

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.001

含氢醌-双(2-羟乙基醚)PET共聚酯的合成与性能

黄俊成, 兰建武, 古隆, 李果, 郑威

(四川大学轻纺与食品学院, 成都 610065)

摘要: 以对苯二甲酸(PTA)、乙二醇(EG)和氢醌-双(2-羟乙基醚)(HQEE)为原料单体,通过熔融缩聚合成了三种比例的PTA/EG/HQEE共聚酯(PEHT)。通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、差示扫描量热(DSC)法、热重(TG)分析仪和X射线衍射(XRD)仪表征了PEHT的结构和性能,同时还测试了PEHT纤维的力学性能。FTIR和 $^1\text{H-NMR}$ 表明,成功地合成了含HQEE的PET共聚酯。DSC和XRD结果显示,随着HQEE含量的增加,共聚物的结晶性降低。TG结果表明,三种共聚酯的起始分解温度(失重3%)都大于350℃,PEHT具有优良的热性能。此外,随着HQEE含量的增加,PEHT纤维的断裂强度以及断裂伸长率都随之降低。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二酯; 氢醌-双(2-羟乙基醚); 结晶性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0001-04

Synthesis and Properties of PET Copolyester Containing Hydroquinone Bis(2-hydroxyethyl)ether

Huang Juncheng, Lan Jianwu, Gu Long, Li Guo, Zheng Wei

(College of Light Industry & Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Taking terephthalic acid (PTA), ethylene glycol (EG) and Hydroquinone bis (2-hydroxyethyl)ether (HQEE) as raw materials, a series of PEHT were synthesized by melt polycondensation in the autoclave. The chemical structures and properties were investigated by means of FTIR, $^1\text{H-NMR}$, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric (TG) analysis and X-ray diffraction (XRD). Meanwhile, the mechanical properties were tested. The results of FTIR and $^1\text{H-NMR}$ show that the PEHT are successfully synthesized. The results of DSC and XRD show that the crystallinity of PEHT decrease with the content of HQEE increasing. The results of TGA show that the decomposition temperatures of the three copolyesters are all greater than 350℃, PEHT have excellent thermal properties. Moreover, as the content of HQEE increasing, the breaking strength and elongation at break of the copolymer decrease.

Keywords: polyethylene terephthalate; hydroquinone bis (2-hydroxyethyl ether); crystallization property

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)由于具有良好的耐热性、耐化学药品性和力学性能,特别是透明度高、绝缘性佳和较高的性价比,使得PET成为了目前最重要且产量最大的聚酯品种,被广泛地应用于合成纤维、薄膜和工程塑料等领域^[1-8]。

目前,国内外关于PET的改性研究主要集中在改善PET的力学性能、结晶速率、光学性能、热变形温度、流变性能等,由于化学改性的效果好,产物稳定性高且适合大规模生产而被广泛采用。袁雪等^[9]将新戊二醇(NPG)作为第三单体对PET进行共聚

改性,使PET薄膜热收缩能力有了极大的提高。李果等^[10]用2,5-噻吩二羧酸(TDCA),对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)为原料,制备的共聚酯的玻璃化转变温度降低,结晶速率下降。

氢醌-双(2-羟乙基醚)(HQEE)既有苯环又具有脂肪段,与PET的分子结构具有相似性,本研究将其作为第三单体,与PET进行共聚制备含HQEE的PET共聚酯(PEHT),在降低PET树脂结晶能力的同时,保持其高的玻璃化转变温度,因此对该类材料进行研究具有极大的探索意义。

通讯作者: 兰建武, 博士, 教授, 主要从事高性能纤维, 聚醚酯弹性体的开发与研究 E-mail: lanjw@scu.edu.cn

收稿日期: 2018-04-09

引用格式: 黄俊成, 兰建武, 古隆, 等. 含氢醌-双(2-羟乙基醚)PET共聚酯的合成与性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):1-5.

Huang Juncheng, Lan Jianwu, Gu Long, et al. Synthesis and properties of PET copolyester containing hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):1-5.

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTA, EG 及三氧化二锑 (Sb_2O_3): 分析纯, 成都科龙化工试剂厂;

HQEE: 分析纯, 上海笛柏生物科技有限公司;

抗氧剂 1010: 化学纯, 天津晨光化工有限公司。

1.2 仪器及设备

高压反应釜: WHF-2 型, 威海自控反应釜有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Tracer 100 型, 日本岛津公司;

核磁共振 (NMR) 仪: INOVA-400 型, 美国 Varian 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-60 型, 日本岛津公司;

热重 (TG) 分析仪: DTG-60(H) 型, 日本岛津公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: X-pert 型, 荷兰飞利浦公司;

平板硫化仪: HB-50T/400 型, 青岛华博机械科技有限公司;

小型单孔熔融纺丝机、纤维拉伸仪: 自制;

纤维电子强力仪: YG001A 型, 太仓纺织仪器厂。

1.3 PEHT 的合成

将原料 PTA, EG, HQEE, 催化剂和抗氧剂加入到反应釜中。加料完成后, 将温度逐渐升至 $210 \sim 230^\circ\text{C}$, 直至酯交换反应产生的馏分 (水) 接近理论值, 继续升温至 280°C , 开始逐渐抽真空至 100 Pa 以下, 得到 PEHT。分别制备了 HQEE 质量分数为 10%, 20% 和 30% 的 3 种共聚酯, 记作 PEHT-1, PEHT-2 和 PEHT-3。具体反应方程式如图 1 所示。

PEHT 共聚酯纤维的制备。将合成的 PEHT 材

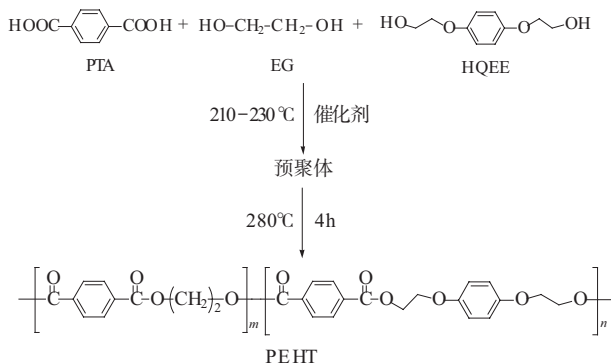


图 1 PEHT 的合成示意图

料切粒后在 100°C 真空干燥 12 h, 然后采用自制的单孔熔融纺丝机纺丝, 纺丝温度 $245 \sim 250^\circ\text{C}$, 纺丝转速 240 r/min , 制得的纤维原丝使用自制的纤维拉伸仪在 60°C 进行热拉伸, 热定型温度 120°C , 热定型时间 2 min。

1.4 PEHT 的表征

FTIR 表征: 将聚合物样品用平板硫化仪热压成厚度约为 0.5 mm 薄片, 光谱范围为 $4000 \sim 600\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 2 cm^{-1} ;

NMR 氢谱 ($^1\text{H-NMR}$): 以氘代氯仿 (CDCl_3) 和氘代三氟乙酸 ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$) 作为溶剂 (质量比为 15 : 1), 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标作参比;

TG 分析: 在流速为 50 mL/min 的 N_2 氛围下进行, 升温速度为 10°C/min , 测试区间为 $40 \sim 600^\circ\text{C}$;

DSC 分析: N_2 氛围, 升温速度为 10°C/min , 测试区间为 $40 \sim 600^\circ\text{C}$;

XRD 分析: 将样品制成厚度为 1 mm 薄片, 使用 Ni 滤玻片以及 Cu 靶, 扫描范围 $5^\circ \sim 60^\circ$, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$;

共聚酯纤维的拉伸强度测试: 断裂强度和断裂伸长率按照 GB/T 14337-2008 测试, 夹持距离 10 mm , 拉伸速率为 10 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 为 PEHT-1 共聚酯的 FTIR 谱图。在 2961 cm^{-1} 处附近的峰是亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的伸缩振动峰, 在 1709 cm^{-1} 处附近峰是羰基 ($-\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动峰, 在 1090 cm^{-1} 和 1238 cm^{-1} 处附近的峰是醚键 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 和酯键 ($\text{C}-\text{O}-\text{O}$) 的伸缩振动峰。在 718 cm^{-1} 处附近的特征吸收峰是由于对位取代的苯环上 C-H 键的面外弯曲振动导致的。在 870 cm^{-1} 左右的峰进一步证实了苯环的存在。

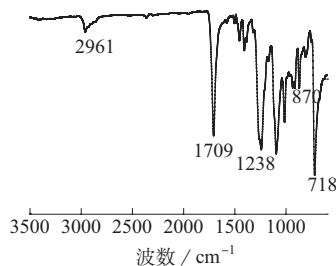
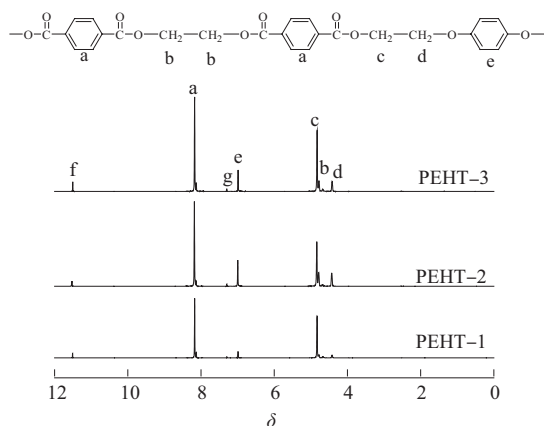


图 2 PEHT 共聚酯 FTIR 谱图

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 3 是 PEHT 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从图 3 可以

图3 PEHT的¹H-NMR谱图

发现,3种共聚酯具有相似的谱图,有相同的出峰位置,说明3种共聚酯是具有相同官能团的聚酯材料。具体的峰值为:化学位移在11.4和7.2左右的峰是溶剂CF₃COOD和CDCl₃的特征峰;化学位移在8.1附近的峰是苯环上氢的特征峰;化学位移在6.9附近处的特征峰是O—C₆H₄—O结构中苯环上的氢引起的;化学位移在6.7附近的峰是由COO—CH₂—CH₂—OOC结构中亚甲基的氢引起的;化学位移在4.8和4.4附近的峰则分别是由COO—CH₂—O—中靠近羰基和醚键的亚甲基上的氢引起的。以上说明,共聚酯的分子结构与预想分子结构一致,3种共聚酯被成功合成。

PEHT由对苯二甲酸乙二醇酯(PE)段和对苯二甲酸氢醌-双(2-羟乙基醚)(PH)段组成,根据式(1)和(2)可计算出PEHT中PE段与PH段的含量。使用¹H-NMR谱图中化学位移8.1处峰的积分面积代表苯环的含量,化学位移6.9处峰的积分面积代表HQEE结构的含量。式(1)和式(2)中, f_{PH} 和 f_{PE} 分别代表PH段和PE段的质量分数, $A_{8.1}$ 和 $A_{6.9}$ 分别代表化学位移8.1和6.9处峰的积分面积。

$$f_{PH} = \frac{A_{6.9}}{A_{8.1}} \times 100\% \quad (1)$$

$$f_{PE} = 1 - f_{PH} \quad (2)$$

根据公式(1)、(2)计算PE段和PH段的含量如表1所示。从表1可以看出,成功合成了目标比例的PEHT。

表1 PEHT的PH段与PE段含量

聚合物	PEHT-1		PEHT-2		PEHT-3	
	投料	实际值	投料	实际值	投料	实际值
$f_{PH}/\%$	10.0	10.7	20.0	20.0	30.0	31.0
$f_{PE}/\%$	90.0	89.3	80.0	80.0	70.0	69.0

2.3 DSC分析

PEHT的升温DSC曲线如图4所示。从图4

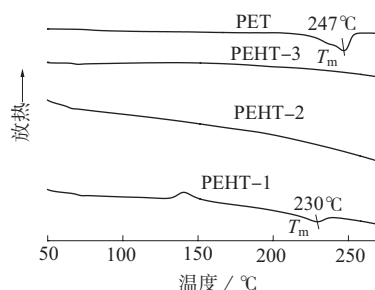


图4 PET及PEHT的一次升温DSC曲线

可以看出,纯PET样品的熔融峰峰值为247℃,随着HQEE的增加,PEHT的DSC曲线逐渐平缓,只有PEHT-1具有明显的熔融峰,峰值为230℃,而PEHT-2和PEHT-3都没有明显的熔融峰。高分子材料的熔点也与其分子结构、结晶有关,PEHT中,随着HQEE的引入,使得分子结构规整度降低,分子链不能排列整齐紧密,材料的结晶性能下降明显。可见PEHT的熔点较低,结晶性能降低。

2.4 TG分析

PEHT的TG分析曲线如图5所示,其热降解特征温度如表2所示。从图5和表2可以看出,总体来说PEHT的分解温度都在350℃以上,当温度达到400℃左右时,PEHT开始分解,热失重5%的温度PEHT-1为405℃,PEHT-2为403℃,PEHT-3为401℃。随着HQEE含量的增加,PEHT的分解温度略有降低。在PEHT材料结构中,由于引入了HQEE结构,打破了PET原本十分规整的分子结构,随着HQEE含量的增加,分子结构不规整,结晶性能降低,从而使得PEHT的热稳定性有所降低。但是,从图5和表2可以发现,3种共聚酯的起始分解温度都大于350℃,失重10%的温度在400℃以上,表明PEHT具有优良的热性能。

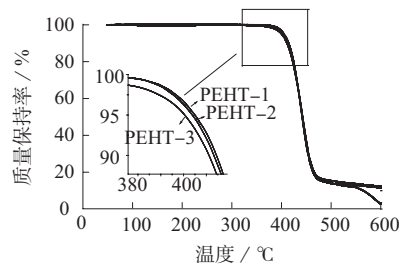


图5 PEHT的TG分析曲线

表2 PEHT的热降解特征温度

共聚物	$T_3/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$CR_{600^\circ\text{C}}/\%$
PEHT-1	399	405	414	12
PEHT-2	397	403	413	11
PEHT-3	393	401	411	3

注: T_3 , T_5 , T_{10} 分别代表质量损失率为3%,5%,10%时的温度, $CR_{600^\circ\text{C}}$ 表示温度为600℃时样品质量残余率。

2.5 XRD 分析

图6为PET及PEHT的XRD曲线。结晶态PET的XRD曲线有5个衍射峰,分别在 2θ 为 16.3° , 17.7° , 21.8° , 23.1° , 26.2° 的位置出现^[11]。

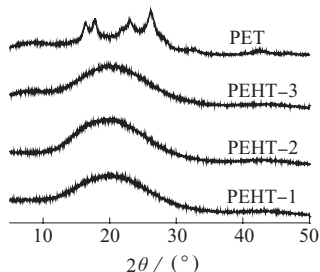


图6 PET及PEHT的XRD曲线

从图6可以看出,PEHT的XRD曲线呈现出一个较宽的弥散峰,在结晶态PET的出峰位置也没有出现特征峰,表明PEHT是无定型态结构,这就进一步验证了DSC中发现的PEHT结晶能力减弱的结论。

2.6 PEHT 纤维的力学性能

PEHT纤维在不同拉伸倍数下的力学性能如表3所示。从表3可以看出,在同样的拉伸倍数下,随着HQEE含量的增加,PEHT纤维的断裂强度以及断裂伸长率都随之降低,这是由于HQEE引入后,分子链段的规整性下降,分子间作用力减弱,因此断裂强度随之降低,而随着HQEE含量增加,分子链中带苯环的刚性基团增多,材料的柔性下降,因此断裂伸长率随之降低。从表3可以看出,同一样品随着拉伸倍数的增加,断裂强度逐渐增大,断裂伸长率逐渐降低,这是因为拉伸倍数增加,纤维沿着拉伸方向取向也增大,共聚酯的结晶度增加。

表3 拉伸倍数对PEHT纤维的力学性能的影响

项目	拉伸倍数 / 倍	共聚酯		
		PEHT-1	PEHT-2	PEHT-3
断裂强度 / (cN·dtex ⁻¹)	2	1.67	1.40	1.20
断裂伸长率 / %		195.84	174.17	157.90
断裂强度 / (cN·dtex ⁻¹)	3	2.73	2.57	2.37
断裂伸长率 / %		68.38	63.82	58.42
断裂强度 / (cN·dtex ⁻¹)	4	3.78	3.29	2.42
断裂伸长率 / %		64.18	60.12	56.18

3 结论

成功合成了含氢醌-双(2-羟乙基醚)PET共聚酯,合成的共聚酯热稳定性能优良。氢醌-双(2-羟乙基醚)的引入,破坏了分子链的规整性,使得共聚酯的结晶性减弱。共聚酯纤维的断裂强度和断裂伸长率都随着氢醌-双(2-羟乙基醚)引入含量的增加而降低。

参考文献

- [1] Hafeez N, Siddiqi H M, Zaman S, et al. Multi-segment poly(azomethine) esters: Synthesis, characterization and thermal studies[J]. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2015, 37(3):484-491.
- [2] Tomar N, Maiti S N. Mechanical properties and morphology of PBT / FE blends[J]. Journal of Polymer Research, 2008, 15(1):37-45.
- [3] 王安华. 聚酯工业的技术进步及其产业结构调整[J]. 石油化学技术与经济, 2011, 27(4):7-10.
Wang Anhua. Technological progress and industrial structure adjustment of polyester industry[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2011, 27(4):7-10.
- [4] 孔智明, 罗春明, 唐安斌. 纳米 SiO₂ 对聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶行为及性能的影响[J]. 中国塑料, 2011, 25(4):42-45.
Kong Zhiming, Luo Chunming, Tang Anbin. Effect of nano-silica on crystallization behavior and properties of PET[J]. China Plastics, 2011, 25(4):42-45.
- [5] Carneado S, Hernandez-Nataren E, Lopez-Sanchez F, et al. Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles[J]. Food Chemistry, 2015, 166:544-550.
- [6] Avella M, Bonadies E, Martuscelli E. European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation[J]. Polymer Testing, 2001, 20(5):517-521.
- [7] Nakaya M, Uedono A, Hotta A. Recent progress in gas barrier thin film coatings on PET bottles in food and beverage applications[J]. Coatings, 2015, 5(4):987-1001.
- [8] 郭增山, 朱长进, 刘吉平, 等. 阻燃剂季戊四醇磷酸酯的合成与表征[J]. 精细化工中间体, 2006, 36(3):43-48.
Guo Zengshan, Zhu Changjin, Liu Jiping, et al. Synthesis and characterization of flame retardant polymeric pentaerythritol phosphate[J]. Fine Chemical Intermediates, 2006, 36(3):43-48.
- [9] 袁雪, 陈昭军, 杜荣, 等. NPG 改性 PET 薄膜热收缩性能的研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(6):12-14.
Yuan Xue, Chen Shaojun, Du Rong, et al. Study of heat-shrinkability of PET film modified by NPG[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(6):12-14.
- [10] 李果, 兰建武, 郑威, 等. 聚对苯二甲酸-2,5-噻吩二羧酸乙二醇共聚酯的合成与表征[J]. 塑料工业, 2018, 46(1):6-9.
Li Guo, Lan Jianwu, Zheng Wei, et al. Synthesis and characterization of novel copolyesters poly(ethylene-2,5-thiophenedicarboxylate-co-terephthalate)[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(1):6-9.
- [11] Torres-Huerta A M, Palma-Ramirez D, Dominguez-Crespo M A. Comparative assessment of miscibility and degradability on PET / PLA and PET / chitosan blends[J]. Eur Polym J, 2014, 61:285-299.