

• 研究简报 •

## 聚乙二醇分子量对成纤共聚酯结晶速度的影响\*

武荣瑞 黄关葆 解冰艳 邓元 张云龙

(北京服装学院合成纤维研究所, 北京, 邮政编码: 100029)

**关键词** 聚乙二醇、共聚酯、结晶速度

以聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 为主体添加聚乙二醇 (PEG) 的共聚物<sup>[1-4]</sup>以及以聚对苯二甲酸乙二醇酯为主体添加含有磺酸盐基团的共聚组分和聚乙二醇的共聚物<sup>[4,5]</sup>是两类重要的成纤共聚酯,前者(简称为 PEE-1)制成的纤维可用分散染料常压沸染,后者(简称为 PEE-2)制成的纤维则可用阳离子染料进行染色。

柔性链段 PEG 进入大分子主链后,降低了形成折迭链时所需克服的能垒,有利于微晶的生长,所得共聚酯的微晶尺寸明显增加<sup>[3,5]</sup>有利于所得纤维的染色改性。然而添加 PEG 后,共聚酯的总的结晶速度变快,导致结晶度增大,又不利于染料的扩散<sup>[3]</sup>,而不同 PEG 分子量对共聚酯结晶速度的影响是不同的,因此本研究不仅具有理论价值而且具有实际意义。

原料:对苯二甲酸 (TPA) 和乙二醇 (EG) 为纤维级产品,聚乙二醇 (PEG),化学纯,对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和 5-间苯二甲酸二甲酯磺酸钠 (SIPM) 为进口纤维级产品,醋酸钙、醋酸钴、三氧化二锑均为分析纯。

方法:共聚酯的合成: PEE-1 是采用直接酯化缩聚法制得。对苯二甲酸 (TPA) 和乙二醇 (EG) 的酯化是在 2.5 l 不锈钢釜中进行, TPA:EG = 1:1.25 (mol),釜带有锚式搅拌,反应温度 200—252°C,压力 1—3kg/cm<sup>2</sup>,酯化反应的产物为对苯二甲酸乙二醇酯 (BHET) 和少量齐聚物。酯化产物和 PEG 的共聚反应在 0.5 l 不锈钢釜中进行,缩聚催化剂为三氧化二锑,反应终温 275°C,高真空阶段体系余压 40Pa。 PEE-2 是采用酯交换缩聚法制得,对苯二甲酸二甲酯 (DMT), 5-间苯二甲酸二甲酯磺酸钠 (SIPM) 和乙二醇 (EG) 的酯交换反应在 2.5 l 不锈钢釜中进行, DMT:EG = 1:2.5 (mol), SIPM 为 DMT 的 2.0mol/%。酯交换催化剂为醋酸钴和醋酸钙,反应温度为 150—190°C,酯交换后产物和 PEG 的共缩聚反应条件同 PEE-1,只是反应终温为 280°C。

性能测定:特性粘数  $[\eta]$ :以 25ml 苯酚-四氯乙烷混合溶剂 (wt 1:1) 溶解 125mg 样品,在 25±0.1°C 水浴中用乌式粘度计测定。熔点  $T_m$  和冷结晶温度  $T_c$ :用 Perkin Elmer DSC-2 测定,样品 10mg,升温速度 20°C/min,走纸速度 20mm/min,量程 5mcal,通氮气 30 标度。结晶速度:用营口测试仪器厂生产的 JJY-1A 型结晶速度仪测定,熔样温度 300°C,熔样时间 2min,结晶温度 130—190°C。

作为成纤共聚酯,由于纤维物理机械性能的要求,PEG 的添加量不能太多。

\* 1992年7月31日收到;本文为 IUPAC 聚合反应 1991 年杭州讨论会上的报告论文经修改补充而成

本实验所制得的共聚酯的特性粘数如表 1、表 2 所示。

Tab. 1 Intrinsic viscosity  $[\eta]$  of PEE-1 copolyester

Molecular weight of PEG	Additive quantity of PEG (3.0 wt% to BHET)	$[\eta]$	Additive quantity of PEG (4.1 wt% to BHET)	$[\eta]$
	mol% to TPA		mol% to TPA	
600	1.19		1.64	0.627
800	0.90	0.683	1.24	0.694
1000	0.72	0.688	0.99	0.703
2000	0.36	0.666	0.50	0.684
4000	0.18	0.690	0.25	0.666
6000	0.12	0.690	0.17	0.679

Tab. 2 Intrinsic viscosity  $[\eta]$  of PEE-2 copolyester

Molecular weight of PEG	Additive quantity of PEG		$[\eta]$
	(Wt%) to DMT	(mol %) to DMT	
600	3	0.97	0.582
	6	1.94	0.580
	8	2.58	0.567
	10	3.23	0.586
6000	3	0.097	0.628
	6	0.194	0.615
	8	0.258	0.590
	10	0.323	0.667

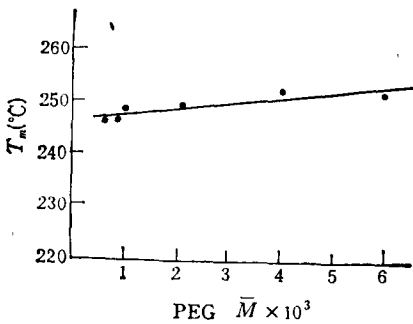


Fig. 1 The effect of molecular weight of PEG on melting point ( $T_m$ ) of PEE-1

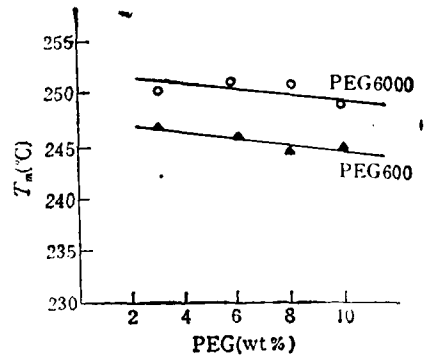


Fig. 2 The effect of molecular weight of PEG on melting point ( $T_m$ ) of PEE-2

图 1 和图 2 示出 PEG 分子量对 PEE-1 和 PEE-2 熔点的影响。

由图可以看出,随着 PEG 分子量的增大,  $T_m$  也有所上升。有文献报道<sup>[6]</sup>, 共聚酯的  $T_m$  的变化取决于 PEG 加入的摩尔百分比, 在添加相同重量百分比时, PEG 分

子量愈大,摩尔百分比愈小,因此其熔点愈接近于均聚物聚对苯二甲酸乙二酯的熔点,在本实验中纯 PET 熔点为 253°C。

图 3 和图 4 示出了 PEG 分子量对冷结晶温度  $T_c$  的影响,由图中可以看出,无论是 PEE-1, 还是 PEE-2, 其冷结晶温度的变化规律完全相同,即 PEG 分子量愈大, 共聚酯的  $T_c$  愈小。

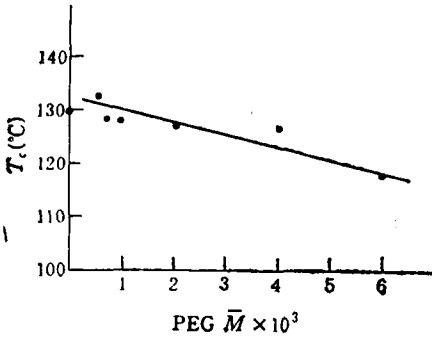


Fig. 3 The effect of molecular weight of PEG on cold crystallization temperature ( $T_c$ ) of PEE-1

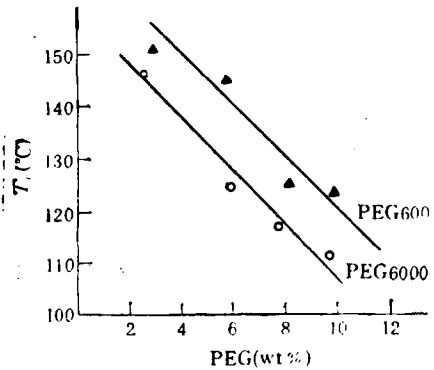


Fig. 4 The effect of molecular weight of PEG on cold crystallization temperature ( $T_c$ ) of PEE-2

用解偏振光法测共聚酯的总的结晶速度,得到的直接结果是半结晶时间  $t_{1/2}(\text{min})$ , 为便于直观比较,按惯例采用其倒数作为衡量速度的标准,即

$$V_c(\text{min}^{-1}) = [t_{1/2}(\text{min})]^{-1}$$

图 5、图 6、表 3 分别示出了 PEG 分子量对二种共聚酯的结晶速度的影响,可以看出,PEG 分子量愈大, 共聚酯的结晶速度愈快,这与 PEG 的分子量对共聚酯的冷结晶温度  $T_c$  的影响规律完全相同(见图 3)。

Tab. 3 The effect of molecular weight of PEG on crystallization rate of PEE-2

Molecular weight of PEG	PEG wt(%)	$t_{1/2}$ (min)	$V_{max}$ ( $\text{min}^{-1}$ )*	n
6000	3	0.149	6.70	2.5
	6	0.141	7.06	1.8
	8	0.111	9.02	2.0
	10	0.087	11.54	1.9
600	3	0.367	2.70	2.5
	6	0.367	2.73	2.3
	8	0.267	3.74	2.1
	10	0.266	3.75	2.5

\*  $V_{max}$  ( $\text{min}^{-1}$ )为最大结晶速度

从上面的实验结果可以看到,随着 PEG 加入量的增加, PEE-1 和 PEE-2 的冷结晶温度下降,结晶速度增大,这是由于 PEG 柔性链的引入,促进共聚酯折迭链的形成,

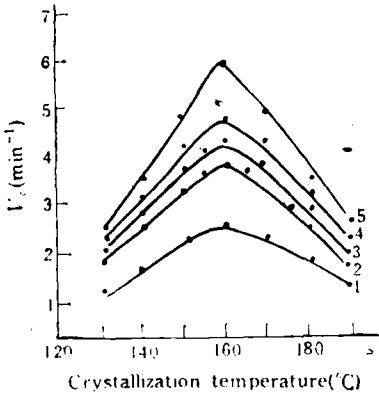


Fig. 5 The effect of molecular weight of PEG on crystallization rate of PEE-1 PEG (3.0 wt%) with different molecular weight:  
1. PET; 2. PEG800; 3. PEG1000; 4. PEG2000; 5. PEG6000

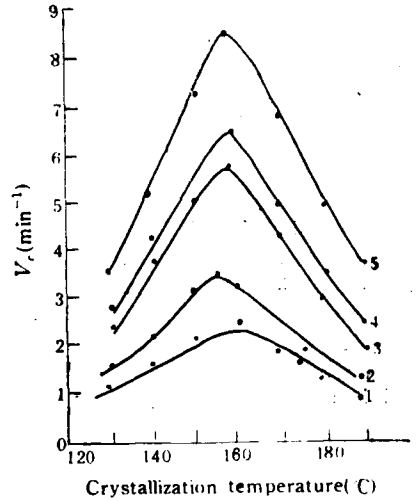


Fig. 6 The effect of molecular weight of PEG on crystallization rate of PEE-1 PEG (4.1 wt%) with different molecular weight:  
1. PET; 2. PEG 1000; 3. PEG2000; 4. PEG4000; 5. PEG6000

从而有利于晶区的形成。在加入 PEG 重量百分比相同而分子量不同时, 表明  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$  链节总数相同, 而嵌入 PET 大分子中聚醚链的长短不同, 短的柔性链段更不利于嵌段共聚物中 PET 链段形成折迭链而进入晶格, 表现出共聚物总的结晶速度降低。

由此, 我们可以预料, 嵌段共聚物中相对短而多的聚醚链段更有利于染料分子的扩散。实验结果证实了这种推断(如图 7 所示)。采用 PEE-2 (PEG 6wt%, SIPM 2mol%) 制成纤维后染色。

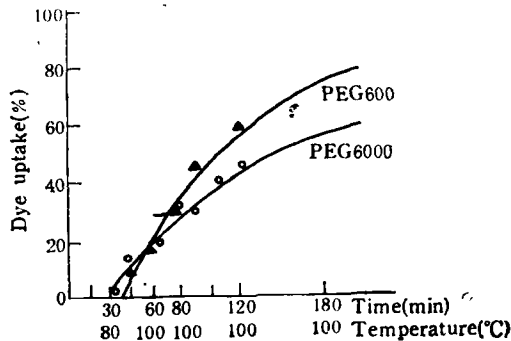


Fig. 7 Dye uptake of PEE-2 fiber  
(Draw ratio of fiber: 4; Cation Dye: Red X-GRL)

从图 7 可以看出, 在其它条件相同的情况下, PEG 分子量低 (PEG600) 的共聚酯

纤维的上染率比 PEG 分子量高 (PEG6000) 的共聚酯纤维的上染率要高, 上染速度也快。

然而, PEG 分子量愈低, 所得共聚酯的熔点下降愈多(图 1), 因此在实际应用中究竟选择何种 PEG 分子量, 应综合这两个方面的因素。

### 参 考 文 献

- [1] Wu Rongrui, Shi Weitong, Ji Zheng, Sen-i Gakkai Preprints, 1988, 28
- [2] Шевченко В. В., Чероля А. С., Айзенштейн Э. М. Высокомолекулярные Соединения 1985, (A) 27(11), 2333
- [3] 武荣瑞, 高分子学术论文报告会预印集, 1992 年, 长春, 771
- [4] 林其梭、崔士俊、于蔚炎、王汉玉, 合成纤维工业, 1988, 11(1), 41
- [5] 高瑾、陈燕、武荣瑞, 合成纤维工业, 1990, 13(5), 28
- [6] Luigi Sico, *Advances in polymer sci.*, 1979, 31, 89

## EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT OF POLYETHYLENE GLYCOL ON CRYSTALLIZATION RATE OF FIBERFORMED COPOLYESTER

WU Rongrui, HUANG Guanbao, XIE Bingyan,  
DENG Yuan, ZHANG Yunlong

(Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing, Post code: 100029)

### ABSTRACT

The effect of molecular weight of polyethylene glycol(PEG) on two kinds of copolyesters was investigated. One is polyethylene terephthalate polyethylene glycol(PET-PEG) block copolyester, the other is  $-SO_3Na$  group contained PET-PEG copolyester. It was shown that the higher the molecular weight of PEG the quicker the crystallization rate of copolyester. The result of difference in dyeability between copolyesters with PEG of different molecular weight was also obtained.

**Key words** Polyethylene glycol, Crystallization rate, Copolyester