

聚合条件对透明聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯)分子量的影响*

陈宇宏** 詹茂盛

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 空天材料与服役教育部重点实验室 北京 100191)

摘要 采用1,4-环己烷二甲醇(CHDM)与1,4-环己烷二甲酸(CHDA)合成出了高透明全脂环族聚酯——聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯)(PCCD)。研究了CHDM和CHDA的顺反异构体含量对PCCD结晶性能和光学性能的影响,结果表明当CHDA顺式异构体含量达到40%以上时,可以获得高透明无定型PCCD。3种钛系化合物包括钛酸四丁酯(TBT)、钛酸四异丙酯(TPT)和二氧化钛与二氧化硅复合物C-94用作反应的催化剂,结果以TBT的催化活性最好。TBT用量的增加可以使PCCD分子量小幅度增长。通过对生成物PCCD的分子量和特性黏数测试,分析了CHDM/CHDA初始摩尔比对PCCD的影响规律,随着CHDM/CHDA初始摩尔比的增加,PCCD的分子量呈现先增加后降低的趋势,NMR分析表明,CHDM的挥发性较低导致其只能稍微过量于CHDA,否则会残留于产物中影响分子量。最后研究了合成工艺包括缩聚时间和缩聚温度对PCCD的影响,其中PCCD分子量达到最大值所需要的缩聚时间随CHDM/CHDA初始摩尔比的增加而增加。当原料CHDM和CHDA的初始摩尔比为1.04:1,催化剂TBT为30 mg/kg时,在275℃缩聚时间达到120 min后可以获得分子量最大的PCCD。

关键词 聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯), 无定型, 顺反异构体, 分子量, 摩尔比

传统的聚酯型光学材料中以双酚A型聚碳酸酯的应用最为广泛,但其应力光学系数高,极易产生光学性能的不均匀性,不适合低双折射要求的高光学性能制件^[1-3]。近年来,脂环族聚酯开始受到越来越多的关注。该类聚酯含有脂肪环,分子链的主链方向和侧链方向极化率的差值小,光学性能更趋向于各向同性,其中以不含苯环的全脂环族聚酯最具应用前景。

全脂环族聚酯是脂环族二元醇与脂环族二元酸或二元酯的缩聚产物。聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯)(PCCD)即是一种典型的全脂环族聚酯,因具有低应力光学系数和突出的紫外线稳定性、耐溶剂性、优越的熔融加工性和机械性能,PCCD被认为下一代光学透明件的理想材料之一^[4]。

国际上关于PCCD合成的文献报道并不多^[5-9],制备出的也几乎是结晶型PCCD,并不适合作为高透明材料,且鲜见高分子量PCCD合成的详细报道。

基于低应力光学系数材料在航空航天领域的需求,我们从“十一五”末期开始研究PCCD的合

成,2010年报道了直接酯化法可以合成出无定型PCCD,该聚酯具有低应力光学系数、低雾度和低黄色指数,其应力光学系数为 $39.58 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ ^[10],但未公布如何获得高透明无定型PCCD,例如未说明CHDM和CHDA的顺反异构体含量对其结晶性能和光学性能的影响,同时也没有就PCCD分子量的影响因素进行深入探讨,而PCCD的分子量特性对其在高端光学领域的应用十分重要。国内尚鲜见其它有关PCCD合成的报道。

本文基于1,4-环己烷二甲酸和1,4-环己烷二甲醇合成PCCD的直接酯化法,通过采用索式提取法重新调整和设计CHDA的顺式异构体含量,研究了CHDA的顺反异构体相对含量对PCCD聚集态和光学性能的影响,确定了合成高透明无定型PCCD所需要的顺式异构体含量范围,在此基础上研究了催化剂种类与含量、CHDM和CHDA配比以及合成工艺等因素对无定型PCCD分子量的影响,得到了一些适合于PCCD的规律,为该材料在高端光学领域的应用打下了基础。

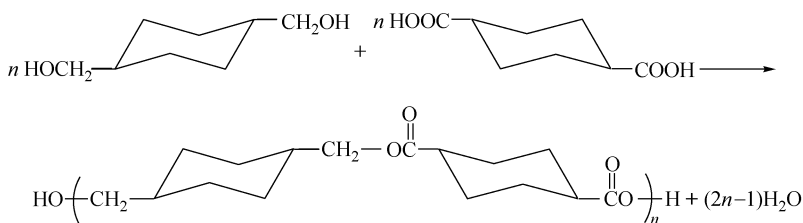
* 2012-03-13 收稿,2012-04-17 修稿;国家高技术研究发展计划(863计划,项目号2007AA03Z534)资助项目。

** 通讯联系人,E-mail: cyhcdj@yahoo.com.cn

1 实验部分

1.1 原料

1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、1,4-环己烷二甲酸(CHDA)、三氯甲烷(CHCl_3)、钛酸四异丙酯



Scheme 1 Reaction equation of PCCD from CHDA and CHDM

将预先计量好的 CHDA 和 CHDM 放入四口瓶内,用电加热套加热反应物,在氮气的保护下,逐渐升高反应体系的温度,待反应物完全熔融后,打开搅拌器搅拌烧瓶内物料,向球形冷凝器中通入冷凝水,馏出的水在冷凝器内凝结后收集在冷凝器下方的量筒中.体系温度从室温升高至 $200 \sim 240^\circ\text{C}$,在该温度下大约进行 $1.5 \sim 3 \text{ h}$,尽量使产生的副产物水蒸馏出反应体系.

停止通入氮气,将计量好的催化剂加入反应体系中,与反应物充分混合后,向体系施加真空,系统压力在 20 min 内降至所需要的压力,同时将温度从 240°C 升至所设计的温度,当搅拌器的扭矩开始下降时,停止反应,通氮气至常压.

1.3 性能表征

以四氢呋喃为淋洗剂,流速为 1.0 mL/min ,测试数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 和多分散系数 PDI,测试仪器为 Waters 1515 系列凝胶渗透色谱仪.

核磁共振分析以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂,四甲基硅(TMS)为内标,分析仪器为 ECA 600 型傅立叶转换核磁共振仪,共振频率为 600 MHz .

将 PCCD 制备成直径为 50 mm 厚度为 2 mm 的透光圆片,采用分光光度计法测试不同波长的透光率,测试仪器为 VARIAN CARY 5000 型分光光度计;采用积分球式雾度计法测试常规透光率,测试仪器为 WGT-S 雾度计.

示差扫描量热分析(DSC)采用的测试仪器为 Perkin Elmer 差示扫描量热仪,升温速度为 10 K/min .根据 DSC 测试结果,确定 T_g 和 T_m .

(TBT)、钛酸四异丙酯(TPT)以及二氧化钛与二氧化硅的复合物 C-94 均为市购分析纯试剂.

1.2 PCCD 的合成

PCCD 的聚合反应式见示意图 1.

特性黏数采用乌氏黏度计进行测试,测试温度为 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$.

端羧基含量的测定是称取 2 g PCCD 试样,精确到 0.1 mg ,放入磨口三角瓶中,加入苯酚-三氯甲烷混合溶剂(苯酚与三氯甲烷体积比为 $2:3$) 50 mL ,加热回流至 PCCD 试样完全溶解,冷却至室温.在试样溶液中加入 $5 \sim 6$ 滴溴酚蓝指示剂,用 $c(\text{KOH}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液滴定,当溶液由黄色变成蓝色即为滴定终点,记录标准滴定溶液消耗的毫升数.在同样的条件下做空白试验,最后计算出端羧基含量.

采用 IKA 扭矩测量仪与顶置式搅拌器配合,即时测量反应过程中搅拌器转轴转动时的扭矩.

2 结果与讨论

2.1 高透明无定型 PCCD 的合成

高透明无定型是本文合成 PCCD 的首要特点,因此首先研究了顺反式异构体的含量对 PCCD 的结晶性和透明性的影响. CHDM 和 CHDA 中的 1,4-环己基以 2 种异构体的形式存在:反式和顺式异构体,其中反式异构体的对称性高、刚性好;顺式异构体的对称性低、柔性好^[11].表 1 列出了具有不同顺式和反式异构体组成的 CHDM 和 CHDA 制备出的 PCCD 的 T_g 、 T_m 和透光度.其中 CHDM 的顺式/反式异构体的比率为 $30/70$,为直接市购的分析纯试剂,未做任何异构体转化处理;CHDA 的顺式/反式异构体的比率为 $20/80$,为研究顺式异构体的含量对 PCCD 的结晶性和透明性的影响,采用索式提取器对 CHDA 进

行了反式和顺式异构体的分离,具体是将一定量的 CHDA 放置在索式提取器中,顺式 CHDA 单体由于能溶解于 CHCl_3 而被提取,残留物是纯反式 CHDA 单体. 然后将纯顺式和反式 CHDA 单体按所需的比例混合,与 CHDM 进行通过直接酯化反应制备出 PCCD.

Table 1 Effect of *cis*-CHDA percentage on the properties of PCCD

Samples	<i>cis</i> -CH-DA (%)	T_g (°C)	T_m (°C)	Transmittance (%)
1	15	64	202	—
2	20	62	193	—
3	30	58	185	—
4	40	57	—	89.3
5	50	54	—	90.5
6	60	52	—	90.8
7	80	45	—	91.2

由表 1 可以看出,随着 CHDA 单体中顺式异构体含量的增加,结晶的趋势减弱,当顺式异构体的含量为 30% 时,PCCD 仍然表现出结晶特征,没有光学透明性;但当顺式 CHDA 含量增至 40%, PCCD 呈无定型非晶态,透光率达到 89.3%. 因此控制 CHDA 单体顺式异构体含量在 40% 以上,可以获得高透明无定型 PCCD. 在下述研究中,首先通过索式提取法对市购的 CHDA 进行顺反异构体调整,制备出顺式/反式异构体比为 60/40 的 CHDA, 然后采用它和顺式/反式异构体比为 30/70 的 CHDM 作为单体通过直接酯化法合成出 PCCD, 在确认聚合物化学结构和光学特性的基础上,进一步研究催化剂、CHDM/CHDA 初始摩尔比以及聚合工艺对透明 PCCD 分子量的影响.

2.2 高透明无定型 PCCD 的结构表征与光学特性

图 1 是所得聚合物的核磁共振碳谱图 (^{13}C -NMR). 图中 C_a 为羰基碳原子,与顺式和反式环己基异构体连接的 C_a 对应的化学位移分别为 175.47 和 175.00,说明所得聚合物含有酯键. C_c 为 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 中的碳原子,与顺式环己基异构体和反式环己基异构体连接的 C_c 的化学位移分别为 66.85 和 69.05. 其余的 b、d、e 峰都能与 PCCD 结构单元中相应的碳原子对应: C_b (顺式 CH) 的化学位移为 40.65, C_b (反式 CH) 的化学位移为 42.45; C_d (CH_2) 化学位移为 25.17, 25.94, 27.97, 28.74; C_e (顺式 CH) 的化学位移为 34.59, C_e (反式 CH) 的化学位移为 36.97^[12].

图 2 是所得聚合物的核磁共振氢谱图 (^1H -

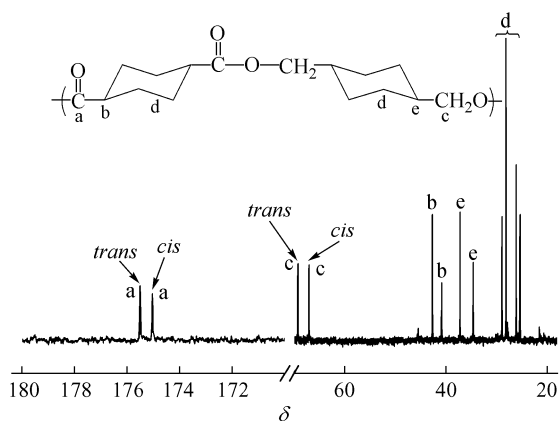


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectrum of PCCD

NMR). 图中 H_a 源于 CHDM 中 $-\text{OCH}_2-$ 上的氢原子,反式异构体和顺式异构体中 H_a 的化学位移分别为 3.90 和 3.99. H_c 源于 CHDA 中 $-\text{CH}-$ 上氢原子,反式异构体和顺式异构体中 H_c 的化学位移分别为 2.28 和 2.47. H_b 为亚环己基上 $-\text{CH}_2-$ 中的氢原子,裂分情况比较复杂,化学位移在 0.7 ~ 2.1 之间^[12]. 根据该图可以计算出, PCCD 分子链中的 CHDM 结构单元的顺式异构体与反式异构体的比率约为 34/64, CHDA 结构单元的顺式异构体与反式异构体的比率约为 55/45. 与聚合前单体 CHDM 和 CHDA 的顺反式异构体的比例基本一致.

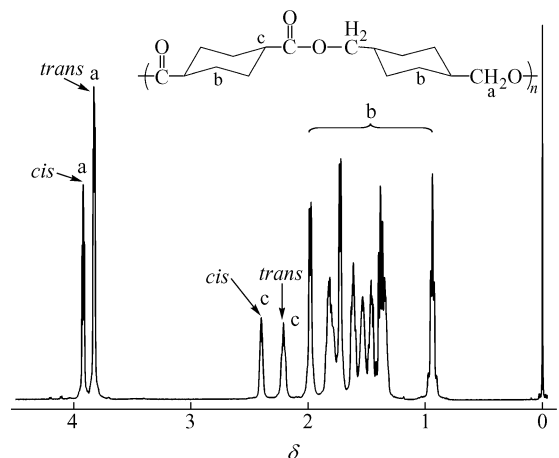


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PCCD

图 3 是所得聚合物在可见光波长范围内的透光率,可以看出该聚合物具有高透明性,400 nm 以上可见光透光率可达到 85% 以上. 因此本文所得到的聚合物为高透明聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯).

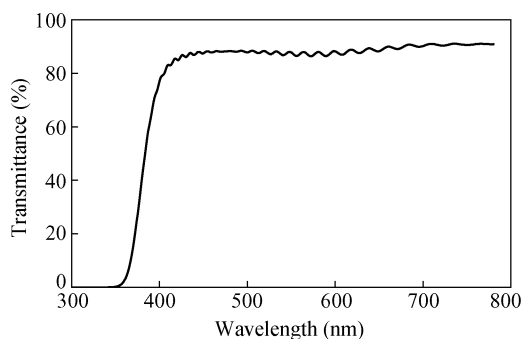


Fig. 3 Transmittance of PCDD

2.3 催化剂对 PCCD 分子量的影响

2.3.1 催化剂类型

钛系化合物因其高活性、高选择性以及高环保性而用于常规聚酯的合成如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 等. 本文研究了 3 种钛系化合物包括钛酸四丁酯 (TBT)、钛酸四异丙酯 (TPT) 和二氧化钛与二氧化硅的复合物 C-94 的催化效果. 表 2 列出了醇酸比 (CHDM/CHDA 初始摩尔比) 为 1.01:1 和 1.05:1 时, 采用不同催化剂合成出的 PCCD 的数均分子量、分子量分布、特性黏数和端

羧基含量, 其中催化剂含量均为 30 mg/kg. 可以看出, M_w/M_n 基本上是在 2.0 附近, 体现出典型的缩聚反应特征. 在不同配比下, 以 TBT 作为催化剂合成出的 PCCD 的分子量最大, TPT 次之, C-94 最小. 端羧基的含量呈相反的趋势. 这说明在所给的醇酸比和相同的催化剂含量 (30 mg/kg) 条件下, 采用 TBT 最有利于获得高分子量的 PCCD.

钛酸酯类催化剂对水十分敏感, 微量的水会使钛酸酯催化剂发生不可逆的水解导致聚集体的形成, 从而降低其催化活性. 钛酸酯 $Ti(OR)_4$ 的耐水解性随着 R 基团长度的增加而增加^[13,14], 例如 TBT 的耐水解性比 TPT 好. PCCD 的合成过程中有水产生, 因此耐水解性更好的 TBT 表现出了比 TPT 表现出更高的活性, 所得到的 PCCD 分子量更高. 近年来报道较多的新型聚酯催化剂 C-94^[15], 在本次研究中表现出的活性却最低, 这可能是因为呈粉末状的 C-94 与 CHDA/CHDM 反应体系的相容性不够好, 反应过程始终难以分散均匀, 导致催化效果欠佳.

Table 2 Properties of PCCD synthesized with different catalysts

Samples	Initial CHDM/CHDA (molar ratio)	Catalyst	M_n	M_w/M_n	$[\eta]$ (dL·g ⁻¹)	[COOH] (mmol·kg ⁻¹)
1	1.01:1	C-94	5900	2.172	0.303	112
2	1.01:1	TPT	8900	2.080	0.383	99
3	1.01:1	TBT	14000	1.962	0.497	91
4	1.05:1	C-94	8100	2.105	0.364	66
5	1.05:1	TPT	16000	1.934	0.536	61
6	1.05:1	TBT	32000	2.056	0.893	10

2.3.2 催化剂用量

图 4 所示为 CHDM/CHDA 初始摩尔比为 1.02:1, 1.04:1 和 1.5:1 时, 催化剂 TBT 的用量对产物 PCCD 分子量的影响. 可以看出, TBT 在 30 ~ 200 mg/kg 范围内, 随着催化剂用量的增加, 数均分子量总体上呈现增长趋势, 但增长幅度非常小, 大约在 10% 左右. 对于聚酯来说, 分子量的这种小幅度变化对常规性能不会有明显影响, 但过多催化剂残留在聚酯中, 会影响到光学质量, 例如导致聚酯发黄, 考虑到 PCCD 的应用目标是光学领域, 本文在随后的研究中催化剂 TBT 的含量选用 30 mg/kg.

2.4 CHDM/CHDA 初始摩尔比对 PCCD 分子量的影响

随着 CHDM/CHDA 初始摩尔比的增加, PCCD 的分子量包括 M_n 、 M_w 和特性黏数, 均呈现

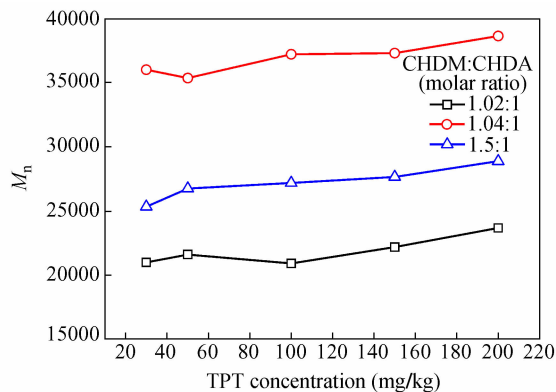


Fig. 4 Effect of the amount of catalyst on molecular weight of PCCD

先增加后降低的趋势, 如图 5 和图 6 所示. 当 CHDM/CHDA 初始摩尔比小于 1.04 时, CHDM 稍微过量, 就导致分子量急剧上升, 当 CHDM/CHDA 初始摩尔比为 1.04:1 时, 分子量达到最大

值,其中 M_n 为 36000, M_w 为 66636, 特性黏数为 0.939 dL/g. 当 CHDM/CHDA 初始摩尔比大于 1.04 时,随着摩尔比的增加,分子量缓慢下降.

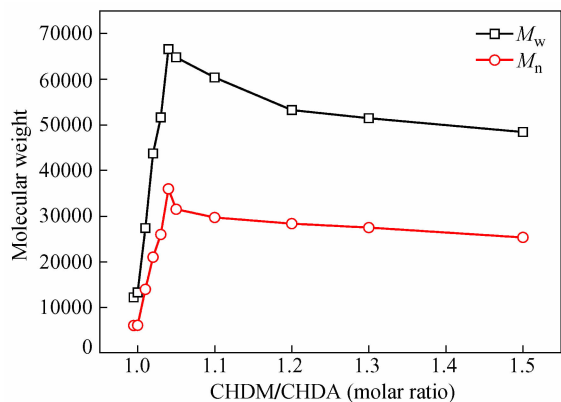


Fig. 5 Effect of initial CHDM/CHDA molar ratio on M_n and M_w of PCCD

PCCD 的分子量呈现上述规律与其反应特点有关. 采用 CHDM 和 CHDA 合成 PCCD 的反应分为常压酯化阶段和真空缩聚阶段. 在常压酯化阶段, CHDM 与 CHDA 在常压下直接酯化得到低聚体和副产物水; 在真空缩聚阶段, 反应在真空以及更高的温度下进行, 继续产生的水和其它副产物都将被除掉, 聚合物的分子量迅速增长. 真空

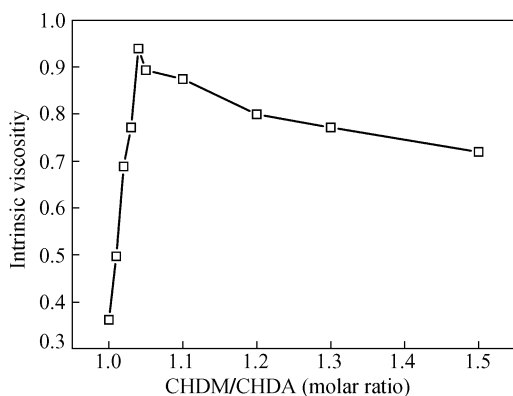
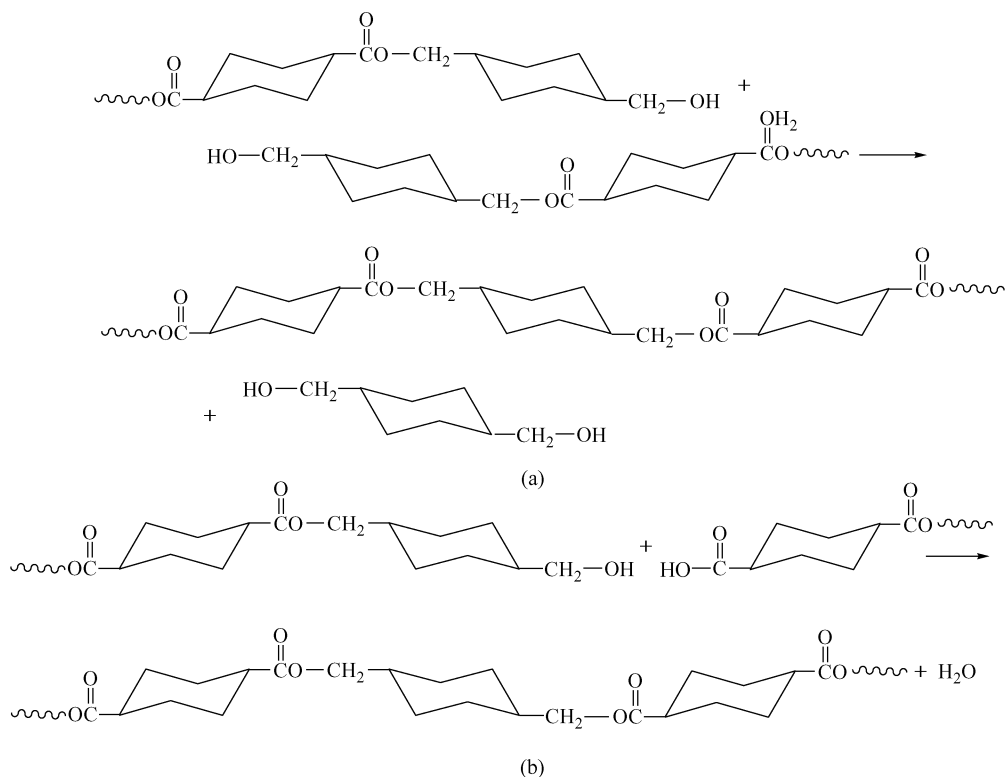


Fig. 6 Effect of initial CHDM/CHDA molar ratio on intrinsic viscosities of PCCD

缩聚阶段是构建分子量的关键阶段, 反应主要包括酯交换反应和酯化反应等, 见示意图 2. 其中 (a) 是酯交换反应, 通过端羟基转移, 生成了分子量更大的 PCCD, 并伴有产物 CHDM 生成; (b) 是直接酯化反应, 副产物是水. 显然酯交换反应和酯化反应能使分子量增长^[10,16].

真空缩聚阶段的酯交换反应是 PCCD 分子量增加的重要反应^[16], 但该反应有副产物 CHDM 生成, 在高温真空条件下, CHDM 会被脱除掉, 因此实际参加 PCCD 大分子链构建所消耗的 CHDM



Scheme 2 Reaction equation of polymerization to obtain PCCD in the polymerization-under-vacuum stage

比初始的 CHDM 少. 据缩聚反应理论, 二元醇和二元酸等当量反应时分子量最大, 但如果二元醇与二元酸的初始比是 1:1, 后期高温真空缩聚阶段二元醇的馏出, 会导致参加构建 PCCD 大分子的二元醇不够而无法与二元酸等当量, 分子量也就不会达到预期的最高值. 因此实际上是 CHDM/CHDA 初始摩尔比为 1.04:1 时, 即 CHDM 过量时, 分子量达到最大值, 而不是在 CHDM/CHDA 初始摩尔比为 1:1 时达到最大值. 可以认为在 PCCD 达到最高分子量时, 参与构建 PCCD 大分子的 CHDM 和 CHDA 是接近等当量的, 但投放原料时, CHDM 和 CHDA 的初始摩尔比不能是 1:1, 而是 CHDM 必须过量.

实际上传统聚酯如 PET 和 PBT 的制备过程中, 为保证缩聚反应进行完全, 提高酯化率和分子量, 二元醇过量很多, 例如醇酸比可以达到 1.5:1 ~ 2:1, 因为所采用的是挥发性二元醇如乙二醇和丁二醇等, 在真空缩聚阶段, 过量的二元醇在高温和高真空条件下可以很容易脱除掉, 反应会基于二元醇的馏出, 自然地调节基团数比, 逐步逼近等当量, 达到预定聚合度^[17-20].

与传统聚酯合成时所采用的是挥发性二元醇不同, 本文中的 CHDM 挥发性相对较低, 因此 CHDM 相对于 CHDA 的过量值必须严格控制, 若 CHDM 与 CHDA 的初始摩尔比过大会导致 CHDM 残留于 PCCD, 这可以通过¹H-NMR 谱图证实. 图 7 (A)、图 7 (B) 和图 2 分别为 CHDM/CHDA 初始摩尔比为 1.1:1、1.05:1 和 1.04:1 时所得到的 PCCD (缩聚时的真空余压 < 10 Pa) 的¹H-NMR 谱图. 当 CHDM/CHDA (molar ratio) 大于 1.05 时, 例如 CHDM/CHDA (molar ratio) = 1.1/1 时, 在化学位移为 3.5 附近出了两个峰, 它们是由单体 CHDM 中 —OCH₂— 的氢原子 H_e 裂分而成的双峰, 其中反式异构体中 H_e 的化学位移小于 3.5, 顺式异构体中 H_e 的化学位移大于 3.5, 这说明虽然高温缩聚时的真空压力很低, 但依然在产物中存在 CHDM, 显示 CHDM 挥发性较低; 当 CHDM/CHDA 等于 1.05 时,¹H-NMR 谱图即图 (7B) 中只有很微弱的 CHDM 反异构体的 H_e 质子峰, 而顺式异构体中 H_e 质子峰基本消失, 说明该摩尔比下 CHDM 残余量变得很小. 当 CHDM/CHDA 小于 1.05, 例如 CHDM/CHDA (molar ratio) = 1.04/1 时, 上述峰完全消失, 说明无 CHDM 残留.

图 7 说明 CHDM/CHDA 初始摩尔比达到

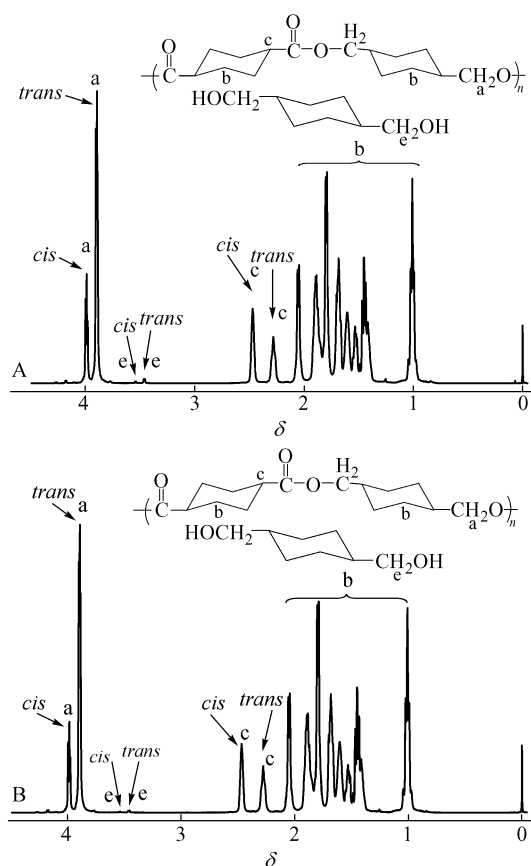


Fig. 7 ¹H-NMR spectra of PCCD from different initial molar ratios of CHDM to CHDA: (A) CHDM/CHDA (molar ratio) = 1.1/1 and (B) CHDM/CHDA (molar ratio) = 1.05/1 (cis-CHDM/trans-CHDM (molar ratio) = 30/70, cis-CHDA/trans-CHDA (molar ratio) = 60/40)

1.05 时, 就会有 CHDM 残留于 PCCD, 而 CHDM 的残留实际上会影响示意图 2 (a) 所示的酯交换反应向分子量增大的方向进行, 因此 CHDM/CHDA 的初始摩尔比大于 1.05 时, 随着摩尔比的增加, CHDM 过量会越多, 分子量会呈下降趋势.

2.5 聚合工艺对 PCCD 分子量的影响

2.5.1 缩聚时间

图 8 所示为不同摩尔比的 CHDM 和 CHDA 在 275℃ 下进行真空缩聚反应时搅拌器扭矩随时间的变化图. 在反应温度恒定的情况下, 聚合物的分子量越大, 黏度也越大, 搅拌器的扭矩值也就越大. 因此搅拌器扭矩值的大小能够间接地反应生成物 PCCD 的分子量大小. 由图可以看出, 在真空缩聚阶段的初始时期, 所有的体系扭矩都逐步增长, 这表明 PCCD 的分子量在这一阶段随时间而增长. 随后反应体系的扭矩达到一个最大值, 然后基本恒定, 说明 PCCD 的分子量也达到了稳定值.

显然,PCCD 分子量随时间的变化规律符合典型的缩聚反应规律,反应体系的扭矩达到最大值所需要的时间,随 CHDM/CHDA 初始摩尔比的增加而增加.这可能是因为 CHDM/CHDA 初始摩尔比的增加,导致更多的 CHDM 难以排除反应体系,减慢了真空缩聚反应的速度.当 CHDM/CHDA 初始摩尔比为 1.04 时,最佳缩聚时间为 120 min.

由图 8 还可以看出,不同 CHDM/CHDA 初始摩尔比反应体系的扭矩最大值一开始随着原料 CHDM/CHDA 配比的增加而增加,当 CHDM/CHDA 的配比大于 1.04 以后,反应过程中的扭矩最大值随着原料 CHDM/CHDA 配比的增加而降低,这与图 5 中 CHDM/CHDA 初始摩尔比对 PCCD 分子量的影响规律一致.

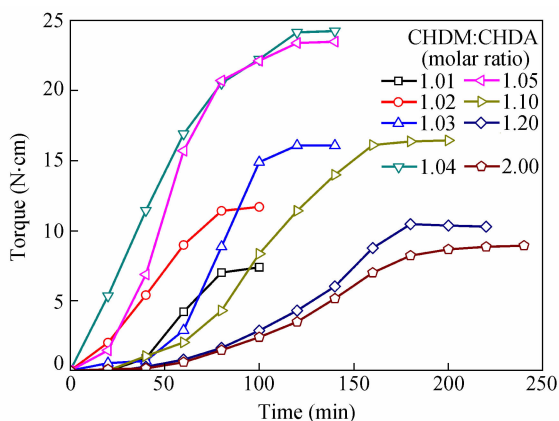


Fig. 8 Torque curves of polymerization-under-vacuum system with reaction time

2.5.2 缩聚温度

图 9 所示为 CHDM/CHDA 初始摩尔比为 1.03 和 1.04 时,PCCD 的数均分子量随缩聚温度的变化趋势图,可以看出,当温度达到 270~275℃ 时,分子量取得最大值;温度超过 275℃ 后,随着反应温度的升高,产物颜色变黄,分子量降低,当温度达到 290℃ 时,下降幅度达到 30% 以上,这与高缩聚温度时的降解等副反应有关,因此缩聚温度必须控制在合理的范围内.

3 结论

基于 1,4-环己烷二甲酸和 1,4-环己烷二甲

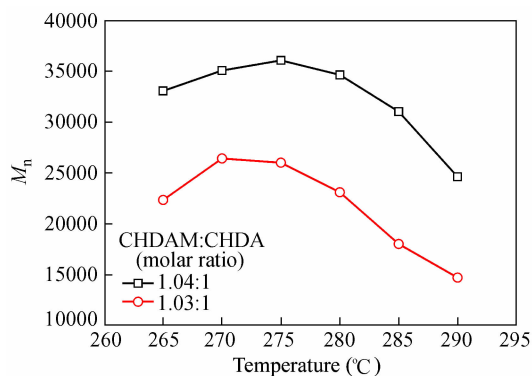


Fig. 9 Effect of temperature on molecular weight of PCCD

醇合成 PCCD 的直接酯化法,研究了 CHDM 和 CHDA 的顺反异构体含量对 PCCD 结晶性能和光学性能的影响规律,确定合成高透明无定型 PCCD 所需要的顺反异构体范围,在此基础上研究了原料配方包括催化剂和 CHDM/CHDA 初始摩尔比,以及聚合工艺包括缩聚时间和温度对 PCCD 的分子量影响规律,体现在:

(1)随着 CHDA 单体中顺式异构体含量的增加,结晶的趋势减弱,当顺式 CHDA 含量达到 40% 时,PCCD 呈无定型非晶态,透光率达到 89.3%. 因此控制 CHDA 单体顺式异构体含量在 40% 以上,可以获得高透明无定型 PCCD.

(2)所选的钛系类化合物中 TBT 的催化活性最好. 催化剂用量的增加可使得分子量增长,但幅度很小.

(3)随着 CHDM/CHDA 初始摩尔比的增加,PCCD 的分子量呈现先增加后下降的趋势,当 CHDM/CHDA 初始摩尔比为 1.04 时,分子量达到最大值. CHDM 较低的挥发性,导致 CHDM 只能稍微过量于 CHDA,以避免对分子量的影响.

(4)PCCD 分子量达到最大值所需要的缩聚时间随 CHDM/CHDA 初始摩尔比的增加而增加;缩聚温度过高,会导致分子量下降.

(5)初始摩尔比为 1.04:1 的 CHDM 和 CHDA,在 30 mg/kg 的钛酸四丁酯(TBT)催化作用下,于 275℃ 缩聚 120 min 后可以获得分子量最大的 PCCD.

REFERENCES

- 1 Masaya U. Polym Eng Sci,2004,44(10):1877~1884
- 2 Bingfen F. Polym Eng Sci,2004,44(4):814~824
- 3 Wimberger F R,Bruin de J G,Schoo H F. Polym Eng Sci,2003,43(1):62~70

- 4 Chen Yuhong(陈宇宏), Li Xi(李曦), Yuan Yuan(袁渊). Chinese patent, C08L, 101704995. 2011-11-30
- 5 Bimal R P, Gary F S. US patent, 5986040. 1999-11-16
- 6 Daniel J B, Corrado B, Annamaria C. US patent, C08g, 6828410. 2004-12-07
- 7 Bimal R P, Gary F S, Timothy E B. US patent, C08g, 5986040. 1999-11-16
- 8 Charles E S, William E C. US Patent, C08g, 5231218. 1993-07-27
- 9 Daniel J B, Taeseok J. Polymer, 2006, 47: 4094 ~ 4104
- 10 Chen Yuhong(陈宇宏), Li Xi(李曦), Yuan Yuan(袁渊). Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报), 2010, 36(6): 62 ~ 67
- 11 Kricheldorf H R, Schwarz G. Makromol Chem, 1987, 188: 1281 ~ 1294
- 12 Sandhya T E. Synthesis and Characterization of Aliphatic-aromatic Polyesters. Doctoral Dissertation of University of Pune, 2003
- 13 Siling M I, Laricheva T N. Russian Chemical Reviews, 1996, 65: 279 ~ 286
- 14 Alain F, Ernest M. Adv Polym Sci, 1982, 43: 52 ~ 142
- 15 Seidel U, Eckert T. Chem Fibers Int, 1999, 49: 27 ~ 29
- 16 Scheirs J, Long T E. Modern Polyesters. USA; John Wiley & Sons, 2003. 31 ~ 50
- 17 Pan Zuren(潘祖仁). Polymer Chemistry(高分子化学). 4th ed(第4版). Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 2005. 181 ~ 212
- 18 Kenneth T B, Carl T R, Douglas C M. GB patent, 1417738. 1973-02-22
- 19 Ravve A. Principles of Polymer Chemistry. 2nd ed. USA; Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. 250 ~ 258
- 20 Madorsky S, Straus S. J Polymer Sci, 1959, 36: 183

THE EFFECT OF POLYMERIZATION CONDITIONS ON THE MOLECULAR WEIGHT OF TRANSPARENT POLY(1,4-CYCLOHEXANEDIMETHYL-1,4-CYCLOHEXANEDICARBOXYLATE)

Yu-hong Chen, Mao-sheng Zhan

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education),
School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract Poly(1,4-cyclohexanedimethyl-1,4-cyclohexanedicarboxylate) (PCCD) polymers were prepared by melt polycondensation of 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (CHDA). The impact of *cis-trans* ratio of the incorporated CHDA on the phase and optical properties of PCCD was investigated, and the results indicated that amorphous PCCD with high transmittance can be obtained when the initial *cis*-CHDA content was no less than 40%. Three kinds of titanate compounds including tetrabutyl titanate (TBT), tetraisopropyl titanate (TPT) and TiO₂/SiO₂ blend (C-94) were used as catalysts in PCCD polymerization, and TBT exhibited the highest activity. The influence of TPT content on molecular weight was then investigated. GPC measurements, ¹H- and ¹³C-NMR tests were performed in order to evaluate the impact of the initial CHDM/CHDA molar ratios on PCCD's molecular weight. It was found that the molecular weight increased sharply when CHDM was used in slight excess and then decreased with increase of CHDM/CHDA molar ratio. The excess of CHDM over CHDA used for PCCD preparation must be controlled precisely in order to achieve high molecular weight because CHDM had relatively low volatility according to the NMR spectroscopy. Finally the effects of preparing conditions, such as polymerization time and temperature, were evaluated. Reaction time for obtaining the maximum molecular weight increased with increasing initial molar ratio of CHDM to CHDA. It was shown that the PCCD polyester prepared by the condensation of CHDM and CHDA (molar ratio of 1.04:1) in the presence of 30 mg/kg of TPT, with a residence time more than 120 min above 275 °C, had a desirably high molecular weight.

Keywords Poly(1,4-cyclohexanedimethyl-1,4-cyclohexanedicarboxylate), Amorphous, *Cis-trans* isomer, Molecular weight, Molar ratio