

·研究简报·

易水解聚酯的合成及其水解性能*

梁志梅 谭赤兵 钱毅勤 张大省**

(北京服装学院纤维材料工程系 北京 100029)

关键词 聚酯, 合成, 水解性, 易水解聚酯

作者合成了一种可纺性易水解聚酯, 由于其可与其他熔纺高聚物进行复合或共混纺丝, 制成海岛型纤维, 这种海岛型纤维只要经过热(碱)水处理, 就能形成微细纤维, 使该聚合物有着非常广泛的应用前景^[1]. 本文主要讨论这种可成纤易水解聚酯的合成及其水解性能.

1 原料

对苯二甲酸(PTA), 间苯二甲酸(IPA), 乙二醇(EG), 聚乙二醇(PEG1500), 1, 3-间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠(SIPE).

2 聚合物的合成

将单体 PTA、IPA 与 EG 进行直接酯化反应. PTA 与 IPA 以所要求比例加入, 醇酸摩尔比为 1.8, 催化剂(Sb_2O_3)的加入量为所合成聚酯(不包括 PEG)的 0.04wt%. 所合成产物供缩聚用. 按比例加入酯化产物、PEG、SIPE 及稳定剂, 进行缩聚反应. 升温至物料充分熔融后开启搅拌, 待第一滴流出物流出后约 1h 后缓慢抽低真空. 约 0.5h 后转高真空, 余压 13~65Pa, 反应 40min~1h, 充 N_2 解除真空并压出聚合体.

3 EHPET 性能表征

3.1 特性粘性 $[\eta]$ 准确称取 0.125g 样品溶于 25mL 的苯酚-四氯乙烷(1:1, wt)中, 于 25℃($\pm 0.1^\circ\text{C}$)恒温水浴中用乌式粘度计测定.

3.2 热性能 用 PE-DSC-4 分析, Al_2O_3 作参比物, 升温速度 20℃/min, N_2 气氛.

3.3 水解性能 将合成的样品造粒, 在真空烘箱中干燥后的样品在自制压片机上制成厚度为 0.5mm 左右的薄片, 所得压片用于水解测试. 将一定大小的压片恒重(W)后, 用细目钢网包住, 称其总重(W_1). 然后置于一定温度热(碱)水中规定时间后取出, 烘干, 称重(W_2), 用下式计算减量率:

$$X = \frac{W_1 - W_2}{W} (\%)$$

4 聚合物的合成和热性能

有文献指出^[2], 在阳离子染料可染聚酯(CDP)的合成中, SIPE 的添加, 很易发生自聚现象. EHPET 合成过程中, 添加的 SIPE 比 CDP 的合成中多, 更易发生自聚现象. 一旦

* 1998-02-23 收稿, 1998-09-30 修稿; ** 通讯联系人

发生自聚,将影响 EHPET 的水解性.

SIPE 的添加还会使熔体粘度增高.据文献[2]报道,CDP 熔体的粘流活化能随 SIPE 添加量的增加呈直线关系增长. EHPET 合成中由于 SIPE 添加量多,更明显地存在这种问题,这可能是由于 SIPE 引入大分子链后,磺酸基团的极性使得大分子间相互作用力加强,从而限制了大分子链的运动,而空间位阻的加大可能是另一原因.从表 1 中可以看到 SIPE 的添加对熔体粘度的影响.由于出料时功率一致,即熔体粘度大致相同,随着 SIPE 的增加,反应时间缩短,即 SIPE 的增粘作用加剧.从表 1 中也可以知道 SIPE 的添加大大缩短了缩聚时间(与 PET 相比),在抽高真空后 1h 左右即可出料.从表 2 中的样品 1[#]~5[#] 可以看到,虽然熔体粘度(反映在出料功率上)大致相同,但因 SIPE 的用量不同,所合成样品的分子量(反映在特性粘数上)不同.所含 SIPE 越多,其特性粘数越小.即要获得相同特性粘数的聚合体, EHPET 势必要比纯 PET 具有更高的熔体粘度.以上现象正表明了 SIPE 的增粘作用.相反,从样品 6[#]~8[#] 中可以看出,随 PEG 含量的增加,在出料功率相同的情况下,所合成样品的特性粘数随之增大,这是由于聚醚柔性链的加入,使链段活动能力增加,对 SIPE 的增粘作用起到调节作用,这也是本合成添加 PEG 的原因之一.

样品的热性能举例如图 1. 图中 a 为第一次升温曲线,然后迅速降温, b 为第二次升温曲线.从图 1 可知,所合成的 EHPET 的玻璃化温度(T_g)和熔融温度(T_m)都比 PET 的相应值低,而冷结晶温度(T_c)较 PET 为高,而且峰幅变宽.也正是由于结晶峰与熔融峰比较接近,未结晶样品在一次升温过程中难以同时测得 T_c 和 T_m .因而采用上述方法,两次升温分别测得 T_c 和 T_m .造成上述结果的原因本质是由于 IPA、PEG、SIPE 等的加入,破坏了 PET 大分子链原有的结构规整性,使分子间作用力下降,虽然极性基团— SO_3Na 的引入,会在一定程度上增加分子间作用力,但也有极大的空间位阻效应,最终结果导致分子间作用力下降.从而使 T_m 下降, T_c 升高. T_g 降低则是由于柔性链 PEG 的加入,使大分子链段更易活动的缘故.

5 化学结构对水解性的影响

所合成的不同系列样品的水解性测试结果见图 2(各曲线均是在其它条件不变,只改变某一组分含量所得的系列样品的水解性能).

从图 2 中可知, EHPET 水解性随 SIPE、IPA 含量的增加而增大,在本研究的体系范围内, SIPE 添加量超过 12%, IPA 添加量超过 15% 后减量率便可达 100%,但随 PEG 含量的增加而降低.对此可做如下解释:

Table 1 The reaction time versus the content of SIPE

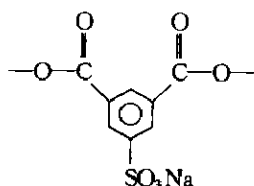
SIPE(mol%)	3	9	11	13	15
Reaction time(min)	70	65	60	48	44

Table 2 The composition and viscosity of polymers

Sample	SIPE ^{a)}	IPA ^{b)}	PEG ^{c)}	$[\eta]$
1 [#]	3	20	15	0.5734
2 [#]	9	20	15	0.5536
3 [#]	11	20	15	0.5327
4 [#]	13	20	15	0.5320
5 [#]	15	20	15	0.4782
6 [#]	13	15	7	0.3556
7 [#]	13	15	10	0.4652
8 [#]	13	15	20	0.5117

a) Molar percent of SIPE in the total acids; b) Molar percent of IPA in PTA and IPA; c) Weight percent of PEG in total polymer

① SIPE 的间位结构



不仅破坏了大分子链的规整性,改变了苯

环的平面结构,而且 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 是极性亲水基团,有利于水的侵入,同时磺酸基团的吸电子效应使水解变得更加激烈.添加的越多,大分子聚集态松散程度越大,电子效应越明显.

② IPA 的间位结构也同样破坏了分子链的规整性,有利于水分子的进入.但其对水解性的贡献不及 SIPE,加入 IPA 更重要的原因在于适当减少 SIPE 的用量,在保证水解性的前提下,改善由于 SIPE 的加入给聚合造成的困难.

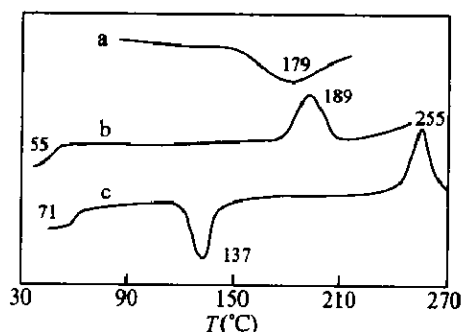


Fig.1 DSC spectra of polymers; a) EHD PET (1st heating); b) EHD PET (2nd heating); c) PET. EHD PET: SIPE (10%), PEG (10%), IPA (7%)

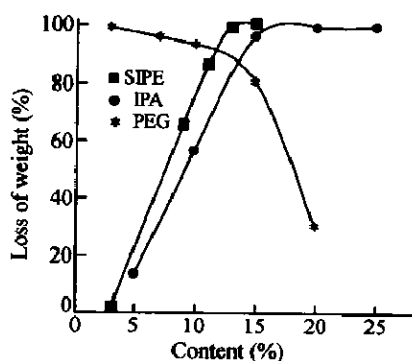


Fig.2 The influence of chemical structure on the hydrolytic degradation (in water without NaOH, 95°C, 4min)

③ PEG 作为柔性链引入大分子中,破坏了聚酯分子的刚性结构,使 T_g 降低,有利于水分子的渗透、溶胀.同时聚醚本身易溶于水,这些都应有利于 EHD PET 水解性的提高.但在图 2 中,随 PEG 的增加,减量率反而下降,尤其在超过 15% 时,下降的速度明显增加,这可能是由于实验方法造成的. PEG 水解下来时,会以“粘稠状”附着于细钢网表面,影响了水的进一步的侵入,导致了图 2 中 PEG 系列的变化规律.

6 物理条件对水解性的影响

6.1 水温及时间对水解性的影响 7# 样品在不同温度清水中,不同时间内的减量率结果见图 3.从图 3 中清楚可见,相同温度下随时间的延长减量率增加,随温度的增加在相同的时间内减量率也增加.这说明温度越高,时间越长,越有利于水分子的渗透,水解加剧.90°C 以上时,水解速率很快,3min 以上基本完全水解;而温度降低时,水解速率显著减缓(70°C 时,9min 内的溶除率只有 59.7%),可见温度是一个很重要的水解条件.

6.2 碱浓度对水解性的影响 图 4 表示拉伸 3 倍的 EHD PET 样品在不同碱浓度的水溶液中的减量率的变化.在相同的水解时间内,碱浓度越高,水解速率加剧,减量率越大.

6.3 拉伸对水解性的影响 将不同拉伸倍数的 7# 样品在水中进行水解性测试,结果如图 5.随着拉伸倍数的增加,减量率下降.

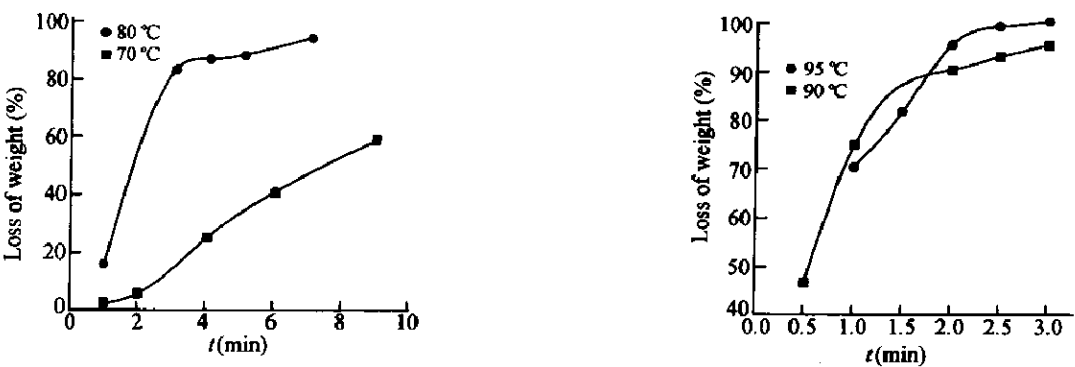


Fig. 3 The influence of temperature on the hydrolytic degradation

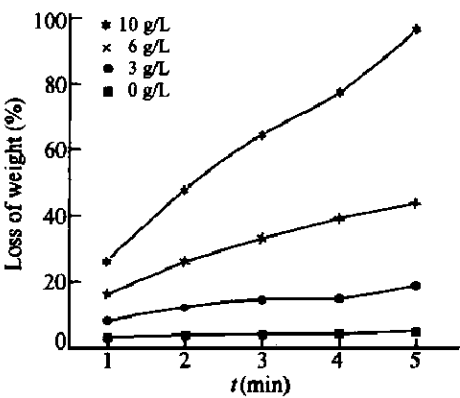


Fig. 4 The influence of NaOH concentration on hydrolytic degradation (7[#], 95°C, λ = 3)

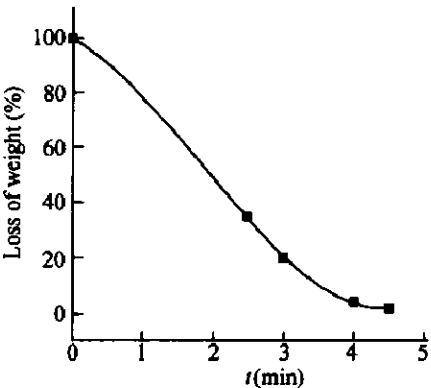


Fig. 5 The influence of draw ratio on hydrolytic degradation (in water, 7[#], 95°C, 8min)

6.4 纤维不同处理条件对水解性的影响 7[#]

纤维样品分别进行未拉伸、拉伸未定型及拉伸定型处理后水解试验结果见图 6,三个试样在清水中的减量率依次下降.拉伸过程中样品的不稳定结构减少,样品的低序区(非晶区)的大分子沿样品轴向的取向度大大提高,同时样品的密度、结晶度均增大.另外,大分子沿轴向取向,形成并增加了氢键、偶极键及其他类型的分子间力,因此拉伸后的样品较未拉伸样品的水解性差.而拉伸未定型样品经拉伸后所得的超分子结构(结晶、取向)尚不完整,且不够稳定.虽然拉伸时所发生的形变大部分是不可恢复的塑性形变,且往往已因结晶作用而得到固定,但有一小部分在室温下会因拉伸张力的松弛而回复,更多的部分则会在随后受热或受湿处理

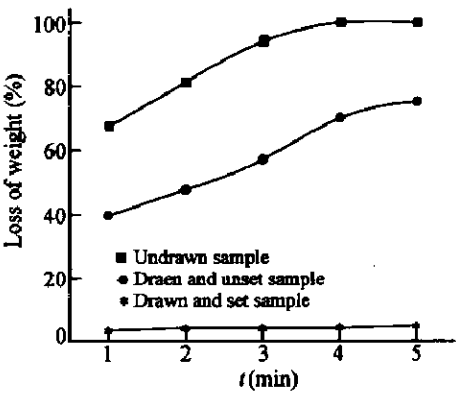


Fig. 6 The curves of solubility versus treatment condition (7[#], 90°C)

时发生收缩回复^[3], 因而只经拉伸未经定型的样品较拉伸定型样品的水解性为好。

REFERENCES

- 1 Zhang Dasheng(张大省), Li Yanli(李燕立), Liang Zhimei(梁志梅), Nan Ting(南霆), Fu Zhongyu(付中玉), Chen Ying(陈英), Wang Rui(王锐), Tian Fang(田芳), Jiang Jiaodong(姜胶东). Preprints for Sino-Japan Symposium on Fiber and Functional Polymer Processing(中日纤维·高分子功能加工学术研讨会论文集). Hangzhou(杭州): 1997. 25~30
- 2 Zhang Dasheng(张大省). Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业), 1992, 15(1): 25~29
- 3 Dong Jizhen(董纪震), Sun Tong(孙桐), Wu Hongren(吴宏仁). Technology of Synthentic Fibers(合成纤维生产工艺学), Beijing: Textile Industry Press(纺织工业出版社), 1981. 495~496

STUDY ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF EASY HYDROLYTIC DEGRADATION POLYESTER

LIANG Zhimei, TAN Chibing, QIAN Yiqin, ZHANG Dasheng

(Department of Fiber Materials Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

Abstract Easy hydrolytic degradation polyester (EHPET) is synthesized by esterification polycondensation using terephthalic acid (PTA), isophthalic acid (IPA), poly(ethylene glycol)(PEG), ethylene glycol(EG), and 1,3-di-(2-hydroxyl ethyl) isophthalate 5-sulfonic acid sodium (SIPE). This kind of copolymer is hydrolytic degradable in hot water or NaOH solution. During the synthesis of EHPET, the melt viscosity is increased with the addition of SIPE, while decreased with the addition of PEG. In contrast with common polyester, the crystalline temperature of EHPET is higher, at the same time, the melting temperature and glass transition temperature are lower. The hydrolytic degradation behaviors change with the chemical composition, physical structure, and the hydrolytic conditions of EHPET. The hydrolytic degradation property is improved by the increase of proportion of SIPE and IPA during the synthesis. The increase of the temperature and the concentration of NaOH solution also accelerate the hydrolytic degradation. Compared with as-spun fiber, the hydrolytic degradation of the drawn and set fiber decreases.

Key words Polyester, Synthesis, Hydrolytic degradation, EHPET