

聚对苯二甲酸乙二酯的结晶性能研究

V. 合成树脂用的催化剂的影响

杨始堃 杨 炜 陈玉君

(中山大学高分子研究所, 广州)

摘 要

用酯交换法合成了二个不同催化剂系列的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET), 并用 DSC 研究了催化剂对 PET 结晶性能的影响。以过冷程度、过热程度、熔体结晶峰等表征它们的结晶性能。结果表明: 催化剂中金属元素的电负性(或 $\lg \beta_1$) 不仅与其催化活性有关, 而且在一定程度上影响 PET 的结晶, 可能是催化剂中金属离子的存在加速了结晶的成核速度。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯、结晶性、差示扫描量热、催化剂的电负性

关于聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 合成用催化剂对其结晶性能影响的报道甚少, 本文用酯交换工艺路线合成了不同催化剂体系的 PET 共两个系列的样品, 应用差示扫描量热 (DSC) 对这些树脂的非等温结晶性能进行测定和表征。研究结果表明: 催化剂对 PET 结晶性能有明显影响, 并有一定的规律可循。

催化体系对酯交换反应及缩聚反应的催化活性, 除引用文献上有关数值来表征外, 并以反应馏出物达总量一半的时间 ($t_{1/2}$) 表征, $t_{1/2}$ 短的活性大。DSC 谱是用 CDR-1 差动热分析仪测定, 从以下方面进行结晶性能比较:

1. 相同降温程序下, 与结晶过程紧密相关的熔体结晶峰温 (T_c)、峰形、峰面积等;
 2. 按文献[1]方法对等速降温的熔体结晶峰进行数据处理, 求动力学结晶能力 (G_c) 和非等温结晶速度常数 (Z_c)。据文献[1]报道: 它们与测试条件无关, 可用来比较不同 PET 的结晶性能;
 3. 过冷程度 ($\Delta T_{\text{过冷}} = T_m - T_c$) 和过热程度 ($\Delta T_{\text{过热}} = T'_c - T_g$)。值小的树脂是较易结晶的。式中 T_m 为熔点, T'_c 为冷结晶峰温, T_g 为玻璃化温度;
 4. 在相对湿度 (RH) 为 85% 中放置时, 冷结晶变化快慢。
- 对得到的结果讨论如下。

1. 不同醋酸盐加 Sb_2O_3 系列 (I 系列)

对醋酸盐不同的四种催化体系所制得的 PET 样品测定的结果列于表 1。

* 1984 年 3 月 5 日收到。

表 1 I 系列样品有关性能测定结果

催 化 体 系		Sb_2O_3 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$	Sb_2O_3 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$	Sb_2O_3 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$	Sb_2O_3 $\text{Co}(\text{Ac})_2$
醋酸盐中金属离子特性	电负性 ^[2]	1.4	1.6	1.5	1.7
	$\lg \beta_1$ ^[3]	9.32	9.75	10.23	10.35
	对酯交换反应的 $t_{1/2}$ (分)	32	33	28	40
树脂性能	特性粘度 $[\eta]$ (分升·克 ⁻¹)	0.630	0.703	0.549	0.680
	一缩乙二醇量 DG(%)	0.76	0.74	1.11	1.72
	玻璃化温度 T_g (°C)	78→74	79→75	78→73	79→72
	熔点 T_m (°C)	258	256	255	255
	冷结晶峰温 T_c' (°C)	143	148	148	152
	熔体结晶峰温 T_c (°C)	205±3	200±2	196±2	193±2
	熔体结晶达到结晶度(%)	35.0	28.2	37.5	31.3
	$-\lg Z_c$ (s)	84.5	76.5	76.8	82.4
	G_c	0.375	0.244	0.582	0.324

* DSC 测定时升温速度为 10°C/min, 降温速度为 5°C/min (表 2 同).

考察树脂的特性粘度 ($[\eta]$)、一缩乙二醇量 (DG) 和金属离子的电负性或二苯甲酰基甲烷络合物稳定系数 ($\lg \beta_1$)^[3] 等, 对其结晶性能的影响, 示于图 1 和 2. 表明熔体结晶峰面积和 G_c 随 $[\eta]$ 增加而直线下降, 而与 DG 值无明显关系; 值得注意的是熔体结晶峰温与 $\lg \beta_1$ 值成直线关系, 已知 $\lg \beta_1$ 或电负性与催化活性之间有类似的“山形”关系^[2,3], 故可看到 $t_{1/2}$ 与结晶性能之间有一些对应; 一缩乙二醇量包含结合到 PET 分子链的和混存于树脂中的两部分, 它们均将使 PET 树脂熔点降低并影响到结晶性能, 从实验结果看, 随 DG 值的迅速增加, 熔点稍有下降外, T_c 亦降低, 只是当 DG 量大于 1% 时, 下降变得平缓, 即不再是主要的影响因素了, 有趣的是 DG 值的增加与 $\lg \beta_1$ 有一定的关系. 因此说明催化剂对 PET 结晶性能的影响, 除直接的作用外, 例如加速成核使熔体结晶峰温移向

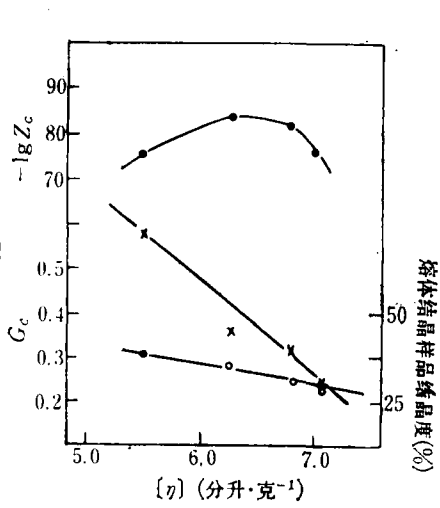


图 1 $-\lg Z_c$ 、 G_c 样品结晶度与 $[\eta]$ 的关系
● $-\lg Z_c$, × G_c ; ○ 熔体结晶样品结晶度

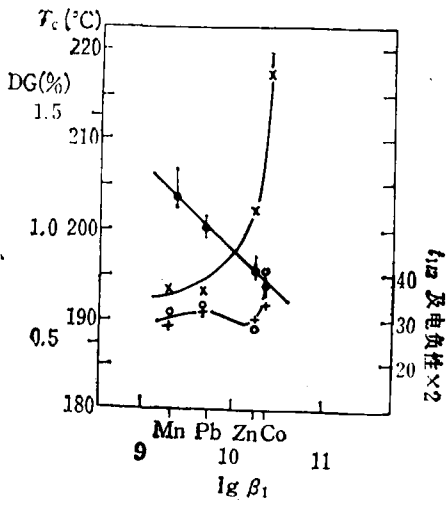


图 2 结晶温度 T_c 、DG 含量、 $t_{1/2}$ 及电负性与 $\lg \beta_1$ 关系
—●— T_c ; × DG 含量; ○ $t_{1/2}$; + 电负性

高温,还间接地通过影响反应改变 PET 树脂的化学结构和组成,例如 DG 量,来改变其结晶性能。

2. 不同氧化物加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 系列 (II 系列)

对 II 系列催化体系的 PET 树脂作类似的测定和分析结果示于表 2。从表中数据可看到:熔体结晶达到的结晶度基本上不随 $[\eta]$ 变化,或稍有增加的趋势;一缩乙二醇量与有关结晶性能表征值之间的关系并不明显;若从氧化物中金属元素(包括硅)在周期表中

表 2 II 系列样品有关性能测定结果

催 化 体 系		$\text{Zn}(\text{Ac})_2$ SiO_2	$\text{Zn}(\text{Ac})_2$ GeO_2	$\text{Zn}(\text{Ac})_2$ SnO	$\text{Zn}(\text{Ac})_2$ PbO_2	$\text{Zn}(\text{Ac})_2$ Al_2O_3	$\text{Zn}(\text{Ac})_2$ Sb_2O_3
氧化物中 金属离子 特性	电负性 ^[1]	1.9	2.0	1.7	1.8	1.5	1.8
	对酯交换反应的 $t_{1/2}$ (分)	26	37	31	27	26	34
树脂性能	特性粘度 $[\eta]$ (分升·克 ⁻¹)	0.675	0.635	0.589	0.649	0.654	0.549
	一缩乙二醇量 DG(%)	1.16	1.74	0.96	0.60	1.51	1.11
	玻璃化温度 T_g (°C)	75 78→73	75 75→	75 77→69	75 76→72	77	75 78→73
	熔点 T_m (°C)	255	255	258	255	256	255
	冷结晶峰温 T_c (°C)	149.5	145.5	146	144.5	148	148
	过热程度 $\Delta T_{\text{过热}}$ (°C)	74.5	70.5	71.0	69.5	71	73
	过冷程度 $\Delta T_{\text{过冷}}$ (°C)	65	63	63	58	62	65
	熔体结晶峰温 T_c (°C)	190	192	195	197	194	190
	熔体结晶达到的结晶度(%)	33.7	36.0	36.0	35.7	33.7	33.0

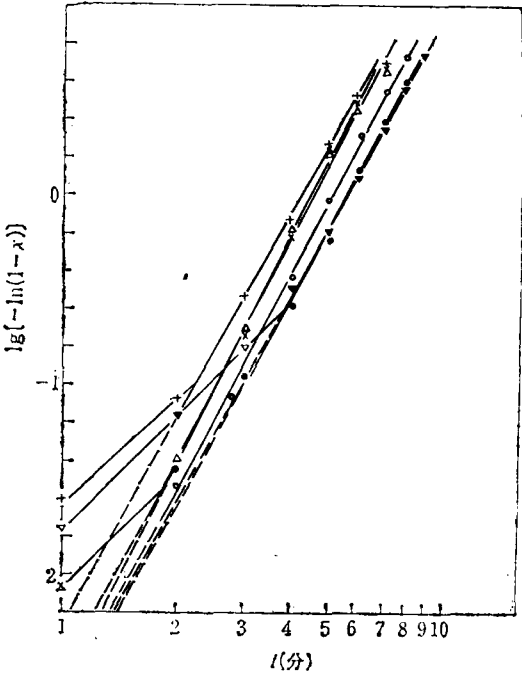


图 3 II 系列 PET 样品的 $\lg[-\ln(1-x)]$ 与 $\lg t$ 关系
+ SiO_2 ; ∇ SnO ; Δ PbO_2 ; $\times$ GeO_2 ; $\circ$ Al_2O_3 ; $\bullet$ Sb_2O_3

的位置来考察, 则可发现同为第四族的四种元素, 按 Si、Ge、Sn、Pb 次序, T_c 、 $\Delta T_{\text{过冷}}$ 和 $\Delta T_{\text{过冷}}$ 等值减小, 而 T_c 增高, 处于斜角关系的三种元素, 则按 Al、Ge、Sb 次序, $\Delta T_{\text{过冷}}$ 和 $\Delta T_{\text{过冷}}$ 升高, T_c 降低。这虽是一个有必要深入探讨的结果, 但至少它已表明催化剂对 PET 结晶性能的影响规律, 可从元素周期律中来找寻。

在求 Z_c 的数据处理过程中, 作者注意到结晶转化度 (x) 与时间 (t) 关系, 即

$$\lg[-\ln(1-x)]$$

与 $\lg t$ 关系, 是分为两部分的, 如图 3 所示。初期的、温度较高的部分, 斜率较小, 得到的 $\lg Z_c$ 随 Si、Sn、Pb、Ge 电负性增加的次序而下降; 后期的、温度较低的部分, 斜率较大, 除 Si 较高、Al 稍低外, 其余基本相同。这结果可从两种成核作用来说明: 度较高部分, 结晶总速度受成核作用所决定, 如存在非均相成核作用, 则此时形成结晶多, x 较大。看来氧化物中金属离子的电负性对于这温度范围的成核作用有关联; 温度较低时, 均相成核增加, 故差别减少。

3. 从冷结晶变化考察催化剂的影响

在 PET 双冷结晶峰的研究基础上, 发现不同厂(批)的 PET 树脂不仅在冷结晶峰温上有差别, 而且在转化为低温的冷结晶峰过程上也有明显不同^[4]。其不同的原因之一可能是催化剂, 为此对以上各种催化体系的 PET 样品, 从冷结晶峰温的变化或出现双冷结晶峰的时间进行了考察, 结果证明不同催化剂的 PET 样品确有很大的差别, 如图 4。其中 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 + \text{GeO}_2$ 为催化剂的, 峰温随放置时间变化最慢, 出现双冷结晶峰的时间最长, 为 14.2 天。其内在的原因有待今后深入探讨。

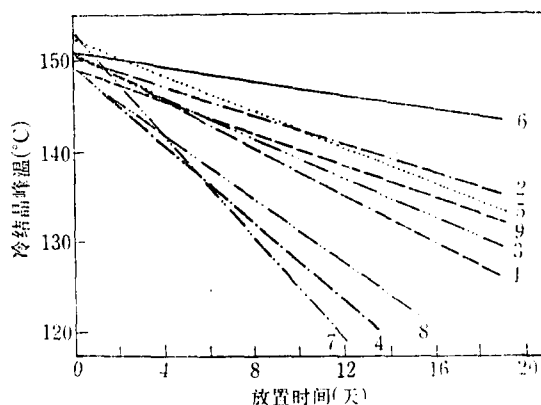


图 4 冷结晶峰温随放置时间的变化

第 I 系列: Sb_2O_3 加, 曲线: 1 $\text{Zn}(\text{Ac})_2(2.0)$; 2 $\text{Co}(\text{Ac})_2(5.0)$; 3 $\text{Mn}(\text{Ac})_2(5.0)$; 4 $\text{Pb}(\text{Ac})_2(4.0)$ 。第 II 系列: $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 加, 曲线 5 $\text{SiO}_2(6.0)$; 6 $\text{GeO}_2(14.2)$; 7 $\text{SnO}(6.5)$; 8 $\text{PbO}_2(4.6)$; 9 $\text{Al}_2\text{O}_3(5.7)$; 10 $\text{Sb}_2\text{O}_3(2.0)$ 。括号内数字为冷结晶开始出现双峰的天数

致谢 本工作得到潘鉴元老师热情指导, 谨致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Jeziorny, A., *Polymer*, **1978**, *19*, 1142.
[2] 依田贤太郎, 工业化学杂志, **1971**, *74*(7), 1476.
[3] 富田耕右, *Polymer*, **1975**, *16*, 185; **1976**, *17*, 221.
[4] 杨始盈、陈向明、陈玉君, 高分子通讯, **1985**, (3), 207.

STUDY OF CRYSTALLINITY OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

V. Effect of Catalyst in the Esterexchange Synthesis of PET

YANG Shikun, YANG Wei and CHEN Yujun

(Research Institute of Polymer, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

We have synthesized poly (ethylene terephthalate) (PET), with two series of different catalysts in the process of esterexchange reaction.

The catalyst effects the crystal behavior of PET was studied by DSC. The crystal behavior of PET by different catalysts is characterized by supercooled degree, superheated degree, peak of melt crystallization ect. It has been shown that the electronegativity (or $\lg \beta_1$) of metallic element involved in catalysts not only influence the cause of activity of catalyst, but also affect the crystal of PET in some way. It is probable the rate of forming crystal embryos is speeded up in presence of certain metallic ion of catalysts.

Key words Poly (ethylene terephthalate), Crystallization, Differential Scanning Calorimetry, Electronegativity of Catalysts