

半芳香族聚酯环状低聚物研究进展

王晶晶¹ 祁捷斐¹ 陈敬樱¹ 乌婧^{2*} 王朝生¹ 王华平¹

(1. 东华大学 材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620;

2. 东华大学 纺织产业关键技术协同创新中心, 上海 201620)

摘要: 对近年来半芳香族聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)中环状低聚物的提取方法和分离手段、结构表征、热性能、形成机理及环状低聚物对聚酯纤维纺丝、染色和性能带来的影响等方面的研究进展进行了综述。针对我国近年来快速发展的生物基聚酯,为实现稳定化、连续化生产,提出如何解决环状低聚物带来的关键问题。指出从根源抑制环状低聚物的生成或去除以及解决低聚物对纤维产品带来的问题是当今及以后的重点研究方向。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 聚对苯二甲酸丙二醇酯 聚对苯二甲酸丁二醇酯 环状低聚物 提取 分离 结构表征 机理 研究进展

中图分类号: TQ323.4⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0042(2019)04-0065-07

半芳香族聚酯是一类重要的高分子材料。其中,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有优良的力学性能、热稳定性、抗蠕变性、耐摩擦性、耐疲劳性能及抗化学腐蚀性,广泛用于纤维、工程塑料、瓶片和薄膜等领域^[1]。目前,PET产量可达40 000 kt/a,是化学纤维中产量最大的品种。聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)是另外一种重要的半芳香族聚酯,具有高机械强度和优良的耐化学性和耐热性,与PET相比,其结晶温度低、结晶速率快,加工成形更为容易,主要应用于电子电器、汽车和纤维等领域,其中电子电器为其主要应用方向^[2]。聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)是近年来我国发展较为迅速的一种新型半芳香族聚酯,可由对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与1,3-丙二醇熔融聚合制得。PTT集合了多种聚酯的优良性能,如易加工性、易染色性、抗污性、抗折皱性和抗静电性等。由于1,3-丙二醇的存在,PTT分子结构含有奇数个亚甲基单元,分子链之间会产生奇碳效应呈螺旋形排列,从而赋予其优异的弹性回复性^[3]。它在多个领域都有普遍的应用,如衣服面料(尤其是西装和运动装)、工程塑料、非织造布、包装材料以及汽车零部件电子电器等,在地毯应用上与聚酰胺形成有力的竞争关系。

这些聚酯虽都具有各自的优异性能,但是由于热力学驱动,在酯交换或酯化过程中都会有环状低聚物的生成。根据已有研究,不同种类的半芳香族聚酯所含的环状低聚物含量及种类有所不

同,其存在会对聚酯的纺丝及染色过程带来诸多不良影响。

作者主要针对近年来PET、PBT、PTT中环状低聚物的提取方法和分离手段、结构表征、热性能、形成机理及环状低聚物给聚酯纤维带来的影响等方面的研究进展进行了综述。

1 环状低聚物提取方法

研究聚酯中环状低聚物的首要步骤是需要找到有效可靠的环状低聚物提取方法。根据已有研究,目前对低聚物的提取方法主要包括传统提取方法如索氏提取法和溶解沉淀法,以及基于传统分离方法发展起来的现代提取技术,如超声波萃取法以及超临界流体萃取法等。由于环状低聚物主要存在于聚酯切片以及聚酯纤维表面,这些提取方法通常利用这两种聚酯形式。

1.1 索氏提取法

索氏提取法是利用溶剂回流和虹吸原理不断对试样提取要分离的组分。20世纪50年代L. H. JR. PEEBLES利用此方法从PTT中提取了环状低聚物。主要操作方法为:称取适量的试样用滤纸包好放入索氏萃取器中,在一定的温度下利

收稿日期: 2019-01-15; 修改稿收到日期: 2019-05-22。

作者简介: 王晶晶(1994—),女,硕士,研究方向为高分子材料合成。E-mail: 1429143781@qq.com。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0309400)。

* 通信联系人。E-mail: wuj@dhu.edu.cn。

用溶剂反复回流提取低聚物,实验完毕后溶剂回收,通过旋蒸除溶剂后可以得到提取物^[4]。该法的优点是所提取的低聚物纯度较高,不易混入高聚物;同时索氏提取器装置简单,不需要添置复杂的仪器设备。该法的缺点则在于操作耗时较

长,一般长达 20 h,且提取量和提取效率较低;此外,不同萃取剂的萃取结果也不完全相同,试样表面低聚物可以较好溶解,而聚酯内部的低聚物可能由于溶剂无法有效渗透而不能被有效提取。索氏提取法的提取效果见表 1。

表 1 不同提取法对半芳香族聚酯的提取效果

Tab. 1 Extraction results of semiaromatic polyester by different extraction technologies

方 法	聚 酯	溶 剂	提取温度/℃	提取时间/h	环状低聚物质量分数/%	主要低聚物种类	参考文献
索氏提取法	PET	三氯甲烷	70	18.0	1.95	三聚体(70%)	[5]
		三氯甲烷/二氧六环	110	14.0	2.01	环状三聚体	[6]
		氯苯	140	18.0	1.89	三聚体	[6]
	PTT	三氯甲烷/二氧六环	120	12.0	4.40	环状三聚体	[7]
	PBT	二甲苯	140	8.0	0.40	环状二聚体	[8]
溶解沉淀法	PET	三氟乙酸	常温	0.5	2.30	环状三聚体	[7]
		四氯乙烯	50	0.5	2.45	环状三聚体	[7]
		苯酚/四氯乙烷	60	0.5	2.51	环状三聚体	[7]
	PTT	三氟乙酸/三氯甲烷	常温	0.5	2.50	环状二聚体	[9]
	PBT	戊烷	230	4.0	3.00	环状二聚体	[11]
超声波提取法	PET	三氯甲烷	80	4.0	1.98	环状三聚体	[10]
超临界流体萃取法	PBT	戊烷	230	4.0	3.00	环状二聚体	[11]

1.2 溶解沉淀法

溶解沉淀法是分离物质应用最广泛的方法。利用高聚物溶解于良溶剂中,再加入一种高聚物不良溶剂使得高聚物发生沉淀,而低聚物等则溶于混合溶剂体系从而达到分离的目的。溶解沉淀法的优点在于提取速度较快,此方法所测得的低聚物含量明显高于萃取法测得的低聚物含量。同时,除了线性、环状低聚物以外,聚酯中其他低分子化合物如添加剂和聚合反应副产物等也都会被提取出来。因此,此方法在低聚物进行定量分析时获得的结果偏大。根据已有文献,利用溶解沉淀法对 PET 进行环状低聚物的提取主要使用的有机溶剂有三氟乙酸、四氯乙烯和苯酚/四氯乙烷等,沉淀剂为甲醇和乙醇等,其提取效果如表 1 所示。

1.3 超声波提取法

超声波提取法是在索氏提取法的基础上发展起来的一种方法^[12]。为了避免索氏提取中面临的操作时间长以及进一步引发高聚物解聚及形成低聚物等问题,利用超声波的空化作用来加快物质分子的运动频率和速率,增加溶剂渗透能力,从而提高被提取物质溶出速度。郑敏等^[13]利用超声波提取法提取 PET 中的低聚物时,用 60 mL 三氯甲烷提取 3 h,环状低聚物的提取率达 1.98%。在相同条件下,索氏提取法的提取率仅为 0.8%^[14]。

超声波提取法具有提取时间短、操作简单、收率高和无需加热等优点。但是超声波提取法的缺点也在于选择性低,除目的提取物外,提取物还包含添加剂、残余反应物及副产物等。

1.4 超临界流体萃取法

超临界流体萃取法是近代发展起来的先进物理萃取技术,优点在于不破坏物质的化学成分,主要通过压力、温度和超临界流体溶解能力之间的关系达到提取目的的方法^[15]。F. P. SCHMITZ 等^[16]首次提出通过该手段来提取低聚物的可能性。C. WEIJERS 等^[11]用此方法在 230 ℃,250 Pa 的条件下对 PBT 中环状低聚物提取 4 h,结果表明环状二聚体最多,其质量分数约占 40%。超临界流体相对于其他方法,具有分离效率高、分离物纯度高、试样回收率高等优点。但目前此方法仍受到萃取成本高的制约而未能实现工业化。

上述几种方法均有各自的优缺点,整体而言,溶解沉淀法和索氏提取法相对比较简单,适合一般实验室操作,成本较低,分离率也相对较高。索氏提取法测试聚酯低聚物含量相对准确,其中三氯甲烷/二氧六环的复合溶剂提取能力较好。溶解沉淀法由于几乎可以有效溶解并提取聚酯切片及纤维中的所有低聚物,因此其提取的低聚物含量高于索氏提取法,提取物的组成因沉降剂的不同而有较大差异,有时还会包括试样中残留的处理剂和纤维残屑等杂质。

2 半芳香族聚酯中环状低聚物的分离方法

采用表1中的方法对环状低聚物提取,得到的产物一般是环状低聚物的混合物。若要对环状低聚物进行详细全面的研究,须对产物混合物进行分离。常采用的方法主要包含以下4种。

2.1 薄层色谱法

薄层色谱法是一种吸附分离法,可根据溶质在展开剂向前爬行中的不同距离将各组分分开,达到分离效果。半芳香族聚酯低聚物由于具有紫外吸收作用,展开后的薄层板可以在紫外灯下显色。薄层色谱法操作简单、适用性广、经济高效。1969年L. H. JR. PEEBLES等^[4]使用三氯甲烷/乙醇(体积比为90:10)混合溶剂作为展开剂,通过使用薄层色谱法从PET中分离得到了环状三聚体、四聚体和五聚体。赵斌^[14]使用薄层色谱法将PTT低聚物试样溶解于苯酚/四氯乙烷(质量比为1:1)溶液中,薄层板置入封闭的三氯甲烷/乙醚(体积比为9:1)的展开剂中进行分离,分离效果较好。

2.2 柱色谱法

柱色谱法即层析法,其主要机理是分配平衡。整个体系最重要的是固定相和流动相。当固定相和流动相之间做相对运动时,根据混合物中不同组分分配平衡性质的差异,最后达到彼此相互分离的目的。宛新华等^[17]通过柱色谱分离了环状低聚物和线性低聚物,利用硅胶作为固定相,三氯甲烷作为展开剂,成功分离得到线性低聚物杂质低的PTT环状低聚物。

2.3 凝胶渗透色谱法

凝胶渗透色谱法主要利用分离试样各组分粒径差异及其在凝胶颗粒内部和间隙扩散性的差异,达到将物质分离的效果。H. ZAHN和P. KUSCH^[18]首次利用凝胶渗透色谱法分离PET中的环状低聚物;从PET中环状低聚物的凝胶渗透色谱图来看,小分子从30 min开始流出,全部通过色谱柱所用时间约为40 min,而且其相对分子质量分布较小^[19];D. R. COOPER等^[20]通过该方法成功地将低聚物分离,发现低聚物主要成分是聚合度为3~8的环状低聚物,并发现成分含量最高的是环状三聚体^[21]。宛新华等^[17]对PTT中的低聚物通过凝胶渗透色谱法分离,结果发现色谱上出现5个峰,说明含有5种不同大小的环状低聚物,且相对分子质量第二小的组分含量最高,相对分子质量最小的组分含量最低。

2.4 高效液相色谱法

高效液相色谱法是利用混合物与固定相之间的极性及其相互作用不同,而在柱内停留时间不同而达到将低聚物分离的目的的一种方法。V. VERMYLEN等^[22]通过萃取法从PET试样中获得了提取物,将其溶解在三氯甲烷中,洗脱剂为辛烷和二氧六环,色谱柱型号为Si60,分离的结果发现提取物是环状低聚物和线性低聚物的混合物,其环状三聚体含量最高。宛新华等^[17]首先在“假高稀”的条件下合成了PTT的环状低聚物,并利用高效液相色谱法将环状低聚物成功地分离,其流动相为四氢呋喃/甲醇/水(体积比为50/10/40)、流速为1 mL/min,分离过程很快,约为7 min,从高效液相色谱法中可以根据流出时间的不同,分离出的物质依次是环状二聚体、环状三聚体、环状四聚体、环状五聚体和环状七聚体,其中环状三聚体的成分所占比例最高。总体而言,高效液相色谱法由于对环状低聚物分离较为准确,与质谱联用时可以达到定性和定量的目的,因此广为应用。

不同聚酯中所含的环状低聚物的种类有所不同,其测定的含量也与具体的提取分离手段密切相关。PET环状低聚物总的质量分数为2.0%~3.2%,其中环状三聚体占低聚物的比例最高,约占70%;PBT提取的低聚物经鉴定主要有10种低聚物,同样包括环状低聚物和线性低聚物,占1.6%~2.0%,含量最高的是环状二聚体,其次还包括环状三聚体、环状四聚体和环状五聚体,这些低聚物的混合物近年被研究较多,主要是利用它的超低黏度、反应可控以及无有机挥发物的释放等优点来合成高相对分子质量的聚合物^[23]。PTT提取的低聚物中则以环状二聚体占的比例最大,约为75%,环状三聚体、环状四聚体、环状五聚体等也以一定的量存在。

3 半芳香族聚酯环状低聚物的化学结构表征

迄今为止,研究者已经将多种测试手段用于半芳香族聚酯中的环状低聚物的化学结构表征^[24-27],主要包括核磁共振氢谱(¹H-NMR)、质谱和傅里叶变换红外光谱(FTIR)等。

3.1 ¹H-NMR

¹H-NMR可以用于表征环状低聚物的化学结构。张龙等^[10]对PET中提取的低聚物混合物进行¹H-NMR分析,发现其整体信号特征与PET高

聚物¹H-NMR 谱图大致相同^[10,17];主要有两种化学环境的氢原子,化学位移(δ)分别位于 8.11 和 4.69,各自对应苯环氢和乙二醇的亚甲基氢。宛新华等^[17]使用柱色谱法将线性低聚物除去后,得到 PTT 环状低聚物的¹H-NMR 谱图,其中 δ 在 2.24~2.31 处是 1,3-丙二醇中间亚甲基氢, δ 在 4.51~4.62 处对应 1,3-丙二醇化学结构中氧相连的亚甲基氢,苯环上的 4 个氢的信号则在 δ 为 7.64~8.06 处。通过¹H-NMR 可以发现,谱图上都没有端羟基或端羧基的吸收峰,证明提取产物具有环状化学结构。

3.2 质谱

质谱是用来测量离子质荷比的方法,可以高效确定被测物的相对分子质量。质谱有多种类型,目前为了达到快速高效的定性定量分析,一般都与一些有机分离仪器联用,包括气相色谱-质谱联用仪、液相色谱-质谱联用仪、傅里叶变换红外质谱仪以及基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪等。质谱仪器的检测器有很多种,其中电子倍增管及其阵列、离子计数器、感应电荷检测器、法拉第收集器等都是应用较为广泛的检测器^[28-31]。由于提取的聚酯中低聚物是一种混合物,需进一步对提取物的成分进行定性分析,而质谱发挥相当关键的作用。B. C. MIN 等^[9]使用三氟乙酸与三氯甲烷的混合溶剂将 PTT 溶解,然后加入一定量的甲醇作为沉降剂,提取了 PTT 中的低聚物,借助¹H-NMR 作为定性分析的手段,分析出提取的低聚物为环状低聚物,又通过质谱进一步对环状低聚物进行定性分析,发现环状低聚物主要由环状二聚体、环状四聚体以及环状五聚体组成,提取物中没有出现环状三聚体是由于质谱仪器分辨率不同导致检测出的低聚物组分差异的缘故。

3.3 FTIR

利用 FTIR 对环状低聚物进行表征的主要作用在于判断所测试样是否含有一OH、—COOH 等端基吸收峰。张龙等^[10]对 PET 的提取物进行 FTIR 分析,发现提取物与 PET 红外位置出峰位置相同,在 1 720 cm^{-1} 处附近出现 C=O 的伸缩振动峰,在 1 580~1 450 cm^{-1} 出现 C=C 双键特征峰,1 260 cm^{-1} 附近出现了酯基环状低聚物的中 C—O—C 基团的不对称吸收峰,在 3 413 cm^{-1} 处有信号强度非常微弱的一OH 伸缩振动峰。出现一OH 的红外吸收峰可能是低含量的直链低聚物,也可能由于测试过程中吸收了空气中的水分

导致。

4 半芳香族聚酯环状低聚物的热性能

4.1 半芳香族聚酯环状低聚物的热稳定性

半芳香族聚酯中占比为 2%~4% 的环状低聚物,相对分子质量通常在 1 000 之内,与高聚物相对分子质量差异较大,其存在也会对聚酯的热稳定性造成一定影响。对环状低聚物热稳定的表征通常使用热重分析(TG)方法。杨始堃^[32]将 PET 中环状低聚物在氮气气氛下以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率在室温至 600 $^{\circ}\text{C}$ 进行 TG 测试,发现 PET 中环状低聚体的热稳定温度(以失重 5% 时的温度为参考)约为 300 $^{\circ}\text{C}$,比 PET 高聚物的低约 10 $^{\circ}\text{C}$;将环状低聚物加热到 400 $^{\circ}\text{C}$ 时 TG 曲线比较平坦,没有明显失重,继续升温,降解过程激化,质量迅速下降,所以 PET 中环状低聚物失重最快温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 。PTT 中环状低聚物其热稳定温度相对 PET 稍差约为 250 $^{\circ}\text{C}$,比 PTT 高聚物的约低 40 $^{\circ}\text{C}$;PTT 失重最快温度为 394 $^{\circ}\text{C}$,PTT 中的环状低聚物的失重最快温度为 355 $^{\circ}\text{C}$ ^[33]。整体而言,环状低聚物在半芳香族聚酯常规加工过程如挤出、注塑和纺丝等条件下,基本呈现对热稳定的状态,因此,需要考虑这些低聚物的存在对聚合物产品性能的影响。

4.2 半芳香族聚酯环状低聚物的热性能

使用差示扫描量热(DSC)法表征环状低聚物的热性能,可以进一步与半芳香族聚酯高聚物进行区分。同时环状低聚物的存在也会起到塑化剂的作用,从而影响到聚合物的热学及力学强度。表 2 中列出不同半芳香族聚酯以及环状低聚物相应熔融温度(T_m)、玻璃化转变温度(T_g)及结晶温度(T_c)参数。DSC 测试时温度范围设置在 30~350 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,PET 中的低聚物的 T_m 约 314 $^{\circ}\text{C}$ ^[34],相对于 PTT 中的低聚物的 T_m 245 $^{\circ}\text{C}$ ^[17]高出近 70 $^{\circ}\text{C}$,比 PBT 中低聚物 T_m 130 $^{\circ}\text{C}$ ^[35]高出将近 180 $^{\circ}\text{C}$ 。由此可以看出,聚酯中环状低聚物的 T_m 变化趋势与高聚物变化趋势一致,因为随着亚甲基的增多,刚性基团苯环密度降低,所以热性能降低。从表 2 还可以看出,PET 的 T_c 最高,PTT 和 PBT 的 T_c 相当,而对应环状低聚物的 T_c 呈明显的下降趋势,分别为 274、210、93 $^{\circ}\text{C}$ 。PTT 中提取物的 DSC 曲线在 100~150 $^{\circ}\text{C}$ 出现两处微弱的熔融峰,为线性低聚物的熔融峰,因为其含量较少,在 PTT 的 DSC 曲线上无明显熔融

峰和结晶峰; PBT 中环状低聚物在 112 °C 有较大熔融峰, 主要是环状二聚体在该温度下的熔融吸热。

表 2 半芳香族聚酯环状低聚物的热性能参数

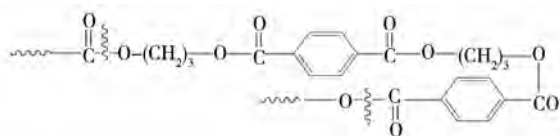
Tab. 2 Thermal property of cyclic oligomers of semiaromatic polyesters

试样	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$
PET 高聚物	80	260	200
PET 环状低聚物	79	314	274
PTT 高聚物	45 ~ 65	228	174
PTT 环状低聚物	40	250	210
PBT 高聚物	20 ~ 40	226	180
PBT 环状低聚物	20	120 ~ 170	93

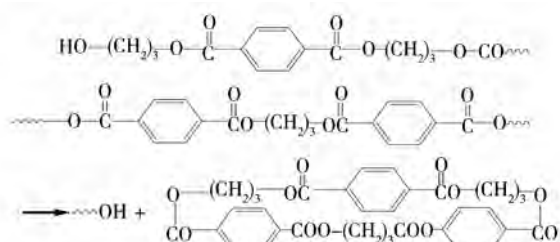
5 半芳香族聚酯中环状低聚物的形成机理

根据已有研究, 研究者普遍认为半芳香族聚酯环状低聚物生成有 3 种可能机理^[6, 21, 36, 37]: (1) 短链线性低聚物环化形成环状低聚物; (2) 聚合物分子链端基进行环聚合反应从而形成低聚物; (3) 大分子发生分子内或分子间酯交换反应。

机理一:



机理二:



机理三:

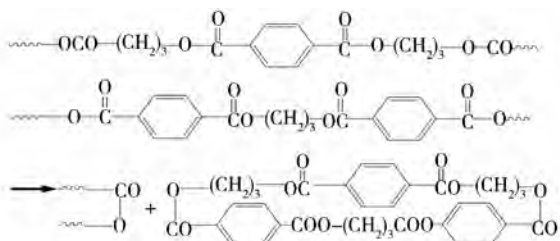


图 1 环状低聚物的形成机理

Fig. 1 Formation mechanism of cyclic oligomers

这 3 种可能机理是在 1960 年由 I. GOODMAN 和 B. F. NESBITT^[36]首次提出。基于这 3 种可能机理下, L. H. JR. PEEBLES 等^[4]又对环状低聚物做了一系列研究, 于 1969 年提出环状低

聚物的含量与聚酯中端羟基的含量有直接关系, 因此认为机理二更符合环状低聚物的环化途径。后来, W. S. HA 等^[38]又对环状低聚物进行更深入研究, 通过环状低聚物的生成动力学的研究认为机理二也更贴合实际环化过程。H. ZAHN 等^[39-40]对第 1 种机理给予了否定的看法, 认为环化不可能在加热线性低聚物时发生, 而环化却很容易发生在加热不含低相对分子质量线状低聚物的聚酯过程中, 如果第 3 种机理成立, 即无论是固相缩聚还是熔融缩聚中生成的环状低聚物应该是一样的, 但是通过实验证明恰恰相反, 所以此结论不正确。同样如果按照机理三实现环化, 则在环化过程使 4 个键发生断裂概率几乎为零。因此, 研究人员普遍认为机理二是环状低聚物较为可能的形成路径。

6 环状低聚物对半芳香族聚酯纤维产品性能的影响

6.1 对纺丝过程的影响

在纤维纺丝过程中环状低聚物在高温环境下容易形成微泡, 使得纤维均匀性下降, 从而造成拉伸强度降低等缺陷^[41]。同时, 由于环状低聚物升华冷却后容易沉积在喷丝孔处。长时间积累会导致喷丝孔堵塞, 从而缩短 PTT 纺丝板的清洗及更换周期。凝结的环状低聚物在高温作用下会氧化分解变黑, 造成纤维产品色相差。环状低聚物的存在也会增加丝与机器间的摩擦, 使毛丝和断头现象随之增加等, 进而增加聚酯纤维的生产成本^[42-45]。

6.2 对纤维性能的影响

环状低聚物会结晶沉积于纤维表面, 导致纤维间的摩擦力增大, 纤维在加工成织物时, 引起织物表面张力不均匀。而利用还原清洗等方法去除纤维表面环状低聚物时, 也会造成纤维拉伸强度下降的问题^[46]。

6.3 对染色的影响

首先, 环状低聚物在高温的染液中容易发生积聚, 阻碍染液循环, 导致纤维或面料不能均匀染色, 也延长了染色时间; 其次在染色过程中由于高温的作用使低聚物布朗运动会变得更为激烈, 易从纤维内部迁移并在纤维表面结晶, 导致染色牢度下降, 出现色斑, 严重影响织物手感和外观; 除此之外, 凝结的低聚物沉积在纤维表面会增加光的折射, 从而降低织物的色泽和光泽度; 同时, 扩

散到染浴中的低聚物沉积在染色机中经常会干扰干燥和绕纱等生产环节,降低生产效率^[47]。

7 结语

基于目前半芳香族聚酯环状低聚物的研究成果,其形成机理尚未明确,研究者对于 3 种可能机理哪种与实际环化路径更吻合还存在争议。总体而言,机理二为大多数人所接受。基于环状低聚物的提取、种类、含量以及化学结构的研究现在都已较成熟,但是针对生物基聚酯,为使其实现稳定化、连续化生产,如何解决环状低聚物带来的问题成为关键部分。所以从根源抑制环状低聚物的生成或去除是当今以及以后的重点研究方向。同时,在对纤维或织物的后道加工过程中,加深环状低聚物与染料和染料助剂的彼此作用关系,从而开发出环状低聚物的后道去除方法,从有机化学角度研究低聚物分散剂分散性能与分子结构的关系,也有助于解决低聚物对纤维产品带来的问题。

参 考 文 献

- [1] 常敏. 2015 年中国聚对苯二甲酸乙二醇酯市场分析及前景展望[J]. 中国石油和化工经济分析, 2016(9): 61-63.
- [2] 张丽. 聚对苯二甲酸丁二醇酯发展现状及市场前景分析[J]. 中国石油和化工经济分析, 2016(9): 47-50.
- [3] DESBOROUGH I J, HALL I H, NEISSER J Z. The structure of poly(trimethylene terephthalate) [J]. Polymer, 1979, 20(5): 545-552.
- [4] JR PEEBLES L H, HUFFMAN M W, ABLETT C T. Isolation and identification of the linear and cyclic oligomers of poly(ethylene terephthalate) and the mechanism of cyclic oligomer formation[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1969, 7(2): 227-235.
- [5] 郑敏, 尚宜昌, 孙全成. 超声波/碱处理去除 PTT 纤维染色中的表面低聚物[J]. 印染, 2004, 30(19): 4-6.
- [6] 郑敏. 聚酯纤维染整加工中低聚物问题的研究[D]. 上海: 东华大学, 2003.
- [7] 王文义. 低聚物存在条件下分散染料微胶囊对 PTT 纤维的上染[D]. 上海: 东华大学, 2011.
- [8] 曹礼建, 李浩, 何仁庶, 等. PBT 材料在冰箱压缩机上的应用[J]. 电器, 2013(s1): 462-464.
- [9] MIN B C, LIM B H, KO S Y. Separation and identification of cyclic oligomers in poly(trimethylene terephthalate) [J]. Journal of the Korean Magnetic Resonance Society, 2006, 10(1): 38-45.
- [10] 张龙, 智海辉, 郑今欢. 再生聚酯纤维中低聚物的结构表征[J]. 纺织学报, 2015, 36(4): 25-30.
- [11] WEIJERS C, DE ROOIJ R D, AGARWAL U S, et al. Supercritical fluid extraction of cyclic oligomers from depolymerizing PBT[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(6): 4487-4492.
- [12] KENNETH J, KELLY S. Dyeing of texturised polyester yarn [J]. Coloration Technology, 2010, 89(10): 349-358.
- [13] 郑敏, 宋心远. 聚酯纤维中低聚物提取方法的研究[J]. 合成纤维, 2002, 31(4): 29-31.
- [14] 赵斌. PET 聚酯中齐聚物表征及控制方法研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.
- [15] 朱自强. 超临界流体技术: 原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 147-149.
- [16] SCHMITZ F P, LEYENDECKER D, LEYENDECKER D, et al. Possibilities for optimization of oligomer separation with supercritical fluid chromatography [J]. Journal of Chromatography, 1987, 395: 111-123.
- [17] 宛新华, 曹郁, 章斐, 等. 聚(对苯二甲酸-1, 3-丙二酯) 环状低聚物的合成、表征和开环聚合反应[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(1): 147-151.
- [18] ZAHN H, KUSCH P. Synthese der cyclischen oligomere des butylenterephthalats [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1983, 184(12): 2487-2495.
- [19] CIMECIOGLU A L, ZERONIAN S H, ALGER K W, et al. Properties of oligomers present in poly(ethylene terephthalate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 32(4): 4719-4733.
- [20] COOPER D R, SEMLYEN J A. Equilibrium ring concentrations and the statistical conformations of polymer chains: Part 11. Cyclics in poly(ethylene terephthalate) [J]. Polymer, 1973, 14(5): 185-192.
- [21] 祝爱兰, 任明利. PET 中环状齐聚物的研究[J]. 上海化工, 2005, 30(5): 24-28.
- [22] VERMYLEN V, LODEFIER P, DEVAUX J, et al. Study of the thermal evolution of the cyclic-oligomer formation in a cyclic-oligomer-free PET[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2000, 38(3): 416-422.
- [23] 张建强, 张征, 陈鹏, 等. 环状对苯二甲酸丁二酯低聚物 CBT 的研究进展[J]. 高分子通报, 2016(2): 56-64.
- [24] HOLLAND B J, HAY J N. Analysis of comonomer content and cyclic oligomers of poly(ethylene terephthalate) [J]. Polymer, 2002, 43(6): 1797-1804.
- [25] 王建俐, 张建国, 李滨耀, 等. 环状聚芳酯低聚物的核磁共振谱峰的归属[J]. 分析化学, 1996, 24(5): 583-586.
- [26] MARIA H, PIM D V, ROLAND F. Oligomers in polyethylene naphthalate and polybutylene terephthalate - Identification and exploring migration[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2018, 17: 171-178.
- [27] 陈克权, 江若平, 李德生, 等. 聚对苯二甲酸丙二醇酯化学结构的表征研究[J]. 合成纤维, 2004, 33(4): 22-24.
- [28] GUO X M, STURGEON R E, MESTER Z, et al. UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(9): 2092-2099.
- [29] 梁晓天. 质谱在有机化学上的应用——一些新进展的介绍

- [J]. 化学通报, 1962(12): 1-5.
- [30] 李鹏, 邱月明, 蔡慧霞, 等. 气相色谱-质谱联用法测定动物组织中氯霉素、氟甲砜霉素和甲砜霉素的残留量[J]. 色谱, 2006, 24(1): 14-18.
- [31] 向平, 沈敏, 卓先义. 液相色谱-质谱分析中的基质效应[J]. 分析测试学报, 2009, 28(6): 753-756.
- [32] 杨始堃, 陈玉君, 陈显才, 等. 涤纶树脂中环状低聚物的测定及生成机理探讨[J]. 合成纤维工业, 1980, 3(2): 16-20.
- [33] CHEN J, WEI W, QIAN Q R, et al. The structure and properties of long-chain branching poly(trimethylene terephthalate) [J]. Rheologica Acta, 2014, 53(1): 67-74.
- [34] 张新忠, 陈彦模, 张瑜, 等. PET切片低聚物的萃取工艺及其表征[J]. 合成技术及应用, 2009, 24(1): 1-4.
- [35] 陈宏亮. 环状对苯二甲酸丁二醇酯低聚物及其石墨烯纳米复合材料的化学流变学和结晶行为研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [36] GOODMAN I, NESBITT B F. The structures and reversible polymerization of cyclic oligomers from poly(ethylene terephthalate) [J]. Polymer, 1960, 48(150): 384-396.
- [37] 相东旭. 聚酯纤维低聚物的产生原因、性质及防止[J]. 印染助剂, 2006, 23(5): 8-10.
- [38] HA W S, CHOUN Y K. Kinetic studies on the formation of cyclic oligomers in poly(ethylene terephthalate) [J]. Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition, 1979, 17(7): 2103-2118.
- [39] ZAHN H, RATHGEBER P, REXROTH E, et al. Oligomere vom polyamid-und polyester-typ [J]. Angewandte Chemie, 2010, 68(7): 229-238.
- [40] ZAHN H, KRZIKALLA R. Synthese von einheitlichen, linearen oligoestern vom polyglykol-terephthalat-typ [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1957, 23(1): 31-53.
- [41] 朱刚, 王鸣义, 石春红. 环状低聚物含量的测试方法及其对涤纶生产以及后加工和织物染色的影响[J]. 合成纤维, 2005, 34(8): 29-32.
- [42] 郑敏, 宋心远. 聚酯纤维高温高压染色中低聚物问题及其控制[J]. 上海纺织科技, 2002, 30(1): 37-39.
- [43] KAARSGAREN T. 解决聚酯纤维染色中低聚物问题的进展[J]. 喻长远, 译. 国际纺织导报, 2010, 38(4): 40-42.
- [44] 蔡翔. 涤纶染色时低聚物问题及解决方法[J]. 轻纺工业与技术, 2001, 30(4): 42-43.
- [45] 王彦芳, 李文刚, 刘灯胜, 等. 低聚物对聚酯纤维性能影响的研究[J]. 现代工业经济和信息化, 2018(7): 57-58.
- [46] 李志刚. 解决涤纶纱线染色中低聚物问题[J]. 印染, 2004, 30(7): 29-30.
- [47] 马正升, 宋心远. SML染色载体对涤纶微细纤维染色的影响[J]. 印染助剂, 2000, 17(2): 7-10.

Research progress of cyclic oligomers in semiaromatic polyesters

WANG Jingjing, QI Jiefei, CHEN Jingying, WU Jing, WANG Chaosheng, WANG Huaping

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620; 2. Collaborative Innovation Center for Key Technologies in Textile Industry, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract: The research progress of the extraction and separation technologies, structure characterization, thermal property and formation mechanism for cyclic oligomers in semiaromatic polyesters, including polyethylene terephthalate, polytrimethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, was reviewed in the latest years, as were the effects of cyclic oligomers on the spinning and dyeing processes and properties of polyester fibers. In view of the rapid development of bio-based polyesters in China in the latest years, in order to realize the stable and continuous production, the solution to the key problems of cyclic oligomers was put forward. It was pointed out that the current and future research should be focused on inhibiting the formation or removal of cyclic oligomers and solving the problems caused by oligomers on fiber products.

Key words: polyethylene terephthalate; polytrimethylene terephthalate; polybutylene terephthalate; cyclic oligomers; extraction; separation; structure characterization; mechanism; research progress

◀国内外动态▶

INEOS 在沙特阿拉伯建设 425 kt/a 丙烯腈工厂

2019年6月3日,日本化纤协会《行业新闻》报道,英国石油化工巨头 INEOS 公司与沙特阿拉伯的国营石油公司 Saudi Aramco 和法国石油大公司 Total,在沙特阿拉伯东部的共同开发中的石油化工联合企业新建设 3 个工厂

缔结了备忘录。总投资额 20 亿美元,对 INEOS 来说,为中东首座工厂。

INEOS 在该联合企业建设 425 kt/a 的丙烯腈(AN)工厂。该工厂计划导入 INEOS 的世界最尖端技术和催化剂。预定在 2025 年开始投产,如果开始投产,则成为中东首座 AN 工厂。此外,还将新建 400 kt/a 的线性 α 烯烃(LAO)工厂、聚 α 烯烃(PAO)工厂。

(通讯员 王德诚)