

碳纳米管对聚酯相容共混体系酯交换反应的影响*

吴德峰^{1,2**} 孙玉蓉^{1,2} 周卫东³ 张 明^{2,3}

(¹扬州大学化学化工学院 扬州 225002)

(²江苏省环境工程与环境材料重点实验室 扬州 225002)

(³扬州大学测试中心 扬州 225002)

摘 要 采用熔融共混制备了聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT)/聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 共混体系以及碳纳米管 (CNTs) 填充改性的三元复合体系, 通过核磁共振波谱仪 (NMR) 研究了 CNTs 对共混基体组分间酯交换反应的影响, 并结合透射电子显微镜 (TEM)、沉降实验等多种测试结果初步探讨了影响的机理. 研究表明, PTT/PBT 为典型的热力学相容体系, 少量原钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) 能够有效地催化体系两组分间发生酯交换; 而共混过程中 CNTs 的加入则进一步促进了酯交换反应, 导致共聚酯序列长度 (L_B 和 L_T) 显著下降, 体系无规度 (B) 升高, 意味着 CNTs 能够催化甚至参与酯交换反应; 不过 CNTs 的这种促进作用具有含量的依赖性, 随其含量增加体系的酯交换度 (Y) 逐渐降低.

关键词 聚对苯二甲酸丙二酯, 聚对苯二甲酸丁二酯, 共混物, 碳纳米管, 酯交换反应

聚酯共混体系中的酯交换反应是近年来倍受关注的一个研究方向^[1-5]. 这类体系在熔融状态下可以通过酯交换反应原位形成嵌段或无规共聚物, 不仅能够很好的实现基体组分的性能互补, 也为制备具有特定组成和序列的共聚物提供了新的途径; 此外, 还能够为探究大分子之间的反应提供了良好的模板^[6]. 因此, 深入了解这类共混体系中影响酯交换反应的各种因素, 对于控制和设计共混物的化学结构和物理形态, 乃至材料的宏观性能, 具有十分重要的意义.

在线型饱和聚酯家族中, 聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 是近年来出现的新成员. 它兼具了家族中另外两位成员聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的强度高、耐热性佳和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的柔性好、易加工的优点, 因此在热塑性工程塑料和纤维领域都具有美好的应用前景^[7]. 此外, 由于其聚合单体来源于玉米糖等可再生资源, 因而被誉为新世纪的绿色材料之一^[8], 并越来越受到人们的关注. 不过与传统的聚酯 PET、PBT 的研究工作相比, 围绕 PTT 与其他聚酯的共混体系在加工过程中可能发生的酯交换反应其研究才刚刚起步, 且研究对象主要集中于基于 PTT 的不相容共

混体系上^[9,10].

近年来将刚性的填料粒子作为第三组份填充聚合物共混体系已经成为调控共混材料结构与性能的行之有效的方法之一^[11]. 研究表明, 无论是相容还是不相容的聚合物共混体系, 填料粒子的存在都会改变共混体系的热力学和动力学环境从而进一步影响共混材料的结构与形态, 并且有可能进一步起到增强的效果^[12-14]. 这就意味着对于一个能够发生酯交换反应的体系来说, 填料粒子的加入有可能会影响反应的进行. 这是一个非常有趣的问题. 因此, 本文首先选取 PTT/PBT 相容共混体系, 在熔融共混过程中加入碳纳米管 (CNTs), 通过表征体系的无规度和共聚酯的序列长度来研究 CNTs 对 PTT/PBT 共混体系酯交换反应的影响. 这一方面能够深化对基于 PTT 的共混体系的酯交换反应的研究, 另一方面也为制备高性能及功能化的 PTT 复合材料提供初步的理论基础和加工依据.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT, 牌号 1100), 美国

* 2011-01-04 收稿, 2011-01-30 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 50803052) 和江苏省自然科学基金重点项目 (基金号 BK2010040) 资助;

** 通讯联系人, E-mail: dfwu@yzu.edu.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.10387

Dupont 公司, 密度 1.33 g/cm^3 , 熔融指数 35 g/10min ($250^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$, ASTM D1238); 聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT, 牌号 1097A), 南通星辰合成材料有限公司, 密度 1.31 g/cm^3 , 特性黏数 $(0.97 \pm 0.02) \text{ cm}^3/\text{g}$; 表面羧基化的多壁碳纳米管 (CNTs, 牌号 M1223), 纯度 $>95\%$, 外径 $10 \sim 20 \text{ nm}$, 长度 $10 \sim 30 \mu\text{m}$, 表面羧基质量分数约 $2 \text{ wt\%}$, 中科院成都有机所提供; 原钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), 国药集团化学试剂有限公司, 密度 1.003 g/cm^3 , 纯度 $\geq 98.0\%$; 氘代三氟乙酸 (CF_3COOD), 美国 Norell 公司, 重氢含量 $>99.5\%$, 重水含量 $<0.2\%$; 氘代氯仿 (CDCl_3), 美国 Norell 公司, 重氢含量 $>99.8\%$, 含 0.03% (V/V) 的四甲基硅烷 (TMS).

1.2 主要设备和仪器

转矩流变仪, Haake polylab 型, Thermo Fisher 公司, 美国; 液压机, YJ2450 型, 余姚市华城液压机电有限公司, 中国; 动态热机械分析仪 (DTMA), 242C 型, Netzsch 仪器制造公司, 德国; 核磁共振波谱仪, Avance600 型, Bruker 公司, 德国; 旋转流变仪, RS600 型, Thermo Fisher 公司, 美国; 环境扫描电子显微镜 (SEM), XL30-ESEM 型, Philips 公司, 荷兰; 透射电子显微镜 (TEM), Tecnai 12 型, Philips 公司, 荷兰.

1.3 共混材料的制备

将干燥后的 PTT 和 PBT ($50/50, W/W$) 置于转矩流变仪中, 加入 $1.5 \text{ wt\%}$ 的 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, 于转子转速 50 r/min , 250°C 下熔融共混 4 min 后再加入预设比例的 CNTs ($1 \sim 5 \text{ phr}$), 继续共混 4 min 出料, 随后于液压机中 250°C 下热压成型为约 1 mm 厚的样片, 以备结构与形态测试之用; 对于 PTT/PBT 二元共混体系 (含或不含 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$), 也采用同样的配比和加工条件来制备, 以供与三元填充体系进行结构与形态对比.

1.4 测试

1.4.1 形貌分析

采用 SEM 对液氮冷冻脆断的试样断面进行形貌观测, 断面喷金处理, 加速电压 20 kV . 采用 TEM 观测 CNT 在复合体系中的分散状态, 加速电压为 120 kV . 用于观测的样品是通过超薄切片机冷冻切片制得的 100 nm 厚的薄片.

1.4.2 流变行为测量

将样片置于旋转流变仪直径为 20 mm 平行板夹具中, 升温至预设温度熔融, 停留 5 min 以消

除热历史, 然后进行稳态扫描, 剪切速率从 0.001 s^{-1} 至 10 s^{-1} , 记录黏度和剪切应力随剪切速率的变化.

1.4.3 核磁共振测试

采用氘代三氟乙酸 (CF_3COOD)/氘代氯仿 (CDCl_3) ($50/50, V/V$) 作为复配溶剂, 操作频率为 600 MHz , 以四甲基硅烷 (TMS) 作内标.

1.4.4 动态热力学性能测试

将 $6 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0.1 \text{ cm}$ 规格的试样条置于动态热机械分析仪中, 采用三点弯模式, 频率为 1 Hz , 以 5 K/min 从室温升至 200°C , 记录模量及相位角随温度的变化.

1.4.5 溶解-沉降实验

将约 1 g 试样置于安瓿瓶内, 加入三氟乙酸作为溶剂, 待试样全部溶解后, 超声分散预设时间, 静置, 定时观测沉降情况.

2 结果与讨论

2.1 共混体系的形态结构

已有的研究表明, PTT/PBT 共混体系为典型的热力学相容体系^[15,16]. 这主要归因于 PTT 与 PBT 间相似的化学结构. 图 1(a) 给出了 PTT 和 PBT 及其共混物的损耗因子随温度的变化关系. 显然, 共混物只有一个玻璃化转变温度 (T_g), 这一结果说明体系中两组分至少在无定形区是热力学相容的. 因此, 从共混体系断面的 SEM 照片中观测不到明显的宏观相分离的形态, 如图 1(a) 中插图所示. Dangseeyun 等^[15] 在利用 DSC 研究 PTT/PBT 共混体系热行为时也得到了类似的结果. 此外, PTT 的 T_g (88°C) 与 PBT (75°C) 较为接近, 因此共混体系可近似视为热力学对称体系, 这有利于酯交换反应的发生. 而从两基体组分的稳态黏度曲线中 (图 1(b)) 可以看出, 相同剪切速率下 PTT 与 PBT 的黏度近乎相等, 共混体系可视为动力学对称体系. 这意味着在共混过程中两组分分子链相互扩散的能力接近, 同样有利于酯交换反应的进行.

2.2 共混体系的酯交换反应

图 2 给出了 PTT 与 PBT 间酯交换反应的类型和产物的几种可能的化学结构. 在满足反应条件的前提下, PTT 链段上的端酯基能够与 PBT 链段上的端酯基发生了互换, 由此生成了新的共聚物, 该共聚物是由 PTT 链段和 PBT 链段无规间隔而成. 若用 E、T、B 分别代表聚酯结构中的对苯二

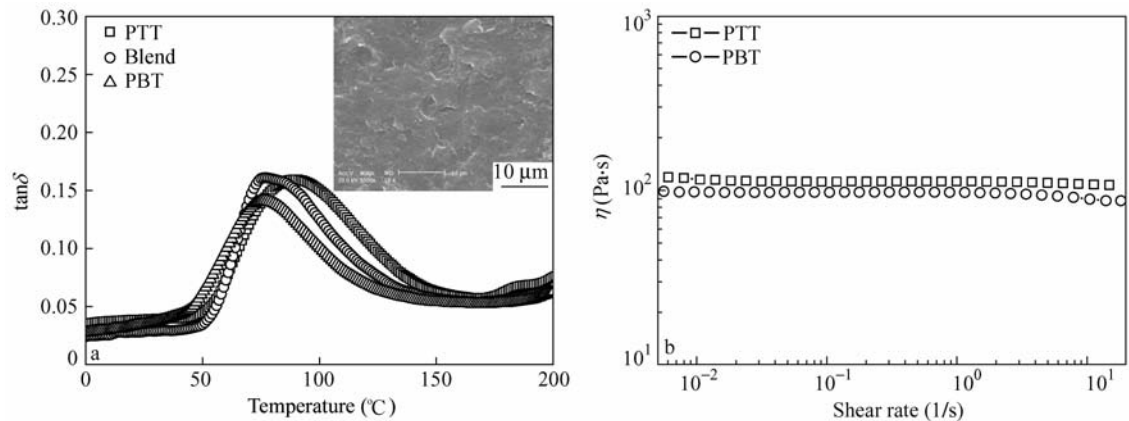


Fig. 1 (a) DTMA curves for the matrix polymers and their blend samples and (b) shear viscosities for the matrix polymers
The inset graph is SEM photographs for the blend sample with the scale bar of 10 μm

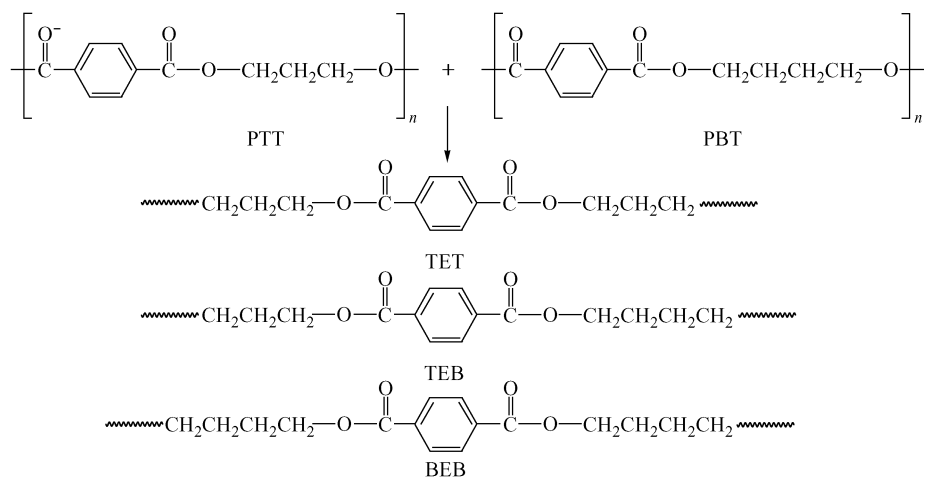


Fig. 2 Chemical structures of the transesterification products between PTT and PBT

Table 1 The components and their abbreviations in the exchange reactions between PTT and PBT

Abbreviations	E	T	B
Components	$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

酸、丙基和丁基官能团结构(如表 1 所示),则酯交换反应产物由 TET、TEB 和 BTB 等组成(图 2).核磁共振是定量表征酯交换反应的有效方法.

图 3 给出了纯 PTT 和 PBT 组分的¹³C-NMR 谱图,各个化学位移的碳归属如图中结构式上箭头所标注. Newmark^[17]的研究表明,通过测定苯环上的季碳原子的化学位移可区分共聚酯和聚酯共混物,从而反映在熔融共混过程中组分间是否发生了酯交换反应.然而 PTT/PBT 共混物的芳香碳核磁谱中(图 4)并无新的化学位移出现,苯环上的芳香碳的化学位移移范围内所出峰的位置对应于两基体组分碳的出峰位置,这意味着在熔融共混

过程中 PTT 和 PBT 间几乎没有发生酯交换反应,所得共混物为两组分单纯的物理共混物.一个主要的原因在于工业品级的聚酯原料由于进行了封端从而降低了端基的反应活性,而熔融共混的温度和剪切等条件热力学上还不足以克服酯交换反应所需的活化能.

促进剂(或催化剂)的引入是降低酯交换反应活化能的行之有效的途径^[18].图 5 给出了共混过程中加入原钛酸丁酯作为催化剂的共混体系的¹³C-NMR 谱图.可以看出加入原钛酸丁酯的共混样两个基体峰不但向高位移动,而且两侧出现了 2 个对称的新峰.这 2 个峰代表的碳原子所在

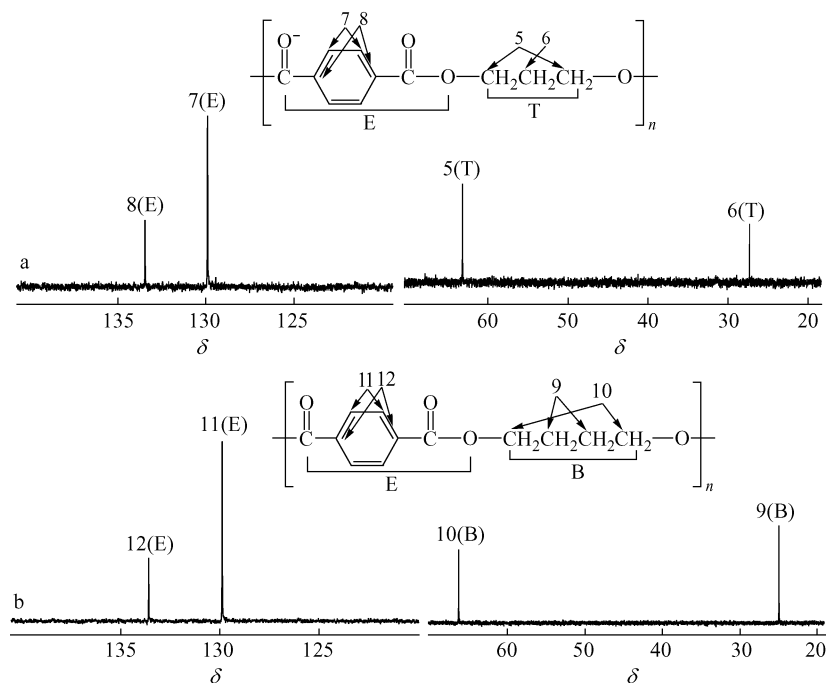


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of (a) neat PTT and (b) neat PBT samples

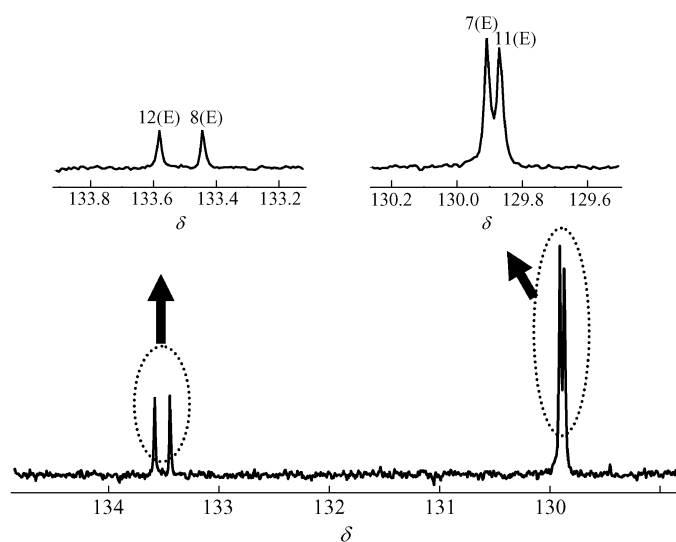


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectrum of the PTT/PBT blend sample without $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

的链段如图 5 中放大部分所示,各自所处化学环境列于表 2 中.新峰的出现是由于共聚物苯环上的 2 个季碳原子处于不同的化学环境,因而在 ^{13}C -NMR 中分裂成 2 个不同的化学位移,这就使得共聚物中出现了 4 个不同的化学位移.显然,原钛酸丁酯的加入有效地促进了 PTT 与 PBT 间的酯交换反应.

2.3 碳纳米管对酯交换反应的影响

如果在熔融共混过程中进一步引入 CNTs,则基体峰两侧代表酯交换产物的新峰强度显著增

加,如图 6 所示.这是一个有趣的现象,表明 CNTs 的存在能够促进两基体组分间的酯交换反应,导致体系中共聚酯的相对含量上升.图 7 给出了三元复合体系的 TEM 照片.体系中 CNTs 均匀分布,而从局部放大的区域中可以看到碳纳米管主要以几根缠绕在一起的小束的形式而非大尺度的团聚粒子分散在共混基体中.这意味着均匀分散的 CNTs 能够提供足够的表面作为反应位,为 PTT 与 PBT 分子链的碰撞并在其表面发生酯交换反应提供条件.至于促进反应的机理则可能有两种:

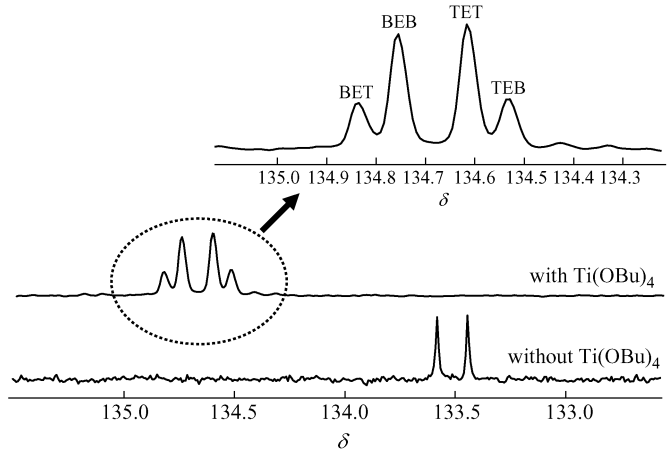


Fig. 5 ^{13}C -NMR spectrum for the PTT/PBT blend samples with and without $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

Table 2 ^{13}C -NMR chemical shifts assigned to the quaternary aromatic carbons of the transreacted PTT/PBT blends

Chemical shift (δ)	Environments
134.837	
134.756	
134.615	
134.533	

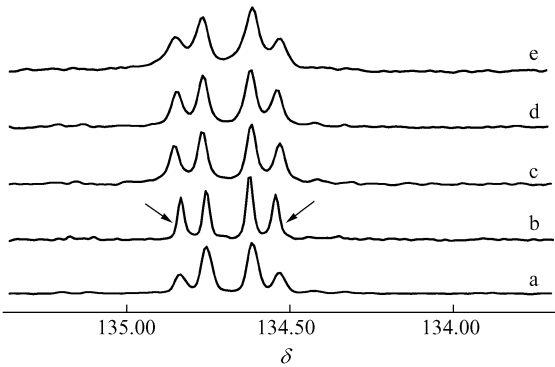


Fig. 6 ^{13}C -NMR spectra for (a) the transreacted blend sample and for (b ~ e) the ternary composite samples containing CNTs various loadings: (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 3 phr and (e) 5 phr

(1)共混过程中由于 CNTs 表面的羧基具有反应活性,可与聚酯分子链中的酯基发生互换,从而使其表面接枝上聚酯分子链,而分子链的另一末端带有羟基,可继续与其它分子链之间发生醇解反应;(2)由于表面羧基具有吸电子效应,因此可将

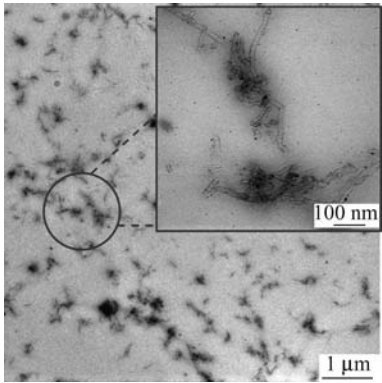


Fig. 7 TEM images for the ternary composite sample containing 2 phr CNTs with the scale of 1 μm

The inset graph is the magnification image of the indicated part with the scale bar of 100 nm.

CNTs 视为一种路易斯酸,为 PTT 与 PBT 之间的酯交换反应提供活性反应位,从而催化了该反应的发生.无论遵循哪一种机理,酯交换反应都会增强 CNTs 与基体间的相互作用,降低解离所需要

的自由能,从而更好的分散于基体中.



Fig. 8 photograph of vials containing solutions after 2 weeks
L is the solution of ternary sample with 5 phr CNTs, and R is the solution of binary blend sample with addition of 5 phr CNTs.

通过溶解-沉降实验可以更直观的检验共混体系中 CNTs 与基体间的相互作用. 图 8 中左边的安瓿内溶解的是 CNTs 参与熔融共混的三元复合体系,而右边的安瓿内为 PTT/PBT 共混物在溶解过程中加入 CNTs 配成的体系. 静置 2 星期后可明显看出两者间的差别:左边安瓿内依旧均相无沉降,而右边安瓿中的 CNTs 几乎完全沉降至底部. 这证实了 CNTs 在熔融共混过程中或是参与了酯交换反应,或是为反应提供了反应位,从而大大增强了其与聚酯基体间的相互作用.

不过值得注意的是, CNTs 对酯交换反应的促进作用具有含量的依赖性. 从图 6 中可以看出,随 CNTs 浓度的增加,共聚酯对应的化学位移峰强有所减弱. 一般而言,常用于表示共聚酯序列分布或聚酯共混物酯交换反应程度的参数为交叉二单元组的摩尔分数、数均序列分布长度和无规度. 通过对核磁共振峰进行积分,按照 Yamadera 法^[19]可以计算出共混物中酯交换产物的大分子序列结构:

$$f_{\text{TET}} = \frac{I_{\text{TET}}}{I_{\text{TET}} + I_{\text{TEB}} + I_{\text{BEB}}} \quad (1)$$

$$f_{\text{BEB}} = \frac{I_{\text{BEB}}}{I_{\text{TET}} + I_{\text{TEB}} + I_{\text{BEB}}} \quad (2)$$

$$f_{\text{TEB}} = \frac{I_{\text{TEB}}}{I_{\text{TET}} + I_{\text{TEB}} + I_{\text{BEB}}} \quad (3)$$

$$Y = \frac{I_{\text{TEB}}}{I_{\text{TET}} + I_{\text{TEB}} + I_{\text{BEB}}} = f_{\text{TEB}} \quad (4)$$

式中, f_{TET} , f_{BEB} 和 f_{TEB} 分别为共混体系中 TET、BEB 和 TEB 3 种序列单元的摩尔分数, I_{TET} , I_{BEB} 和 I_{TEB} 则分别为 TET、BEB 和 TEB 所对应的核磁峰的积分强度, Y 为酯交换程度. 其实序列单元 TEB 和 BET 只是形式上的不同,两者的各自所对应峰的

积分强度是相等的,因此这里采用 I_{TEB} 来表示共聚物的核磁峰的强度,其大小为上述两者的加和. 此外,在共聚酯分子链中,每个丙二醇单元与丁二醇单元相邻的几率为 P_{TB} ,每个丁二醇单元与丙二醇单元相邻的几率为 P_{BT} ,则:

$$P_{\text{TB}} = \frac{I_{\text{TEB}}}{2I_{\text{TET}} + I_{\text{TEB}}} \quad (5)$$

$$P_{\text{BT}} = \frac{I_{\text{TEB}}}{2I_{\text{BEB}} + I_{\text{TEB}}} \quad (6)$$

由此可推算出共混物中 PTT、PBT 的数均序列长度 L_{T} 和 L_{B} 以及无规度 B :

$$L_{\text{T}} = \frac{1}{P_{\text{TB}}} = \frac{2I_{\text{TET}} + I_{\text{TEB}}}{I_{\text{TEB}}} \quad (7)$$

$$L_{\text{B}} = \frac{1}{P_{\text{BT}}} = \frac{2I_{\text{BEB}} + I_{\text{TEB}}}{I_{\text{TEB}}} \quad (8)$$

$$B = P_{\text{TB}} + P_{\text{BT}} = \frac{1}{L_{\text{T}}} + \frac{1}{L_{\text{B}}} \quad (9)$$

对于 PTT/PBT 反应性共混体系,无规度 B 亦可表征产物的链结构特征. 当 $B = 1$ 时体系为无规共聚物; $B < 1$ 时为嵌段共聚物; $B = 0$ 为两均聚物的物理共混物; $B = 2$ 时为交替共聚物,即一个链全部是 TEB 序列. 根据上述方法计算得到的表示共聚酯序列分布以及聚酯共混物酯交换反应程度的参数结果罗列于表 3 中. 可以看出,当共混体系中 CNTs 含量为 1 phr 时,PTT 与 PBT 间的酯交换度高达 44.3%,而未加 CNTs 的体系则为 29.6%;相对应的,共聚物中 PTT 的数均序列长度 L_{T} 由 3.480 下降至 2.366,而 PBT 的序列长度 L_{B} 则由 3.277 下降至 2.043. L_{B} 的相对下降程度略高于 L_{T} 的下降程度,可见 CNTs 对 PBT 组分酯交换的促进作用要大于对 PTT 组分的促进作用. 不过体系的无规度随着 CNTs 含量的增加逐渐降低(图 9),意味着与低含量时的情况相比,高含量的 CNTs 反而不利于酯交换的进行. 其中原因有二:

Table 3 Dyad fractions in poly(trimethylene/butylene terephthalate) copolymers determined by ^{13}C -NMR

Dyad fractions	CNT contents (phr)				
	0	1	2	3	5
f_{TET}	0.367	0.317	0.304	0.316	0.349
f_{TEB}	0.296	0.464	0.422	0.399	0.363
f_{BEB}	0.337	0.242	0.274	0.284	0.288
L_{T}	3.480	2.366	2.441	2.584	2.323
L_{B}	3.277	2.043	2.298	2.424	2.587
B	0.592	0.892	0.845	0.800	0.729
$Y (\%)$	29.6	46.4	42.2	39.9	36.3

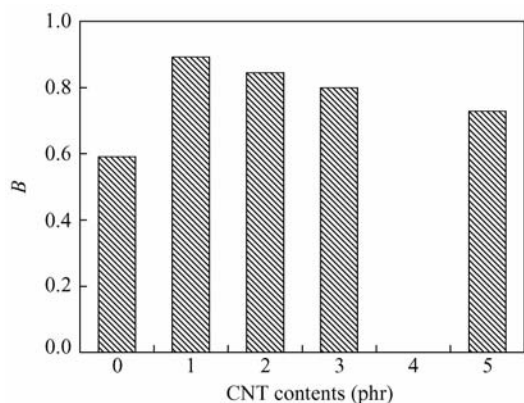


Fig. 9 Relationship between the degrees of randomness (B) and the CNT contents for the ternary composite samples

(1) CNTs 在上述两种聚酯体系中的流变逾渗值大约为 2 wt%^[20], 也就是说当 CNTs 含量接近 2 wt% 时体系的黏度将数量级的增加, 这不利于两

基体组分间分子链的扩散;(2)随着含量的增加, CNTs 在基体中的分散将会变差, 团聚行为会急剧降低 CNTs 的比表面积, 也就无法提供如低含量下那样多的反应位. 不过即便在 5 wt% 的高含量下, 三元复合体系中的酯交换反应程度仍然远高于两元共混体系, 这足以说明 CNTs 对 PTT/PBT 相容共混体系酯交换反应的促进作用.

3 结论

通过熔融共混制备的 PTT/PBT 为典型的热力学相容体系, 共混过程中加入 CNTs 能够进一步促进系两组分间的酯交换反应, 不过 CNTs 的这种促进作用具有含量的依赖性, 随 CNTs 含量的增加促进作用逐渐减弱, 但在实验涉及的含量范围内, 三元复合体系中的酯交换反应程度远高于两元共混体系.

REFERENCES

- 1 Wilkinson A N, Tattum S B, Ryan A J. *Polymer*, 1997, 38(8): 1923 ~ 1928
- 2 Hopfe I, Pompe G, Eichhorn K J. *Polymer*, 1997, 38(10): 2321 ~ 2327
- 3 Godard P, Dekominck JM, Devlesaner V, Devaux J J. *Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1986, 24(12): 3301 ~ 3313
- 4 Wang B T, Zhang Y, Song P A, Guo Z H, Cheng J, Fang Z P. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(3): 405 ~ 415
- 5 Kollodge S J, Porter R S. *Macromolecules*, 1995, 28(12): 4089 ~ 4096
- 6 Kricheldorf H R, Denchev Z. *Transreactions in Condensation Polymers*. New York: Wiley-VCH, 1999. 162 ~ 165
- 7 Hwo C, Brown H, Casey P, Chuah H, Dangayach K, Forschner T, Moerman M, Oliveri L. *Chem Fibers Int*, 2000, 50(1): 53 ~ 56
- 8 Joseph K. J. *Polym Envir*, 2005, 13(2): 159 ~ 167
- 9 Aravind I, Eichhorn KJ, Komber H, Jehnichen D, Zafeiropoulos N E, Ahn K H, Grohens Y, Stamm M, Thomas S. *J Phys Chem B*, 2009, 113(6): 1569 ~ 1678
- 10 Yavari A, Asadinezhad A, Jafari S H, Khonakdar H A, Bohme F, Hassler R. *Eur Polym J*, 2005, 41(12): 2880 ~ 2886
- 11 Wu D F, Wu L F, Zhang M, Zhou W D, Zhang Y S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2008, 46(13): 1265 ~ 1279
- 12 Mabrouk KE, Bousmina M. J. *Nanosci Nanotechnol*, 2006, 6(1): 472 ~ 482
- 13 Wu D F, Zhang Y S, Zhang M, Yu W. *Biomacromolecules*, 2009, 10(2): 417 ~ 424
- 14 Sun Yurong(孙玉蓉), Wu Defeng(吴德峰), Zhou Weidong(周卫东), Zhang Ming(张明). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2011, (1): 94 ~ 99
- 15 Dangseeeyun N, Supaphol P, Nithitanakul M. *Polym Test*, 2004, 23(2): 187 ~ 194
- 16 Supaphol P, Dangseeeyun N, Srimoan P. *Polym Test*, 2004, 23(2): 175 ~ 185
- 17 Newmark R A. *J Polym Sci: Polym Chem*, 1980, 18(2): 559 ~ 664
- 18 van Bennekom A C M, Pluimers D T, Bussink J, Gaymans R J. *Polymer* 1997, 38(12): 3017 ~ 3024
- 19 Yamadera R, Murano M. *J Polym Sci, A-1: Polym Chem*, 1967, 5(9): 2259 ~ 2268
- 20 Wu D F, Wu L, Sun Y R, Zhang M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2007, 45(23): 3137 ~ 3147

EFFECT OF CARBON NANOTUBES ON TRANSESTERIFICATION IN MISCIBLE POLYESTER BLENDS

WU Defeng^{1,2}, SUN Yurong^{1,2}, ZHOU Weidong³, ZHANG Ming^{2,3}

(¹ School of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

(² Jiangsu Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering & Environmental Material, Yangzhou 225002)

(³ Testing Center of Yangzhou University, Yangzhou 225002)

Abstract Poly(trimethylene terephthalate) (PTT)/poly(butylene terephthalate) (PBT) blend and its ternary systems reinforced by carbon nanotubes (CNTs) were prepared by melt-mixing. The effect of CNTs on the transesterification between PTT and PBT was then studied through nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). The possible mechanisms were then discussed preliminarily according to the observations by transmission electron microscopy (TEM) scanning electron microscopy (SEM) and sedimentation experiments, as well as the results from other measurements such as rheology and dynamical thermal mechanical analysis (DTMA). The as-obtained PTT/PBT is a typical thermodynamical miscible blend system and, small amounts of tetrabutyl orthotitanate ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) can promote ester inter-change reactions between PTT and PBT components effectively. The addition of CNTs during melt mixing can further facilitate transesterification in the systems, resulting in evident decrease of the number-average length (L_B and L_T) of PTT-PBT copolymers and increase of the degree of randomness (B) of systems. This indicates that the CNTs can catalyze or even participate in the ester inter-chain reactions in the ternary systems. Such an effect, however, shows high dependence on the CNT loadings. With increasing CNTs loadings, the transesterification degree (Y) of ternary systems reduces gradually.

Keywords Poly(trimethylene terephthalate), Poly(butylene terephthalate), Blends, Carbon nanotubes, Transesterification