

双噁唑啉化合物偶联聚酯的研究

II. 聚对苯二甲酸乙二酯的偶联反应*

杨始堃 游飞越 陈玉君 潘鉴元

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 用特性粘度($[\eta]$)和羧值为参数,研究了双噁唑啉化合物(BOZ)对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的扩链反应动力学过程,表明BOZ是与PET中羧基反应,考察了不同工艺生产的PET的扩链效果,结果说明达到的 $[\eta]$ 极大值取决于原始PET的 $[\eta]$ 与羧值之比.

关键词 双噁唑啉(BOZ),聚对苯二甲酸乙二酯(PET),扩链

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)在工业丝、工程塑料和包装容器等应用越来越多,促进了高粘聚酯的研究和技术的发展,除已工业化的固态缩聚技术外,应用扩链剂使其扩链,提高摩尔质量的研究工作,同样备受注意,尤其是能在挤出塑化及加工成型过程中进行扩链,具有良好的应用前景,理论上也很有意义.本文将报道应用双噁唑啉化合物对PET的扩链作用.

1 实验部分

1.1 原料

双噁唑啉化合物(BOZ-1和BOZ-2)是自己合成的

PET树脂是取自不同生产厂家的商品树脂,即有DMT工艺路线的,也有PTA工艺路线的.

1.2 扩链反应的装置和操作

扩链反应在带搅拌,氮气进出口,温度计的反应管中进行.反应管置于加热炉,用控温仪和变压器控制温度.

称取20 g PET切片到反应管中,在温度160℃和真空(压力700 Pa)条件下干燥2 h以上.然后在高纯氮气保护下加热到设定温度(本文对PET取280℃),待树脂熔融后启动搅拌,同时迅速加入定量的BOZ,进行反应,在氮气正压保护下定时取样,置于干燥器以备进行有关测定.

1.3 特性粘度($[\eta]$)测定

以质量比1:1的苯酚和四氯乙烷为溶剂配成0.5 g/100 ml的溶液,在25.00 ± 0.05℃水浴中用乌氏粘度计测定增比粘度(η_{sp}),用一点法算 $[\eta]$.

1.4 羧值(CV)测定

参考文献[1,2],将试样溶于苯胺,以酚酞为指示剂(或用pH计),用氢氧化钠乙醇溶

* 1994-05-31 收稿;1994-12-19 修稿;国家自然科学基金资助项目

液进行滴定,作空白校正.此法空白值低,结果重复性较好,相对标准偏差为 1.40%.

2 结果和讨论

2.1 反应动力学

实验结果如图 1,从图可以看出 $[\eta]$ 随反应时间而迅速增大,而后缓慢减小,呈有一极大值的曲线,与此相应的 CV 则迅速下降后又稍回升,呈有一极小值的曲线,极值在 5 min 左右,空白实验表明极值后 $[\eta]$ 下降和羧值增多,与 PET 树脂在实验温度下的热降解(含水解)有关,这可以从它们变化的速率与空白的基本一致得到证实.

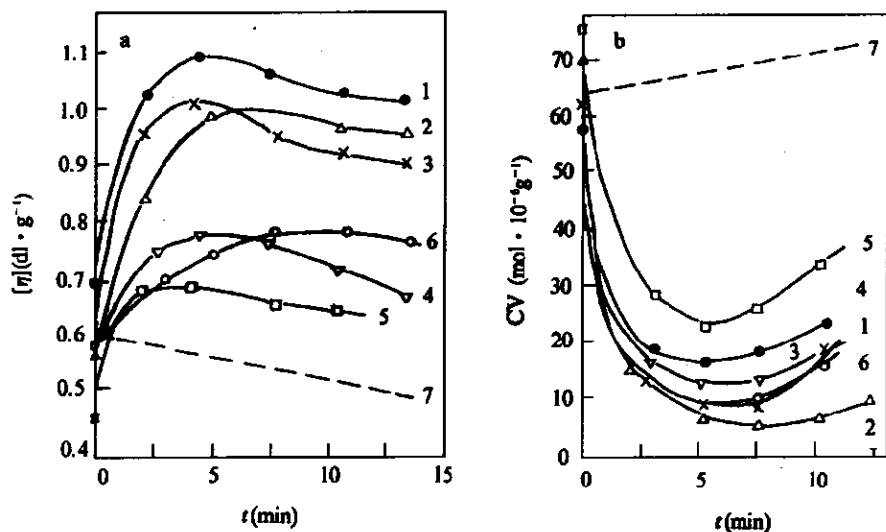
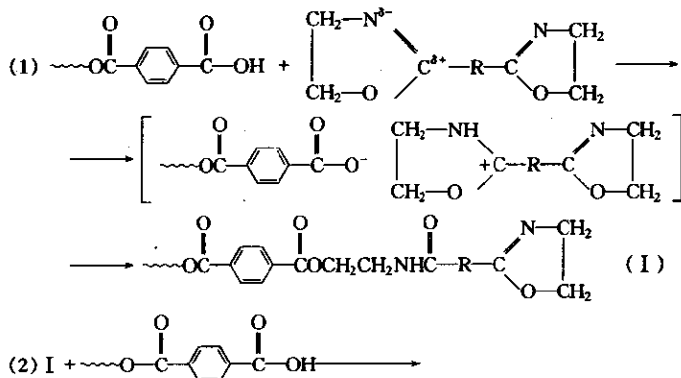


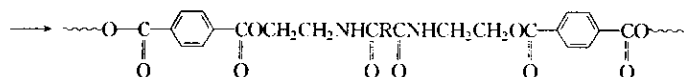
Fig. 1 Plots of $[\eta]$ (a) and CV(b) vs. t in PET coupling reaction by BOZ

BOZ-1(%): 1, 1.0; 2, 1.5; 3, 0.75; 4, 0.3; 5, 0.75 (PET is undried);

BOZ-2(%): 6, 1.0; 7, Unadded BOZ

从图 1 还可以看到随 BOZ 用量增加,扩链达到的(或增高的) $[\eta]$ 越高,羧值含量越小,表明 BOZ 是与 PET 中端羧基进行反应,正如文献[3~6]提供的反应机理:





2.2 偶联效率

为表征 BOZ 的扩链效果,按文献[3],定义偶联效率(CE):

$$CE = CV_c / CV_0 = (N_0 - N_r) / CV_0$$

式中: CV_c 是参与扩链反应的 CV , CV_0 是起始树脂的 CV

N_0, N_r 是分子链端基下降数. N 和 N 分别为起始和反应后的链端基数.

由 $[\eta]$ 测定结果计数: $[\eta] = 2.1 \times 10^4 \times (2 \times 10^6 / N)^{0.82}$

对实验结果计算,如表 1 所示,可以看到偶联效率均未能达到百分之一百,即使 BOZ 用量相对于计算量(按起始 PET 的 CV_0 计)几倍,这是由于反应速率很快,而体系的粘度很稠,羧值浓度又低,要短时达到混合均匀是不易的,因此总会有少量噁唑啉环不能与羧基相碰而进行反应,实际上存在如下三种情况:

Table 1 Coupling efficiency of coupling reaction of BOZ on the PET

Sample PET		BOZ		Product PET ^{*1}		CE (%)
$[\eta](\text{dl} \cdot \text{g}^{-1})$	CV_0^{*2}	Form	W (%)	$[\eta](\text{dl} \cdot \text{g}^{-1})$	CV^{*2}	
0.61	62	1	0.30	0.82	25	48
0.63	63	1	0.75	1.02	5	82.5
0.70	58	1	1.00	1.08	4	70
0.58	68	1	1.50	1.00	4	82
0.60	64	2	1.00	0.80	18	50

*1 Computed from maximum(minimum) of $[\eta]-t(CV-t)$;

*2 Carboxy value ($\text{mol} \cdot 10^{-6} \text{g}^{-1}$)

- (1) 偶联反应:双噁唑啉的二个环均与羧基进行了反应,起到了偶联作用;
- (2) 单环反应:仅一个噁唑啉与羧基反应,它消耗羧基,但对扩链无贡献;
- (3) 未与 PET 反应:BOZ 仍保留在树脂中或自聚.

显然,因(2)和(3)两种情况存在,偶联效率很难达到百分之百,同时分析实验结果可知单环反应消耗的羧值(CV_b)一般为 $5\text{mol}/10^{-6}\text{g}$,相对偶联反应是低的,所以可认为偶联反应仍是占主要的优势,即 BOZ 的两个活性噁唑啉环与羟端基的反应几乎是同时进行的.看来,PET 的羧端基可能由于其极性和氢键的作用,通常总是缔合在一起,因此大大利于偶联反应的迅速进行和占主导地位.

从表 1 还可看到偶联效率除随 BOZ 量增加外,还与 $[\eta]/CV$ 值有一定的联系,在一定程度上, $[\eta]$ 能达到的最大值取决于原始的 PET 的 $[\eta]/CV$ 比值.

2.3 不同工艺 PET 的扩链效果

工业生产 PET 的工艺有酯交换法和直接酯化法两种,因起始原料和工艺差异,链端基有所不同,除都含羟基,羧基外,前一工艺的树脂还含有甲酯基,再有,即使同种生产工艺因催化剂、稳定剂和反应条件的不同,各基团的含量又不同,所以 BOZ 的实际增 $[\eta]$ 效果将各不同,如图 2,但对图 2 结果加以分析,却发现不论工艺如何, $[\eta]$ 能达到的最大值

同样只取决于起始的 $[\eta]/CV$ 比值.

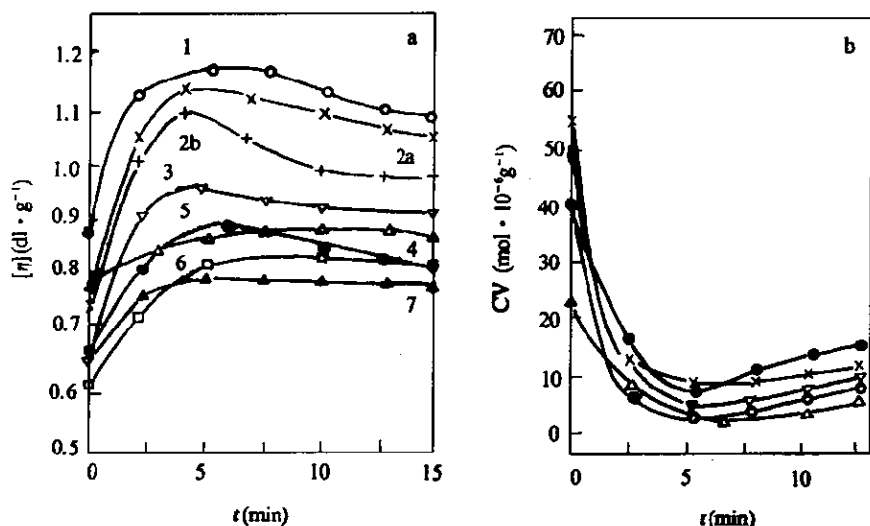


Fig. 2 Plots of $[\eta]$ (a) and CV (b) vs. t in PET coupling reaction by BOZ-1

PET(made in different factory): $[\eta]/CV_0$

1. USA-GY:0.885/35; 2. Huangpu: a. 0.76/50; b. 0.73/55;

3. Japan J125:0.62/50; 4. USA:0.80/20; 5. Icheng:0.646/30;

6. Shanghai:0.63/40; 7. Chang cheng:0.67/25

图2所示的 $[\eta]$ (或 CV)随反应时间变化的规律与图1相同,经极大(或极小)值之后下降(或上升),曲线2a和2b的结果不同,是因放置而回潮的结果,造成 $[\eta]$ 最大值偏低,峰值后 $[\eta]$ 下降较快,这进一步说明热降解和水解是峰值后下降的原因.此外,因不同工艺制得的PET热稳定性不同,对峰值后 $[\eta]$ 下降的变化有一定的关系.

综合以上的结果,看来要用BOZ扩链法获得高 $[\eta]$ 的PET,须用起始 $[\eta]$ 大, $[\eta]/CV$ 小,稳定性好和尽可能低水含量的树脂.

2.4 水分等影响的考察

PET的降解反应是扩链动力学曲线出现峰值及峰值后 $[\eta]$ 下降和 CV 回升的原因.对此从实验加以验证,考察结果如图3和表2.

从图3可见未经干燥的试样1,由于起始PET已比树脂切片的 $[\eta]=0.67\text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降了 $0.30\text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$,所以扩链的效果很小,只是补偿了降解造成的粘度下降而已.经烘干后的试样,效果显著提高,表明水解降解在这一扩链反应中

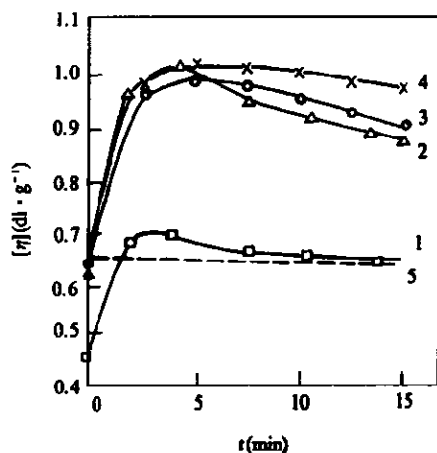


Fig. 3 Effect of water on the correlation between $[\eta]$ and t in PET coupling reaction by BOZ-1 (Sample No. see table 2)

Table 2 Effect of water on the PET coupling reaction

No.	Sample PET			$W_{\text{BOZ-1}}$ (%)	Product PET ^{*1}	
	$[\eta]$ (dl·g ⁻¹)	CV ₀ (mol·10 ⁻⁶ g ⁻¹)	W (%)		$[\eta]$ (dl·g ⁻¹)	CV (mol·10 ⁻⁶ g ⁻¹)
1	0.47	75	0.30	0.75	0.70	30
2	0.63	63	0.01	0.75	1.02	4
3	0.64	56	0.005	0.65	0.99	4
4 ^{*2}	0.65	55.5	0.005	0.60	1.01	4
5	0.66	55	0.005	—	0.63	64

* 1 Computed from maximum(minimum) of $[\eta]$ - t (CV- t);

* 2 Added trimethyl phosphate of 0.1 weight percent

是主要的降解反应。

试样 4 是除了加入 BOZ-1 外, 还加入了千分之一的磷酸三甲脂, 由于磷酸脂类对 PET 有热稳定剂的作用^[7], 所以在 $[\eta]$ - t 曲线上表现为过了最大值后基本上不下降, 或者说只下降很少, 与试样 3 相比较, 说明除了水解外, 热降解也起到一定的影响作用。与空白试验对照, 显然它们的下降速度是一致的, 在 15 min 内均大约下降了 0.03 dl·g⁻¹。

按峰值的 $[\eta]$ 和 CV 计算偶联效率, 2、3、4 号均达到了 $CE/10^{-2} = 83 \sim 85$ 。

REFERENCE

- 1 Zhu Dagang(朱大冈), GAOFENZI TONGXUN(高分子通讯), 1966, (2): 74~77
- 2 Zhou Ruishan(周瑞山), Liu Erjia(刘尔嘉), Zhang Jian(张 坚). Plastics Industry(塑料工业), 1981, 3: 49~50
- 3 Hiroo Inata, Shunichi Matsumura. J Appl Polym Sci, 1985, 30: 3325~3337
- 4 Hiroo Inata, Shunichi Matsumura. J Appl Polym Sci, 1985, 32: 5193~5205
- 5 Hiroo Inata, Shunichi Matsumura. J Appl Polym Sci, 1985, 32: 4581~4594
- 6 Hiroo Inata, Shunichi Matsumura. J Appl Polym Sci, 1985, 33: 3069~3079
- 7 Yang Shikun(杨始堃), Feng Huiliu(冯惠流), Qiao Liying(乔立英). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(中山大学学报), 1977, 2: 81~86

**STUDY OF COUPLING REACTION OF BIOXZOLINE
COMPOUND(BOZ)ON THE POLYESTER
II .COUPLING REACTION OF BOZ ON THE PET**

YANG Shikun, YOU Feiyue, CHEN Yujun, PAN Jianyuan

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract The coupling reaction kinetics of BOZ on the Poly-(ethylene terephthalate)(PET) have been studied by intrinsic viscosity ($[\eta]$) and carboxy value (CV). The experimental results show that the reaction occurs between the BOZ and the carboxy group of PET. Effect of chain extension on the PET produced by different technology and factory have been investigated. These results show that the accessible $[\eta]$ maximum of products depend on $[\eta]/CV$ of PET samples.

Key words Bioxazoline compound (BOZ), Poly(ethylene terephthalate), Chain extension