PBT/PET共聚酯的结构表征和热转变

曾凡龙　金惠芬　孙　桐

(中国纺织大学)

【摘要】 本文用红外光谱(IR)，^1H，^{13}C核磁共振谱(NMR)，动态力学谱(DMM)，热分析(DSC)，热重分析(TGA)方法鉴定了用混合缩聚法制得的PBT/PET共聚酯的化学结构和热转变温度。结果表明：PBT/PET共聚酯是无规共聚物。共聚酯的熔点(T_m)和用力学方法测得的玻璃化温度(T_g)随其化学组成的变化呈"V"字形。共聚酯的热稳定性与缩聚催化剂Sb的关系不大。

自PBT(聚对苯二甲酸丁二酯)在纺织领域中出现以来，越来越多的注意力转向它的物理化学改性[1]。我们研制了PBT/PET共聚酯的树脂和纤维。该纤维具有近似于PBT的优异弹性和染色性，但价格要便宜得多。为了深入探讨纤维微观结构、力学性能和加工工艺，对其化学结构的了解是必不可少的。

大分子链的序列结构的分析通常是由核磁共振方法来完成的，也有人使用DSC和动态力学方法[2,3]。R.A.Newmark[4]曾测定过PBT/PET共聚酯的序列，但没有说明样品的制备方法。本文采用混合缩聚法(见后)制备聚合体，这种方法在反应一开始就存在着EG(乙二醇)与BD(丁二醇)的竞争。测定聚合物EG与BD链节的比例和大分子的序列分布情况，对调整聚合工艺也是极为重要的。

一、实验部分

1. 样品制备

将EG、BD、DMT(对苯二甲酸二甲酯)按一定比例一起投入反应器中反应，先酯交换，再缩合聚合。

2. 仪器及测试方法

(1) 红外吸收：把聚合物溶于三氟乙酸中，涂于NaCl盐片上，在红外灯下挥发至干。用WD-14型红外光谱仪测试。

(2) 核磁共振：把聚合物溶于氘代三氟乙酸中，在90MHz核磁共振仪上测^1H谱，在200MHz核磁共振仪上测^{13}C谱。TMS作内标。

(3) 热分析：PE TGA7热重分析仪(升温速度：20℃/min；气氛：空气)，PE DSC7差示扫描量热仪(气氛：氮气；升温速度：20℃/min)。

(4) 动态力学损耗：在日本DDV-Ⅱ上测试(纤维样品为3.6倍拉伸丝[5]；频率：110Hz；温度范围：25～200℃；气氛：氮气)。

二、结果与讨论

1. 红外吸收

PBT，PET和共聚酯的红外光谱图如图1所示。由图可见，共聚酯的谱线(Ⅲ～Ⅴ)上既有PET的吸收峰(如2500cm^{-1}，1770cm^{-1}，1040cm^{-1}，710cm^{-1})，又有PBT的吸收峰(如1210cm^{-1}，940cm^{-1}等)。

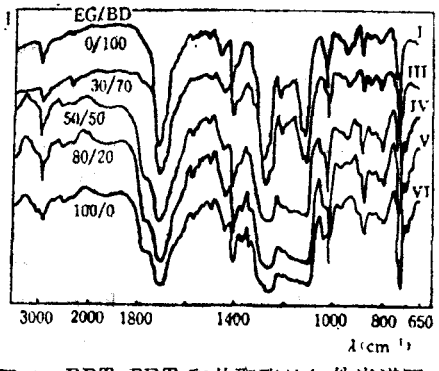

图1　PBT、PET和共聚酯的红外光谱图

Fig.1　The infrared spectrum of PBT, PET copolyester

收稿日期：1989年10月21日。

将不同EG/BD的共聚酯与PBT，PET的图谱对照，发现随着EG含量的逐渐增大，共聚酯的谱线的峰形逐步由接近于PBT的峰形向接近PET的峰形过渡。

2. 共聚酯的链节含量

共聚酯中EG和BD的相对含量可用核磁共振 ^1H 谱来测定。图2为PBT、PET和共聚酯的 ^1H 谱。谱中 b、c 两峰的面积之比即是BD与EG含量之比。根据 b、c 两峰的面积得到的结果如表1。

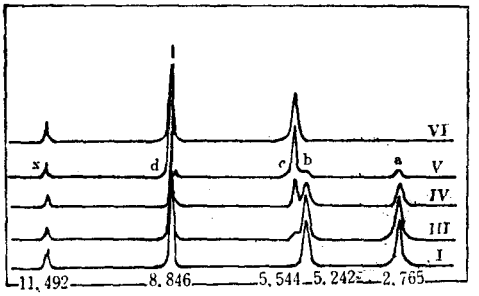

图2 90MHz ^{1}H NMR 测定PBT，PBT/PET，PET

Fig.2 The 90 MHz ^{1}H NMR spectrum of PBT, PBT/PET, PET

注：图中 a、b 分别为丁二醇链节上与氧不相连、相连的碳原子上的氢的吸收峰；c 为乙二醇链节中碳原子上的氢的吸收峰；d 为苯环叔碳上的氢的吸收峰；x 为溶剂峰。

表1 ^{1}H NMR 测定共聚酯的链节含量*

Table 1 The link containing of copolyester tested with ^{1}HNMR

序号	投料比 (EG/BD)	^{1}H 测定值 (EG/BD)
I	0/100	0/100
II	20/80	17.91/82.09
III	30/70	28.60/71.40
IV	50/50	48.78/51.22
V	80/20	78.81/21.19
VI	100/0	100/0

* 表中EG/BD指摩尔比，下同。

表1中数据说明，共聚酯大分子链上的EG与BD之比与投料比是一致的。

3. 共聚酯的链节分布

PBT/PET共聚物是无规分布，还是嵌段分布的，可用高分辨 ^{13}C 谱来分析鉴定。

在共聚酯的大分子链上，有三个基本结构单元：

—$OCH_2CH_2CH_2CH_2O$—(B)，—OCH_2CH_2O—(E)，—OC CO—(T)，它们有四种不同的组合方式，即在大分子链上存在着四种不同的序列结构：ETE、ETB、BTE和BTB，因而苯环上的季碳就处在四种不同的环境中，对应在 ^{13}C 谱上出现四重峰。根据各峰的面积，按下述式子就能计算出共聚酯的无规度R。

$$R = q(BTE)/(2q(E)q(B))$$

$$q(E) = q(ETE) + q(ETB)/2$$

$$q(B) = q(BTB) + q(ETB)/2$$

表2 共聚酯中季碳的化学位移和序列分布

Table 2 The chemical displacement and sequence distribution of quaternary carbon in copolyester

序列结构	化学位移 (PPM)	相对强度	归一化几率(%) (q)	无规度(R) 实测值	无规度(R) 理论值
ETB(Esi)	133.712	19.213	20.33	0.97	1
ETE	134.008	8.346	8.33		
BTB	134.224	48.558	51.38		
ETB(Bsi)	134.461	18.397	19.46		

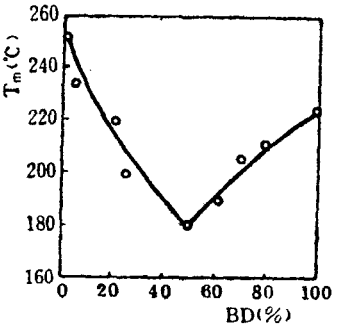

图3 共聚酯的熔点与组成的关系

Fig. 3 The relationship between melting point and composition of copolyester

从序列上考虑，q(ETB)和q(BTE)在计算时应合并在一起。计算结果如表2。可见，共聚酯的无规度R值非常接近于理论值。因此，可以认为该共聚酯是无规共聚物。

4. 共聚酯的熔点

PBT/PET 共聚酯的熔点随其组成的不同呈现V字形，如图3所示。

由图3可以看到：(1)共聚酯的熔点比邻近它的那种纯聚合物的熔点低。(2) 随着一种单体含量的增加，所得共聚酯的熔点向该种纯聚合物的熔点靠近。(3) EG/BD 为50/50的共聚酯的熔点最低。上述这些现象的出现是由于BD的增加对大分子链的刚柔性和聚合物结晶能力的不同影响所致。

5. 动态力学损耗

PBT/PET 共聚酯的力学损耗如图4。图中三根曲线只有一个主转变峰。如果共聚物是嵌段分布的，则必定有对应于两种组分的损耗峰[3]。因此，图5进一步证明PBT/PET共聚酯是无规共聚物。

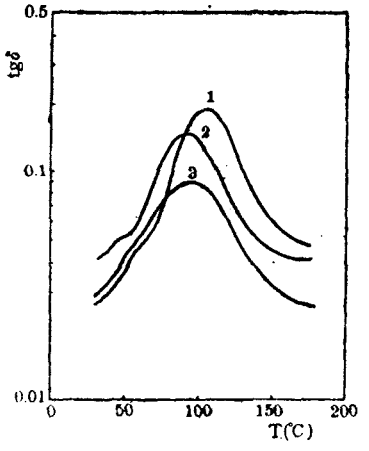

图 4　PBT/PET 共聚酯的动态力学损耗

Fig. 4　The DMM loss of PBT/PET copolyester

1-EG/BD 为 75/25；2-EG/BD 为 50/50；3-EG/BD 为 25/75。

还可以看到，随着PBT含量的增加，主转变峰降低，变宽。在50℃附近，曲线1，2有明显的次级转变，曲线3不明显。经测定，PET在70℃处有一显著的次级转变，PBT在50℃处也有一明显的转折，显示出结晶对这一次级运动的显著影响。

将PBT、PET和共聚酯损耗峰对应的温度对EG/BD作图，如图5所示。在曲线上出现一最低点，这与J.G.Smith用DSC测得的结果不一样[6]。他测得的Tg随共聚酯中BD的增加而逐渐降低。这种差异主要是由于力学损耗测得的Tg要受到测试样品的结晶与取向的影响。随着共聚酯中BD的增加，链段变得柔软，

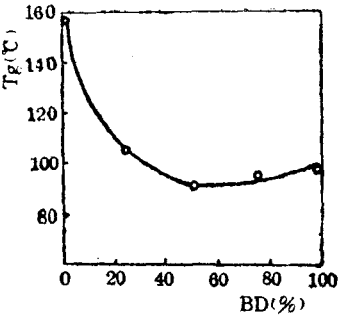

图 5　力学损耗转变温度与组成的关系

Fig.5　The relationship between DMM loss thermal transition and composition

能在较低温度下解冻。即Tg较低。但同时BD的增加使共聚酯结晶能力增大，纤维结晶度提高，从而阻碍了大分子链的运动，使Tg升高。这两种因素作用的结果使图5中的Tg曲线出现了最低点。

6. 热稳定性

对50/50共聚酯，使用不同量的缩聚催化剂Sb，其热裂解温度Td和热氧化裂解温度To如表3所示。

表 3　共聚酯(50/50)的分解温度

Table 3　The digestion temperature of (50/50) copolyester r

T(℃) \ Sb_2O_3 (10^{-4})	3	4.5	6
T_d	435	435	435
T_o	520	520	522

由表3数据可见，当Sb_2O_3用量由$3\times10^{-}$逐步增大到6×10^{-4}时，Td，To基本上维持不变。说明Sb对共聚酯的热稳定性影响不大。

表4中是三种比例的共聚脂的分解温度。

表 4　不同共聚酯的分解温度

Table 4　The digestion temperature of various copolyester

T(℃) \ EG/BD	75/25	50/50	25/75
Ti (ppm)	75	150	220
T_d	445.8	420.2	418.1
T_o	513.1	502.5	485.1

(下转第20页)

（上接第 6 页）

随着 BD 与缩聚催化剂 Ti 的浓度的增大，Td，To 逐渐降低，这可能与 Ti 的作用有关。

三、结　论

采用混合酯交换，再缩聚方法制得的PBT/PET 共聚酯是无规共聚物。共聚物中 BD与EG 含量与投料比是一致的。共聚酯的熔点和力学转变温度 Tg 随其组成的变化呈V字形。缩聚催化剂Sb 对共聚酯的热稳定性的影响不大，Ti 则不然。

参 考 资 料

[1] 《江苏纺织科技》，1985，No. 4，p. 36.

[2] J. Menzel, et. al., 《J. Polym. Sci.》, Polym. Phys. Ed., 18, 1433(1980).

[3] W. C. Wooten, et. al., 《Appl. Sci.》, London, 8(1979).

[4] R. A. Newmark, 《J. Polym. Sci.》, Polym. Chem. Ed., 18, 559(1980).

[5] 《合成纤维工业》，1989，No. 3，P20.

[6] J. G. Smith, et. al., 《J. Polym. Sci.》, Part A-1, 4, 1851(1966).

《纺 织 学 报》 合 订 本

第十卷（1989 年 1～12期）

精装每卷 14 元　邮费 3 元

平装每卷 12 元　邮费 3 元

第九卷（1988 年 1～12期）

精装每卷 12 元　邮费 3 元

平装每卷 10 元　邮费 3 元

第八卷（1987 年 1～12期）

精装每卷 12 元　邮费 3 元

平装每卷 10 元　邮费 3 元

第七卷（1986 年 1～12期）

精装每卷 12 元　邮费 3 元

平装每卷 10 元　邮费 3 元

第六卷（1985 年 1～12期）

精装每卷 12 元　邮费 3 元

平装每卷 10 元　邮费 3 元

第五卷（1984 年 1～12期）

精装每卷 12 元　邮费 3 元

平装每卷 10 元　邮费 3 元