PTA 为原料的 PTA 法合成 PTT 工艺路线是新建 PTT 生产装置的首选路线, 目前工业化生产的 PTT 树脂也均采用 PTA 法制造^[3~5]。

PTT 树脂是由 Whinfield 等人于 1941 年首先在实验室合成的, 长期以来, 由于其合成原料 PDO 无

法实现工业化生产而致的价格高昂, 使得 PTT 一直未能产业化。20 世纪 90 年代中期, 由于实现了低成本生产 PDO, 才使 PTT 实现了工业化生产。1995 年德国 Degussa 公司采用丙烯醛水合路线工业化生产出聚合级质量的 PDO, 并与 Zimmer 工程公司共同开发出经济规模的 PTT 生产工艺。美国 Shell 化学公司采用环氧乙烷加氢甲酰化路线制造出低成本的 PDO, 并于 1995 年宣布其实现了 PTT 的商业化。其后, 美国 Du Pont 公司以玉米淀粉为原料, 采用生物发酵方法制造 PDO 也取得成功, 并生产出商品名为 "Sorona" 的 PTT 树脂^[6]。

目前 Shell 化学公司的 PTT 总产能为 14 万 t/a, 常规牌号有 4 个, 其中 CP509201、CP509211、CP509250 三个牌号是纤维级树脂, 还有一个塑料级树脂牌号为 Corterra PTT 200, 表 1 为 Corterra PTT 200 树脂切片的物理性能指标。

为了成为全球最大的 PTT 树脂生产商, Shell 化学公司正致力于扩大其 PDO 和 PTT 的产能, 除计划与加拿大的 SGF Chimie 公司共同在加拿大建造一个 9.5 万 t/a 的 PTT 工厂外, Shell 化学公司还在与其它对 PTT 感兴趣者积极商谈项目。除 Shell 化学公司外, Du Pont 公司也是世界上主要的 PTT 生产商, 现在其位于美国北卡罗来纳州的工厂年产 1.2 万 t Sorona 聚合物, 未来将扩充到 5 万 t。

目前国内虽然还没有工业化生产 PTT, 但上海石油化工股份有限公司、东华大学等正在加紧开发 PTT 及其主要原料 PDO 的生产技术。另外, 还有许多地方有意引进技术和资金建设 PTT、PDO 生产装置, 为此纷纷推出了有关招商项目, 如江苏省扬州市的 3 万 t/a PTT 项目、福建省泉州市的 3.5 万 t/a

表 1 Corterra PTT 200 树脂的物理性能指标

性 能	指 标
特性粘度 /dL · g ⁻¹	0.92
熔点 /℃	228.0
色相 b ¹⁾	11
色相 L ²⁾	87
密度 /g · cm ⁻³	1.35
100 粒切片重 /g	2.3
表观密度 /g · cm ⁻³	0.83
最大含水率 /%	0.2

注: 1) 色相 b 表示树脂的黄色指数;
2) 色相 L 表示树脂的白度。

PDO 和 1 万 t/a PTT 项目、广东省茂名市的年产 1 万 t/a PTT 项目、山东省济南市的 3 500 t/a PDO 和 3 000 t/a PTT 树脂及纤维制品项目等。PTT 正处在蓬勃发展阶段。

2 PTT 工程塑料的性能

PTT 用于工程塑料, 其主要竞争对手是尼龙 66 (PA66)、聚碳酸酯 (PC) 及同为热塑性聚酯的 PET 和 PBT, 表 2 和表 3 分别列出了这几种工程塑料的纯树脂品级及其玻璃纤维 (GF) 增强品级的物理力学性能和电性能^[7]。

表 2 几种工程塑料的纯树脂品级的性能比较

性 能	PET	PTT	PBT	PA66	PC
拉伸强度 /MPa	72.5	67.6	56.5	82.8	65.0
弯曲弹性模量 /GPa	3.11	2.76	2.34	2.83	2.35
热变形温度 /℃ (1.8 MPa)	65	59	54	90	129
缺口冲击强度 /J · m ⁻¹	37	48	53	53	640
密度 /g · cm ⁻³	1.40	1.35	1.34	1.14	1.20
成型收缩率 /%	3.0	2.0	2.0	1.5	0.7
熔点 /℃	265	225	228	265	-
玻璃化转变温度 /℃	80	45 ~75	25	50 ~90	150
介电强度 /MV · m ⁻¹	22	21	16	24	15
介电常数 (1 MHz)	3.0	3.0	3.1	3.6	3.0
介质损耗角正切 (1 MHz)	0.02	0.015	0.02	0.02	0.01
体积电阻率 /Ω · cm ⁻¹	1 ×10 ¹⁵	1 ×10 ¹⁶	1 ×10 ¹⁶	1 ×10 ¹⁵	8.2 ×10 ¹⁶

表 3 几种工程塑料的玻纤增强品级的性能比较

性 能	PET 28% GF	PTT 30% GF	PBT 30% GF	PA66 33% GF	PC 30% GF
拉伸强度 /MPa	159	159	115	172	131
弯曲弹性模量 /GPa	8.97	10.35	7.60	9.00	7.59
热变形温度 /℃ (1.8 MPa)	224	216	207	252	146
缺口冲击强度 /J · m ⁻¹	101	107	85	107	107
密度 /g · cm ⁻³	1.56	1.55	1.53	1.39	1.43
成型收缩率 /%	0.20	0.20	0.20	0.20	0.25

从表 2 可以看出, PTT 的各项电性能指标均属

优良。在这 5 种纯树脂品级工程塑料中, PTT 的拉伸强度、弯曲弹性模量和热变形温度均比 PBT 高, 仅缺口冲击强度比 PBT 低, PTT 的玻璃化转变温度也比 PBT 高, 接近于 PET, 而熔点则与 PBT 相当, 比 PET 低。PET 的拉伸强度、弯曲弹性模量和热变形温度均高于 PTT, 仅缺口冲击强度低于 PTT。PC 的耐冲击性和耐热性最高, 但其刚性较 PTT 差, PA66 的各项性能指标则都较 PTT 好。

从表 2 和表 3 还可以看出, 经 GF 增强后, PTT 的力学强度和耐热性得到大幅提高, 特别是其弯曲弹性模量, 在这 5 种 GF 增强品级工程塑料中是最高的, 其缺口冲击强度亦与 PA66 和 PC 并列最高, 可见 GF 增强 PTT 的刚性和韧性均非常好。此外, 在这 5 种 GF 增强工程塑料中, PTT 的拉伸强度仅次于 PA66, 与 PET 相同, 比 PBT 和 PC 高得多; 热变形温度则是 PA66 最高, 而 PC 却与未填充增强时的情形恰好相反, 从最高变为最低, 只有 146℃, PTT 介于 PET 和 PBT 之间, 从未填充增强时的 59℃提高到 216℃。

由上述性能比较可以发现, 无论是纯树脂品级、还是 GF 增强品级, PTT 的综合性能均优于 PBT。PTT 与 PET 的综合性能对比显示, 前者在 GF 增强品级上略胜于后者、在纯树脂品级上则不如后者, 但由于 PET 存在着结晶速度慢、加工性能差的致命缺陷, 其纯树脂不适宜作工程塑料。与 PC 相比, 虽然 PTT 纯树脂品级的综合性能比它差, 但其 GF 增强品级的综合性能却比它好得多, 而且 PTT 没有 PC 易产生应力开裂这样的弱点。PA66 的综合性能比 PTT 好, 但其吸湿性大、尺寸稳定性差的缺点亦很明显。由此可见, PTT 完全可以与 PET、PBT、PA66 和 PC 等其它品种的工程塑料相媲美, 特别是 GF 增强 PTT, 综合性能优良, 竞争力更强, 更有发展前途。

3 PTT 的开发

Shell 化学公司作为全球最大的 PTT 树脂供应商, 不仅致力于 PTT 树脂及其原料 PDO 的生产技术开发, 还致力于 PTT 树脂的应用技术开发, PTT 作为工程塑料就是其致力开发的一个重要应用技术领域。Shell 公司发明了一种可以在低温注塑成型、而且成型周期短的 PTT 共混物^[8]。现在美国 RTP 公司也向市场推出了 PTT 工程塑料领域的第一个系列商品——RTP4700 系列 PTT 树脂基共混物, 表 4 为 RTP4700 系列产品的牌号和性能。

此外, 中国台湾成功大学和新竹工业技术研究

表 4 RTP4700 系列产品的牌号和性能

牌 号	组分	密度 / g · cm ⁻³	缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 /%	弯曲强度 / MPa	热变形温度 /℃ (1.8 MPa)
RTP4700	基础树脂	1.33	27	59	>10	980	
RTP4701	10% GF	1.4	37	90	2 ~3	124	
RTP4702	15% GF	1.45	37	103	2 ~3	152	
RTP4703	20% GF	1.47	53	117	2 ~3	179	
RTP4705	30% GF	1.56	80	158	2 ~3	234	
RTP4707	40% GF	1.64	96	179	2 ~3	248	
RTP4708	45% GF	1.7	75	145	1.5	207	
RTP4700AR15TFE15	15% 芳纶、15% PTFE	1.42	37	69	2.9	112	149
RTP4700AR15TFE15SI2	15% 芳纶、15% PTFE、2% 硅酮	1.43	37	64	3.5 ~4.5	103	157
RTP4701FR	10% GF、阻燃	1.58	37	52	1 ~2	55	
RTP4702FR	15% GF、阻燃	1.61	37	83	1 ~2	110	177
RTP4705FR	30% GF、阻燃	1.73	64	124	1 ~2	172	210
RTP4701FRNH	10% GF、无卤阻燃	1.56	40	52	1.5	93	192
RTP4705FRNH	30% GF、无卤阻燃	1.7	64	84	1	134	212
RTP4700TFE10	10% PTFE	1.39	27	52	4.5 ~5.5	93	66
RTP4702TFE15	15% GF、15% PTFE	1.53	59	107	3.15	162	196
RTP4705TFE15	30% GF、15% PTFE	1.67	91	129	2.15	193	204
RTP4700TFE20	20% PTFE	1.42	27	45	2.5	83	60
RTP4700TFE10SI2	10% PTFE、2% 硅酮	1.38	32	50	5.5 ~6.5	90	63
RTP4702TFE15SI2	15% GF、15% PTFE、2% 硅酮	1.53	69	103	3.1	160	199
RTP4705TFE15SI2	30% GF、15% PTFE、2% 硅酮	1.52	80	122	3	191	204
RTP4700TFE18SI2	18% PTFE、2% 硅酮	1.43	32	43	>10	78	60
RTP4705UV	30% GF、紫外稳定	1.56	80	158	2 ~3	234	
RTP4781	10% 碳纤维(CF)	1.37	37	117	2	165	
RTP4782	15% CF	1.48	43	136	1.7	193	204
RTP4783	20% CF	1.4	37	145	1.5	200	
RTP4785	30% CF	1.44	43	165	1.2	234	
RTP4787	40% CF	1.48	43	179	1	241	
RTP4785FR	30% CF、阻燃	1.54	43	167	1	248	189
RTP4785TFE15	30% CF、15% PTFE	1.5	48	148	1.3	222	213
ESD C4780	导电、CF	1.37	27	117	1 ~3	165	188
PermaStat 4700	抗静电	1.29	43	44	>10	69	

院研究了 PTT 与聚醚酰亚胺(PEI) 的共混^[9]; 韩国 Soongsil 大学、Konkuk 大学和 Inha 大学对 PTT 和聚萘二甲酸丙二酯(PTN) 的混合物进行了研究^[10]。目前国内对 PTT 工程塑料的研究开发尚未见报道。

4 PTT 工程塑料的应用现状与前景

除了 PTT 工程塑料的优良性能, 与 PBT、PA66、PC 等相比, PTT 还具有较大的价格优势。在性能、价格方面, PTT 都胜过 PBT, 因而 PTT 可完全取代 PBT 在工程塑料领域的应用。不仅如此, PTT 工程塑料还可部分取代 PET、PA66 等其它工程塑料。据预测, PTT 工程塑料可应用于电子电气、汽车等领域, 如: ①电气和电子接插件; ②线圈骨架、插头、插座、灯座和开关; ③汽车灯座、电线扎带、传感器、点火线圈、汽车顶棚、刮水片、行李架和格栅; ④设备和电动工具零件; ⑤办公设施及装备^[10]。

Shell 公司用 30% GF 填充 PTT 代替原来使用的

30% GF 填充 PBT 来制造汽车的汽缸盖, 尽管这两种材料的密度相同, 但由于 PTT 材料的弯曲弹性模量是 PBT 材料的 1.5 倍, 零件厚度由 4.5 mm 降至 3.92 mm, 零件重由 2.4 kg 降为 2.04 kg, 而零件性能则没有任何损失, 还降低了零件成本, 提高了零件的安全系数^[7]。

美国 RTP 公司与德国 Epcos AG 公司合作开发的 GF 增强、无卤阻燃 PTT 材料现已应用于 Epcos 公司的线圈骨架, 该材料不仅符合 Epcos 公司对线圈骨架材料严格的温度、刚性、阻燃等性能要求, 而且还成功地通过了 Epcos 公司的冲击试验和电气试验等一系列内部测试, 其阻燃性不仅符合有关工业标准, 还符合欧洲环境标准。

2000 年世界工程塑料市场为 553.3 万 t, 其中, PA 占 35%、PC 占 32%、PBT 占 10%、PET 占 2%。PTT 如能部分取代 PBT、PA 和 PET, 则 PTT 工程塑

料的份额至少可占到整个工程塑料市场的 10% 以上。预计工程塑料市场在 2000 ~2005 这五年内的年均增长率仍将达到 8%,2005 年世界工程塑料市场将增加到 850 万 t,由此可以推算,到 2005 年世界 PTT 工程塑料的潜在市场需求约可达到 100 万 t 左右。另据预测,“十五”期间,国内工程塑料平均增长速度将达到 10% ~16%^[11],粗略估计,到 2005 年国内 PTT 工程塑料的潜在市场需求约在 10 万 t 左右。

5 结语

PTT 兼具 PET 的高性能和 PBT 的易加工性,且价格较低,是一种性价比较高的新型工程塑料,未来在工程塑料市场上将具有较大的市场竞争力,可部分取代 PBT、PET、PA66 等工程塑料。因此 Shell 等国外大公司正在加紧扩张其树脂生产能力,国内也有许多地方计划上 PTT 树脂生产装置。

开发 PTT 工程塑料,可以为我国电子电气、汽车等工业提供价廉物美的新材料,降低相关产品的成本,提高产品市场竞争力,望国内工程塑料界尽早进入 PTT 工程塑料的应用开发行列。

参考文献

1 杨宝武,钱以宏,刘玉莉.21 世纪新型聚酯材料 PTT 的性能与应用.当代石油石化,2001,9(8):26

2 陈昌杰.新型热塑性聚酯——聚对苯二甲酸丙二酯(PTT).上海塑料,1999(1):23

3 Schauhoff S,Schmidt W. New developments in the production of poly-trimethylene terephthalate(PTT). Chem Fibers Int,1996,46(4):263

4 刘伯林,何文社. PTT 树脂及其开发进展.合成树脂及塑料,2000,17(3):57

5 韩飞. PTT 纤维的制备及应用.合成纤维工业,1997,20(5):34

6 黄汉生译.杜邦公司研究生物法生产 3GT 聚酯.化工新型材料,2000,28(1):41

7 Dangayach K, Chuah H, Gergan W, et al. Poly(trimethylene terephthalate) -new engineering thermoplastic applications. Annu Tech Conf-Soc Plast Eng, 1997,55(2):2097

8 Dangayach, Kailash. Polytrimethylene terephthalate composition. US5994451. 1999-11-30

9 Yu - Hsiao Kuo, Ea Mor Woo, Tong - Ying Kuo. Completely miscible blend of polytrimethylene terephthalate with polyether imide. Polymer Journal, 2001,33(12):920

10 Young Ho Kim, Jae Won Choi, Han Sup Lee. Miscibility and thermal properties of polytrimethylene terephthalate and polytrimethylene naphthalate blends. Polym Mater Sci Eng, 2001,85:373

11 罗道友.我国工程塑料及合金的市场与技术开发热点.新材料产业,2001(6):21

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF PTT ENGINEERING PLASTICS

Qian Zhilong

(The National Engineering Research Centre For Synthetic Fibres, Shanghai 200540, China)

ABSTRACT The synthetic routes for the base resins of polytrimethylene terephthalate(PTT) and the process of 1,3-propanediol (PDO) which is the primary monomer of PTT were introduced. The development and present situation for PTT resin, the developing trend of PTT resin's producers in the world, the development and building plan for PTT resins and PDO in China were also introduced. The performances for PTT, PET, PBT, PA66 and PC were compared in both pure resin grade and glass fibre reinforced grade. The development and application for PTT were summarized. The trademarks of the property of the commercial series PTT products were detailed. The prospect for the PTT market was forecast.

KEYWORDS polytrimethylene terephthalate(PTT), engineering plastics, performance, development, application, market

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名_____单位_____

通讯地址_____电话_____ 邮政编码_____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031