

片基用涤纶树脂的热稳定性

化学系高分子专业 馮惠流 乔立英 何福荣
72级工农兵学员 袁秀兰 杜帮帐
指 导 教 师 杨始堃

涤纶(聚对苯二甲酸乙二酯)分子链中有大量苯环和 $\begin{matrix} -C-O-C- \\ || \\ O \end{matrix}$ ，且较对称，

因而具有一定的刚、柔性，有很好的物理机械、成纤、成膜性能。经过拉伸工艺制得的涤纶片基，具有强度大、挺度好、吸水膨胀率小、尺寸稳定性好、耐寒、耐热等特点，适于作电影、高空摄影、染印、印刷制版等特种胶片的片基。目前大量使用的三醋酸纤维素片基不仅性能较差，而且要消耗大量优质短棉绒和溶剂。涤纶树脂现存的主要问题是：加工过程中的降解和结晶倾向较大，加工性能较差。降解造成树脂分子量大大降低，失去应有的物理机械性能，产生颜色和许多微泡，降低成膜率，甚至不能成膜。为了生产更多更好的“争气片”，我们与汕头感光化学厂、省化工研究所、化工学院协作，进行了提高涤纶树脂热稳定性、减少降解问题的研究工作。

一、影响涤纶树脂热稳定性的因素

外因是变化的条件，内因是变化的根据。涤纶树脂的不稳定性（降解），是由树脂分子结构本身所决定的，其链中大量的酯基和醚键等是薄弱环节，在水、氧、热等条件作用下，极易发生变化，引起降解，降解量（粘度 $[\eta]$ 或分子量下降）的多少，说明树脂热稳定性的好坏。我们认为，影响涤纶树脂热稳定性的因素有：

1、醇 解

为了获得足够大的分子量的树脂，须设法把缩聚反应生成的低分子化合物除去。如采用高真空、加大蒸发面、氮气流等技术，把甲醇、乙二醇排除干净。那怕有万分之几乙二醇残存，树脂也会产生醇解，造成分子量降低， $[\eta]$ 减小。

我们发现醇降解过程对树脂出料时稳定性的影响尤其明显。如A—139批：

本文1976年2月收到，

$[\eta]_{前}$: 0.64~0.65, $[\eta]_{15分钟}$: 0.63; 而 $[\eta]_{后(40分钟)}$: 0.57。这是由于减压缩聚时, 减压速度过快造成冲料, 一方面使管路堵塞, 不能有效地把乙二醇蒸汽带走, 反应时间加长; 另一方面, 当出料时, 氮气流把残存于管道的乙二醇及低分子预聚物反流回树脂中, 造成醇解降解。我们与车间工人、技术员一起, 进行了抽真空工艺及设备的改革, 将原来的单一大管道抽真空改为小管、大管分级抽真空, 效果很好, 保证了质量, 前后粘度差仅为0.01。

2、水解

酯基的另一特性是水解。涤纶树脂的吸水率很小(一般为0.08%), 常温下水解速度极其缓慢, 但在高温加工的条件下(如280—310°C挤出时), 微量水仍将引起树脂分子的水解、分子量剧烈下降。

3、热氧降解

涤纶树脂还存在热氧降解作用, 我们测定了它的降解动力学过程, 看出氧的作用是非常明显的。以降解35分钟为例, 在高纯氮中降解率为7%, 而在空气中则为15%, 为前者的一倍以上。

涤纶树脂热氧降解过程的另一特征, 就是羧基含量明显增高, 树脂深度发黄, 大量凝胶出现, 导致薄膜产生微泡低分子物的形成, 影响制品质量和成膜率(见表一)。

表一 涤纶树脂降解前后羧基含量变化

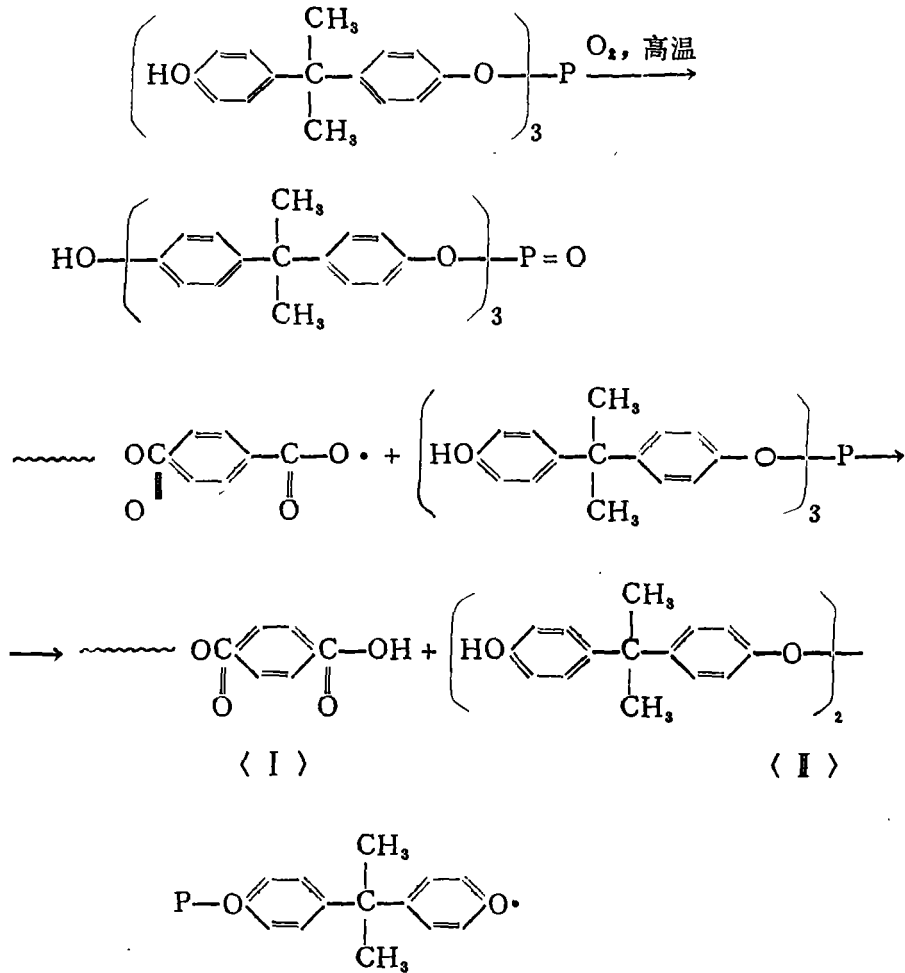
编号	羧基含量(mg(koH)/kg)		编号	羧基含量(mg(koH)/kg)	
	降解前	降解后		降解前	降解后
11	16.4	42.3	17	34.6	62.2
26	20.7	66.1	18	69.4	87.9
15	18.2	38.4	21	17.3	46.3
25	14.7		20	24.8	25.2

除缩聚时由于漏入空气而发生热氧降解外, 在加工成型过程中, 空气排除不净也会发生。因此, 如何保证缩聚釜、尤其是釜底出料口不漏气, 在挤出加工时采用真空进料(真空度尽量高)等, 是防止树脂热氧降解, 提高色泽品级和片基制品质量的有效措施。

二、提高涤纶树脂热稳定性的方法

有了对涤纶树脂各种变化的认识, 我们就取得了解决它的热稳定性的自由。

涤纶的热氧降解是由于高温和氧引起的,这一过程和热裂解一样是游离基历程,因而可以选择稳定剂来抑制热氧对树脂的作用,把游离基过程消灭于萌芽状态。例如,我们选择的亚磷酸双酚A酯就具有这种作用:



〈 I 〉 是一个较稳定的游离基,难于继续反应下去,从而终止了连锁过程。另一方面它先与氧反应,减少了涤纶树脂与氧作用的机率,因此减少了降解作用。显然,稳定剂本身并不稳定,它只是用本身的不稳定换取涤纶的稳定。它有效地抑制了氧的作用,当它耗尽时,加工成型的过程也早已完成。

我们认为,片基用涤纶树脂稳定剂的选择条件应是:有效、易得、不着色、对缩聚反应无减缓或其他副作用。我们选择了十个稳定剂进行了筛选试验,并研究了效果好的稳定剂的最佳用量。

三、试验方法及条件

1、树脂的合成

小试于6升不锈钢釜中进行,大试于100升釜中进行,大小结合,以大为主。关于原料配比及工艺以小试为例,简述如下:

原料:对苯二甲酸二甲酯含 N_2 量 $< 50\text{ppm}$,酸值 < 0.01 , 2.5kg
 乙二醇 1.9kg
 酯交换催化剂:醋酸锰 0.625g
 缩合催化剂:三氧化二锑 0.625g
 稳定剂:(各种) 0.50g
 缩聚条件:余压 0.5mmHg 以下,温度 $280-285^\circ\text{C}$, 2—3小时。

2、稳定性测定

以 $[\eta]$ 降为稳定性指标。测定条件是:在 750mmHg 真空度下,于 140°C 烘干6小时,然后在高纯氮保护下,于 290°C 裂解35分钟(熔融后30分钟)。测定烘干后树脂的特性粘度 $[\eta]$ 烘干,裂解后树脂的特性粘度 $[\eta]$ 降解,用下式计算降解率(未按分子量大小作校正):

$$[\eta]_{\text{降}}\% = \frac{[\eta]_{\text{烘干}} - [\eta]_{\text{降解}}}{[\eta]_{\text{烘干}}} \times 100\%$$

四、结果与讨论

1、试验结果

我们共试验了80多批次、各种稳定剂对涤纶树脂的热稳定性的影响,经分析测试,综合结果如下。

表二 稳定剂对树脂热稳定性、色泽的影响(小釜试验结果)

稳定剂	降解率 %	树脂色泽	稳定剂	降解率 %	树脂色泽
亚磷酸三苯酯	14—17	无色,透明	六甲基磷酰胺	9.5	微黄,透明
1010	20	微黄,透明	脲酮灵(磷酸脲)	9.8	深黄,透明
300	13.3	黄色,透明	“氢醌”	5.1	无色,透明
STA-1	7.5	微黄,透明	亚磷酸双酚A酯	5.5	无色,透明

为进一步确定试验结果,我们选了一批大釜生产的样品,由我们与上海树脂研究所分别进行测定对比,结果如下。

表三

降解率% 样品 試驗 条件	亚磷酸 三苯酯	六甲基 磷酸胺	“氢醌”	亚磷酸 双酚A酯	日本树脂
290°C	14.9	10.0	5.05	9.3	12.0
(上海) 280°C*	7.35	6.62	5.43	3.07	3.24

*上海树脂所测定条件：通CO₂气流5分钟抽真空(1mmHg以下)于160°C烘干4小时，再在CO₂保护下，于280°C恒温裂解30分钟。

2、讨论

1、实验表明，亚磷酸双酚A酯、“氢醌”对涤纶树脂的热稳定作用，较现用的亚磷酸三苯酯为好，与国外热稳定性较好的树脂相当(见表四)。

表四

样品	亚磷酸双酚A酯	“氢醌”	日本树脂	意大利树脂	比利时片基边料
降解率%	5.5	5.1	6.8	14.9	7.9

用亚磷酸双酚A酯、“氢醌”作稳定剂的树脂，在290°C长时间裂解后，粘度降(分子量减少)还不十分明显，因而在加工成型时，只要工艺条件尽可能排除水和氧的作用，是可以进行二次加工的，即边料可直接回收。

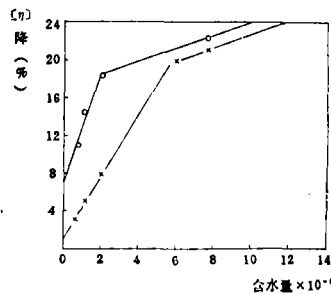
用亚磷酸双酚A酯作稳定剂已进行过小批量生产树脂，在拉膜过程中，同样说明它的稳定效果是较好的。

2、亚磷酸双酚A酯稳定作用的几个特点。其最大特点是比树脂不稳定，较易与氧、水作用。

(1) 抑制氧对树脂的作用(抑制热氧降解)；抑制树脂的水解。从附图可见，未加稳定剂空白样品的斜率较大(按分子量大小校正后也一样)，说明亚磷酸双酚A酯还有一定的抑制树脂的水解作用。

(2) 不影响缩聚反应速度。常用稳定剂亚磷酸三苯酯，一般用量为0.01-

0.02%，若为提高树脂热稳定性而加大其用量，结果会延长缩聚过程，分子量

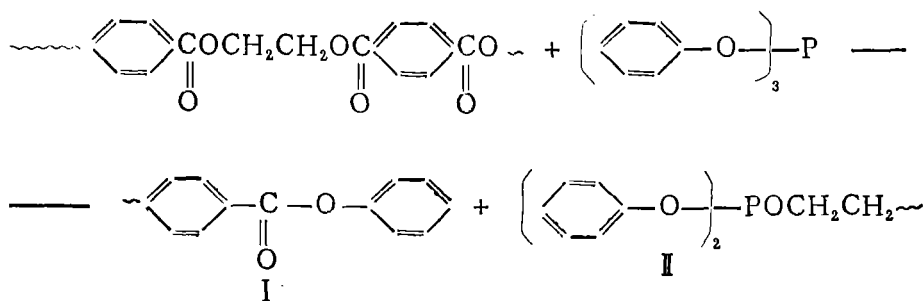


亚磷酸双酚A酯对涤纶树脂水解的抑制作用

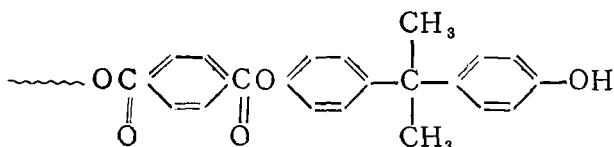
0: 未加稳定剂

×: 加亚磷酸双酚A酯的树脂

($[\eta]$) 难于合格。我们认为,这是由于它参与了缩聚反应过程(酯交换),



反应随着亚磷酸三苯酯的浓度增加而增加,生成的‘I’也越多,而酚基是单官能团的,它终止了链增长,起到了分子量调节剂的作用,减缓了缩聚的过程。而双脂A是双官能团的,即使反应生成了如下化合物,



另一端的-OH基仍可参与酯交换缩聚过程,链增长继续进行。在100升釜试验结果,甚至反应时间还略有缩短,这就为增大其用量创造了条件。

(3)它同样具有一般磷酸、或亚磷酸芳酯的螯合金属离子、分解过氧化物、抑制醛的生成等稳定效能。

由于以上特点,在提高涤纶树脂热稳定性的同时,树脂的无色透明性也得到大大改善,在100升釜试验6釜,全部为一级品。

3、亚磷酸双酚A酯用量的优选。我们用0.618法对亚磷酸双酚A酯的最佳用量进行了优选,结果如下:

表五 亚磷酸双酚A酯用量优选

用量(克)	降解率(%)	备注	用量(克)	降解率%	备注
1.71	7.95	0.618点	2.0	7.51	
1.23	5.5	0.382点	0.9	6.52	

我们建议采用1.23克,即相当于对苯二甲酸二甲酯的0.0492%,已满足生产要求。

4、稳定剂1010是一种优秀的热氧稳定剂,广泛应用于烯类聚合物,但用于涤

綸，效果却很差。我们认为，这是由于聚烯类与聚酯类有着根本不同的降解机理的缘故。聚烯类降解主要是热氧游离基历程，而聚酯除热氧降解外，还有醇解、水解等，它们在一定条件下，有可能上升为主要的。1010对终止或抑制游离基链锁反应是有效的，但它是一种羧酸酯，当它用于涤纶树脂时，会与树脂分子发生酯交换，从而引起降解，并超过了它抑制热氧降解的作用，因此稳定效果比亚磷酸三苯酯等还差。

5、驱蛔灵、六甲基磷酰胺的稳定效果虽然不错，但由于吸水性大，同时不耐高温，六甲基磷酰胺在230°C、驱蛔灵在280°C即分解，分解产物使聚合物着色，故不适于作片基用树脂。二丁基二月桂酸锡在反应条件下分解产生月桂酸，起了阻聚的作用，无法获得足够的分子量，在同上述反应条件下制得的树脂 $[\eta]$ 仅有0.46。

6、通过筛选试验及结果的分析，我们设计和合成了又一新稳定剂：亚磷酸“氢醇”酯，拟综合两者的特点，经初试结果如下：

表 六

試驗号	19	20	21
降解率 %	7.45	5.33	8.89

稳定效果及树脂色泽都好，对反应未发现减缓作用。