

PET/PEN 共混物的相容性与酯交换反应*

苗迎春^{1,2} 高绪珊^{3**} 王春兰²

(¹四川大学纺织研究所 成都 610065)(²中国石油化工股份有限公司洛阳分公司研究院 洛阳 471012)

(³北京服装学院材料工程学院 北京 100029)

摘 要 通过用¹H-NMR对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)与聚2,6-萘甲酸乙二醇酯(PEN)、PET/PEN共聚物的共混物酯交换反应的研究,测得了反应速率常数、反应活化能和诱导期.根据酯交换反应程度和不同反应温度下的诱导期探讨了酯交换反应与相容性的关系,认为PET与PEN的相容导致或增强了酯交换反应,即相容性是酯交换的必要条件;同时酯交换的发生又促进了PET与PEN的相容.酯交换和相容是聚酯共混物熔融时相互关联的两个过程.

关键词 PET, PEN, 酯交换反应, 动力学, 相容性, 诱导期

酯交换反应自50年代Flory的开创性研究以来,由于可提供新的改进相容性的途径,制备出给定序列分布的共聚物;在共聚及其加工过程中,通过减少分子量分布的离散性得到较均一的共聚物;提供缩聚物薄片及板材的化学治愈等,近几年对聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PET/PEN)共混物的酯交换反应和相容性的关系及其酯交换反应动力学的研究得到了广泛地关注.PET和PEN的物理共混物不相容,但该共混物加热至熔融状态时,发生酯交换反应,首先生成嵌段共聚物,然后生成无规共聚物,同时体系变成均一相,据此大多数文献支持酯交换导致或增强相容性的论点,即酯交换是相容的必要条件^[1];但也有少数学者认为只有相容才能发生酯交换,即相容是酯交换发生的必要条件^[2,3].目前普遍把酯交换和相容作为因果关系进行研究,而忽视了两者的相互关联.本文在PET与PEN共混物中引入第三组分PET/PEN共聚物,用NMR方法研究其酯交换反应,根据得到的酯交换反应程度和诱导期,辩证地探讨了酯交换反应和相容性的关系,认为两者是相互关联和竞争的过程.

1 实验部分

1.1 原料

PET和PEN、PET/PEN共聚物分别为仪征化纤股份有限公司和日本帝人公司产品,用乌氏粘度计在(25±0.1)℃,苯酚/四氯乙烷混合溶液(3/

2, V/V)作溶剂测得的特性粘数分别是0.88、0.76、0.72 dL/g.抗氧剂等,工业级,市售.

1.2 实验仪器和设备

真空干燥箱, ZK072, 上海市实验仪器总厂;密炼机, Haake Rheomix 600, 德国 Haake 公司;核磁共振仪, Bruker DR×400, 瑞士 BRUKE 公司.

1.3 共混物的制备

PET和PEN在150℃真空干燥24 h,然后按预定的比例用Haake Rheomix 600型密炼机共混,共混物用冰水骤冷后切成小颗粒.为了进行对比,纯PET和PEN控制相同的干燥和共混过程.对于共混时间小于1 min的试样,采用溶液沉淀法制备物理共混物,即按一定的配比把PET、PEN均聚物溶解在三氟乙酸/氯仿(1/3, V/V)混合溶剂中,用甲醇沉淀分离共混物,得到的粉末在室温下真空中干燥48 h,再用密炼机共混,以减小时间对共混均匀性的影响.本研究制备共混物时均未添加催化剂.

1.4 核磁共振分析

NMR操作频率为400.13 MHz,以TMS(四甲基硅烷)为内标,脉冲重复时间为(10±0.1)s,60°极化角,选用30/70(W/W)的氘代三氟乙酸/氘代氯仿为溶剂,在室温下测试.

1.5 PET与PEN共混物的酯交换反应

目前对PET和PEN共混物发生酯交换的3种可能机理——酸解、醇解和直接酯交换,尚未取得一致的观点^[4,5],但无论何种机理,在共混物体

系中酯交换均形成新的序列 TEN 单元,由于乙二醇单元的¹H-NMR 共振峰对其序列分布敏感,可利用 NMR 法确定两种聚酯间的酯交换反应.其中生成的 TEN 的¹H-NMR 共振峰在 4.85 附近,容易与反应物的 TET(约 4.80)和 NEN(约 4.90)的共振峰区分开,且各序列共振峰积分强度的大小与共混物中各自的量成正比(如图 1 所示).3 种序列的量的分数 f_{NEN} 、 f_{TEN} 和 f_{TET} 与其共振峰强度 I_{NEN} 、 I_{TEN} 和 I_{TET} 的关系可表示为^[6,7]:

$$f_{\text{NEN}} = I_{\text{NEN}} / (I_{\text{NEN}} + I_{\text{TEN}} + I_{\text{TET}}) \quad (1)$$

$$f_{\text{TEN}} = I_{\text{TEN}} / (I_{\text{NEN}} + I_{\text{TEN}} + I_{\text{TET}}) \quad (2)$$

$$f_{\text{TET}} = I_{\text{TET}} / (I_{\text{NEN}} + I_{\text{TEN}} + I_{\text{TET}}) \quad (3)$$

在未反应共混物中 TET(a)和 NEN(b)序列量的大小由其最初组成确定.

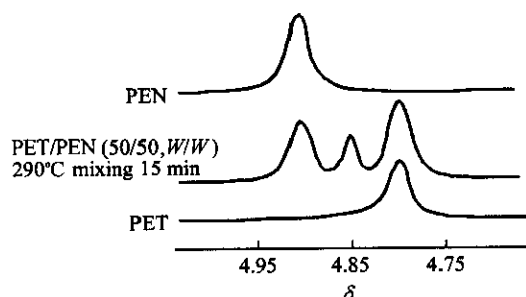


Fig. 1 ¹H-NMR spectra for the PET, PEN and PET/PEN copolymer

假设 PET 与 PEN 间的酯交换反应是二级可逆反应,且平衡时共聚酯的序列分布是无规的(符合 Bernoulli 统计规律),其反应的动力学方程式可表示为:

$$\ln[b/(b-r)] = kt \quad (4)$$

式中酯交换率 $r = x/a$, x 是时间 t 时反应生成的共聚酯的量,则在给定的温度下由随反应时间变化的 x 可计算动力学速率常数 k ^[2,8].

为了用¹H-NMR 定量地研究酯交换反应,本文以 40 r/min 的转速、不加催化剂的相同条件用密炼机制备 PET/PEN(用 T/N 表示)组成及混合时间不同的熔融共混物,其酯交换反应条件及根据方程(1)~(4)计算的反应程度和动力学参数如表 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 酯交换反应动力学

根据方程(4),将表 1 中的 $\ln[b/(b-r)]$ 值对 t 做图(如图 2 所示).从图 2 可以看出, PET/PEN 共混物在不同的温度下与 t 均呈较好的线性关

系,表明 PET/PEN 共混物的酯交换反应属于二级可逆反应,因此可用二级可逆方法研究其动力学.此外,在 290℃ 时组成不同的共混物的酯交换反应动力学速率几乎是常数,表明 290℃ 时反应速率与共混物组成无关.

Table 1 Transesterification level and kinetic data for PET/PEN blends at various conditions

T/N [in mass ratio (in molar ratio)]	Temperature (°C)	Time (min)	Transesterification level			$\ln[b/(b-r)]$
			f_{TET}	f_{TEN}	f_{NEN}	
70/30(74.6/25.4)	270	5	73.31	2.58	24.11	0.0705
		280	74.60	0.00	25.4	-
	280	5	72.75	3.69	23.55	0.1024
		10	70.70	7.80	21.50	0.2306
		15	68.51	12.18	19.31	0.3879
		20	66.76	15.68	17.56	0.5342
	285	5	72.45	4.29	23.26	0.1201
		10	70.32	8.57	21.11	0.2563
		15	67.73	13.74	18.53	0.4502
	290	20	66.24	16.72	17.04	0.5819
		0.5	74.60	0.00	25.4	-
		5	71.55	6.09	22.36	0.1753
50/50(55.7/44.3)	290	10	68.34	12.52	19.14	0.4012
		15	65.99	17.21	16.80	0.6056
		20	63.67	21.85	14.48	0.8594
	295	5	70.81	7.59	21.60	0.2235
		10	67.21	14.78	18.01	0.4942
		15	64.56	20.09	15.35	0.7550
		20	62.62	23.97	13.41	1.0011
	300	0.5	74.60	0.00	25.4	-
		5	70.35	8.50	21.15	0.2539
		10	66.26	16.67	17.07	0.5795
		15	63.77	21.65	14.58	0.8469
30/70(35.1/64.9)	290	20	61.56	26.07	12.37	1.1643
		5	54.09	3.21	42.70	0.0672
	280	5	53.32	4.76	41.92	0.1014
		5	51.43	8.53	40.03	0.1897
	300	10	47.42	16.56	36.02	0.4090
		15	44.10	23.20	32.70	0.6353
		20	41.65	28.09	30.26	0.8423
	270	5	50.10	11.21	38.69	0.2577
		5	33.67	2.85	63.48	0.0646
	280	5	33.03	4.13	62.84	0.0950
		5	31.20	7.80	61.00	0.1877
	290	10	27.39	15.42	57.19	0.4132
		15	24.34	21.51	54.15	0.6387
	300	20	21.83	26.55	51.62	0.8742
		5	29.90	10.40	59.70	0.2591

Note: $b = P_{\text{PEN}}$; $r = f_{\text{NET}}/(2 \times P_{\text{PET}})$

从图 2 得到的 PET 与 PEN 酯交换反应的动力学参数(如表 2 所示)可知,动力学速率常数随反应温度升高而显著增加,由 280℃ 时的 0.028 min^{-1} ($R^2 = 0.98$) 增加到 300℃ 时的

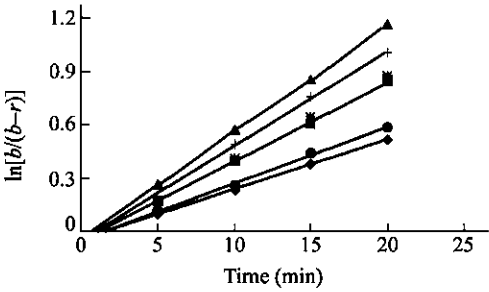


Fig.2 Relationship between $\ln[b/(b-r)]$ and time of PET/PE blends

◆T/N: 70/30 (W/W), 280℃; ■T/N: 70/30 (W/W), 290℃;
▲T/N: 70/30 (W/W), 300℃; ×T/N: 50/50 (W/W), 290℃;
* T/N: 30/70 (W/W), 290℃; ●T/N: 70/30 (W/W), 285℃;
+ T/N: 70/30 (W/W), 295℃

0.06 min⁻¹ ($R^2 = 0.99$),表明反应受温度的影响较大;从图 2 直线外推至零得到的时间为 PET 与 PEN 酯交换反应的诱导期,随反应温度的升高,诱导期明显缩短,由 280℃时的 1.51 min 降低到 300℃时的 0.64 min.

Table 2 Transesterification kinetic data for PET/PEN blends

T (℃)	Linear expression	R ²	Kinetic constant k (min ⁻¹)	Extrapolation value (min)
280	y = 0.028x - 0.0424	0.98	0.028	1.51
285	y = 0.032x - 0.0416	0.98	0.032	1.30
290	y = 0.044x - 0.0468	0.98	0.044	1.05
295	y = 0.053x - 0.0456	0.99	0.053	0.86
300	y = 0.06x - 0.0385	0.99	0.060	0.64

根据酯交换导致相容性的观点,共混物受热和剪切的共同作用首先发生酯交换反应,用 NMR 能检测到诱导期内发生的酯交换反应,实际上没有检测到 TEN 峰(如表 1 所示),说明在诱导期内没有发生酯交换反应,因此用该观点解释出现的诱导期比较困难.由于酯交换是一类化学反应,其发生的必要条件是反应物能彼此接触,发生有效碰撞,对宏观相分离的体系,酯交换是很难发生的(只在有限的接触界面发生).那么存在的一种可能就是诱导期是两种聚酯由热诱导改善相容的过程,即通过相容才产生有效的碰撞,从而发生酯交换反应.由于 PET 和 PEN 最初不相容,温度越低,大分子链的活动能力越弱,熔融共混的效果越差,发生反应的分子链的有效碰撞越少,达到发生酯交换反应的相容程度的时间越长,即动力学速率常数较低,诱导期较长;温度越高,大分子链的活动能力越强,越有利于熔融共混到发生酯交换反

应的相容程度,即动力学速率常数越高,诱导期越短.本文的研究结果证实了这一点,据报道 Collins 在用小角中子散射研究 PET/PEN 共混物的酯交换反应时,也发现了类似的诱导期现象^[9].

另外,对于 PET/PEN 共混体系,根据 Arrheniums 公式:

$$\ln k = -E/(RT) + B \tag{5}$$

由表 2 的速率常数 k 值,以 ln k 对绝对温度的倒数 1/T 做图(如图 3 所示),测出酯交换反应的活化能 $E = 107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

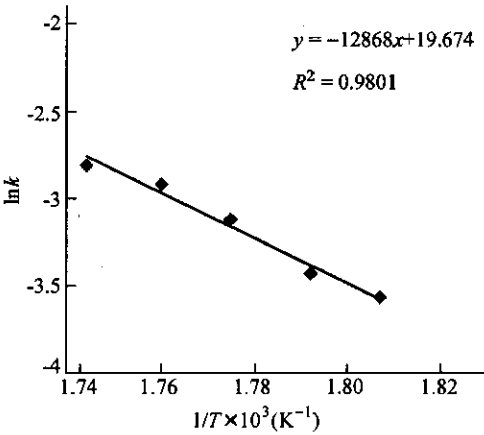


Fig. 3 Correlation between $\ln k$ and $1/T$ in transesterification of PET/PEN blends

2.2 酯交换反应程度

根据表 1 可得到图 4 所示的 PET 与 PEN 共混物酯交换反应程度与组成、共混温度和时间之间的关系.由图 4 可知酯交换反应强烈依赖于最初的相容性和混合条件,当 PEN 含量相同时,随反应温度的升高和时间的延长,大分子链的活动加剧,有利于反应物在分子水平上的接触,分子链发生有效碰撞的几率增大,使共混物反应程度明显增加(图 4a,b);而 PEN 含量增加时,反应程度先增加后逐渐减低,当在 50 wt% 附近时达到最高值,表明反应物的量接近,受密炼机的高剪切作用,大分子链段相互接触发生反应的几率较大,因此反应程度较高(图 4c).

2.3 酯交换生成的共聚物

PET 与 PEN 共混物不相容,经热处理后体系变成均一相的同时有酯交换发生,以往的研究通常忽视了反应生成的共聚物在整个相容和反应过程中(尤其在起始阶段)的作用.为此在 PET/PEN (70/30)共混物中加入不同重量的 PET/PEN 无规共聚物,用 NMR 测量 NET 量随时间的增加值

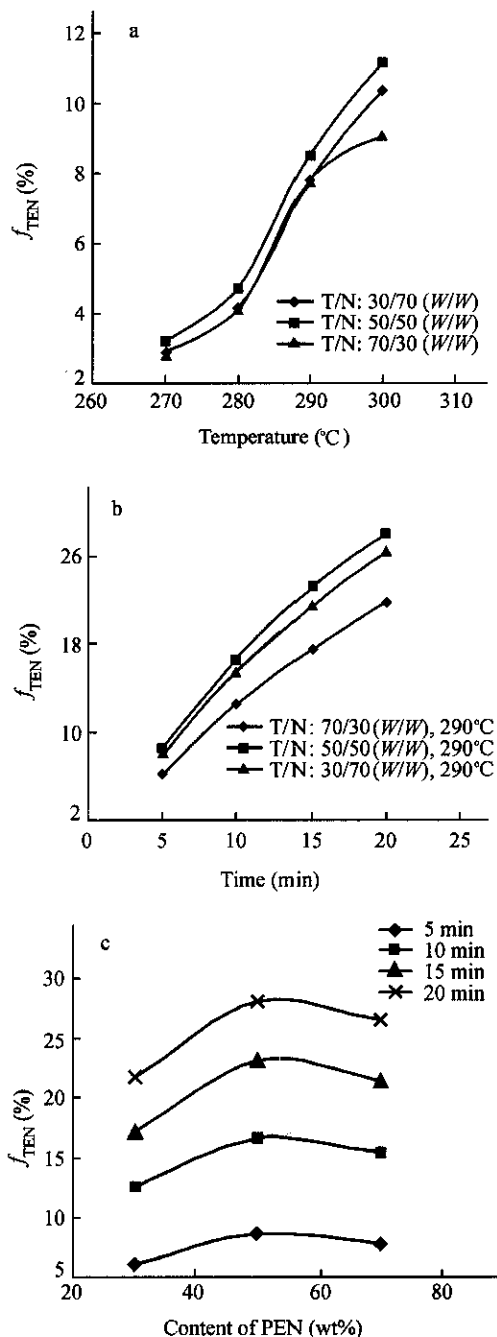


Fig.4 Effects of blend composition (c) and temperature (a), and time (b) on transesterification level for PET/PEN blends

ΔNET , NET 的起始量用 NMR 测量经历相同干燥和密炼过程的无规共聚物的 NET 的量表示。

图 5 为共混物在 290°C 熔融共混的 ΔNET 随共混时间 t 的变化,可以看出随共混时间的延长, ΔNET 增加幅度趋于稳定,此时 ΔNET 值随共聚物加入量的增加而减小,表明共聚物的加入对属于二级可逆平衡反应的酯交换起明显地抑制作用。另外,无论是否添加共聚物,均存在开始一段

时间 ΔNET 几乎是 0 的诱导期现象,意味着 PET/PEN 共混物在高剪切速率和高温的共同作用下首先熔融,然后分子链在局部相容的微区内发生有效碰撞而反应;但随着 PET/PEN 共聚物含量的增加,诱导期明显缩短,且 ΔNET 趋于稳定的时间减少,说明无规共聚物的加入显著地促进了 PET 与 PEN 的相容,使两相间的界面状况得到明显改善:界面能减小,界面张力下降,界面粘结力增强;共混分散程度提高,相区尺寸减小;另外还有助于分散相微区的稳定,使用或加工时不容易发生相的聚集^[10]。因此减少了粘度的波动,体系容易均一化,诱导期缩短,同时由于 PET 与 PEN 相容速度的提高,使酯交换反应速率加快,因此 ΔNET 趋于稳定的时间减少。所以相容可导致或增强酯交换,而酯交换生成的共聚物又促进了 PET 与 PEN 的相容。

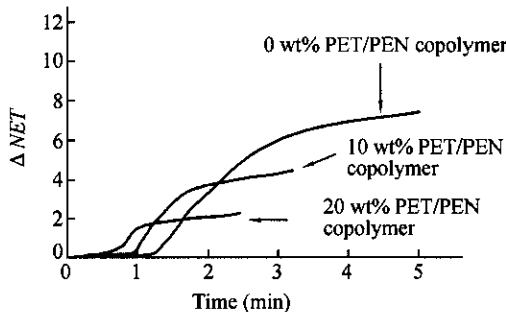


Fig.5 Effect of time on ΔNET for PET/PEN blend added copolymer

综上所述,酯交换与相容性的关系是相互关联和竞争的过程,即酯交换是化学反应,服从 Arrhenius 规律,温度升高,动力学速率常数升高,诱导期缩短,酯交换程度提高;而相分离和相容是扩散过程,对温度变化不如酯交换敏感,现有的分析测试技术往往在观测到相容时已明显发生了酯交换反应,两者具有不同的时间及温度依赖性。酯交换反应发生在局部的已相容的微区内,反应生成的共聚酯作为增容剂促进了两者的相容,整个共混物的相容又有利于酯交换的发生,即体系是在热力学和酯交换反应诱导的双重作用下变成稳定均一的相容体系。该由相分离到均一化同时伴随酯交换反应的过程可描述为:首先在 PEN 和 PET 相容的微区内发生酯交换反应生成嵌段共聚物;然后嵌段共聚物分子内主要成分是 PEN 单元的链段,渗入 PEN 相,主要成分是 PET 单元的扩散到 PET 相,使两相间含量的差别减小, PET 与 PEN 的互容性提高,同时增强了酯交换反应。

这样随熔融共混时间的延长和酯交换反应程度的增加,通过消除 PEN 富相和 PET 富相间量的差别,起初仅在微区内相容的不均一体系逐渐均一化。

$\ln[b/(b-r)]$ 与 t 存在较好的线性关系,说明 PET/PEN 共混物的酯交换反应是二级可逆反应。用二级可逆反应动力学模型对 PET/PEN 的酯交换反应进行处理得到的酯交换反应速率常数、活化能和诱导期表明, PET/PEN 的酯交换反应速

率与组成几乎无关;酯交换反应受温度的影响较大,混合温度越高,动力学速率常数越大,诱导期越短,有利于酯交换反应的发生。酯交换反应程度随共混温度的升高和时间的延长显著增大,而受组成的影响相对较小。

PET/PEN 共混物的酯交换反应和相容是相互关联与相互竞争的两个过程,共混物相容导致或增强了酯交换反应;酯交换反应生成的共聚物又促进了 PET 与 PEN 的相容。

REFERENCES

- 1 Ihm D W, Park S Y, Chang C G, Kim Y S. *J Polym Sci Polym Chem*, 1996, 34: 2841 ~ 2850
- 2 Guo M M, Brittain W J. *Macromolecules*, 1998, 31: 7166 ~ 7171
- 3 Guo M M, Zachmann H G. *Polymer*, 1993, 34: 2503 ~ 2507
- 4 Porter R S, Wang L H. *Polymer*, 1992, 33: 2019 ~ 2030
- 5 Devaux J, Godard P, Mercier J P. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1982, 20: 1901 ~ 1907
- 6 Kollodge J S, Porter R S. *Macromolecules*, 1995, 28: 4089 ~ 4096
- 7 Kollodge J S, Porter R S. *Macromolecules*, 1995, 28: 4097 ~ 4105
- 8 Collins S, Kenwright A M, Pawson C, Peace S K, Richards R W. *Macromolecules*, 2000, 33: 2974 ~ 2980
- 9 Collins S, Peace S K, Richards R W, MacDonald W A, Mills P, King S M. *Polymer*, 2001, 42: 7695 ~ 7700
- 10 Barham B, Fosser K, Voge C, Waldow D, Halasa A. *Macromolecules*, 2001, 34: 514 ~ 521

MISCIBILITY AND TRANSESTERIFICATION IN POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND POLY(ETHYLENE 2,6-NAPHTHALENE) BLENDS

MIAO Yingchun^{1,2}, GAO Xushan³, Wang Chunlan²

(¹ Textile Institute of Sichuan University, Chengdou 610065)

(² Research Institute of Luoyang Branch, China Petrochemical Ltd., Luoyang 471012)

(³ Department of Material Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

Abstract The transesterification reaction among poly(ethylene terephthalate) (PET), poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN), and PET/PEN copolymer were studied with ¹H-NMR. The rate constant k , the activation energy, and induction period of the transesterification reaction for the PET/PEN reactive blend were obtained using a kinetic expression based on a second-order reversible reaction mechanism. The relationship between transesterification and miscibility was discussed on transesterification level and induction period. It was found that miscibility of PET and PEN blends leads to or enhance transesterification, that is, miscibility is a necessary condition for transesterification in the polyester blends; transesterification accelerates miscibility of PET and PEN blends. Both events are interrelated in the molten state of polyester blends.

Key words PET, PEN, Transesterification, Kinetic, Miscibility, Induction period