

非晶聚对苯二甲酸乙二酯的制备与表征*

苏辰宇 张广利** 张鸿志

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 通过单体酯交换法和聚 2,6-萘二甲酸乙二酯(PEN)与低分子量 PET 酯交换的方法分别合成了一系列 NPA/TPA/EG 和 IPA/TPA/EG 共聚酯.随着 NPA 或 IPA 单元含量的增加,等温结晶速度迅速降低,共聚物的结晶性降低甚至非晶化.由 NMR 分析得知单体酯交换法与聚合物酯交换法得到的共聚酯 NPA/TPA/EG 序列分布相近,链结构都接近完全无规.由 DSC 结果分析,随共聚单体含量的增加,熔点和熔融热降低,结晶度也随之降低.当 NPA 或 IPA 含量达到 20% 时,可以得到非晶的共聚酯(APET).本文还对共聚物组成与结晶温度的关系进行了表征.

关键词 非晶 PET, 共聚酯, 间苯二甲酸, 2,6-萘二甲酸, 序列分布

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种常用的热塑性聚酯,由于其优良的性能被广泛应用于纤维、薄膜和包装材料,尤其是饮料包装瓶的生产.但由于在通常温度下结晶速度缓慢,加热时又会出现结晶现象,造成了对成型制品在尺寸稳定性等性能的不利影响^[1],不仅不利于扩展其作为工程塑料应用,而且在它作为透明包装材料的应用方面也受到了使用温度的限制.目前研究广泛的改性 PET 的方法主要有增韧改性,例如采用弹性体的接枝改性和多元共混改性.加入成核剂可以提高 PET 的结晶速度,但至今未获得令人满意的结果.改性 PET 的另一途径是通过共混或共聚的方法使其非晶化,以消除结晶带来的弊端. PEN^[2]、主要由对羟基苯甲酸聚合得到的液晶高分子^[3]、聚碳酸酯(PC)^[4,5]和 U-Polymer^[6]都可以作为共混组分来破坏 PET 的结晶性能,以得到非晶聚对苯二甲酸乙二酯(APET).加入共聚单体进行共聚同样可以达到非晶化的目的.这些共聚单体主要有间苯二甲酸(IPA)、2,6-萘二甲酸(NPA)、环己烷二醇(CHDM)等.但在所见报道中对所得 APET 的结构-性能关系的系统研究较少^[7-9].

本文分别用单体和聚合物酯交换法合成了不同低含量共聚单体的 IPA/TPA/EG 和 NPA/TPA/EG 共聚酯,得到了非晶 PET.通过 NMR 方法用二元共聚理论研究了共聚酯的序列分布,并通过 DSC、WAXD 和等温结晶速度研究了结晶热

效应的变化和共聚单体对 PET 链段结晶能力的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

2,6-萘二甲酸二甲酯(DMN),东京化成工业株式会社.间苯二甲酸(IPA),上海试剂一厂.间苯二甲酸二甲酯(DMI),由 IPA 与甲醇在浓硫酸催化下酯化,用乙醇重结晶.低分子量 PET(特性粘度 0.08dL/g,熔点 250~254℃,应是四聚体^[10]),燕山石化提供.聚 2,6-萘二甲酸乙二酯(PEN),日本帝人公司.其它试剂均为化学纯商品试剂.

1.2 IPA/对苯二甲酸(TPA)/乙二醇(EG)共聚酯的合成

在装有机械搅拌和蒸馏冷凝管的 100mL 三口瓶中依次加入 15.535g (0.080mol) DMT, 3.884g(0.020mol)DMI 和 15.5g(0.25mol)乙二醇.抽真空,通入高纯氮,反复三次.在氮气保护下将盐浴升温至 200℃开始常压反应 1h.盐浴升温至 210℃,当无甲醇蒸出时更换接收瓶并加入 5mg Sb₂O₃ 和 5mg 亚磷酸三苯酯(TPP),盐浴升温至 270~280℃,开始逐渐减压,在 67Pa 真空度下聚合 2h,在氮气保护下出料,得到共聚酯 TI-5.

按照上述相同方法改变不同比例合成了一系列 IPA/TPA/EG 共聚酯 TI-1~TI-4,见表 1.

* 2000-07-15 收稿,2000-09-30 修稿;北京市自然科学基金(基金号 2982018)资助课题; ** 通讯联系人

Table 1 Inherent viscosity of IPA/TPA/EG copolyesters and NPA/TPA/EG copolyesters*

Copolyester	IPA unit in feed (mol%)	Inherent viscosity (dL/g)	Copolyester	NPA unit in feed (mol%)	Inherent viscosity (dL/g)
TI-1	2	0.75	TN-6	2	0.85
TI-2	5	0.91	TN-7	5	0.80
TI-3	10	0.78	TN-8	10	0.78
TI-4	15	0.86	TN-9	15	0.82
TI-5	20	0.86	TN-10	20	0.77

* Prepared by transesterification of polymers

1.3 通过单体酯交换法合成共聚酯 NPA/TPA/EG

在装有机械搅拌和蒸馏冷凝管的 100mL 三口瓶中依次加入 16.506g (0.085mol) DMT, 3.664g (0.015mol) DMN 和 15.5g (0.25mol) EG. 抽真空, 通入高纯氮, 反复三次. 在氮气保护下将盐浴升温至 200℃ 开始常压反应 1h. 盐浴升温至 210℃, 当无甲醇蒸出时, 更换接收瓶并加入适量 Sb₂O₃ 和 TPP, 盐浴升温至 280℃, 并开始逐渐减压, 在 67Pa 真空度下聚合 2h, 在氮气保护下出料, 得到共聚酯 TN-4.

按照上述相同的方法改变不同比例合成了一系列 NPA/TPA/EG 共聚酯 TN-1~TN-3 和 TN-5, 见表 2.

Table 2 Inherent viscosity of NPA/TPA/EG copolyesters*

Copolyester	NPA unit in feed (mol%)	Inherent viscosity (dL/g)
TN-1	2	0.94
TN-2	5	0.91
TN-3	10	0.89
TN-4	15	0.68
TN-5	20	0.66

* Prepared by transesterification of monomers

1.4 通过 PET/PEN 酯交换合成 NPA/TPA/EG 共聚酯

在装有机械搅拌和蒸馏冷凝管的 100mL 三口瓶中依次加入 16.32g 低分子量 PET, 3.64gPEN, 5mg Sb₂O₃ 和 5mg TPP. 盐浴升温至 200℃, 抽真空, 通入高纯氮, 反复三次. 盐浴升温至 280℃, 并开始逐渐减压, 在 67Pa 真空度下反应 2h, 在氮气保护下出料, 得到共聚酯 TN-9.

按照上述相同方法改变不同比例合成了一系列 NPA/TPA/EG 共聚酯 TN-6~TN-8 和 TN-10, 见表 1.

1.5 性能表征

WAXD 在 Rigaku X 射线衍射仪上测定, CuK α 射线源; 示差扫描量热在 DSC 2010 (TA Instruments Inc.) 上测定, 样品重 5~6mg, 首先在 280℃ 处理 30s, 液氮中淬火. 特性粘度是在以四氯乙烷/对氯苯酚 (40/60, V/V) 为溶剂, 于 30℃ 下测定. 等温结晶速度在 DPL- II 型结晶速度仪上测定, 结晶炉温度 140℃. 核磁共振谱是以 CF₃COOD 为溶剂, 在 Bruker ARX-400 NMR 核磁谱仪上测定的.

2 结果与讨论

2.1 对 NPA/TPA/EG 共聚酯序列分布的研究

在 NPA/TPA/EG 共聚酯中, 分子链中的 EG 可能有 4 种连接方式, 即 N-E-N, T-E-T, N-E-T, T-E-N (其中 T, N 分别表示对苯二甲酸单元和 2, 6-萘二甲酸单元, E 为乙二醇单元). 图 1 显示了 TN-5 的 NMR 图谱, 在 $\delta = 4.8 \sim 5.0$ 之间有三个吸收峰, 是 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 在不同化学环境下给出的不同化学位移. N-E-T 与 T-E-N 连接中二亚甲基的氢不可区分, 表现为一个峰, 而 NEN 连接和 TET 连接中吸收峰的位置分别约在 $\delta = 4.9$ 和 $\delta = 4.8$ 处^[11].

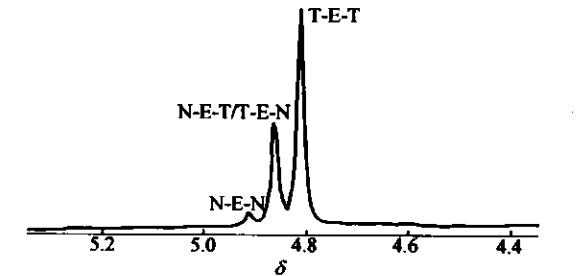


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of copolyester TN-5

由三个峰的积分强度比可以计算出 N-E-N、T-E-T 和 N-E-T (包括 T-E-N) 连接所占的比例 f . 从结构上看, NPA/TPA/EG 共聚酯可以看作二元共聚物. 根据文献 [12~14] 研究不同二元酸与二元醇形成共聚酯的序列分布结果, 由式 (1)~(3) 可求得共聚酯中 N-E-N 和 T-E-T 的平均序列长度 (L_{nN} 和 L_{nT}) 和无规度 (B), 结果列于表 3.

$$L_{nN} = 1/P_{NET} = \frac{f_{NET} + 2f_{NEN}}{f_{NET}} \tag{1}$$

$$L_{nT} = 1/P_{TEN} = \frac{f_{NET} + 2f_{TET}}{f_{NET}} \tag{2}$$

$$B = P_{\text{NET}} + P_{\text{TEN}} \quad (3)$$

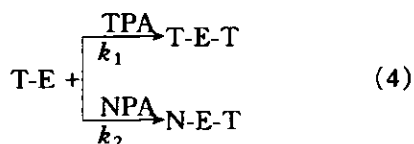
式中 P_{NET} , P_{TEN} 分别为 N-E-T 和 T-E-N 连接出现的几率。

无规度 $B=2$ 时共聚物是交替共聚, $B=0$ 时为嵌段共聚, B 越接近于 1, 则共聚物的无序程度越大, 对于完全无规的共聚物 $B=1$ 。由表 3 数据可知, TN-5 与 TN-10 的无规度都接近于 1 并且 L 值相近, 可见用单体 DMN 和聚合物 PEN 进行酯交换所得共聚酯序列分布相似, 都接近完全无规。Aoki 等报道的 PET/PEN 共混物的 B 值只有 0.4~0.6^[15], 可见由酯交换法制备的共聚酯比共混的产物更接近无规。比较 TN-3 和 TN-5 的数据可知当 NPA 单元含量增加一倍时, N-E-N 连接的长度 (L_{NN}) 稍有增加, 而 T-E-T 的序列长度 (L_{TT}) 约降低一半。

Table 3 Sequence distribution of TN-3, TN-5 and TN-10

Sample	f_{NEN}	f_{NET}	f_{TET}	L_{NT}	L_{NN}	B	m
TN-3	0.022	0.187	0.791	9.44	1.24	0.915	1.0
TN-5	0.044	0.323	0.633	4.92	1.27	0.988	1.0
TN-10	0.058	0.314	0.628	5.0	1.37	0.981	1.0

Nicely 等^[16]曾对 TPA-EG-PHB (PHB 表示对羟基苯甲酸) 二元共缩聚体系不同序列长度链段分布进行了研究。针对本文中二元酸与二元醇形成的共聚酯我们进行了类似的推导:



在无规共聚的情况下反应速度常数 $k_1 = k_2$, 则:

$$P_{\text{TET}} = \frac{k_1 [\text{TPA}] [\text{TPA}]}{k_1 [\text{TPA}] [\text{TPA}] + k_2 [\text{TPA}] [\text{NPA}]} = \frac{1}{1+X} \quad (5)$$

式中:

$$X = \frac{[\text{NPA}]}{[\text{TPA}]} \quad (6)$$

引入一修正因子 m , 对于 NPA/TPA/EG 共聚酯, 其中 T-E-T 相接的几率

$$P_{\text{TET}} = \frac{m}{1+X} \quad (7)$$

完全无规共缩聚时, $m=1$, m 值越大共聚物越偏离无规结构。

由式(2)可以得到分子链中 TPA 单元的下一个单元是 NPA 的几率 P_{TEN} , 根据归一化条件, 可以求得分子链中 TPA 单元的下一个单元还是 TPA 的几率 P_{TET} :

$$P_{\text{TET}} = 1 - P_{\text{TEN}} = 1 - \frac{f_{\text{NET}}}{f_{\text{NET}} + 2f_{\text{TET}}} \quad (8)$$

由式(8)计算的 P_{TET} 与通过 TPA、NPA 原料配比计算的理论值(式 7)对比可以得到 m 值, 见表 3。由 $m=1$ 的结果可见共聚酯 TN-3、TN-5 和 TN-10 都是接近无规的。这与上面根据无规度(B)判定共聚酯接近完全无规的结论是一致的。

为进一步理解 PET 不同长度链段的序列分布, 将二元共聚物中某一结构单元 A 重复相接 n 次, 即序列长度为 n 的几率 $P_{\text{An}} = [P_{(\text{A}-\text{A})}]^{n-1} \cdot [1 - P_{(\text{A}-\text{A})}]$ 的理论^[16,17]用于共聚酯 NPA/TPA/EG, 序列长度为 n 的 PET 序列中 TPA 基元摩尔数占总 TPA 摩尔数的百分数可表达为:

$$Z = n \left(1 - \frac{m}{1+X} \right)^2 \left(\frac{m}{1+X} \right)^{n-1} \quad (9)$$

其中 n 为自然数, 表示 PET 序列长度。按(9)式可以计算 TN-3 和 TN-5 中的不同 n 值的 PET 序列分布, 得图 2。当 NPA 含量为 10% (TN-3) 时, 其分布极大值在 $n \sim 10$ 处, 且曲线平缓, 说明分布较宽, 直至 $n=30$ 都有相当的比例。当 NPA 含量加倍后, 其分布曲线极大值在 $n=5$ 处, 且 $n>5$ 时, Z 值随 n 值增大而急剧下降。相对于 TN-3, 在 TN-5 中较长 PET 序列的含量明显降低, 即从图 2 也可以看出 TN-5 中的平均序列长度 L_{NT} 远小于 TN-3 中的平均序列长度 L_{NT} 。

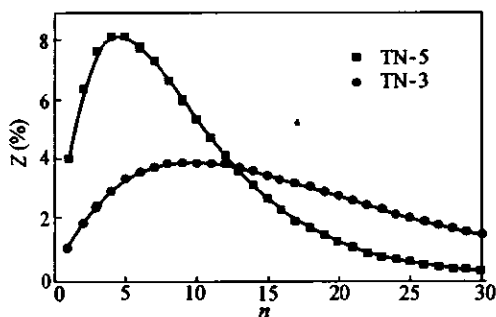


Fig. 2 Sequence distribution of TN-3 and TN-5

2.2 共聚单体对聚合物结晶性能的影响

在做示差扫描量热(DSC)实验时, 淬火样品第一次升温速度为 20K/min, 加热至 300℃ 并保持 10min 使其充分熔融, 后以 5K/min 速度降至

室温使其充分结晶. 第二次升温速度为 10K/min. 在第一次升温时, DSC 曲线表明 NPA 或 IPA 含量在 10% 以下的样品全部出现结晶和熔融现象. 第二次升温时只有共聚单元含量 10% 的样品出现结晶峰, 这是由于随共聚单体含量的增加使结晶速度下降, 含量达 10% 的样品在降温速度为 5K/min 的条件下并不能完全结晶. 含量低于 10% 的样品则降温时充分结晶, 当含量达 15% ~ 20% 时, 大大降低了共聚物的结晶能力, 甚至使共聚物非晶化. 由 DSC 分析可以认为, 当 2,6-萘二甲酸或间苯二甲酸单元含量达到 15% 时, 所得共聚酯接近非晶共聚酯, 而达到 20% 时, 便得到了非晶共聚酯. 这是随着共聚结构单元的引入使得 PET 链段被打断, 破坏了 PET 分子链的规整性, 降低了它的结晶能力造成的结果.

用 T_m 表示 DSC 测量第二次升温过程中的熔点, T_c 表示在第一次升温时的结晶温度. 图 3 显示了共聚酯 T_m 和 T_c 与共聚结构单元 NPA、IPA 含量的关系. 共聚单体的 mol% 含量达 2% 时即出现共聚酯结晶温度的降低, 但随着共聚单体含量的增加结晶温度又逐渐升高. 这一现象可能是随少量共聚单体的加入, 对 PET 分子链的规整性破坏不大, 反而降低了结晶过程中分子链运动所需的活化能, 因而使结晶温度有所降低, 但随着共聚单体含量的增加, 共聚酯中 PET 平均序列长度迅速下降, 导致结晶变得困难, 致使结晶温度升高. 熔点随共聚单体含量的升高而降低这一点是不难理解的.

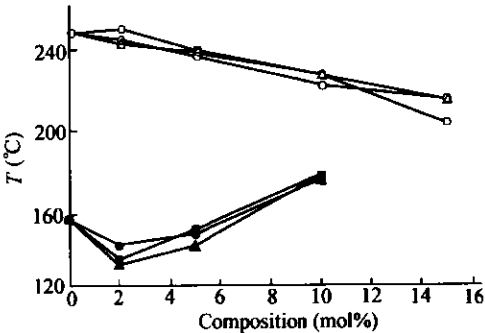


Fig. 3 Dependence of T_m and T_c on IPA/NPA content
Solid symbol: T_c ; Open symbol: T_m ; Square: TI series;
Circle: TN1-4; Triangle: TN6-9

图 4 显示了 DSC 测量第二次升温过程中的共聚酯熔融焓 ΔH_m 与共聚结构单元 NPA、IPA 含量的关系. 由图可以看出 ΔH_m 随共聚结构单

元含量增加而降低. WAXD 结果表明, 共聚酯结晶实际是 PET 链段的结晶, 结晶度可以由 ΔH_m 与 PET 的 ΔH_m^0 (166J/g^[18]) 之比求得^[19]. 表 4 列出了计算得出的相应结晶度 (f_c), 可以看出共聚酯的结晶度随共聚结构单元 NPA、IPA 含量升高而降低.

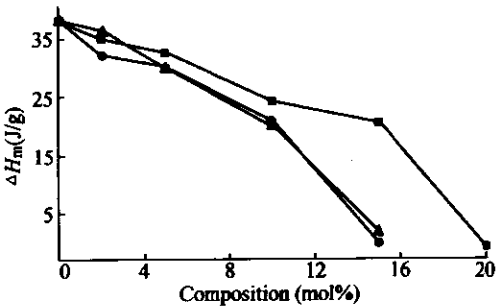


Fig. 4 Dependence of ΔH_m on NPA, IPA content
Square: TI series; Circle: TN1-4; Triangle: TN6-9

Table 4 The crystallinities of copolyesters			
Composition (mol %)	IPA/TPA/EG copolyester	NPA/TPA/EG copolyester *	NPA/TPA/EG copolyester **
2	0.214	0.197	0.222
5	0.201	0.186	0.183
10	0.149	0.129	0.123
15	0.128	0.005	0.014

* Prepared by transesterification of monomers;
** Prepared by transesterification of polymers

为了进一步研究 TN-5 的非晶性质, 将该样品在 140℃ 下退火处理 2h, 通过 WAXD 与未经退火处理的 PET 进行比较. 图 5 为 PET 与 TN-5 的 WAXD 图谱. 由图可以在 $2\theta = 23^\circ, 26^\circ$ 处辨认出两个衍射峰. $2\theta = 23^\circ, 26^\circ$ 分别对应于 PET 均聚

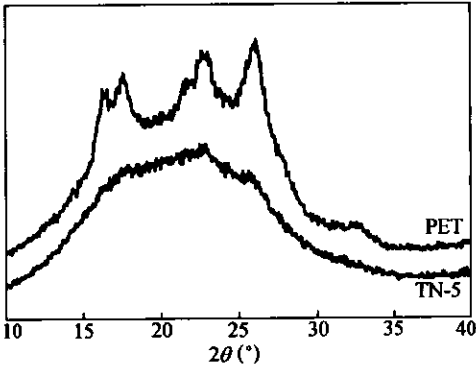


Fig. 5 WAXD patterns for PET and the annealed copolyester TN-5

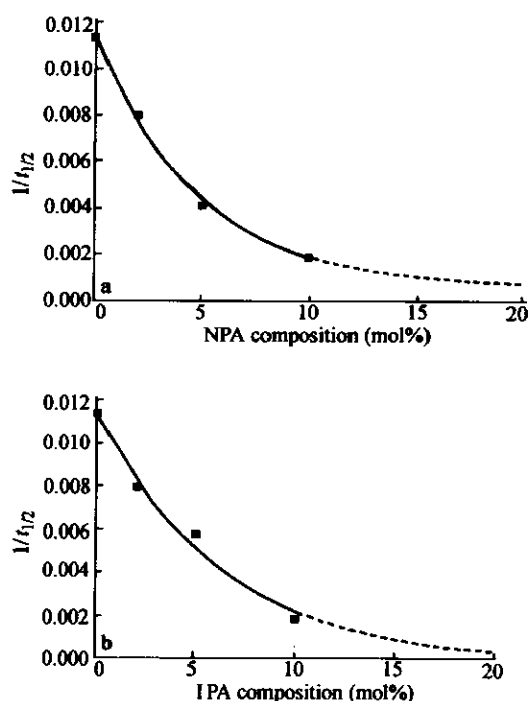


Fig. 6 Isothermal crystallization of copolyesters
a) NPA/TPA/EG; b) IPA/TPA/EG

物的(110)、(100)面的衍射^[20],结晶应归属于共聚酯的 PET 链段.这一现象说明 2,6-萘二甲酸基元含量为 20% 的共聚酯 TN-5 在长时间高温处理过程中,大分子链获得了足够的能量和时间实现了 PET 链段结晶过程的分子运动.用 DSC 的方法检测不到这种现象,是因为 DSC 是一种相对快速的测量过程,共聚单体含量高时,PET 链段结晶速度很慢而不能在 DSC 上显现出来而造成的.这一现象还说明共聚酯 TN-5 并非严格意义上的非晶共聚酯,虽然用 DSC 法检测不出它的结晶性质,但经较长时间热处理,还会部分结晶.

共聚酯的等温结晶速度与共聚结构单元 NPA,IPA 含量的关系见图 6.由图 6 可见随着共聚结构单元 NPA,IPA 含量增加,结晶速度急剧下降.随着共聚单元结构的引入分子链的规整度迅速下降,结晶能力也迅速下降,结晶速度变慢.当共聚结构单元含量在 15% 以上时,由于只能发生微弱的双折射现象,结晶完全时间均在 1h 以上,用解偏振光法无法准确测出 $t_{1/2}$.

REFERENCES

- 1 Tsutsumi N, Nagata M. Encyclopedia of Polymeric Materials. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996. 6110~6114
- 2 Suzuki M, Sato K. Eur Pat Appl, EP 899285. 1999-03-03
- 3 Plastic World, 1995, 53(7): 44~50
- 4 Nassar T R, Paul D R, Barlow J W. J Appl Polym Sci, 1979, 23(1): 85~89
- 5 Denchev Z, Duchesne A, Stamm M, Fakirov S. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 429~440
- 6 Kimura M, Salee G, Porter R S. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 1629~1638
- 7 Lee S C, Yoon K H, Park I H. Polymer, 1997, 38(19): 4831~4835
- 8 Yu Jiayan, Li Baozhong, Lee Seungwoo, Ree Moonhor. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 1191~1195
- 9 Ihm D W, Park S Y, Chang C G, Kim Y S, Lee H K. J Polym Sci, Polym Chem, 1996, 34: 2841~2850
- 10 Lawton E L, Ringwald E L. Polymer Handbook. 3rd ed, New York: John Wiley & Sons Press, 1989. Part IV: 50
- 11 Stewart M E, Cox A J, Naylor D M. Polymer, 1993, 34: 4060~4067
- 12 Yamadera R, Murano N. J Polym Sci, 1967, 5: 2259~2268
- 13 Lee S C, Yoon K H, Park I H, Kim H C, Son T W. Polymer, 1997, 38(19): 4831~4835
- 14 Jun H W, Chae S H, Park S S, Myung H S, Im S S. Polymer, 1999, 40: 1475~1480
- 15 Aoki Y, Li L, Amari T, Nishimura K, Arashiro Y. Macromolecules, 1999, 32: 1923~1929
- 16 Nicely V A, Dougherty J T, Renfro L W. Macromolecules, 1987, 20: 573~578
- 17 Zhang Guangli(张广利), Yan Fengqi(阎丰琪), Li Yong(李勇), Wang Zhen(王震), Pan Jingqi(潘景歧), Zhang Hongzhi(张鸿志). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (1): 77~81
- 18 Illers K H. Colloid and Polym Sci, 1980, 258: 117~124
- 19 Mo Zhishen, Zhang Hongfang. J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys, 1995, C35(4): 555~580
- 20 James E Mark. Physical Properties of Polymers Handbook. New York: AIP Press, 1996. 411

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF AMORPHOUS POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

SU Chenyu, ZHANG Guangli, ZHANG Hongzhi

(*Department of Polymer Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Copolyesters based upon ethylene glycol (EG), terephthalic acid (TPA) and 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid(NPA) or isophthalic acid(IPA) of different composition were synthesized by transesterification polycondensation of monomers or polymers. With the involvement of IPA or NPA moieties in the chains, the copolyesters became less crystallizable or amorphous, and the isothermal crystal growth rate decreased rapidly. The H^1 -NMR studies of the copolyesters NPA/TPA/EG showed that the samples prepared by different method exhibited a similar random sequence distribution. DSC measurements indicated that the copolyesters NPA/TPA/EG or IPA/TPA/EG are amorphous if the contents of moieties NPA of IPA are higher or equal to 20 mol%. The WAXD of the copolyester sample containing 20 mol% NPA moieties, after an anneal at 140°C for 2 hours, exhibited some weak diffraction peak, which is attributed to the crystals of PET moiety in the copolyester. Due to the introduction of IPA or NPA moieties, the melting temperatures and the cooling crystallization temperatures of the copolyesters were changed.

Key words Amorphous poly(ethylene terephthalate), Copolyester, Isophthalic acid, 2, 6-Naphthalenedicarboxylic acid, Sequence distribution