

聚萘二甲酸乙二醇酯工业丝的制备及性能研究

吴 奎, 薛芳峰

(骏马化纤股份有限公司, 江苏 张家港 215600)

摘要:采用酯交换法合成聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),通过聚合纺丝、捻线、织布、浸胶制备浸胶帘布,并对其性能进行研究。结果表明: PEN 工业丝是一种高强高模低缩纤维,其模量是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的 2 倍,收缩率是 PET 的 1/2; PEN 的热稳定性、尺寸稳定性和化学稳定性好,玻璃化温度比 PET 高 45~50 ℃,比水的沸点高 15~20 ℃。

关键词:聚萘二甲酸乙二醇酯;酯交换法;帘布;轮胎

中图分类号: TQ340.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)02-0091-04

自 1925 年发明棉帘线以来,轮胎用增强纤维的发展经历了棉、人造丝、锦纶和聚酯的过程,棉帘线由于强度低、耐高温性能差,已经被淘汰。人造丝虽然模量高、变形小、尺寸稳定性好,在欧洲曾大量使用,但因具有强度较低、对环境造成污染等缺点,用量已大减。锦纶的强度较高,耐疲劳性能较好,耐冲击性较好,能承受较大负荷,以其为骨架材料的轮胎可在较差路面行驶,主要用作斜交轮胎的骨架材料。锦纶帘线在日本曾大量使用,目前在亚洲地区仍是轮胎的主要增强材料。聚酯工业丝具有高强度高模量、耐冲击、耐疲劳和耐热性能好等优点,其主要作为子午线轮胎的骨架材料,在美国和日本已有大量使用^[1]。

随着对轮胎性能要求的提高,聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)帘布逐渐引起人们的注意。由于 PEN 的热性能、力学性能、化学性能、机械性能、对气体的阻隔性能以及其他综合性能都比聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)优越,因此引起了世界各国的高度重视。自 20 世纪 90 年代以来,全球掀起了 PEN 开发应用高潮,国外各大塑料生产和应用公司纷纷投入巨资和大量人力进行 PEN 的合成和应用研究,先后开发出瓶级、薄膜级、纤维级等系列产品,拓宽了 PEN 的应用领域^[2-3]。

近年来,在合成方面的研究主要集中在直接酯化法和酯交换法^[4]。由于 2,6-萘二甲酸价格较

高,且直接酯化法的合成工艺对其纯度要求极高,现有的技术条件很难达到,因此直接酯化法至今未见工业化的报道^[5]。橡胶工业用 PEN 帘布还未见工业化报道,实现 PEN 帘布工业化并投入应用具有重要的现实意义和广阔的市场前景。

本工作采用酯交换法合成 PEN 纤维,再通过后续工艺制备 PEN 帘布,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

2,6-萘二甲酸二甲酯(2,6-NDC),纤维级,日本帝人公司产品;乙二醇,纤维级,德国巴斯夫公司产品;醋酸锌,分析纯,上海泗联化工厂产品。

1.2 主要设备和仪器

10 L 聚合反应釜,威海市行雨化工试验器械有限公司产品;3LA 纺丝机,德国巴马格公司产品;Q2000 型差示扫描量热(DSC)仪,美国 TA 公司产品;Instron 3343 型强力试验机,美国英斯特朗公司产品;Testrite Smart Force 干热收缩仪,英国 Testrite 公司产品;B204-S/FACTA 型电子分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.3 PEN 合成

分别称取定量的 2,6-NDC 和乙二醇,油浴中预热,然后加入氮气气氛的玻璃反应釜中,恒定反应温度后加入定量的催化剂,开动搅拌器,三口烧瓶内物料温度控制在 195~270 ℃,分馏柱顶温

度为 70~120 ℃,到达清晰点时再保持 15~20 min 后停止加热,最终酯化率控制在 90% 以上,得到酯化产物 2,6-萘二甲酸羟乙酯(BHEN)。

使用蒸馏水冲洗酯交换反应产物 BHEN 后,加入大量蒸馏水中,加热至沸腾,然后迅速将其进行过滤,如此反复操作 3 次,除去反应产物中的催化剂和未反应的乙二醇,将 BHEN 单体及其低聚物分离。过滤收集重结晶析出的产物,并在 90 ℃ 真空烘箱中干燥 24 h,得白色固体。

将上述白色固体放入缩聚釜中,加入催化剂醋酸锌,设定反应温度为 230 ℃。升温至 110 ℃ 左右后开始搅拌,继续升温至 200 ℃ 时抽真空(真空度大于 65 Pa)。设定反应温度为 290 ℃,继续反应,最终温度为 285~290 ℃,搅拌电动机电压达到 95 V,搅拌转速为 70 r·min⁻¹ 左右时,停止搅拌,停抽真空,通氮气,出料,经过水槽将 PEN 拉成细条,切片。

1.4 熔融纺丝

(1) PEN 预结晶。将特性粘度不大于 0.5 dL·g⁻¹ 的 PEN 在干燥箱里进行预结晶处理,分别在 150~160 ℃ 下处理 8~10 h、在 180~190 ℃ 下处理 2~4 h。

(2) 固相缩聚。将预结晶后的 PEN 在 230~240 ℃ 通氮气的条件下固相缩聚 20~30 h,得到特性粘度为 0.9~1.1 dL·g⁻¹ 的 PEN。

(3) 形成熔体。将 PEN 加热到 290~300 ℃ 形成熔体,可大幅度提高 PEN 在较低温度时的流动性,分子之间取向更容易,增大结晶能力,而几乎不影响力学性能。另外,由于在较低温度下即可获得优良的流动性,从而降低了 PEN 熔融纺丝的温度,减少 PEN 在经过螺杆过程中的降解。

1.5 标准样条制备

将注塑机温度设为 270~290 ℃,达到设定温度时加入干燥好的粒料注塑成型。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

PEN 和 PET 纤维的 DSC 曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出,PEN 的玻璃化温度为 118 ℃,PET 的玻璃化温度为 68 ℃,PEN 的玻璃化温

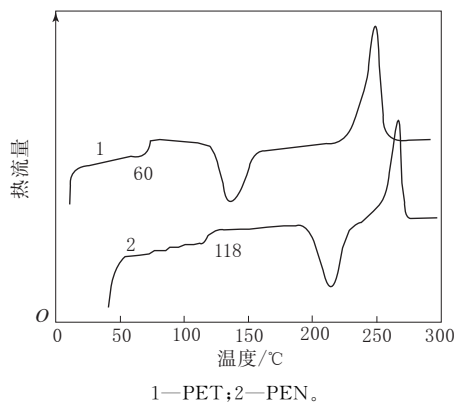


图 1 PEN 和 PET 纤维的 DSC 曲线

度比 PET 高 50 ℃,较高的玻璃化温度对 PEN 的加工和应用性能具有重要影响。此外,PEN 的玻璃化温度比水的沸点高 15~20 ℃,这对于承受热液体的应用具有重要影响。

2.2 耐湿热性能和耐腐蚀性能

图 2 所示为温度为 120 ℃、相对湿度为 100% 时 PEN 和 PET 纤维的强度保持率与时间的关系曲线。

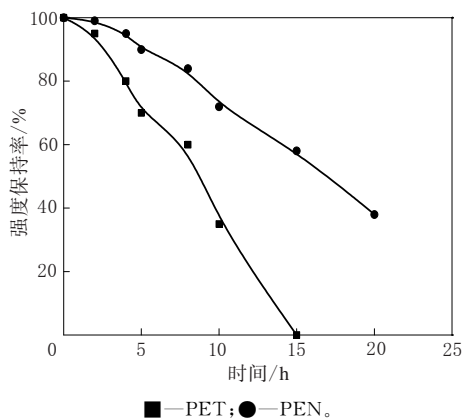
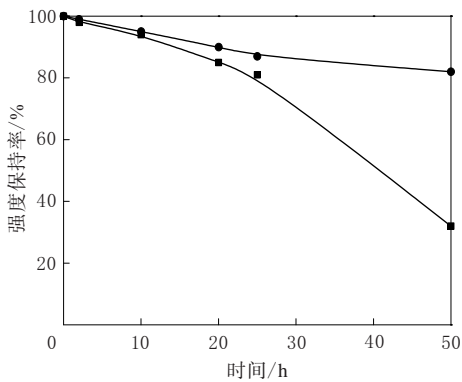


图 2 PEN 和 PET 纤维的耐湿热性能曲线

从图 2 可以看出,在 120 ℃、相对湿度为 100% 的条件下,放置不同时间的 PEN 纤维强度保持率均比 PET 大,当放置时间为 15 h 时,PET 纤维的强度保持率为零,而 PEN 的强度保持率为 60%。

图 3 所示为在温度 80 ℃、质量分数为 0.05 的氢氧化钠溶液中浸泡后 PEN 和 PET 纤维的强度保持率与时间的关系曲线。

从图 3 可以看出:当在氢氧化钠中浸泡时间较短时,PEN 与 PET 纤维的强度保持率相差不



注同图 2。

图 3 PEN 和 PET 纤维的耐腐蚀性能曲线

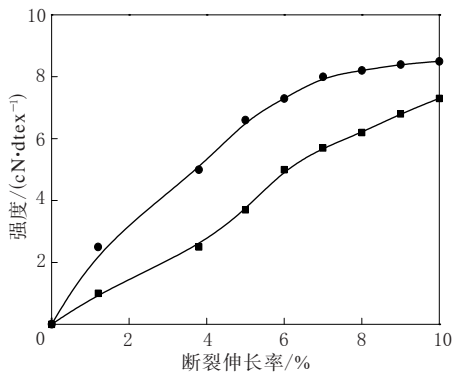
大,耐腐蚀性能差别不明显;当浸泡时间为40~50 h时,PEN 的强度保持率为 PET 的约 3 倍。这说明 PEN 纤维在严苛条件下仍能保持良好的性能,适合用作轮胎骨架材料。

2.3 物理性能

表 1 所示为 PET 和 PEN 纤维的物理性能,图 4 所示为 PET 和 PEN 纤维的强度-断裂伸长率关系曲线。

表 1 PET 和 PEN 的物理性能

项 目	PET	PEN
密度/(Mg·m ⁻³)	1.39	1.36
强度/(cN·dtex ⁻¹)	7.9	8.4
断裂伸长率/%	14	13
模量/(cN·dtex ⁻¹)	106	214
干热收缩率(150℃×1 min)/%	8	3



注同图 2。

图 4 PEN 和 PET 纤维的强度-断裂伸长率曲线

从表 1 可以看出,PEN 纤维的密度与 PET 相当,PEN 纤维的强度略高于 PET,PEN 纤维的模量约为 PET 的 2 倍,干热收缩率约为 PET 的 1/2。

从图 4 可以看出,相同伸长率下 PEN 的强度比 PET 大。这说明 PEN 纤维是典型的高模低缩工业丝。

2.4 帘布性能

采用 PET 帘布的浸渍配方和工艺进行浸渍热处理制备 PEN 帘布。表 2 所示为 PEN 和 PET 高模低缩帘线的物理性能。

表 2 PET 和 PEN 帘线的物理性能

项 目	PET	PEN
规格	1500D/2	1500D/2
断裂强力/N	217.1	214.7
断裂伸长率/%	16.2	11.8
4.0 cN·dtex ⁻¹ 定负荷伸长率/%	4.5	2.2
H 抽出力/N	171.0	167.9
干热收缩率(177℃×1 min)/%	1.9	1.5
附胶率/%	2.77	2.41
室温放置 24 h 后		
断裂强力/N	215.3	219.7
断裂伸长率/%	16.0	12.2
4.0 cN·dtex ⁻¹ 定负荷伸长率/%	4.5	2.2
H 抽出力/N	171.0	167.9
干热收缩率(177℃×1 min)/%	1.8	1.6
附胶率/%	2.77	2.41

从表 2 可以看出,与 PET 帘线相比,PEN 帘线放置 24 h 前后的平均断裂强力较大,干热收缩率较小,综合性能较好,可用作轮胎骨架材料。

3 结语

(1)PEN 由 2,6-萘二甲酸二甲酯和乙二醇合成,再经熔融纺成工业用纤维,分子链中含有萘环。

(2)PEN 是一种高强度、高模量、低收缩纤维,其强度略高于 PET,模量是 PET 的 2 倍,收缩率是 PET 的 1/2。

(3)PEN 的热稳定性、尺寸稳定性和化学稳定性较好。PEN 的玻璃化温度比 PET 高 45~50℃,比水的沸点高 15~20℃。

参考文献:

[1] 陈秋红,王爱梅. 高模低缩聚酯帘子线[J]. 合成技术及应用, 1997,12(2):31-36.
[2] 刘万治,谢刚. PEN 及其中间体 2,6-萘二甲酸简介[J]. 聚酯工业,2006,19(4):7-10.
[3] 吴贻珍. 传动带用骨架材料现状与发展[J]. 橡胶工业,2012,

59(6):373-378.

[4] 李琪,贾方方,黄关葆. 聚萘二甲酸乙二酯的制备及其性能研究[J]. 现代化工,2012,32(8):60-64.

[5] 刘春秀. 新型聚酯 PEN 的开发概况及发展前景[J]. 聚酯工业,2009,22(3):6-10.

第7届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Preparation and Properties of Polyethylene Naphthalate Industrial Filament Fiber

WU Kui, XUE Fang-feng

(Junma Tyre Cord Company Limited, Zhangjiagang 215600, China)

Abstract: In this study, the polyethylene naphthalate (PEN) was synthesized by transesterification. Then the dipped tire cord fabric was prepared through spinning, twisting, knitting and dipping, and its property was investigated. The results showed that, PEN industrial filament fiber possessed high strength, high modulus and low shrinkage. The modulus was twice as that of PET, and the shrinkage ratio was only half of that of PET. PEN had good thermal stability, dimensional stability and chemical stability. The glass transition temperature of PEN was around 115~120 °C, which was 45~50 °C higher than that of PET.

Key words: polyethylene naphthalate; transesterification; cord fabric; tire

再生胶业将以技术规范淘汰煤焦油

中图分类号:TQ335 文献标志码:D

正在征集意见、即将颁布的 E 系(绿色)轮胎再生胶技术规范首次将多环芳烃、多溴联苯、煤焦油、重金属等指标纳入其中,以技术标准来推动再生胶行业淘汰煤焦油进程,减少二次污染。据中国橡胶工业协会技术经济委员会主任朱红介绍,正在修订的再生胶国标对多环芳烃等有毒有害物质并未有明确的限量,只是要求在经济合同需要的情况下进行测试。为促进再生胶产品和生产过程的全面清洁化,技术规范结合了污染物防治法及新环保法,对多环芳烃和重金属等含量进行明确规定,以弥补现行国标的不足。

中国橡胶工业协会废橡胶综合利用分会秘书长曹庆鑫表示,对废橡胶综合利用,特别是再生胶生产企业来说,环保是一道不能逾越的坎,不用说政府,老百姓也不会容许污染企业的存在。加强废轮胎分解、脱硫、压延设备研发,淘汰“小三件”,淘汰煤焦油,改变脱硫方式,才能真正做到减少再生胶生产过程和产品本身的污染。

据了解,废橡胶综合利用行业多年前就已经提出了淘汰煤焦油的目标,但因使用煤焦油的产

品强度等指标好,且成本便宜,现在仍有部分企业在大量使用煤焦油。煤焦油中含有大量的多环芳烃,达到欧盟等地区多环芳烃的限量标准几无可能。

南通回力橡胶有限公司董事长表示,前些年再生胶产业由于观念和理念进入了误区,在高强度和复原橡胶的误导下,污染型再生胶已经被广泛应用在橡胶制品当中,生产符合欧盟 REACH 法规多环芳烃指标要求的再生胶难度加大,以牺牲环境为代价的苦果已经酿成。当前行业迫切需要转变观念,避免再生胶成为橡胶制品二次污染的罪魁祸首,制定环保型再生胶自律规范也成为当务之急。

曹庆鑫表示,多环芳烃超标就达不到 REACH 法规的规定,多溴联苯醚超标就不能满足 RoHS 标准,而且绿色轮胎技术规范 2014 年已经施行,为轮胎等橡胶制品提供原料的再生胶的绿色化发展更加紧迫。为此,中国橡胶工业协会启动了环保型再生胶自律规范的制定工作,并将多环芳烃、多种重金属、多溴联苯醚等作为硬指标进行规定。

(摘自《中国化工报》,2014-11-24)