

·研究简报·

## 水溶性聚酯的热降解动力学研究\*

应宗荣 李瑞霞 吴大诚\*\*

(四川联合大学轻纺学院 成都 610065)

**关键词** 水溶性聚酯, 热降解, 动力学, 活化能

高聚物的热稳定性直接影响高聚物的应用和加工成型. 高聚物在高温时易发生热降解, 导致分子链断裂, 分子量降低, 性能劣化. 研究高聚物的热性能可了解高聚物的热稳定性, 对确定加工成型方式、加工温度和时间等以及应用领域和前景具有重要意义. 水溶性聚酯(WSP)在化纤、纺织、粘合剂、涂料、电子等工业领域有广阔的应用前景, 是一种有前途的新型聚合物. 目前它仅在日本、美国和欧洲有几篇相关专利出现, 关于其合成和性能方面的研究在公开刊物上报道较少. 作者实验合成了水溶性聚酯(WSP), 用热重法研究了其热稳定性和热降解动力学.

### 1 试样制备

本实验采用作者实验室合成的水溶性聚酯(WSP), 其组成 DMT/DMI/SIPM = 75/10/15(mol%), PEG<sub>600</sub> 含量为 10% (wt%). 将对苯二甲酸二甲酯(DMT)、间苯二甲酸二甲酯(DMI)和乙二醇(EG)与间苯二甲酸二甲酯 5-磺酸钠(SIPM)进行酯交换反应, 待反应完全后加入 PEG<sub>600</sub>, 并升温至 250℃ 进行常压缩聚一段时间, 然后逐渐升温至 280℃ 并减压至 133 Pa 以下, 继续反应数小时. 特性粘数  $[\eta] = 0.58 \text{ dL/g}$ , 溶剂为邻氯苯酚, 测试温度为  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .

### 2 分析测试

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 TGA-2 型热重分析仪. 校正温度误差  $\pm 1^\circ\text{C}$ , 等温热失重实验是将试样在 110℃ 恒重后快速升温至 290℃, 保温 1h. 非等温热失重实验是将样品从室温等速升温至 600℃. 氮气流速为 45 mL/min.

### 3 等温热失重法

关于 PET 的热降解已有许多研究报道<sup>[1-3]</sup>, PET 降解产物除了对苯二甲酸、对苯二甲酸单甲酯和带有一个或两个端基的对苯二甲酸乙二醇酯的二聚体等难挥发组分外还产生一部分易挥发性产物和气相产物, 这些产物的逸出造成热失重. 此外, WSP 的降解产物还有相应的间位产物(包括含磺酸钠间位产物). 作者选择接近化纤纺丝加工条件, 用 TG 法研究了 WSP 的热稳定性, 在 290℃ 温度下测定样品重量随时间的变化.

据文献[4, 5]报道, PET 在 270~300℃ 的热失重是一级反应, 即服从下列热失重动力学方程:

\* 1996-08-21 收稿, 1997-05-26 收修稿; \*\* 通讯联系人

$$\ln(1 - \alpha) = -kt$$

式中  $\alpha$  为失重率,  $t$  为时间,  $k$  为反应速率常数, 借上式可处理 WSP 热失重图, 用  $\ln(1 - \alpha) - t$  作图得一直线, 说明在该温度条件下符合一级反应速率方程. 图 1 是 WSP 的  $\ln(1 - \alpha) - t$  图, 直线的斜率即为热降解反应速率常数  $k$ , 其值为  $12.84 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . 该值与纯 PET 的  $k$  值相比略高, 这是与 WSP 中更易降解的 PEG 链段的存在有关.

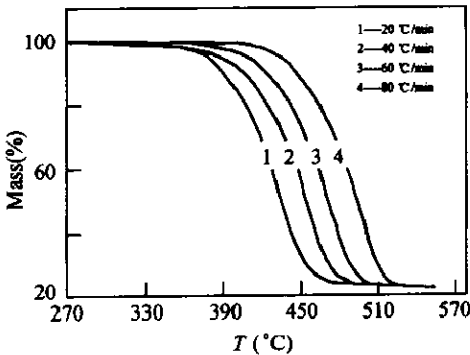
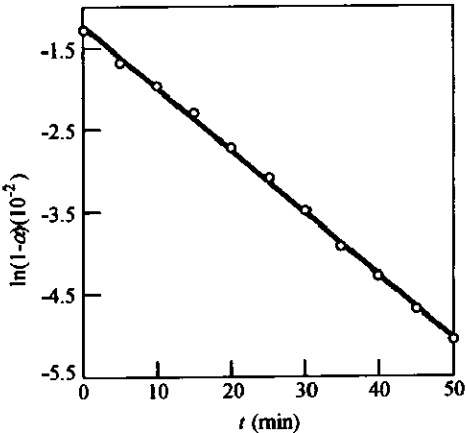


Fig. 1  $\ln(1 - \alpha)$  vs.  $t$  of WSP in nitrogen at 290°C

Fig. 2 TG curves for WSP samples heated in nitrogen at various heating rates

4 非等温热失重法

4.1 热稳定性 用 TG 法以 10℃/min、20℃/min、40℃/min 和 80℃/min 的升温速率测定, 温度扫描范围为 60~600℃.

图 2 是 WSP 在不同升温速率下的 TG 曲线. 可以看出, WSP 在氮气中热降解不完全, 有约 20% 的残留物, 这是因为降解产物有难挥发组分的存在. 发生热降解的温度范围大致为 50~70℃. 随升温速率增加, 起始热降解温度提高. 表 1 列出了不同升温速率下的起始热降解温度和失重率为 50% 的温度. 升温速率为 10℃/min 时, 其起始热降解温度和失重率为 50% 的温度分别比文献[6]中纯 PET 的相应温度低 23℃ 和 3.5℃, 发生热降解温度范围比纯 PET 宽.

Talbe 1 The thermal stability of WSP

| Heating rate (°C/min)     | 10    | 20    | 40    | 80    |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Initial thermolysis T(°C) | 327.0 | 340.0 | 346.0 | 382.0 |
| T for 50% weight loss(°C) | 437.5 | 456.0 | 472.0 | 495.0 |

4.2 热降解动力学研究 热降解动力学的研究有助于进一步了解聚合物的热降解机理. 通过热降解动力学的研究, 可求出衡量聚合物热稳定性的重要参数之一即热降解活化能. 用 Ozawa 公式<sup>[7]</sup>处理图 2, 结果示于图 3. 在图 3 中, 参数  $\Phi = dT/dt$ , 为升温速率. 由图中可看出  $\lg \Phi \sim 1/T$  成线性关系. 并由斜率求得热降解活化能  $E$ , 数据列于表 2:

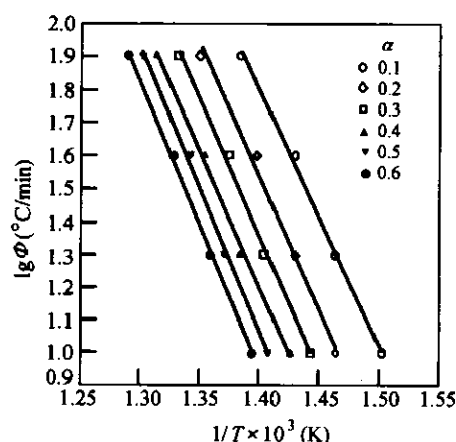
Fig. 3  $\lg \Phi \sim 1/T$  plot of WSP

Table 2 The activation energy for thermolysis of WSP in nitrogen

| Weight loss(%) | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E(kJ/mol)      | 150.4 | 146.5 | 160.1 | 155.8 | 161.6 | 166.3 |

由表 2 数据可知, WSP 在氮气中的热降解活化能在整个失重范围变化不大, 说明其大分子链的断裂机理不随温度和反应程度而变化, 其热降解在惰性气体中具有单一的热降解模式. 这与 PET 热氧化降解中降解活化能存在几个区间并出现峰值<sup>[8]</sup>不同, PET 在空气中热降解作用, 以更复杂模式进行.

## REFERENCES

- 1 Zimmermann H, Schaaf E, Seganova A. *Faserforsch Textiltech*, 1971, 22(5):225~229
- 2 Buxbaum L. H. *Angew. Chem Int Ed Engl*, 1968, 7(3):182~190
- 3 Kinoshita R, Teramoto Y, Yoshida H. *Thermochim Acta*, 1993, 222(1):45~52
- 4 Schaaf E, Zimmermann H. *Faserforsch Textiltech*, 1974, 25(10):434~440
- 5 Antonin B, Julian F T. *Thermal Analysis*, London: Van Nostrand Reinhold Company Inc, 1973, 61~71
- 6 Lin Qiling(林其陵), Cui Shijun(崔士俊), Yu Weiyan(於蔚炎). *China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业)*, 1988, 11(1):41~46
- 7 Wesley W W. *Thermal Analysis*, 3ed Canada: A Wiley-Interscience Publication, 1986, 69~71
- 8 Cooney J D, Day M, Wiles D M. *J Appl Polym Sci*, 1983, 28(9):2887~2902

## KINETICS OF THERMAL DEGRADATION FOR WATER-SOLUBLE POLYESTER

YING Zongrong, LI Ruixia, WU Dacheng

(Light Industry and Textile College, Sichuan Union University, Chengdu 610065)

**Abstract** The thermal stability and kinetics of thermal degradation for water-soluble polyester (WSP), which is prepared by the copolycondensation of dimethyl terephthalate (DMT), dimethyl isophthalate (DMI) and 5-sodium sulfonate isophthalate methyl (SIPM) with ethylene glycol (EG), were studied using the conventional static and dynamic thermogravimetric techniques in a flowing nitrogen atmosphere. The thermal degradation rate parameter  $k$  and apparent activation energy  $E$  were calculated using first order reaction integral method and Ozawa method respectively. It was found that the thermal degradation of WSP at 290°C belongs to first order reaction, its rate parameter of thermal degradation  $k$  is  $12.84 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , and average apparent activation energy  $E$  is 156.8 kJ/mol.

**Key words** Water-soluble polyester, Thermal degradation, Kinetics, Activation energy