

聚对苯二甲酸戊二酯的性能研究*

马雪琳** 黄发荣

(华东理工大学材料学院 上海 200237)

摘 要 采用酯化法合成聚对苯二甲酸戊二酯(PPT),利用 IR 与 $^1\text{H-NMR}$ 对其结构进行表征,对其特性粘数的测定方法进行了研究,得到 $k + k'$ 约为 0.5,即 PET 切片特性粘数的测试方法同样适用于 PPT.用差热扫描量热法(DSC)研究了 PPT 的结晶能力,并进行了等温结晶动力学分析,结果表明 PPT 的结晶速度很慢,需要较长的结晶时间.热失重法(TG)比较了 PPT 与聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)的热降解过程,结果表明尽管二者熔点相差很大,但热分解温度相近.

关键词 聚对苯二甲酸戊二酯, PPT, DSC, 红外, 核磁共振, 特性粘数, 结晶

聚酯的种类有很多,均一型聚酯中如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)等,它们分别是对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇聚合得到的.除了均一型聚酯还有共聚型聚酯,如对苯二甲酸和间苯二甲酸与乙二醇和1,4-丁二醇共聚形成的共聚物.

在聚酯新品种中,PTT 是 20 世纪末开发成功的聚酯家族中又一重要的产品,其优良的物理和机械性能使得其超过 PET 和 PBT 而成为研究热点.PTT 之所以具有这种优良的性质,人们研究表明^[1,2],PTT 晶格构象与连续单元呈螺旋形,具有明显的“Z”字构象,其晶态区分子链的行为就象卷曲的弹簧.3 种聚酯的结晶能力排序是 PBT > PTT > PET,但是其它方面的性能却不同.为了研究聚酯共聚单体中碳原子数对聚酯性能的影响,我们以 1,5-戊二醇与对苯二甲酸为原料,采用直接酯化法制备了新型聚酯——聚对苯二甲酸戊二酯(PPT),并对其结构和性能进行表征.

文献中关于聚对 PPT 的报道不多,主要是用酯交换法制备聚酯,并对结晶速率进行了比较,认为由于戊二醇的碳原子数为奇数,导致其结晶速率很慢^[3].对于 5 个碳原子的二醇作为第三单体共聚的酯交换法的体系和反应条件的研究主要集中于聚酯热熔胶^[4],而关于 PPT 性能系统的研究鲜见报道.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

对苯二甲酸(PTA),上海石化涤纶部.乙二醇,上海石化化工部.1,5-戊二醇(PDO),Fluka Chemika,Switzerland.醋酸钴,上海试剂二厂,分析纯.钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OBu})_4$),上海凌峰化学试剂公司,化学纯.磷酸三甲酯(TMP),上海化学试剂公司,化学纯.

PTT 样品,Shell 公司.PET 标样,仪征化纤.

1.2 合成方法

在装有机械搅拌和精馏柱的 2 L 不锈钢反应釜中依次加入 936 g PDO,747 g PTA,0.1 g 醋酸钴.通氮气吹扫,并用氮气加压至 0.15 MPa.酯化反应温度控制为 220 ~ 250℃,压力为 0.2 MPa,在此条件下反应 2 h,当出水量达到理论量 90%后,逐步减至常压.常压 10 min 后加入 40 μL TMP,搅拌 5 min 再加入 2.0 mL $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.逐渐减压至 40 Pa,在 40 Pa 真空度、260℃下反应 2 h,维持真空将温度升至 270℃聚合 1 h,在氮气保护下出料,出料切片特性粘数大于 0.80 dL/g.

1.3 性能表征

1.3.1 红外光谱 将样品熔融压成薄膜,用衰减全反射法(ATR)进行测试.测试仪器为合纤所 Nicolet Nexus 670 FTIR.测试条件为分辨率 8 cm^{-1} ,扫描次数 32.

1.3.2 核磁共振 测试仪器为华东理工大学

* 2003-01-13 收稿,2003-03-19 修稿;通讯联系人

法.一点法简便快捷,但需要知道与材料有关的常数 k .聚酯切片特性粘数的测试中国标采用苯酚-四氯乙烷(重量比1:1)为溶剂,一点法计算.我们采用与国标相同的溶剂,根据 Huggins 及 Kramer 公式:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c$$
$$\ln \eta_r/c = [\eta] - k'[\eta]^2 c$$

其中, η_{sp} 为增比粘度; η_r 为相对粘度; c 为溶液浓度(g/100 mL); k, k' 为与聚合物有关的常数.

将 PPT 溶液稀释成 5 个不同浓度的溶液,分别以 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 对 c 作图(图 3),外推至 $c \rightarrow 0$,交纵坐标于一点,得到特性粘数为 0.878 dL/g,并根据直线的斜率算出 $k + k' \approx 0.5$.由于与 PET 切片的 $k + k'$ 值基本相同,因此 PPT 与 PET 一样可用一点法计算.使用一点法计算得到 PPT 的特性粘数为 0.875 dL/g,与外推法结果比较,在误差范围内.

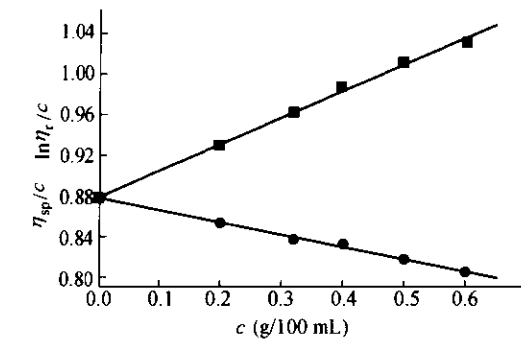


Fig. 3 Intrinsic viscosity of PPT with extrapolate method

2.3 聚对苯二甲酸戊二酯的结晶行为

PPT 是一种可以部分结晶的多晶类高聚物.从聚合的情况来看,PPT 从 270℃ 熔融状态下出料,经过水冷后得到无色、透明的固体,在室温下可以反复拉伸,但是放置一段时间后慢慢结晶成为白色半透明体.图 4 为 PPT 的 DSC 升温曲线.通过图 4 得到 PPT 的玻璃化温度 T_g 为 14℃,冷结晶温度 T_c 为 85℃,熔融温度 T_m 为 129℃.表 1 中列出 PET、PPT、PBT、PPT 的热性能.与 PTT 相比,PPT 具有较低的玻璃化温度和熔点,较高的冷结晶温度.

将 PPT 切片分别以 2 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 40 K/min 的速度从 150℃ 降至室温进行 DSC 测试.DSC 降温曲线显示在 2~40 K/min 的范围,PPT 结晶速度很慢,没有明显的结晶峰,而 PET、PTT、PBT 的降温过程可以明显地观

察到结晶峰.因此,在表 1 中的几种聚酯结晶能力为 PPT < PET < PTT < PBT.

Table 1 Thermal character parameters of polyesters^{*}

Sample	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
PET	69	151	267
PTT	43	65	228
PBT	24	-	225
PPT	14	85	129

^{*} Date in Table 1 is amorphous.

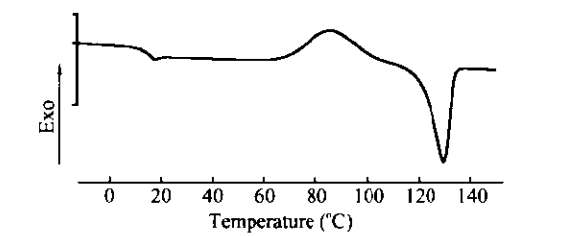


Fig. 4 DSC thermogram of PPT at 20 K/min heating rate

将 PPT 样品在 DSC 上选取温度 52℃、60℃、68℃、75℃ 和 83℃ 进行等温结晶动力学研究,得到的 DSC 谱图见图 5.根据 Avrami 方程:

$$1 - x_t = \exp(-kt^n)$$

其中 x_t 是 t 时刻的结晶度,结晶速率常数 k 与生长速度有关,Avrami 指数 n 取决于成核方式和生长维数. n 和 k 的数值可通过对公式取双对数求出,即:

$$\ln[-\ln(1 - x_t)] = \ln k + n \ln t$$

以 $\ln[-\ln(1 - x_t)]$ 对 $\ln t$ 作图得到图 6,计算得到动力学参数见表 2.

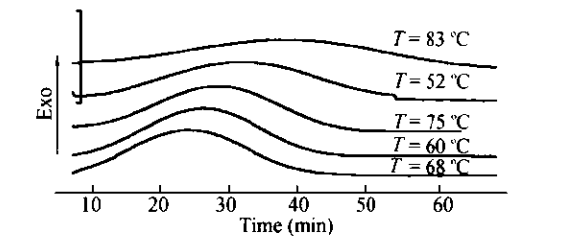


Fig. 5 DSC isothermal thermograms of PPT

表 2 中 $t_{1/2}$ 是半结晶期时间,即结晶度为 50% 时所需要的时间,是一种表征结晶速度的参数,可以从图 5 中得出.从表 2 可以看出 PPT 的 Avrami 指数 n 随温度的变化没有大的改变, n 值接近于 3,其结晶机理以异相成核的三维生长为主,造成 n 值偏离整数可能的原因一是高聚物的结晶过程比 Avrami 模型成核机理复杂,存在多种结晶作

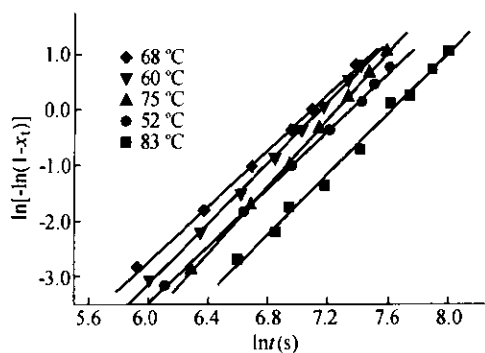


Fig. 6 Plots of $\ln[-\ln(1-x_1)]$ versus $\ln t$ for the isothermal crystallization of PPT

用;二是 PPT 的结晶速率慢,导致动力学分析误差较大.与 PET^[6]和 PTT^[7]等温结晶的动力学参数相比,PPT 的 k 值小于 PET 和 PTT,而 n 值介于 PET 和 PTT 之间,半结晶期远远大于 PET 和 PTT,因此总体结晶速度比 PET 和 PTT 慢,这与上述降温 DSC 曲线分析的结果一致.

Table 2 Kinetic parameters of isothermal crystallization of PPT

$T(^{\circ}\text{C})$	$k(\text{s})$	n	$t_{1/2}(\text{min})$
68	1.90×10^{-8}	2.51	17.6
60	3.36×10^{-9}	2.73	18.8
75	3.77×10^{-10}	2.99	21.2
52	6.44×10^{-9}	2.56	22.7
83	1.08×10^{-9}	2.71	31.0

2.4 聚对苯二甲酸戊二酯的热稳定性

聚酯在无氧存在的情况下,在较高温度时会发生热降解.高聚物的热降解与化学键的断裂和生成有关^[8].组成高分子的化学键键能越大,材料就越稳定,耐热分解能力也就越强.PPT 与 PTT 有着相似的化学结构,差别是主链中亚甲基的数量不同,但都为奇数.键能参数中 C—C, C=O, C—O 分别为 347 kJ/mol,749 kJ/mol,360 kJ/mol.从键能的数据来看,C—C 和 C—O 的键能相差不多,二者是引起降解的主要原因.此外,主链中亚甲基的数量也对热稳定性有影响.从图 7 中可以

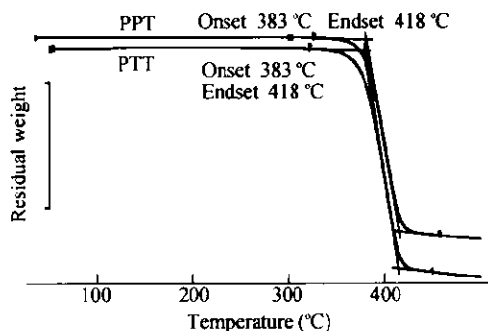


Fig. 7 TG curves of PTT and PPT

看出,在 N_2 保护下,PPT 热分解的起始温度为 383 °C,与 PTT 相同,说明对于 PTT 和 PPT 来说亚甲基数量的不同几乎对热降解没有产生影响.

REFERENCES

- Cen Kequan(陈克权).China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业),2001,24(3):37~40
- Kim K J,Bae J H.Polymer,2001,42:1023~1033
- Mariamne Gilbert,Hybart F J.Polymer,1972,13:327~332
- Dean,Leron R,Haile,William A,McConnell,Richard L. US patent,C08g,6139954.2000-10-31
- He Manjun(何曼君),Chen Weixiao(陈维孝),Dong Xixia(董西侠).Polymer Physics(高分子物理).Shanghai(上海):Fudan University Press(复旦大学出版社),1990.174~180
- Chen Lei(陈蕾),Hu Zuming(胡祖明),Liu Zhaofeng(刘兆峰).China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业),2002,25(3):24~25
- Wang Xuesong(王雪松).Relations Between Molecular Weight and heat Behavior of PTT and Its copolymer(聚对苯二甲酸正丙二酯及其与对羟基苯甲酸共聚物的分子量与热行为的关系).Doctor's Degree Thesis of Shanghai Jiaotong University,2001
- Ma Dezhu(马德柱),He Pingsheng(何平笙),Xu Zhongde(徐中德).Structures and Properties of Polymers(高聚物的结构与性能).Beijing(北京):Science Press(科学出版社),2000.454~455

STUDY ON THE PROPERTIES OF POLY(PENTAMETHYLENE TEREPHTHALATE)

MA Xuelin, HUANG Farong

(College of Materials Science, East China university of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Poly(pentamethylene terephthalate)(PPT) was synthesized by direct esterification polycondensation. The molecular structure of the product polymer was confirmed by $^1\text{H-NMR}$ and IR measurements. The intrinsic viscosity of the PPT sample was 0.878 dL/g in a mixture solvent of phenol/tetrachloroethane (1:1 by wt) at 25 °C. The crystallization of PPT was analyzed with DSC. Compared with poly(trimethylene terephthalate)(PET), PPT has lower glass transition temperature(14 °C) and melting point(129 °C) and higher cold crystallization temperature(85 °C). The kinetic analysis of isothermal crystallization processes showed that the crystallization rate of PPT is lower than that of PET. The crystallization of PPT was heterogeneously nucleated and exhibited three dimensional growth of spherulites. Thermogravimetry analysis showed that the decomposition temperature of PPT is 383 °C, same as that of PET.

Key words Poly(pentamethylene terephthalate), PPT, DSC, IR, NMR, Viscosity, Crystallization