

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.022

聚对苯二甲酸丁二酯合成用钛系催化剂的研究^{*}

杨力芳

(中石化天津分公司研究院,天津 300271)

摘要:以聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合成用催化剂钛酸四丁酯(TBT)、钛酸四异丙酯(TPT)为对比,考察了自制钛系催化剂TY-3在PBT合成中对酯化时间、馏出液中四氢呋喃(THF)含量、缩聚时间、切片性能等的影响。实验结果表明,在相同用量情况下,使用自制钛系催化剂TY-3合成PBT,酯化及缩聚时间最短,馏出液中THF含量最少,PBT切片产品的色度最好,其最佳用量为70~80 mg/kg。中试试验效果较好,有望应用于工业生产中。

关键词:聚对苯二甲酸丁二酯;钛系催化剂;酯化;缩聚

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)08-0100-03

Research of Titanium-Based Catalysts for PBT Synthetics

Yang Lifang

(Research Institute in Tianjin Company, SINOPEC, Tianjin 300271, China)

Abstract: Comparing with traditional catalysts used for synthesis of polybutylene terephthalate(PBT) such as tetrabutyl titanate and tetraisopropyl titanate, effects of self-made titanium-based catalyst TY-3 on esterification time, THF content in distillate, polycondensation time and PBT properties were investigated. The results show that under same conditions, when TY-3 is used for synthesizing PBT, esterification and polycondensation time are shortest, THF content in distillate is least, chrominance of PBT is best. The best content of TY-3 is 70~80 mg / kg. The effects of pilot test with TY-3 are better and TY-3 is expected to be applied to industrial production.

Keywords: polybutylene terephthalate; titanium-based catalysts; esterification; polycondensation

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是结晶性线型饱和聚酯,其电性能和力学性能优良、易成型,已在电子电器、汽车、机械设备以及光缆光纤包覆等许多领域获得广泛应用。我国政府出台了一系列政策,支持PBT产业的发展,把PBT等新型聚酯和纤维的开发、生产与应用列入第一类鼓励产业。《新材料产业“十二五”重点产品目录》中,将PBT列入国家“十二五”规划重点培育和发展的新材料^[1]。

PBT的合成工艺主要有酯交换法和直接酯化法。在PBT的实际生产中,多采用钛酸四丁酯(TBT)作为催化剂。虽然TBT的催化效果较好,但易于水解,其水解不仅降低了催化活性而且容易堵塞管道,造成反应釜结垢,堵塞加热列管,减少了熔体过滤器的使用寿命,装置长期运行受到制约。同类型催化剂钛酸四异丙酯(TPT)在使用过程中的催化效果也较好,但其活性不稳定,易水解,也会出现结垢堵塞的问题。另外,如草酸钛、四氯化钛、硫酸钛的水解产物等钛盐类,在丁二醇中的溶解性不好,催化效果不如有机钛酸酯。

笔者所在项目组自行研制了新型钛系催化剂,克服了上述催化剂的缺点,不仅催化活性好、耐水解易储存、活性高、性质稳定,而且用其催化生产PBT产品的质量优良。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对苯二甲酸(PTA):工业级,中国石油化工股份有限公司天津分公司;

1,4-丁二醇:分析纯,天津光复精细化工研究所;

钛酸四异丙酯(TPT):工业级,江苏石油化工助剂有限公司;

钛酸四丁酯(TBT):分析纯,天津光复精细化工研究所;

钛系催化剂:TY-3,钛的质量分数为2.0%,自

^{*} 中石化项目(212046)

联系人:杨力芳,工程师,学士,主要从事聚酯合成及催化剂的研究应用

收稿日期:2013-05-14

制。

1.2 主要仪器与设备

气相色谱仪:Agilent 6890N 型,北京东方精华苑科技有限公司;

全自动测色色差计:WSC-2 型,北京光学仪器厂。

1.3 PBT 的合成

将 PTA 和 1,4- 丁二醇按物质的量比为 1 : 2 加入到烧杯中,再加入 50 ~ 100 mg/kg 的催化剂,进行打浆,把打浆后的浆料加入到 2 L 反应釜中,进行 PBT 合成反应。先进行酯化反应脱去水,水和副产物四氢呋喃 (THF) 以馏出液的形式被采出。酯化反应温度为 210 ~ 230℃,当冷凝系统无馏出液及冷凝器顶温由 128℃降至约 80℃时,酯化反应结束。调整反应釜的搅拌转速为 71 ~ 73 r/min,开启真空泵使釜内逐渐形成真空状态,进行预缩聚反应除去低分子物,预缩聚 30 ~ 40 min 后,使真空度 ≤ 150 Pa,再进行高真空度缩聚反应,直至转速降至 35 ~ 37 r/min 时,测定特性黏度,当特性黏度约为 1 dL/g 时,合成完成,料液经水冷铸条、切粒。

1.4 性能测试

利用气相色谱仪,采用面积校正归一法分析馏出液中 THF 和水的含量;

聚酯切片色度指标用全自动测色色差计进行测定。

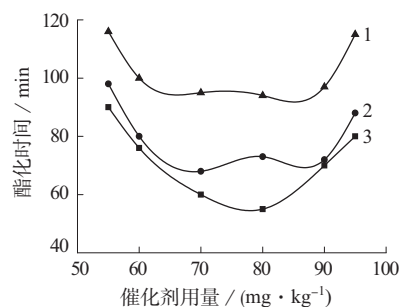
2 结果与讨论

2.1 催化剂种类和用量对酯化时间的影响

以分馏柱的柱顶温度来确定酯化时间。当柱顶温度为 80℃时,此时分馏柱开始有馏出液流出即为酯化时间的开始。随着反应物由浆料形式转变为熔融态时,酯化反应也相应加剧,即有大量的馏出液生成,使分馏柱的顶温继续上升。当酯化反应临近终点时,馏出液相应减少,即分馏柱的顶温缓慢下降。降到 80℃时,流出液缓慢滴下,几乎没有馏出液,即为酯化反应结束,这段时间为酯化时间。

催化剂种类和用量对酯化时间的影响如图 1 所示。

由图 1 可以看出,对于 3 种催化剂,随着催化剂用量的增加,酯化时间基本都呈现先缩短再延长的趋势。在催化剂用量相同的情况下,使用 TPT 的酯化时间最长,使用自制钛系催化剂 TY-3 的酯化时间最短。自制钛系催化剂 TY-3 的最佳用量为 70 ~ 80 mg/kg。

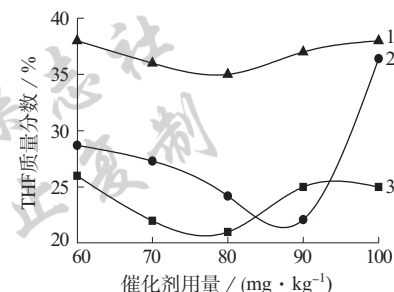


催化剂: 1—TPT; 2—TBT; 3—TY-3

图1 催化剂种类和用量对酯化时间的影响

2.2 催化剂种类和用量对馏出液中 THF 含量的影响

馏出液中副产物 THF 的含量越高,说明原材料中 1,4- 丁二醇参与副反应的量越多,所以用馏出液中 THF 的生成量来考察催化剂种类和用量对馏出液中 THF 含量的影响,结果如图 2 所示。



催化剂: 1—TPT; 2—TBT; 3—TY-3

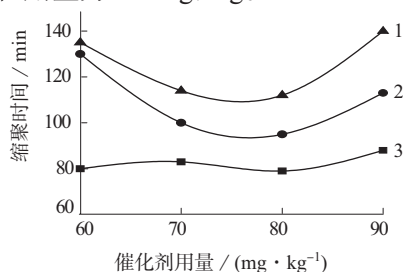
图2 催化剂种类和用量对馏出液中 THF 含量的影响

由图 2 可以看出,对于 3 种催化剂,随着催化剂用量的增加,THF 的含量呈现先减少后增加的趋势。这主要是因为,初期催化剂的加入量较少,对副反应的影响不明显,生成的 THF 量较少,而对主反应的促进非常显著;但随着催化剂用量的增加,促进副反应的进行,从而产生的副产物 THF 不断增加。由图 2 还可以看出,在催化剂用量相同的情况下,使用自制钛系催化剂 TY-3 的催化效果较好。当催化剂 TY-3 的用量为 70 ~ 80 mg/kg 时,THF 的生成量最少。

2.3 催化剂种类和用量对缩聚时间的影响

催化剂的用量越大,理论上酯化及缩聚反应应该越快,聚合时间应越短,但是,钛含量增多时会影响 PBT 切片的热稳定性、熔融稳定性,从而使分子量降低、端羧基值升高、色泽变深。催化剂的种类和用量对缩聚时间的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,在催化剂用量相同的情况下,使用自制钛系催化剂 TY-3 的缩聚时间远低于其它 2 种催化剂。说明使用自制催化剂 TY-3 的缩聚时间最短且其活性最

好,其最佳用量为 80 mg/kg。

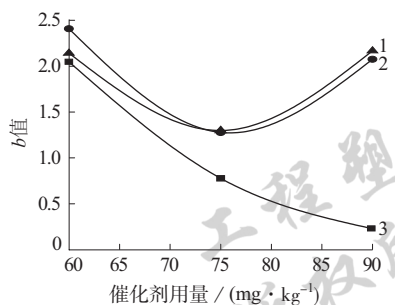


催化剂: 1—TPT; 2—TBT; 3—TY-3

图3 催化剂种类和用量对缩聚时间的影响

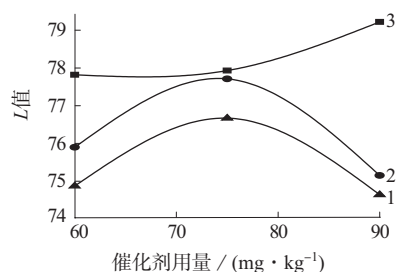
2.4 催化剂种类和用量对 PBT 切片色相的影响

PBT 的性能指标主要由切片色度 b 值和 L 值来确定。色度中的 b 值反映了 PBT 切片的蓝黄度, b 值越大, PBT 的颜色越黄, 质量越差, 反之则越蓝。 L 值反映了 PBT 切片的灰度, L 值越大, PBT 的亮度越高, PBT 中的杂质越少, 质量越好^[2]。催化剂种类和用量对 PBT 切片的色相 b 值和 L 值的影响如图 4 和图 5 所示。



催化剂: 1—TPT; 2—TBT; 3—TY-3

图4 催化剂种类和用量对 PBT 切片 b 值的影响



催化剂: 1—TPT; 2—TBT; 3—TY-3

图5 催化剂种类和用量对 PBT 切片 L 值的影响

由图 4 和图 5 可知,对催化剂 TBT 和 TPT 而言,加入量过多或过少都会使 PBT 切片的 b 值增大、 L 值减小;对于自制钛系催化剂 TY-3,随着其用量的增加, PBT 切片的 b 值逐渐减小, L 值逐渐增大。在催化剂用量相同的情况下,使用自制钛系催化剂 TY-3 合成的 PBT 切片的 b 值最低, L 值最高,产品质量最好,其最佳用量为 70~80 mg/kg。

3 自制催化剂 TY-3 的应用

2013 年 1 月,自制催化剂 TY-3 在中国石化仪征化纤股份有限公司 150 L 釜进行了中试试验,其用量比原催化剂减少三分之一,缩聚时间缩短一半,自制催化剂 TY-3 的催化效果优于目前使用的催化剂, PBT 切片产品的色度也优于原催化剂的产品。自制催化剂 TY-3 有望应用于工业生产中。

4 结论

(1) 合成 PBT 时,使用催化剂 TBT、TPT 和自制钛系催化剂 TY-3,在相同用量下,使用自制钛系催化剂 TY-3 的酯化时间和缩聚时间最短,催化效果最好,馏出液中副产物 THF 含量最少,最佳用量为 70~80 mg/kg。

(2) 在催化剂用量相同的情况下,使用自制钛系催化剂 TY-3 合成的 PBT 切片产品的色相优于使用催化剂 TBT 和 TPT 的 PBT 切片产品的色相。

(3) 自制钛系催化剂 TY-3 用于中试试验,效果较好,其用量比原催化剂减少三分之一,缩聚时间缩短一半, PBT 切片产品的色度也优于原催化剂的产品,有望应用于工业生产中。

参考文献

- [1] 达君,杨克斌,刘光耀.我国 PBT 市场应用现状[J].工程塑料应用,2012,40(7):93-95.
Da Jun, Yang Kebin, Liu Guangyao. The state of PBT market application in our country[J]. Engineering Plastics Application, 2012,40(7):93-95.
- [2] 邱卫星.切片色相分析与 b 值监控[J].合成纤维,2009(9):40-42.
Qiu Weixing. The influence factors of chips colour effect b value[J]. Synthetic Fiber in China, 2009,38(9):40-41.

日本将在太阳能挑战赛推出增强塑料

世界太阳能汽车挑战赛将于 10 月 6 日在澳大利亚打响。近日,日本工学院大学宣布将携最新太阳能汽车参赛。

据悉,该新型太阳能汽车选用碳纤维增强塑料量身定做而成,在增强车身性能的同时还能最大限度地减轻车重。学校特意邀请日本帝人集团旗下两大复合材料事业部 Toho Tenax 和 GHCraft 联合打造轻量化全新太阳能汽车。其中, GHCraft 主要负责提供该汽车所需的所有增强塑料, Toho

Tenax 则主要负责车身所需超轻量化碳纤维增强塑料的设计和和生产。早在 2010 年,日本帝人集团子公司 Toho Tenax 联手 Sakai Ovex 公司成功研制出超轻量化碳纤维材料。以该材料生产的碳纤维增强塑料不但轻便,而且刚性极强,是太阳能汽车车用塑料的最佳材料。此外, GHCraft 公司在轻量化汽车设计、复合材料选择、结构评估等方面优势显著,是碳纤维增强塑料在汽车、铁路运输以及航天航空领域应用的领导者。
(工程塑料网)