

学校编码: 10384
学 号: X2009193001

分类号____密级____
UDC____

厦 门 大 学

工 程 硕 士 学 位 论 文

改善瓶级聚酯切片质量的研究

Study on improving of bottle-grade chips quality

陈 俊 泉

指导教师姓名: 许一婷 副教授

专 业 名 称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2015 年 10 月

论文答辩时间: 2015 年 10 月

学位授予日期: 2015 年 12 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 12 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 聚对苯二甲酸双羟乙酯(PET)概述.....	1
1.1.1 聚酯行业的历史和发展近况.....	1
1.1.2 PET 的特性.....	2
1.1.3 PET 分子结构.....	3
1.1.4 PET 的性质与用途.....	4
1.1.5 PET 的合成.....	5
1.1.5.1 单体制备.....	5
1.1.5.2 缩聚反应.....	6
1.1.6 PET 聚酯的运行工艺.....	8
1.1.6.1 工业上的酯交换法生产工艺.....	8
1.1.6.2 工业上的直接酯化法生产工艺.....	11
1.1.6.3 其他装置工艺.....	15
第二章 提高聚酯特性粘度.....	17
2.1 固相增粘反应机理.....	18
2.2 固相增粘反应动力学.....	19
2.3 PET 固相增粘反应和增强酯粒内粉尘扩散.....	20
2.4 聚合溶胀反应.....	21
2.5 固相增粘反应的装置技术.....	22
2.5.1 固相增粘反应工艺.....	22
2.5.2 聚合熔融缩聚与固相增粘优化集成.....	23

2.5.2.1 低分子量低聚物工艺集成.....	23
2.5.2.2 中分子量低聚物工艺集成.....	24
2.6 影响固相增粘反应的主要因素.....	26
2.6.1 固相增粘技术对比和选择.....	26
2.7 本章小结.....	30
第三章 提高PET 结晶度.....	32
3.1 固相增粘工艺结晶过程.....	32
3.1.1 PET 切片结晶动力学.....	32
3.1.2 预结晶工艺与特性.....	33
3.1.3 缩聚工艺中的熔融和结晶.....	35
3.1.4 粉尘对后加工成型工艺影响.....	37
第四章 瓶用聚酯切片质量的研究.....	38
4.1 分析影响瓶子质量因素.....	38
4.1.1 基础切片的质量对成品质量的影响.....	38
4.2 固相增粘的工艺过程对成品性能的影响.....	43
4.2.1 预结晶器与结晶器的工艺过程对成品性能的影响.....	43
4.2.2 预热器与反应器的工艺过程对成品性能的影响.....	43
4.2.3 氮气净化单元对成品性能的影响.....	46
4.3 改进成品切片质量的研究.....	46
4.3.1 改善瓶坯的颜色和透明度等质量差性能.....	47
4.4 降低成品切片乙醛浓度研究.....	51
4.4.1 反应釜反应时间对乙醛浓度的影响.....	52
4.4.2 反应釜反应温度对乙醛浓度的影响.....	53
4.4.3 研究原料质量与成品质量的关系.....	53
4.4.4 优化固相增粘工艺过程.....	54
4.5 研究瓶子机械强度和耐碱应力开裂质量.....	55

4.5.1 提高瓶用切片特性粘度.....	56
4.5.2 调整切片所含端羧基浓度.....	56
第五章 结论.....	59
5.1 决定成品切片质量的因素.....	59
5.2 切片质量改善途径.....	60
5.3 切片成型性能的影响因素.....	61
参考文献.....	62
致谢.....	65

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in Chinese.....	II
Chapter I Review.....	1
1.1 Summary of PET.....	1
1.1.1 History and current developmen of the polyester industry.....	1
1.1.2 The performances of polyester.....	2
1.1.3 The molecular frame of polyester.....	3
1.1.4 The performance and application of PET	4
1.1.5 Compose of PET.....	5
1.1.5.1 Preparation of monomer.....	5
1.1.5.2 Polycondensation reation.....	6
1.1.6 Process of PET.....	8
1.1.6.1 DMT Process of PET in industrial.....	8
1.1.6.2 PTA Process of PET in industrial.....	11
1.1.6.3 Other Process of PET.....	15
Chapter II Study on the intrinsic viscosity of PET.....	17
2.1 SSP reaction mechanism.....	18
2.2 SSP reaction polymerization.....	19
2.3 Enhanced diffusion of the particles and PET ssp.....	20
2.4 Swelling Polymerization.....	21
2.5 The technology of PET ssp.....	22
2.5.1 The device of PET ssp.....	22
2.5.2 Melting polycondensation and ssp integrated optimization.....	23
2.5.2.1 Low molecular weight prepolymer process integration.....	23

2.5.2.2 Molecular weight of prepolymer process integration.....	24
2.6 The influence of solid phase polycondensation reation.....	26
2.6.1 The comparison and selecting of solid phase polycondensation reation.....	26
2.7 Chapter conclution.....	30
Chapter III Study on the crystallinity of PET.....	32
3.1The crystalline in SSP process.....	32
3.1.1 The crystallization kinetice of PET.....	32
3.1.2 Precrystallization behavior and process.....	33
3.1.3Melting behavior and Crystallization in the polycondensations process.....	35
3.1.4 Attrition dust in the molding performance.....	37
Chapter IV Study on bottle grade PET chip quality.....	38
4.1 Analysis of the factors influence the quality of bottle.....	38
4.1.1 Influence of properties of raw slices on product properties....	38
4.2 The infection on process conditions in PET properties	43
4.2.1 The influence on process parameters for crystallizer and crystallizer of product properties.....	43
4.2.2 The influence of process parameters of preheater and reactor on product properties.....	43
4.2.3 Nitrogen gas purifying system on quality of product.....	46
4.3 Study on the improvement for the quality on bottle products.....	46
4.3.1 improvemen of bottle blank transparency the color value in poor quality performance	47
4.4 Study on cuttted the content of AA bottle.....	51
4.4.1 The influence of reator residence time on content of acetalde.....	52
4.4.2 The influence of reator temperatur on the content of acetaldehyde.....	53
4.4.3 Study on a characteristice of the materials and a product quality	

relationship.....	53
4.4.4 the optimization of SSP process.....	54
4.5 Study on improving the cracking strength and the alkali liquid	
bottle.....	55
4.5.1 improvemen the IV value of PET.....	56
4.5.2 adjustment the content of end carboxyl in the slice.....	56
Chapter V Conclusion.....	59
5.1 Factors affection the quality of bottle of tablets.....	59
5.2 The improvement way of bottle quality.....	60
5.3 Factor affecting machining performance of bottle.....	61
References.....	62
Acknowledgements.....	65

摘 要

瓶级 PET 切片是一个基片组成,通过固聚反应,以确保瓶子外观造型的透明度,聚合熔体反应中加入 IPA 单体进行共聚改性,有序调整分子链构成,制品结晶速度不快,进而增高结晶温度剖面,提高吹助加工性能,另加颜料、稳定剂等,以避免发生高温降解副反应,生产切片色值符合要求。

本文简单概述瓶用切片的合成反应过程,研究并分析成品切片品质与加工成型应用性能的影响要素,提出了改进成品切片质量的技术措施。

固相增粘过程说明反应温度是影响增粘速率的重要要素,要在生产稳定安全前提下尽量调高反应温度,减少反应时间。切片规格是另一个影响反应速率的重要要素,减小粒径,能提高反应速率,减少反应时间。小粒径与低反应温度结合有利于提升成品切片的内在品质质量。

基础切片的结晶与熔融增粘工艺,说明固相增粘反应工艺是结晶和反应的藕合过程。在生产稳定条件下,调高反应温度,有利于加快反应速率。

经过研究,瓶用切片的品质质量同聚合生产工艺、基础切片的品质质量与固相增粘的流程工艺密切相关。加入系统中色素、稳定剂、催化剂等对切片的结晶起成核促进作用,对成品切片的透明性和后加工成型性能造成不利影响。固相增粘反应切片的粘度增加幅度与反应温度、反应时间、运行工艺装置等有关,增加反应时间、调高反应温度、提高催化剂浓度等对增粘有利,并严格管控乙醛浓度,但影响到切片的色泽等相关指标。后加工成型过程中,注胚和吹瓶过程会影响到瓶子的透明度、机械强度等性能。

关键词: 固相缩聚; 增粘幅度; 质量改进

Abstract

The bottle grade pellets of PET are designed by the SSP from a basic PET chips. For guarantee the clarity of the products for example embryos and bottles, the third monomer of IPA is added to the reaction system to manufacture co-monomer period the production of the low level polyester chips, which can reduce the melodic lines of molecularity, depress the crystal speed, increase the crystal temperature and reform the chips' machined capability period process of chips' blowing in the bottles, the injection and so on. Another things, toner of thermal stability, some reagent is added to the reactive system to ensure the reaction stability in high temperature, avoid hot decompose, so meet a condition of color.

The paper told the product process, improve the line on a bottle grade chips of PET, worked over and construed the complications which can work on the chips' quality and tone, engineering capability, industry application and so on, advance the scheme of how to reform the PETS' quality in the product.

SSP process shows that temperature is an important factor affecting the reaction rate, and should be added as more as possible, but below the premise of not adhesion happen. to reduce the reaction times. Grain size is another significant factor influencing reaction speed. The associate with of little particle specification with in some sort response temperature will be use to polish up this chip quality.

The melting adhesion and crystallization course of PET have been showed. The crystallization and reaction interact and co-exist period the process. The method of gradient elevation of the temperature can avoid the reuniting between SSP process.

By the study on the dissertation, it was made clear that the

chips' quality in the grade bottle grains of PET is mostly felled back on the regulation and quality character part of the chips and process of SSP. The thermal stabled production, some toner, some catalyst are joined to the process between reform the wafer, which will speed the crystaled rate, affect the machined quality and the products' limpidity . In the period of reactive SSP , the heightened scope of IV bears upon to reaction temperature in the SSP process , state reaction time , the other of the line of process system . It will influence the increasing of PET' IV and reducing of the AA in chips to extend the reaction state time , increase the temperature of the reaction system , add relevance the catalyst concentration of the system reactive process, at the same time these methods may impact the PET' color or other quality performance.

Keywords: SSP; IV; quality reforment

第一章 绪论

聚对苯二甲酸双羟乙酯（PET）是一种多见的聚合物材料，具备如刚性强、强度好、耐热性高、透明性优、尺寸均匀与耐化学性等一系列用途性能，因其具备这些良好的物理化学性能，广泛应用于合成纤维、纺织、薄膜、薄片、片基、饮料瓶及电器绝缘材料等方面。

1.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)简介

1.1.1 聚酯工业的历史与发展现状

1948年，英国帝国化工公司顺利地办成了聚酯纤维产业试验。20世纪50年代，美国杜邦集团通过酯交换途径法突破了工业应用。此后各国广泛开展钻研，研发聚酯工业工况和成品推广，在此前提下标志着聚酯工业的壮大。20世纪60年代以来，东西欧、日美、前苏联、东欧和中国先后建成聚酯生产运行装置，西方发达国家研发了PTA酯化法合成聚酯生产装置向自动化大型化趋势增长，聚酯产量迅猛扩大。80年代后，聚酯纤维工艺和大型聚酯生产技术已日趋完善，发展焦点也由欧美等发达国家向亚洲国家改观；发达国家全力以赴精力开发聚酯新装置和研发新产品，工况往非纤维用涤纶和差异化涤纶方向发展。90年代后，亚洲成为了聚酯产业的重心，从1998年起，市场上大量交易使用膜用级别聚酯PET、瓶用级别聚酯PET，复合材料改性非纤维级聚酯PET，在一个新的发展阶段聚酯行业迎来新的春天，不但原有的老牌生产厂家迅速提高生产容量，而且其他企业也窥探到聚酯行业发展潜力，相继兴建一大批大型装置生产线，实际生产规模大多维持在年产十五万吨以上^[1]。

上世纪70年代中叶以来，世界聚酯行业生产主体已变更至亚洲。早期开发聚酯工业的一些国家，一方面有偿提供生产装置技术给亚洲国家及地区，另一方面集中精力研发新品种，以确保领先优势。变化趋势大多有下列几点：

(1)产能层面进一步向重型化趋势变化。一条生产线的容量已从12万吨/年扩大至30万吨/年，甚至高达3、4倍。随着单线产能的增长，继而大幅度降低单位成本，产品的制造成本也有不同程度下落。尤其采用国产化设备工艺装置为代表，每年产量规模由120

千吨扩容到 240 千吨，产能容量提高了整整 1 倍，但投资额却仅仅多变多 25%~35%。

(2) 大型生产装置往多功能化、柔性化方向发展。近年来，外国一些主要公司根据熔体直纺生产标准化的基础上，开展多功能柔性化领域的研发。目标是大容量装置在制造纤用涤纶基础上，也能制造瓶用切片等，不仅能维持大规模产业化，还能跟上市场的发展变化趋势。

(3) 研发工艺新流程。原有的工艺流程经过酯化 1、酯化 2、预缩聚及终缩聚 4 个阶段，在高真空度下完成聚合反应。杜邦 NG3 装置是在氮气中熔体再进行缩聚反应，粘度提高到约为 0.75dl/g，乙醛浓度仅为 1.5ppm，该熔体可立即制备成为坯体，无固聚过程。

(4) 开发新品种聚酯，提升应用范围。投入在材料打包捆绑、器具器皿、工程用高性能塑料、薄膜级别等行业使用，像工程方面高强度高性能用塑料 PET。研制聚 2,6-萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯等别的新的聚酯及高分子量、较低熔点、水溶解性和高收缩性能等聚酯切片^[2]。

(5) 提高一般聚酯性能，开发抗起毛起球、阳离子易染、生物降解、阻燃切片以及等多功能性聚酯。

(6) 研制应用新型催化剂。为了扩大规模，既要靠装置提产，更要依赖催化技术。比如采用不含重金属铈新催化剂，既能达到环保要求，又能改善薄膜级聚酯的表面平整性能及纤维的可染色性能。

正常涤纶是指聚对苯二甲酸乙二酯，是由二元醇和二元羧酸缩合而来，生成一类聚合物。二元羧酸又有脂肪族与芳香族两大方面。用做涤纶原材料二元酸为：间苯二甲酸、精对苯二甲酸、丁二酸和己二酸等。用做涤纶原材料二元醇为：乙二醇、丁二醇、1,3-羟基丙二醇和 1,4-二甲醇环己烷等。当前已实现工业化推广的涤纶大多有聚对苯二甲酸乙二酯、聚 2,6-萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸丙二酯等。

1.1.2 聚酯 PET 的特性

聚对苯二甲酸乙二酯颜色是透明或为乳白色的高分子，堆密度是 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ — $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔融点约是 224 — 263°C ，具备特征如下：

(1) 很好的力学物理性能；

- (2) 耐热性能好;
- (3) 硬度较高;
- (4) 耐磨损与耐摩擦;
- (5) 抗蠕变性和刚性好;
- (6) 不易受环境的影响, 绝缘性能好;
- (7) 吸湿性能差, 抗有机溶剂与弱酸, 抗化学性能好, 无毒性, 但抗碱与热水浸泡性能差;

1.1.3 聚酯 PET 分子结构

高聚物聚对苯二甲酸乙二酯化学式如下:



(1) 依据化学式: 苯环位于结构重复单元, 羟基则位于大分子链的末端, 两者依靠亚甲基和酯基相互连接。由于聚酯合成原料 PTA 或 EG 的分子结构具有高度对称性, 且无较大的侧链, 拥有芳香烃苯环结构的对称性长条型高分子, 所以聚酯 (PET) 高分子特别容易顺着与纤维受力延伸方向进行有序化排列。

(2) 由于重复单元内 C—C 键数量特多, 且出现热运动条件下必定有内旋转, 因而空间分布图上可以看到每个分子呈现各式各样的构象, 然而考虑到需要排列致密, 正常情况下, PET 高分子链就只有反式构象与顺式构象两种形式。

(3) 客观上苯环空间结构跟酯基空间结构之间构成整体空间对称共扼, 官能团 (-CO-C₆H₄-CO-) 则为刚性分子集团, 这样就决定了 PET 高分子长链结构的刚性官能团性能高低, 故当整个高分子链以刚性基团为主进行无约束旋转, 柔性的分子链段却无法自行旋转, 必须同苯环构成同一个整体进行同步动作, 所以大多数情况下, PET 高分子链常常具有较高的刚性强度。

(4) PET 高分子链内的相邻原子之间间距都是范德华力, 分子间也就没有较强的作用力。PET 大分子链节均经过酯基键 (-COO-) 形成整体的, 所以一系列化学物理性质同酯基键的有密切关系, 当有水分子和高温条件下, PET 高分子链中的醚键发生水解反应极其迅速, 这样无法达到所需要高分子分子量。

在高温下, PET 熔体急剧冷却下来, 得到不定形光亮无色聚合体, 物性密度是

1.330T/m³。经过结晶工艺技术处理后聚酯PET颗粒外观得到却是乳色与白色色泽切粒，在全部结晶情况下，物性密度则是升到1.450T/m³。

(5)PET 分子链的芳香环基本位于同一个平面，形成高度有序和规整的三维结构，所以具有集聚性能和结晶性能的致密排列有序。

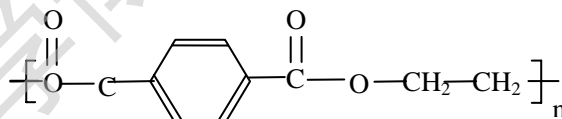
(6)缩聚过程伴随着一些如产生水解、醇解和副反应的热氧化降解，均致高分子链断裂，产生-COOH 键，还有-O-键，导致 PET 分子链结构规整性被破坏，分子间作用力降低，也降低了熔点。

1.1.4 聚酯 PET 的性质与用途

一般 PET 外观颜色是淡黄色或乳白色，通过乙二醇和对苯二甲酸二甲酯以酯交换路线或用乙二醇和对苯二甲酸先制备对苯二甲酸双羟乙酯，继而通过固聚工艺反应生成。涤纶 PET 是饱和结晶性聚合物，分子量平均约为 3 万，数均和重均分子量配比约是 0.6—1.3。

图 1.1: 聚对苯二甲酸乙二酯分子结构式

Fig 1.1 Chemical frame of PET



聚酯根据使用领域一般有非纤维用和纤维用两种，用作纤维领域 PET 称为涤纶，非纤维用有容器、工程塑料与薄膜等。合成早期，PET 大多投入到 纤维用领域。另外，PET 还应用生产非导电材料、照相机胶卷、磁带倒带和包装材料等。PET 使用于非纤维领域大多是饮料瓶、酒瓶、药瓶等的包装容器；PET 制成电器外壳，电子器件元件等应用工程塑料范畴。这当中以包装用器具的潜能最大， PET 应用于包装器具的比重已达到 30%，比重也在年年持续升高。当前，包装领域使用规模已成为继纤维用之后 PET 在非纤维用行业发展最大动力。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.