



PET 环状低聚物在高黏熔体中的 开环聚合反应规律

赵梦肖, 包建娜, 王 滢, 张先明

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘 要: 在熔融缩聚制备聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的过程中会生成环状低聚物对苯二甲酸乙二醇酯(COET), 研究 COET 在高黏体系中的开环聚合规律具有一定的现实意义。通过悬浮法制备 COET, 然后将 COET 共混到高黏反应载体聚苯乙烯(PS)中, 经聚合反应后得到 PS/PET 共混物。研究 COET 与 PS 开环聚合形成 PS/PET 共混物的开环聚合反应规律, 分析 PS/PET 共混物的热性能及 PS 与 PET 两相间的相容性。结果表明: 采用悬浮法制备得到的 COET 以环状三聚体为主, 熔点高达 307 °C; 高黏体系显著降低了 COET 开环聚合温度, 开环聚合产物的特性黏度与反应温度和反应时间呈正相关; COET 在 PS 中原位开环聚合形成的 PS/PET 共混物为两相不相容体系, 分散相尺寸远小于 PET 直接共混形成的 PS/PET 共混物。该研究可为解决聚酯中存在的低聚物问题和制备高性能的共混材料提供参考。

关键词: 悬浮法; 环状低聚物; 开环聚合; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 特性黏度

中图分类号: TS15; TQ32

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 03-0211-07

Reaction law of ring-opening polymerization of PET cyclic oligomer in high-viscosity melt

ZHAO Mengxiao, BAO Jianna, WANG Ying, ZHANG Xianming

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Due to the generation of cyclic oligomers (COET) as the result of the fabrication of polyethylene terephthalate (PET) by melt polycondensation, studying the ring-opening polymerization law of COET in high-viscosity systems is of certain practical meaning. In this paper, COET was fabricated by the suspension method, and then the COET was blended into polystyrene (PS), and the PS/PET blend was obtained after polymerization. The ring-opening polymerization of PS/PET blend formed by the ring-opening polymerization of COET and PS was studied, and its thermal properties and the compatibility between PS and PET were analyzed. The results show that the COET fabricated by the suspension method is mainly cyclic trimer, with a melting point of up to 307 °C, and the high-viscosity system significantly reduces the COET ring-opening polymerization temperature, the intrinsic viscosity of the ring-opening polymerization product is positively correlated with the reaction temperature and reaction time; the PS/PET blend generated by in-situ ring-opening polymerization of COET in PS is a two-phase incompatible system, and the size of the dispersed phase is much smaller than that of the PS/PET blend directly generated by PET. This research is expected to provide reference for solving the problem of oligomers in

收稿日期: 2021-05-17 网络出版日期: 2021-10-13

基金项目: 浙江省重点研发计划项目 (2020C01143, 2021C01020)

作者简介: 赵梦肖 (1996—), 女, 浙江台州人, 硕士研究生, 主要从事聚酯环状低聚物制备方面的研究。

通信作者: 张先明, E-mail: zhangxm@zstu.edu.cn

polyester and fabricating high-performance blended materials.

Key words: suspension method; cyclic oligomer; ring-opening polymerization; polyethylene terephthalate; intrinsic viscosity

0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)进行聚合时会产生2%~3%环状低聚物。这些低聚物是不同分子量环状分子组成的混合物,易结晶且熔点高于纺丝温度^[1-3]。低聚物对PET纺丝和染色具有一定的危害性。例如,纺丝时低聚物易在喷丝板聚集,造成丝的品质下降;PET纤维在高温高压的条件下染色时,低聚物易从纤维内部迁移至表面,甚至混入染液,从而降低染色牢度^[4-6]。因此,降低PET中低聚物含量是提高纤维品质的关键环节。

针对聚酯中低聚物问题,主要有以下几种解决途径:a)在缩聚阶段,通过加入亚硫酸盐化合物降低环状低聚物的含量;b)在聚酯后加工阶段添加含磷化合物,从而抑制环状低聚物的生成;c)在染整后加工阶段选择载体染色,从而降低环状低聚物带来的影响^[2,7-9]。然而,由于环链平衡反应,这些方法无法完全消除低聚物的生成。Burch等^[10]将环状对苯二甲酸乙二醇酯(COET)置于PET高黏熔体中进行反应,发现COET能够在合适的温度下进行开环聚合,转化为PET,这为解决低聚物问题提供了一条新思路。但是,进一步研究COET在高黏熔体中的开环聚合反应规律,需排除COET与PET存在的酯交换效应的影响。

本文对COET在高黏熔体中的开环聚合反应规律进行研究。通过悬浮法制备COET,将其熔融共混到聚苯乙烯(PS)中,探究COET在PS高黏熔体中的开环聚合反应规律,分析制备所得PS/PET共混物的各项性能,并同时考察PS/PET共混物中两相间的相容性。研究结果可为解决聚酯中存在的低聚物问题和制备高性能的共混材料提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

正十六烷(AR,纯度 $\geq 98\%$)、对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(CP,85%)、钛酸异丙酯(AR,95%)、三氧化二锑(AR,99.5%)、二氯甲烷(AR)、聚苯乙烯(通用型I,注塑级)、氘代氯仿-d(AR,99.80% D,0.03% TMS)、苯酚(AR)、1,1,2,2-四氯乙烷(AR,98%)均购于上海麦克林生化科技。

数字控温型加热套(TM-500,华星仪器厂);真空干燥箱(DZF-6020,精宏实验设备有限公司);差示扫描量热仪(DSC,Mettler-Toledo);乌氏黏度计(VISCO 070,Julabo);核磁共振波谱仪(AVANCE AV 400 MHz,Bruker)。

1.2 实验方法

1.2.1 COET的制备

采用悬浮法,以对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(BHET)为原料,正十六烷为溶剂,加入催化剂钛酸异丙酯($C_{12}H_{28}O_4Ti$),制备COET。PET环状低聚物的合成和开环聚合的合成路线如图1所示。首先向500.0 mL四颈烧瓶中加入2 g对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯、1.5 mL与正十六烷以1:1000的重量比稀释后的钛酸异丙酯、150.0 mL正十六烷;然后在通氮气的条件下让反应混合物于287℃下反应15 min,期间不断进行机械搅拌,反应结束后的烧瓶底部为线性物质,待上清液冷却至室温后采取减压过滤法分离出COET。悬浮法制备环状低聚物时,环状低聚物能在200℃以上溶解于正十六烷中,且即使温度超过300℃,PET和其线性低聚物也不会溶解在正十六烷中,待冷却后环状低聚物则会从正十六烷中结晶出来^[10]。由悬浮法制备所得的COET不存在线性低聚物,故无需纯化,可直接进行开环聚合。

1.2.2 溶液共混法制备PS/ROP-PET共混物

称取两份含250 mg COET、250 mg PS和1 mg Sb_2O_3 的混合物,分别溶解在二氯甲烷中。待二氯甲烷挥发干燥后,取共混物于80℃的真空烘箱中干燥24 h。将干燥后的共混物置于差示扫描量热仪中进行聚合反应得到PS/ROP-PET共混物。具体操作如下:将两组共混物密封在铝坩埚中,以50℃/min的升温速率分别加热至250℃和310℃,在250℃和310℃下分别维持15~75 min,最后以100℃/min的降温速率降至室温。反应结束后,再利用二氯甲烷溶剂去除PS。

1.2.3 熔融共混法制备PS/ROP-PET共混物和PS/PET共混物

称取出一定量充分干燥的COET和1 mg Sb_2O_3 ,溶解于二氯甲烷的溶剂,利用机械搅拌将两者混合均匀,搅拌的同时通过挥发除去所有二氯甲

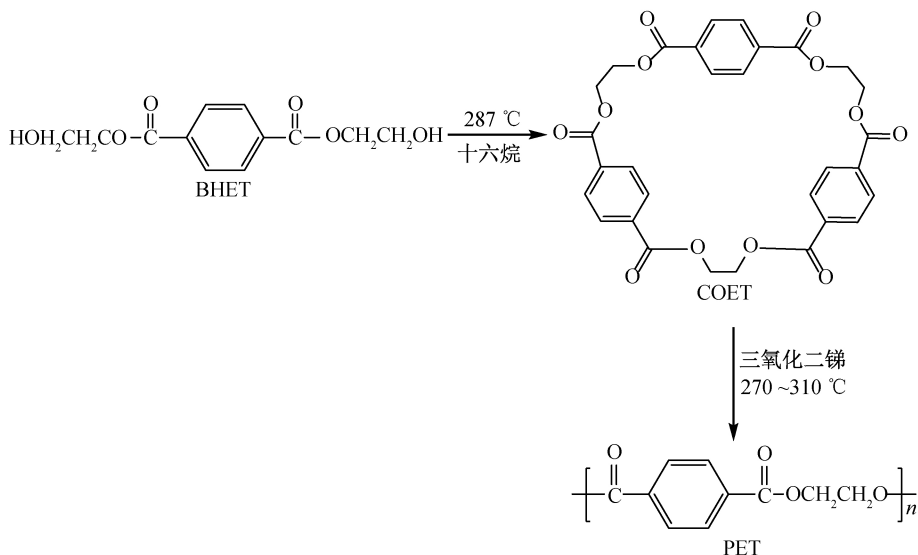


图 1 PET 环状低聚物的合成和开环聚合路线图

烷溶剂,最后将除去二氯甲烷溶剂后的两种混合物放入真空干燥箱中在 80 °C 下干燥 12 h。取干燥后的共混物和 PET,分别与 PS 按照 10:90、20:80、25:75 的质量比,在 RM-200C 转矩流变仪的共混平台中熔融共混 15 min 得到 PS/ROP-PET 和 PS/PET 共混物,混合温度为 250 °C,转速为 45 r/min。

1.3 测试与表征

1.3.1 结构表征

称取 10 mg 样品倒入核磁管,在核磁管中加入 0.5 mL 氘代氯仿试剂,静置使样品溶解,保证溶液澄清、透明且无杂质。以四甲基硅烷(TMS)为内标物,在 400 MHz 和 25 °C 条件下,利用核磁共振波谱仪测试样品的主要化学结构与元素组成。

1.3.2 热性能测试

将样品放置在 DSC 中分析其热性能,具体的测试条件如下:称取 4~6 mg 样品,置于铝坩埚中,并将坩埚密封,氮气流速设定为 45 mL/min,采用 20 °C/min 的升温速率使样品从室温提高到 350 °C,并在 350 °C 恒温 2 min,然后以 20 °C/min 的降温速率下降温度到室温,恒温 2 min,最后再次以 20 °C/min 的升温速率继续升至 350 °C。

1.3.3 形貌观测

取出事先在液氮中已浸泡 5 min 的样品进行脆断,镀金后通过 Ultra 55 型场发射扫描电镜对断裂截面进行形貌分析,工作电压为 3 kV。

1.3.4 特性黏度测试

先称取一定量的样品,加入到苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷混合溶剂(质量比为 50:50)中,保证溶液质量浓度为 0.5 g/dL;然后在 120 °C 烘箱中放置 2 h,

保证样品充分溶解,冷却后移入容量瓶中定容;最后通过乌氏黏度计测试流经时间,保证测试温度为 (25.00±0.05) °C,重复测量 3 次取平均值为溶液流经时间 t_1 。按同样的方法测量苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷混合溶剂的平均流经时间 t_0 。采用式(1)~(3)求得特性黏度 $[\eta]$:

$$\eta_r = \frac{t_1}{t_0} \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \frac{(t_1 - t_0)}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1.4\eta_{sp}} - 1}{0.7c} \quad (3)$$

其中: η_r 是相对黏度,dL/g; η_{sp} 是相应的增比黏度,dL/g, c 为溶液质量浓度,0.5 g/dL。

1.3.5 热重测试

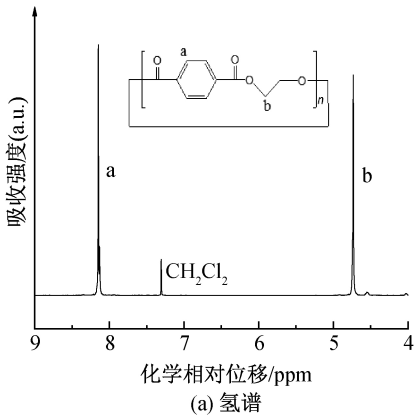
由热重分析仪进行样品热失重百分比的检测。具体测试条件如下:称取 5~8 mg 样品,将氮气流速设定为 45 mL/min,采用 20 °C/min 的升温速率由室温升至 700 °C。

2 结果与讨论

2.1 COET 的结构和热性能分析

通过核磁共振光谱对合成的产物进行化学结构表征。由图 2(a)的核磁共振氢谱可知,该产物有两种不同化学环境的氢原子,整体的信号特征与 PET 高聚物核磁氢谱图(δ 4.9, δ 8.22)基本一致, δ 8.16 处对应苯环上的氢, δ 4.70 处为乙二醇上的亚甲基氢。谱图上未出现 BHET 端基的信号峰,证明合成产物具有环状结构^[11]。图 2(b)为 PET 环状低聚物

的核磁共振碳谱图,其中 δ 165 处的化学相对位移属于羰基上的碳, δ 133 和 δ 129 为芳族碳, δ 63 处的化学相对位移归属于酯族碳^[12]。结合图 2 中



PET 环状低聚物核磁共振谱图中 COET 特征峰的出现和 BHET 端基信号峰的消失,证明 BHET 已成功转化为 COET。

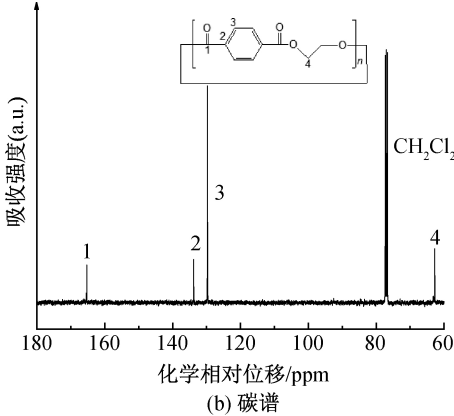


图 2 PET 环状低聚物的核磁共振谱图

采用 DSC 表征环状低聚物的热性能,其升温曲线如图 3 所示。在 280 $^{\circ}\text{C}$ 、307 $^{\circ}\text{C}$ 处出现两个吸热峰,其中 307 $^{\circ}\text{C}$ 为环状三聚物的熔融峰^[13],280 $^{\circ}\text{C}$ 为其他环状低聚物熔融峰,这说明制备样品为不同环状低聚物的混合物。由于 307 $^{\circ}\text{C}$ 处吸热峰面积较大,这表明生成的环状低聚物主要以环状三聚物的形式存在。

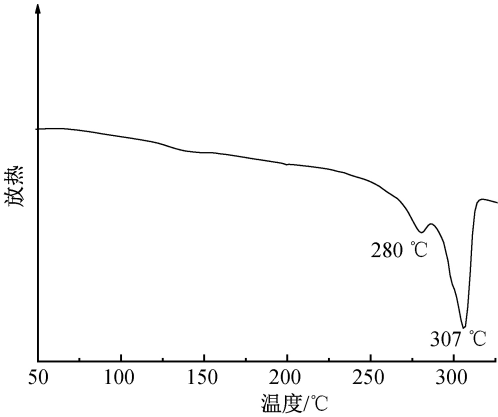


图 3 COET 的 DSC 升温曲线

2.2 PS 熔体中 COET 的开环聚合产物的熔融行为分析

过高的熔融温度限制了 COET 的开环聚合。Burch 等^[10]将 COET 共混到 PET 中,研究表明共混体系中 COET 可在低于其熔点条件下(280 $^{\circ}\text{C}$)发生开环聚合,跟 PET 的加工温度相当。由于 PET 在加工过程中成环和开环聚合处于动态平衡过程,影响因素相互耦合,很难准确研究 COET 开环聚合过程。因此,本文将 COET 共混到 PS 熔体中进行开环聚合。首先将 COET/PS 混合物于 240 $^{\circ}\text{C}$ 和 250 $^{\circ}\text{C}$ 下进行反应,并对反应物进行 DSC 测试,结果如图 4 所示。DSC 曲线显示出 PS 的玻璃化转变温度为 100 $^{\circ}\text{C}$

左右,当反应温度在 240 $^{\circ}\text{C}$ 时,DSC 曲线在 235 $^{\circ}\text{C}$ 和 275 $^{\circ}\text{C}$ 出现两个熔融峰,而反应温度在 250 $^{\circ}\text{C}$ 时,DSC 曲线仅在 250 $^{\circ}\text{C}$ 出现单个熔融峰。当反应温度为 240 $^{\circ}\text{C}$ 时,出现的两个熔融峰可能为未反应完全的 COET 和生成 PET 的熔融峰,并且两个峰叠加导致偏离各自熔融峰,而反应温度提高到 250 $^{\circ}\text{C}$ 时,由图 4 相关曲线中出现 250 $^{\circ}\text{C}$ 左右的熔融峰得出 COET 在有限时间内全部开环生成 PET^[10]。

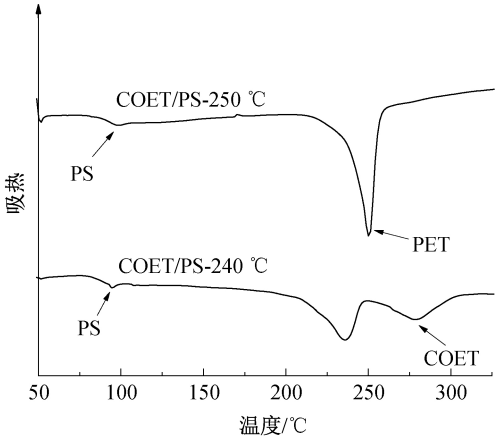


图 4 COET 与 PS 的共混物在 240 $^{\circ}\text{C}$ 和 250 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度下的 DSC 升温曲线

为进一步验证 COET 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下的是否完全开环反应生成 PET,将混合物中的 PS 和 COET 及其反应产物 PET 分离。利用 COET、PET 和 PS 在二氯甲烷溶剂中的溶解度差异^[14],将反应后的混合物溶于二氯甲烷溶剂中,于常温下搅拌,静置,过滤,所得不溶物即为 COET 和 PET 混合物。将二氯甲烷溶剂处理前后的物质进行 DSC 测试,如图 5 所示。COET 在 PS 熔体中进行反应后的 DSC 曲线上存在 PS 的玻璃化转变温度和 PET 的熔融峰。

当利用二氯甲烷溶剂对反应后的共混物进行处理后, DSC 曲线上只有 PET 的熔融峰。这说明 250 °C 下, COET 在 PS 熔体中可以完全开环生成 PET, 且此温度远远低于 COET 的熔点。

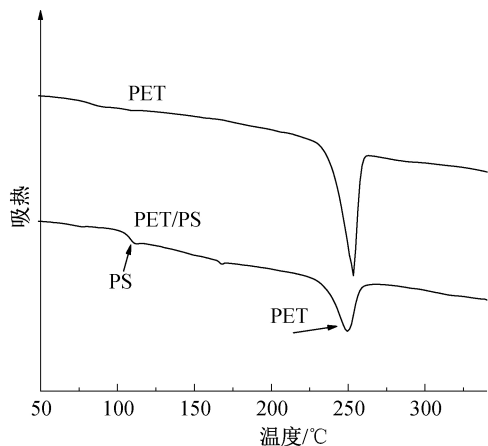


图 5 用二氯甲烷溶剂处理前和处理后的 DSC 升温曲线

2.3 PS 熔体中 COET 的开环聚合产物热性能和特性黏度分析

将 PS/COET 混合物在最低反应温度(250 °C)和最高反应温度(310 °C)下分别反应 15 min, 反应完成后将反应物用二氯甲烷溶剂提取出反应后的 ROP-PET, 并进行热重分析测试, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, PET 和反应得到的 ROP-PET 的热稳定性有较大差异, 在 250 °C 下反应得到的 ROP-PET 的热稳定温度是 389 °C (以失重 5% 时的温度为参考), 低于 PET 的热稳定温度(411 °C), 在 310 °C 下反应得到的 ROP-PET 的热稳定温度(411 °C)则与 PET 较接近。将 COET 在 250 °C 下于 PS 熔体中反应得到的 ROP-PET 进行特性黏度测试, 其值为 0.26 dL/g, 于 310 °C 下反应后的 ROP-PET 的特性黏度值为 0.43 dL/g。这说明在 250 °C 下, COET 虽然能够完全开环聚合生成 ROP-PET, 但是由于时间较短, 聚合物的特性黏度较低, 因此热稳定性较差, 而温度提高到 310 °C, 短时间内 COET 开环聚合产物的特性黏度较高, 热稳定性也相应提高。

为进一步探索 COET 在 PS 熔体中进行开环聚合的情况, 将反应温度固定在 250 °C, 通过延长反应时间观察不同反应时间对生成 ROP-PET 特性黏度的影响, 结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, COET 在 PS 熔体中开环聚合制备的 ROP-PET 特性黏度随着反应时间的延长而逐渐升高。

2.4 PS/ROP-PET 共混物的热性能与形貌分析

PS/PET 共混物由于热力学不相容性导致相分

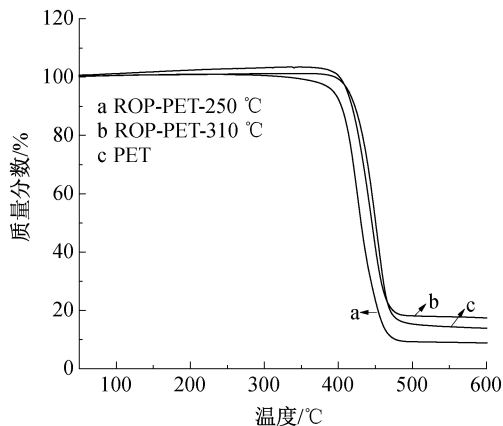


图 6 PET 与 ROP-PET 的 TG 曲线

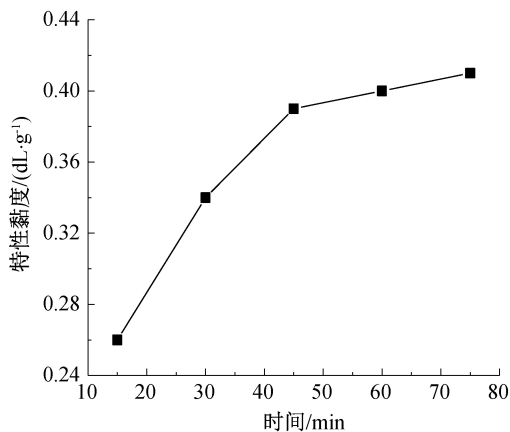


图 7 COET 开环聚合生成的 ROP-PET 在不同反应时间下的特性黏度变化曲线

离, 为对比 PS/ROP-PET 混合物与 PS/PET 混合物有何不同, 采用共混法分别制备 ROP-PET 和 PET 比例为 10%、20%、25% 的 PS/ROP-PET 混合物和 PS/PET 混合物。

PS/PET 混合物的熔融热分析曲线如图 8 所示。从图可以看出, 不同比例的 PS/PET 共混物很清晰的表现出 PS 的玻璃化转变温度和 PET 的熔融温度(250 °C)。对由 PS/COET 共混物进行开环反应得到的 PS/ROP-PET 共混物也进行了同样的分析, 发现两者情况类似(图 9)。这说明 PS/COET 共混物可以在低温(250 °C)发生原位开环聚合生成 PS/ROP-PET 共混材料。

利用扫描电镜观察 PS/ROP-PET 共混物和 PS/PET 共混物在各个比例下的相形态, 结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 不管何种组成, PS/ROP-PET 共混物和 PS/PET 共混物都是两相体系, 而且两相之间存在明显的相界面。如图 10 所示, 在所有的 PS/PET 共混物中, PET 分散相半径均较大, 而 COET 开环聚合形成的 ROP-PET 在 PS 相中半径则较小。这主要是因为 COET 是小分子

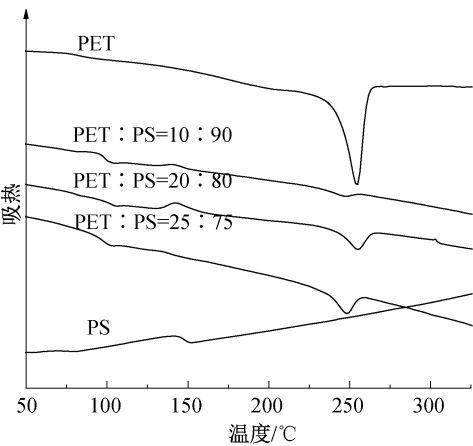


图 8 不同比例的 PS/PET 共混物的 DSC 升温曲线

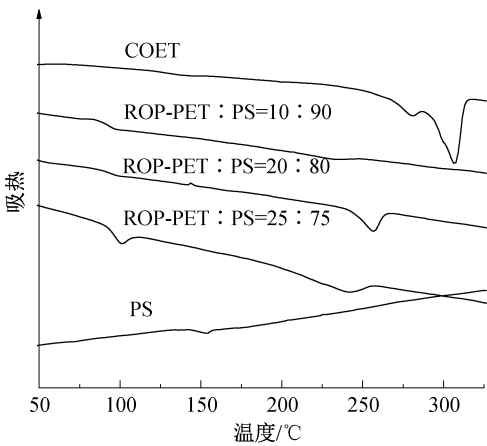
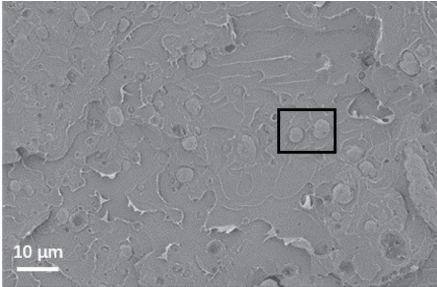
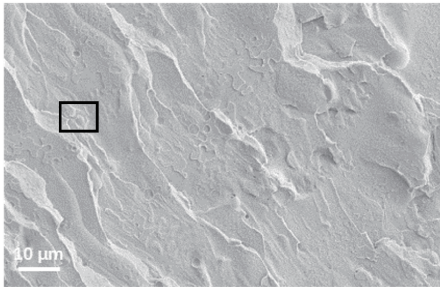


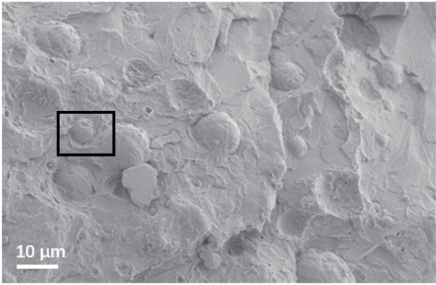
图 9 不同比例的 PS/ROP-PET 共混物的 DSC 升温曲线



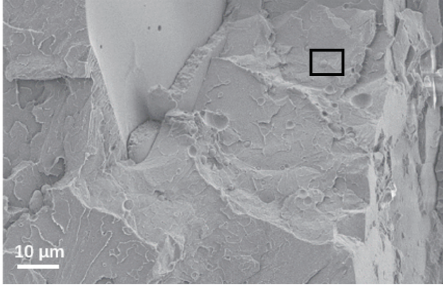
(a) PET与PS质量比为10：90的共混物



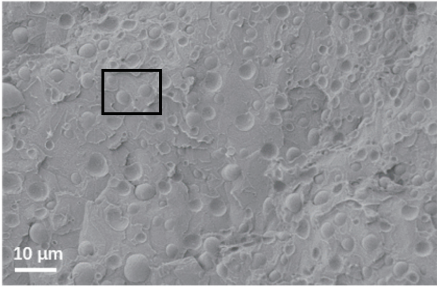
(b) ROP-PET与PS质量比为10：90的共混物



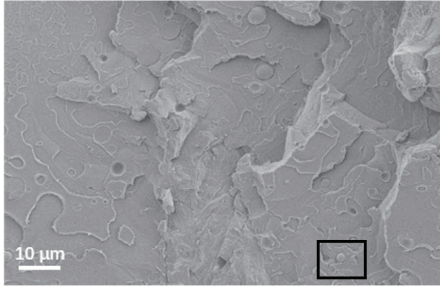
(c) PET与PS质量比为20：80的共混物



(d) ROP-PET与PS质量比为20：80的共混物



(e) PET与PS质量比为25：75的共混物



(f) ROP-PET与PS质量比为25：75的共混物

图 10 不同质量比 PS/ROP-PET 共混物和 PS/PET 共混物的 SEM 图像

物质,在 PS 中分散相对容易、形成的颗粒尺寸也较小。这表明原位开环聚合制备共混物的方法可调控相形态,可为高性能 PS/ROP-PET 共混材料的制备提供新的思路。

3 结 论

本文采用悬浮法高效制备 COET,并将制备所

得 COET 添加至 PS 熔体中,探索 COET 在 PS 中的开环聚合反应规律及产物性能,同时制备 PS/ROP-PET 和 PS/PET 共混物,对两者共混后的相形态进行研究。主要结论如下:

a) 采用悬浮法成功制备了 COET,经核磁共振法分析得知 COET 存在环状结构,主要组分为环状三聚体,COET 的熔点高达 307 ℃,高于 PET 的熔点。

b) COET 在 PS 熔体中能够进行完全开环聚合的最低温度为 250 °C, 远低于 COET 本体开环聚合温度, 且反应温度与反应时间都会影响开环聚合产物的特性黏度。具体表现为: 在反应时间相同的情况下, 较高的反应温度能得到具有更高特性黏度的产物; 反应温度控制不变时, 延长反应时间, 产物的特性黏度会随之增加。

c) 采用机械共混法制备的 PS/PET 共混物的 SEM 图中观察到了明显的两相结构, 表明 PET 与 PS 形成了高度不相容的共混物, 由 COET 开环聚合形成的 ROP-PET 与 PS 的共混物分散相半径比 PS/PET 共混物的分散相半径更小, 这为制备高性能 PS/ROP-PET 共混材料提供新思路。

参考文献:

[1] 王红华, 郭庆中, 陈天禄. 芳香环状低聚体的制备方法[J]. 化学进展, 2005, 17(4): 716-721.

[2] Monvisade P, Loungvanidprapa P. Synthesis of poly (ethylene adipate) and poly (ethylene adipate-co-terephthalate) via ring-opening polymerization [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(8): 3408-3414.

[3] Brydson J A. Plastics materials[M]. 3rd ed. London: Butterworth-Heinemann, 1995: 538-564.

[4] Vermynen V, Lodefier P, Devaux J, et al. Study of the thermal evolution of the cyclic-oligomer formation in a cyclic-oligomer-free PET[J]. Journal of Polymer Science

Part A: Polymer Chemistry, 2015, 38(3): 416-422.

[5] 陈咏, 王晶晶, 王朝生, 等. 低聚物对生物基聚对苯二甲酸丙二醇酯结晶性能的影响[J]. 纺织学报, 2020, 41(10): 7-12.

[6] Cimecioglu A L, Zeronian S H, Alger K W, et al. Properties of oligomers present in poly (ethylene terephthalate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(4): 4719-4733.

[7] 郑敏, 宋心远. 聚酯纤维染整加工中低聚物问题的研究[J]. 染料与染色, 2005, 42(4): 49-52.

[8] 郑敏. 聚酯纤维分散染料染色中表面环状三聚物的去除[J]. 国外纺织技术, 2001 (6): 29-33.

[9] 张建强, 张征, 陈鹏, 等. 环状对苯二甲酸丁二酯低聚物 CBT 的研究进展[J]. 高分子通报, 2016, 202(2): 56-64.

[10] Burch R R, Lustig S R, Spinu M. Synthesis of cyclic oligoesters and their rapid polymerization to high molecular weight[J]. Macromolecules, 2000, 33(14): 5053-5064.

[11] 王红华, 陈天禄. 芳香环状低聚体的结构表征[J]. 高分子通报, 2005 (6): 76-83.

[12] 闫辉, 孟跃中. 环状芳香低聚物的合成及应用研究进展[J]. 高分子通报, 2006(12): 57-62.

[13] 王勇军, 陈世昌, 刘梅, 等. 高分子量聚对苯二甲酸乙二醇酯中低聚物的提取及其表征[J]. 纺织学报, 2018, 39(11): 1-7.

[14] 郭靖, 徐艳敏, 石洪波, 等. 聚酯中低聚物的研究进展[J]. 聚酯工业, 2020, 33(5): 14-16.

(责任编辑:刘国金)