

聚对苯二甲酸丁二酯/聚对苯二甲酸乙二酯 固态缩聚的研究*

杨始堃 陈玉君 游飞越

(中山大学高分子研究所,广州,邮政编码: 510275)

摘 要

研究了聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共混物的固态缩聚反应,从反应动力学过程的测定结果,表明与纯 PET 或 PBT 不同,其反应速度较快,并呈超加的相对分子质量(以特性粘数 $[\eta]$ 表征)增长.从反应发生在液相的基本观点出发,说明温度、共混等使液相增多,将加速反应的进行,加上共混物之间的相互缩聚和酯交换,生成嵌段共聚物的结果,导致超加和效应.

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、共混物、固态缩聚、超加和

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是同系列的聚酯,由于玻璃化温度(T_g)和结晶性能的差别,PET 主要用于纤维,PBT 则主要用作工程塑料.近年来,通过共混彼此进行改性的研究,国内外均积极开展,如:共混纺丝^[1-2],塑料合金^[3-4]等.

相对分子质量(以特性粘数, $[\eta]$ 表征)是关系到材料机械力学性能的主要因素之一,如表1所示. $[\eta]$ 高的,一般性能均较好.因此,设法提高相对分子质量是很有实际意义的课题.就制备具有较高相对分子质量的 PBT/PET 来说,可采取高相对分子质量的 PBT 和 PET 共混,也可在共混之后再设法提高,无论是前后哪个方案,目前大多数都是用固态缩聚的方法.

Tab. 1 $[\eta]$ and mechanical property of PBT/PET blends

Item		Sample number*					
		I-17	I-16	II-1'	II-2'	IV-4'	N-5'
$[\eta]$	(dl·g ⁻¹)	0.771	0.688	0.851	0.754	0.801	0.734
Tensile strength	(MPa)	61	47	56	57	60	63
Bending strength	(MPa)	111	77	112	111	107	100
Izod impact strength:							
notched bar	(kJ·m ⁻¹)	3.5	3.4	4.1	4.2	4.1	3.6
unnotched bar	(kJ·m ⁻¹)	20.4	14.7	53.0	26.5	38.0	24.8
Tensibility	10 ⁻²	—	—	26.6	6.7	34.5	32.1

* Each number I, II, N indicate a ratio of composition; In this paper, PBT/PET are mass ratio

对 PBT/PET 共混体系的固态缩聚,前人的研究报道较少,我们进行的研究结果表明与 PET 或 PBT 的固态缩聚一样,具有随反应温度升高、熔融而“释放”出来的端基愈多,可达到的缩聚反应程度和反应速度也愈高^[5],这共同的规律外,发现共混物的 $[\eta]$ 增加有超加和现象.

实 验 部 分

1. 试样和固态缩聚反应操作

PBT 和 PET 分别为北京市化工研究院和燕山石化公司聚酯厂产品,按配比混合后于 $\phi 35$ 双螺杆挤出机中进行熔融共混和造粒.

将熔混的 PBT/PET 试样粒料 20g,装入到有支试管中,接上真空系统,在真空 (660Pa) 下于 150℃ 烘干 3h,然后在设定的固态缩聚温度和氮气保护下进行反应.定时取出一定量的反应物料,测定其特性粘数等参数.按相同操作和相应条件,对 PBT 和 PET 进行固态缩聚.

2. 特性粘数 $[\eta]$ 测定

以质量分数 1:1 的四氯化碳和苯酚为溶剂,在 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 用乌氏粘度计测定.

结果和讨论

1. 固态缩聚反应动力学与温度

PET 固态缩聚反应动力学的研究^[5],已表明固态缩聚反应实际上反应是在液相(非结晶相)进行,之所以冠名为固态,只是从物料外观和力学状态呈现固体的某些特征而已,这可从反应的最佳温度在熔融峰(DSC)起始温度以上,例如 PET 一般在 210℃ 以上,以及随反应温度升高,能进行反应的端基增加等得到证明.因此我们认为有些人把固态缩聚称为固相缩聚是不适当的.

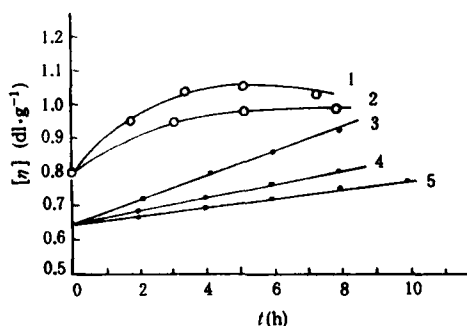


Fig. 1 Effect of temperature on the reaction kinetics of solid-state polymerization of PBT/PET
PBT/PET(6/4); (1)215℃; (2)205℃
PET; (3)235℃; (4)220℃; (5)210℃

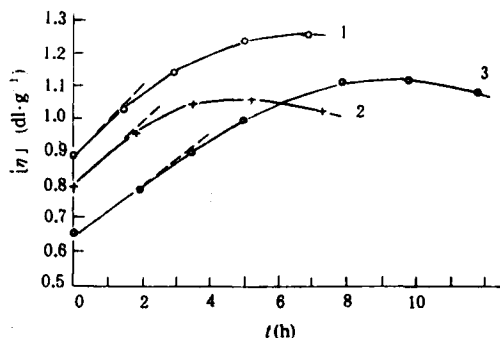


Fig. 2 Relation between the composition of PBT/PET and the reaction kinetics of solid-state polymerization
(1)PBT/PET(7/3), 215℃; (2)PBT/PET(6/4),
215℃; (3)PBT/PET(3/7), 220℃

对于 PBT/PET 共混物的固态缩聚反应温度,应作同样的考虑. 已知 PBT/PET 共混物在熔体是互溶的, 足够程度的冷却速度下, 可获得只有一个 T_g 的玻璃体, 但热分析结果证明它们是晶相分离的, 各自基本上保持着原有的熔融过程, 即熔融峰的起始温度、峰温和终止温度变化不大. 因此, 从有利于 PET 的进一步缩聚的要求出发, 反应温度应主要考虑熔点较高的 PET, 故选用 200—225℃ 范围进行. 实验结果如图 1, 显然随反应温度升高, 反应速度加快, 趋于稳定的 $[\eta]$ 也较高.

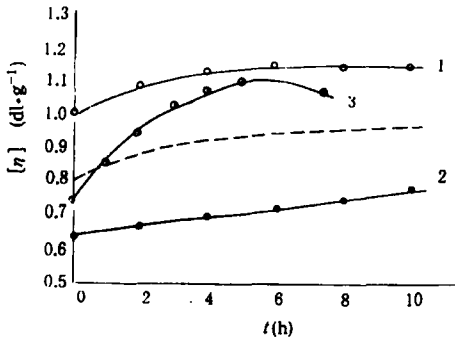


Fig. 3 Ultra-additive effect of $[\eta]$ increase of PBT/PET
 (1) PBT; (2) PET; (3) PBT/PET (5/5)
 Reaction temperature, 210℃; Dashed line, Compute value of PBT/PET (5/5)

(1) 固态缩聚动力学与 PBT/PET 组成比

如图 2 所示, PBT/PET 共混物的 $[\eta]$ 随反应时间的变化, 呈现出随组成比中 PBT 含量增加, 前期反应速度较快的情况. 这可解释为 PBT 多时, 体系中熔融的部分, 即非晶相占的质量分数增加, 与反应温度升高一样, 增加了能进行反应的端基数和碰撞的机率, 故反应加快.

我们注意到 PBT/PET 共混物固态缩聚反应后期出现 $[\eta]$ 下降的趋势, 即反应动力学曲线上呈极大值, 这与 PET 的相反, PET 固态缩聚反应后期 $[\eta]$ 有时会呈急增的现象^[5].

是酯交换反应导致嵌段共聚物生成的结果, 还是由于降解, 下面再作分析讨论.

(2) 超加和效应

实验表明, PBT/PET 共混物固态缩聚反应动力学曲线, 均具有较急速上升的特点, 即 $[\eta]$ 增长速度比单纯的 PBT 或 PET 快, 如图 3.

若反应过程中, PBT 和 PET 只是各自缩聚而增大相对分子质量, 并且按加和律构成 PBT/PET 共混物的 $[\eta]$, 那么, 从 PBT 和 PET 的动力学曲线可得到如图 3 中虚线所示的结果, 然而实验得到的值却远大于它, 如图 3 曲线 3. 对此, 我们称为超加和效应.

关于 PBT 与 PET 混合物的 $[\eta]$ 是否存在按质量分数的算术平均, 即加和性的问题, 如表 2 的测定的结果所示, 计算值与实测值相差在 2×10^{-2} 以内, 可认为是符合加和的.

Tab. 2 $[\eta]^a$ of PBT/PET blends made by cosolution-coyrecipitation

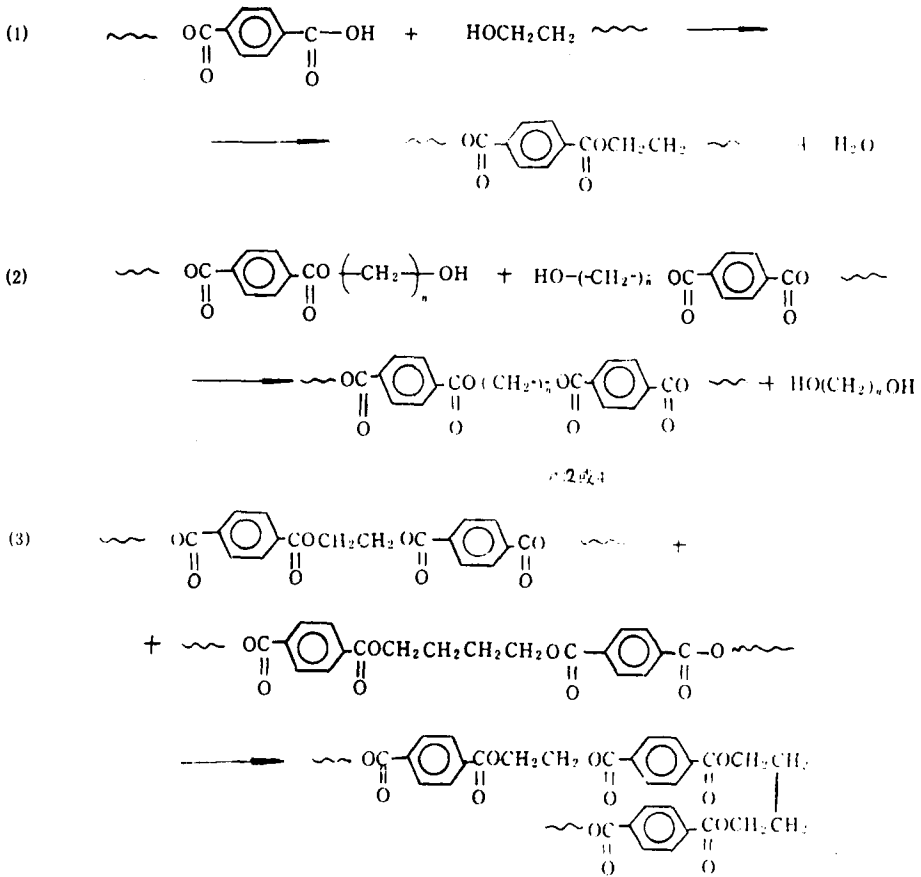
Ratio of composition PBT/PET	Group I		Group II	
	Compute	Test	Compute	Test
0/10		0.702		0.758
2/8	0.767	0.781		
5/5	0.861	0.862	0.889	0.897
8/2	0.956	0.968		
10/0		1.02		1.02

* $[\eta]/(\text{dl} \cdot \text{g}^{-1})$

2. PBT/PET 固态缩聚反应机理探讨

PBT/PET 固态缩聚反应与纯 PBT 或 PET 的动力学不同, 说明其反应机理较为复

杂. 除通常的端基间进行的缩聚反应外, 还有两种聚酯之间的酯交换反应:



因此, 反应产物中除增高了相对分子质量的 PBT 和 PET 外, 还生成它们的嵌段共聚物, 甚至无规共聚物。

既然固态缩聚实质是发生在外观为固体的树脂中液相(非晶相)的过程, 所以反应物中液相的质量分数的多少, 将对总的反应程度有重大影响, 任何有利于增加液相所占比例的因素均将表现为加快 $[\eta]$ 的增长速度, 除温度等因素外, 对于 PBT/PET 共混物则增加了共混相溶这个因素, 它不仅使熔化了了的聚酯再结晶过程减慢, 增大了反应过程中液相占的比例, 而且增大了分子链活动性和基团反应的碰撞机率。本文采取的反应温度在 200—225℃ 范围, 虽仅稍高于 PET 熔融峰的起始温度, 但已比较接近 PBT 的熔融峰温, 这样既可借助 PET 的未熔融的晶相以保持反应物的固态形状, 又可有尽量多的液相比比例, 包括 PBT 熔体对 PET 的溶解, 以利于反应的进行。我们认为这是 PBT/PET 共混物固态缩聚反应速度比单纯的 PBT 或 PET 都快的原因, 也是出现超加和现象的原因。

关于嵌段共聚物和无规共聚物的生成对 $[\eta]$ 的关系。已知对接枝和嵌段共聚物, 其平均相对分子质量可表示为^[6]:

数均相对分子质量 $\langle M \rangle_n$ 。

$$\langle M \rangle_n = \frac{\sum n_i (M_i^A + M_i^B)}{\sum n_i} = M_n^A + M_n^B$$

重均相对分子质量 $\langle M \rangle_w$:

$$\langle M \rangle_w = xM_w^A + (1-x)M_w^B + \frac{2 \sum n_i M_i^A M_i^B}{\sum n_i M_i}$$

Callot 不等式:

$$\{xM_w^A + (1-x)M_w^B\} \leq \langle M \rangle_w \leq \frac{xM_w^A + (1-x)M_w^B}{1-2x(1-x)}$$

式中, M_n^A 、 M_n^B 分别为共聚物 A 段、B 段的数均相对分子质量;

M_w^A 、 M_w^B 分别为共聚物 A 段、B 段的重均相对分子质量;

n_i 为分子数;

x 为共聚物中 A 的质量分数.

在 Callot 不等式左边是由 A 的均聚物和 B 的均聚物按比例混合的混合物相对分子质量, 说明其重均相对分子质量比有组成分布的共聚物的 $\langle M \rangle_w$ 要低. 所以, 在 PBT/PET 共混体系的固态缩聚反应中, 若两种聚酯之间进行酯交换反应或缩聚反应, 形成嵌段共聚物, 则其重均相对分子质量将大于按加和算得的, 表现为超加和. 因此, 我们认为超加和的又一原因, 是体系中生成嵌段共聚物的结果.

随反应的深入进行, 尤其是酯交换反应, 将使嵌段共聚物的序列长度愈来愈短, 最终变为无规共聚物. 正如文献[6]指出的, 按一般的规律, 若对 A 和 B 都是良溶剂的话, 相对分子质量相同时, 无规共聚物的粘度比嵌段或接枝的要大.

关于 PBT/PET 共混物固态缩聚反应后期 $[\eta]$ 呈现下降的原因有二个可能的因素; 其一是结构变化, 上面的讨论已表明形成嵌段或无规共聚物均将使 $\langle M \rangle_w$ 或 $[\eta]$ 增大, 因此它不会是后期 $[\eta]$ 降低的原因, 可予以排除; 其二是热降解, 已知在升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 下进行 DSC 测定结果, PBT 开始分解的温度为 240°C , 而 PET 的为 318°C ^[7], 在研究的温度范围长时间受热时, PBT 已会发生降解并分解出四氢呋喃, 所以主要是 PBT 的热降解导致 PBT/PET 固态缩聚反应后期 $[\eta]$ 的降低.

致谢 感谢潘鉴元教授对本工作的指导.

参 考 文 献

- [1] 孙桐、金惠芬、殷长虹、黄素萍, 全国高分子学术论文报告会, 预印集第三分册, 1987, 1257
- [2] Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 5813720, 9pp; JP 58109616; JP 5831114, 6pp, 1981
- [3] A. Stuart Wood, Modern Plastic, 1979, 56(12), 44
- [4] 郑光鼎, 塑料工业, 1986, (1), 38
- [5] 陈玉君、杨始堃, 高分子合成-聚合反应与机理学术论文报告会, 预印集, 1988, 233
- [6] 董履和, 关于高分子分子量及其分布, 来华报告, 1978; Riess and callot, Fractionaton of Synthetic Polymers Principles and Practis, Ed. by Tong, 第5章
- [7] 杨始堃、陈玉君, 高分子材料科学与工程, 1986, (4), 15

STUDY ON SOLID-STATE CONDENSATION POLYMERIZATION OF PBT/PET

YANG Shikun, CHEN Yujun, YOU Feiyue

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, Post code: 510275)

ABSTRACT

Solid-state condensation polymerization of PBT/PET blends are studied. The experimental results of reaction kinetics show that reaction rate of PBT/PET blends are quicker than that of the PBT or PET, and molecular weight (characterized by $[\eta]$) of reaction product of PBT/PET blends increase in ultra-addition. The ultra-additive effect has been discoursed by theory of solid-state condensation polymerization and ester interchange, and it is show that ultra-additive effect is related to the increase of reaction rate and the formtion of block polymer.

Key word Poly (ethylene terephthalate), Poly (butylene terephthalate), Blend, Solid-state condensation polymerization, Ultra-addition