

# 聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维 ( PTT 纤维 )

# Contents

概述

国内外开发现状

纺丝工艺

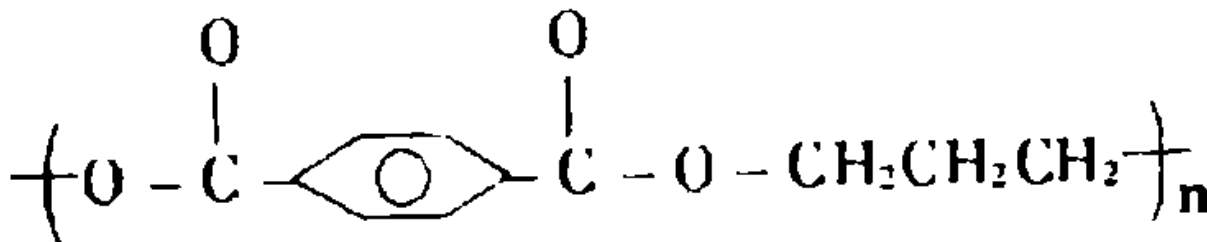
结构与性能

新型PTT纤维

市场前景分析与应用

# 概 述

PTT即聚对苯二甲酸丙二醇酯是1, 3-丙二醇 (PDO) 和对苯二甲酸 (TPA) 缩聚制成的芳香族聚合物。PTT与PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PBT (聚对苯二甲酸丁二醇酯) 同属聚酯材料, 以PTT聚合物为原料, 采用熔融挤出纺丝可以生产各种PTT长丝和短纤维。PTT纤维具有良好的使用性能和加工性能, 它既克服了PET纤维的刚性和PBT纤维的柔性, 又有聚酯和聚酰胺纤维的优点, 特别是它良好的回弹性和较高的伸长率, 已引起人们的关注, 国外已把它列为21世纪的新型纤维材料之一。



# 概 述



# 国内外开发现状

早在1941年，Whinfield等人成功地合成了PTT聚合物，由于PTT的原料PDO价格昂贵，因而未能实现工业化生产。直到1994年德国Gegussa公司开发成功用丙烯醛为原料，规模为2000t / a的PDO生产装置，才使PTT工业化生产成为可能。1995年 壳牌化学公司亦开发成功以环氧乙烯为原料生产PDO的装置，并于1996年建成了万吨和万吨PTT聚合物的工厂，推出了商品名为Corterra 的PTT纤维。

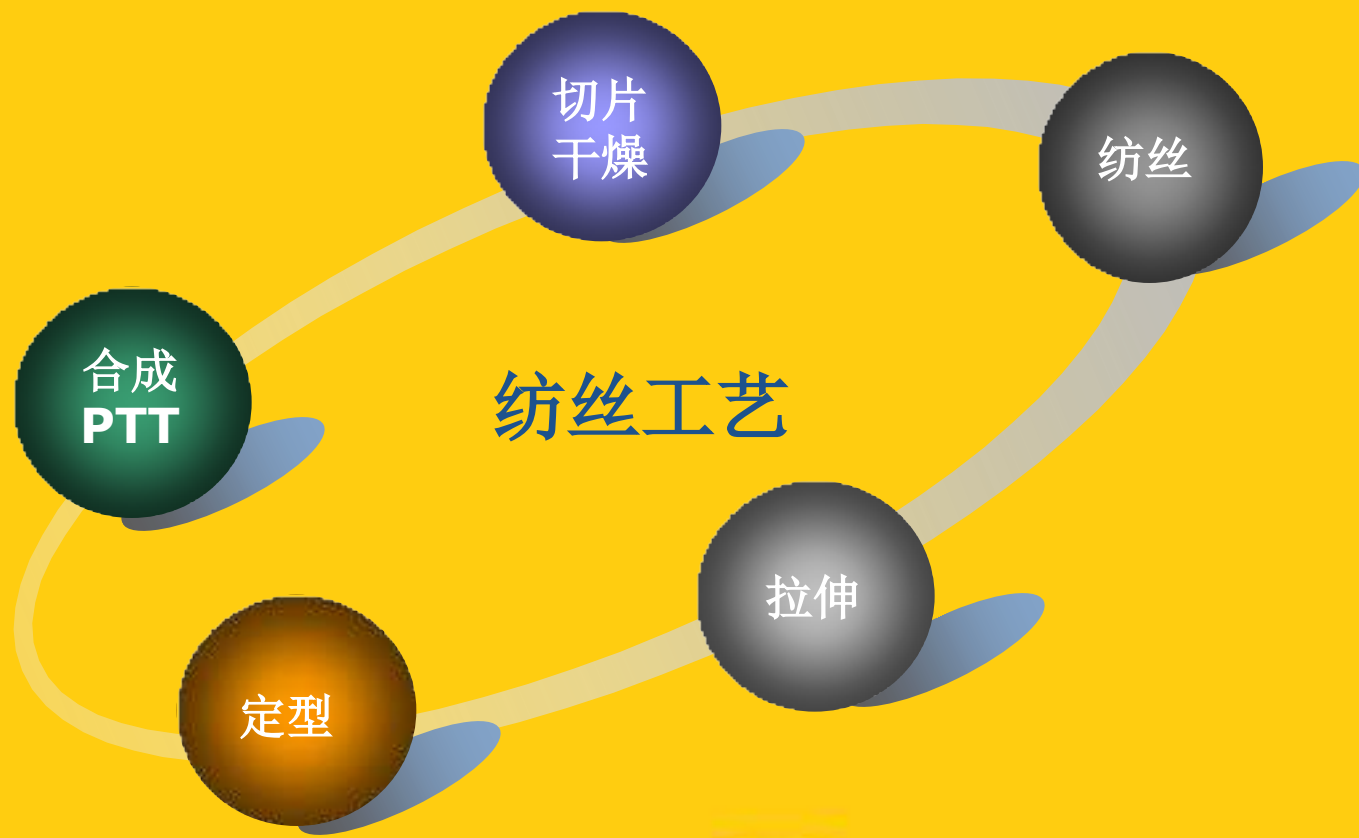
目前国际上一些著名大公司都在加大投入，进行1, 3-丙二醇和PTT纤维的生产技术和应用研究，一些大化纤生产商都已着手生产PTT纤维，预计到 年全世界将有10~15家大型纤维厂生产PTT纤维，届时PTT纤维的产量将达544万吨以上。

# 国内外开发现状

我国对PDO和PTT的开发研究仍处于起步阶段，近年国外PDO生产技术的突破和PTT树脂的工业化生产和应用，为我国开发PTT提供了有利条件。一些单位正在进行合成PDO工艺的试验，几家大的化纤公司在进行PTT生产的可行性研究。

上海石化股份研究院已完成了“PTT聚合及纺丝研究小试”。合成的PTT切片可纺性良好，PTT纤维加工的织物亦有良好的性能。预计在不久的将来国产PTT纤维就会进入市场并越来越多地得到应用。

# 纺丝工艺



# PTT的合成方法

PTT的合成与PET、PBT相似，有直接酯化法和酯交换法两种工艺路线。

**酯交换法（DMT法）**：用1, 3-丙二醇（PDO）与对苯二甲酸二甲酯（DMT）进行酯交换，

**直接酯化法（PTA法）**：用1, 3-丙二醇（PDO）与对苯二甲酸（PTA）直接酯化。

直接酯化法工艺合理，流程短，生产效率高，生产过程无需回收甲醇，可减少污染，原料及能量消耗低，生产成本低，因而优越性较大，采用较普遍。



# 切片的干燥

**PTT切片干燥后含水率应小于 $30 \times 10^{-6}$ ，聚酯熔体中的微量水分既会造成酯基的水解，导致分子量下降，又会在熔体中汽化形成气泡，从而影响纺丝过程的稳定。PTT的结晶结构与PET、PBT不同，它结晶速度快，切片为半结晶状态，所以干燥过程不必进行预结晶，壳牌化学公司介绍的干燥条件为 $130^{\circ}\text{C}$ 循环热空气中干燥4小时。**

# 纺 丝

PTT可以熔融纺丝生产UDY、POY和FDY，其相应的工艺条件不同。对PTT流变性的研究表明，在低剪切速率时，它具有近似牛顿流体的行为，粘度变化不大，而在高剪切速率时，则发生切力变稀，粘度随剪切速率上升而下降，表现为非牛顿流体行为。因此，纺丝温度的升高有利于熔体的纺丝成形，但纺丝温度的升高，将导致聚合物热降解加快，这也会影响纺丝的顺利进行。为了避免热降解的发生，一般熔体温度控制在熔点温度以上20~30℃，PTT熔点为228℃，因此其纺丝温度控制在245~275℃范围内。其它工艺条件，如侧吹风温度及风速、纺丝油剂、纺丝与牵伸速度等与PET的工艺参数类似。

# 拉伸与定型

未拉伸的PTT纤维必须经过拉伸等后加工处理，才能符合纺丝的要求。拉伸温度应大于PTT纤维的玻璃化温度而又低于 $200^{\circ}\text{C}$ 。在这种温度下分子链节容易运动，有利于大分子沿纤维轴向排列，提高纤维的取向度和结晶度。PTT长丝的拉伸工艺与PET长丝大致相同，即可同样采用双区热拉伸工艺。第一拉伸盘的温度约为 $80^{\circ}\text{C}$ ，加热器的温度控制在 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，拉伸速度为 $800\sim 1200\text{m}/\text{min}$ 。拉伸倍数仅为左右，第二拉伸倍数为 $\sim$ 。在热拉伸的同时也起到一定的定型作用。

# 结构与性能

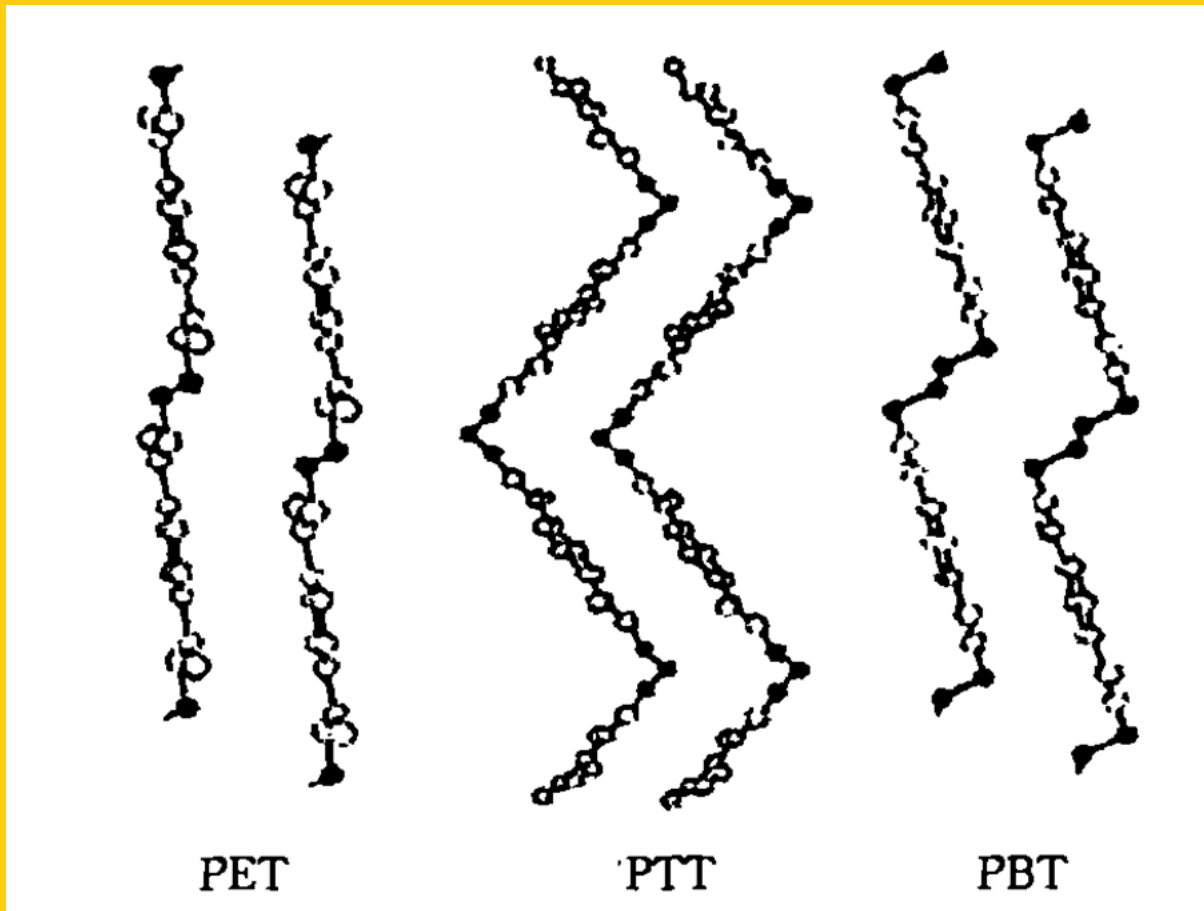
- 分子结构
- 结晶结构
- PTT树脂的物理性能
- PTT树脂的力学及电学性能
- 纤维基本性能比较
- PTT面料的一般性能

# 分子结构

PTT的结构单元中含有奇数个亚甲基单元。在许多缩聚高聚物中化学结构中的奇数或者偶数个甲基单元会影响高聚物的性能，即“奇碳效应”。PTT的奇数亚甲基结构表现出较PET、PBT优良的回弹性，其回弹性 $PTT > PBT > PET$ 。PTT的高回弹性来自于晶体结构，PTT纤维在刚开始伸长时，其晶体的晶格应变的数量几乎等同于宏观应变，而PET、PBT则不存在。

PET的结晶单元在c轴上的长度是分子链完全展开时的98%，PBT为88%–96%，而PTT的结晶单元在C轴上的长度则是分子链完全展开时的75%。

# 分子结构



几种聚酯在结晶区中的分子结构

# 结晶结构

PTT结晶结构属于三斜晶系，每个晶胞沿C轴方向含有一个大分子链的两个重复单元。当拉伸力去除后，PTT纤维并未发生结构形变。这也许可以用来解释PTT优于PET和PBT的良好的弹性回复。

表1 PTT的结晶结构

晶胞参数	PET	PTT	PBT	
			$\alpha$	$\beta$
a(Å)	4.56	4.58	4.83	4.95
b(Å)	5.94	8.22	5.94	5.67
c(Å)	10.75	18.12	11.59	12.95
$\alpha$ (°)	98.5	96.9	99.7	101.7
$\beta$ (°)	118	89.4	115.2	121.8
$\gamma$ (°)	112	111.0	110.8	99.9
$\rho$ (Obs)	1.41		1.33	
(XRD)	1.455	1.429	1.404	1.283

注：PET、PTT、PBT均为三斜晶体。

# PTT树脂的物理性能

项目	PTT	PBT	PET	PA6	PA66	PP
Tm(°C)	228	226	265	220	265	168
Tg(°C)	45-65	24	80	40-87	50-90	-17
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.33	1.32	1.40	1.13	1.14	0.91
24hr吸水率	0.03	-	0.09	1.9	2.8	-
336hr吸水率	0.15	-	0.49	9.5	8.9	<0.03



# PTT树脂的力学及电学性能

性能指标	单位	PET	PTT	PBT	PA66	PC
拉伸屈服强度	Mpa	72.5	67.6	56.6	82.8	65.0
挠屈模量	GPa	3.11	2.76	2.34	2.83	2.35
悬臂梁式冲击强度	J/M	37	48	53	53	640
模收缩	M/m	0.030	0.020	0.020	0.015	0.007
绝缘强度	V/mil	550	530	400	600	380
介电常数	MHz	3.0	3.0	3.1	3.6	3.0
耗散因子	MHz	0.02	0.015	0.02	0.02	0.01
电阻率	$\Omega \cdot \text{cm}$	1.0E+15	1.0E+16	1.0E+16	1.0E+15	8.2E+16

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/875243241033011143>