

生物基聚对苯二甲酸多元醇酯的结构及性能研究

王欢¹, 王朝生^{1*}, 刘红飞¹, 王华平¹, 富洪志²

(1. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 浙江佳宝新纤维集团有限公司, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 以精对苯二甲酸(PTA)和生物基乙二醇(BioEG)为原料,在酯化阶段添加多元醇,采用直接酯化法合成生物基聚对苯二甲酸多元醇酯,分析了BioEG的成分,研究了生物基共聚酯的结构及性能。结果表明:PTA:BioEG摩尔比为1.0:1.2,多元醇摩尔分数(相对PTA)为0~0.6%,合成的生物基共聚酯具有较好的热稳定性和亲水性能;多元醇参与了聚合反应,产物中存在羟基基团;相比石油基聚酯,生物基共聚酯的特性黏数略低,熔点低10~20℃,结晶度略有下降,起始分解温度为421~424℃,与水的表面接触角为75°~81°。

关键词: 生物基共聚酯 生物基乙二醇 多元醇 热性能 亲水性能

中图分类号: TQ342.21 文献标识码: A 文章编号: 1001-0041(2014)04-0001-04

随着我国环境友好型社会的逐步建设,石油资源的开采逐年减少。目前,全世界聚酯生产工业的原料都是从石油产品中提取而来^[1],而聚酯行业在整个化纤行业中占70%以上的产量^[2],有限的石油资源严重制约了聚酯行业的发展。生物基共聚酯纤维主要采用玉米秸秆等可再生农业废弃物制造,资源丰富。开发出能够代替石油资源产品的生物基共聚酯纤维,摆脱聚酯纤维对石油资源的依赖,是开发环境友好型聚酯行业的一个重要方向。生物基乙二醇(BioEG)的制备是通过玉米秸秆等发酵制备多糖,进一步制得多元醇,由多元醇催化裂解得到^[3]。由于在多元醇催化裂解的过程中存在反应不完全,BioEG中含有少量的多元醇等其他混合多元醇,对生物基共聚酯的性能产生了一定的影响^[4]。国内外对异多元醇改性PET有过相关研究,但对多元醇直接添加改性聚酯并未有报道^[5-6],多元醇中含有多个羟基,使得聚酯能够具有一定的亲水性能,作者通过在聚合过程中添加第三单体多元醇,可提高生物基共聚酯的亲水性能。

1 实验

1.1 原料及实验装置

精对苯二甲酸(PTA):工业级,江阴市华宏化纤有限公司产;BioEG:工业级,长春大成集团产;多元醇:化学纯,上海金锦乐实业有限公司产;稳定剂、催化剂:工业级,国药集团药业股份有限公司产。

30 L多功能聚合实验装置:扬州普立特公司

提供。

1.2 生物基共聚酯的合成

生物基共聚酯采用直接酯化法进行共聚而得到。先将PTA和BioEG按摩尔比1.0:1.2混合均匀后加入聚合釜,加入催化剂摩尔分数0.04%(相对PTA),稳定剂摩尔分数0.04%(相对PTA)进行酯化反应,酯化温度为240~250℃,压力为0~0.3 MPa,酯化时间3~4 h,多元醇在第一酯化结束后由聚合釜顶进料口缓慢加入,加入过程中不断搅拌使其充分反应。酯化完成抽真空缩聚,缩聚温度270~280℃,缩聚时间3~4 h。在此基础上,制备多元醇摩尔分数(相对于PTA)分别为0.2%、0.4%、0.6%的生物基共聚酯,并相应标记为1[#]、2[#]、3[#]、4[#]试样。实验选择石油基聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)进行对比分析,标记为0[#]。

1.3 分析测试

BioEG成分:采用日本岛津气质联用GCMS-QP2010色谱系统分析,气体流速为1.0 mL/min,柱箱程序升温:初始温度为60℃,保持1 min,以200℃/min升温至220℃,保持1 min,再以50℃/min升温至280℃,保持7 min;进样器温度250℃;检测器温度280℃。

核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析:采用瑞士

收稿日期:2013-11-07;修改稿收到日期:2014-06-20。

作者简介:王欢(1987—),女,硕士研究生。主要研究方向为生物基共聚酯纤维改性。E-mail: yunjunhuan@163.com。

基金项目:国家科技支撑计划项目(2011BAE05B00);中央高校基本科研业务费专项资金资助。

* 通讯联系人。E-mail: cswang@dhu.edu.cn。

Bruker 公司 Avance 400 型号的核磁共振波谱仪进行测试。在 25 °C 下测试, 振动频率 400 MHz, 溶剂氘代三氟乙酸 (CF₃COOD)。试样溶解完后放置一些时间, 以便让气泡脱除。

特性黏数 ($[\eta]$): 使用乌氏黏度计, 质量比 1:1 的苯酚-四氯乙烷的混合溶液 (25 ± 0.1) °C 的恒温水浴槽, 溶液浓度为 5 mg/mL。

差示扫描量热 (DSC) 分析: 采用美国 TA 公司 Modulated DSC 2910 型差示扫描量热仪测试。在 50 mL/min 氮气流的保护下, 以 20 °C/min 由 30 °C 升温至 300 °C, 保持 3 min 消除热历史后, 以 20 °C/min 降温至 30 °C 使试样处于完全无定形状态, 再从 30 °C 升温至 300 °C, 保持 3 min 分钟后降温至 30 °C, 全程升降温速度均为 10 °C/min, 记录焓变化曲线。

热失重 (TG) 测试: 采用德国耐驰仪器制造有限公司的 TG 209 F1 Iris 型号的热重分析仪对母粒及切片进行测试。测试条件: 氮气氛围, 升温速率 10 °C/min, 温度从室温到 700 °C。

表面接触角: 采用德国 Data physics 公司的 OCA40Micro 型视频接触角测量仪进行测试。温度 20 °C, 相对湿度 65% 下, 滴加的水量 2 μL,

滴加速度 1 μL/s, 10 s 内完成静态接触角的测试, 平均偏差不得超过 ±2°, 重复 10 次, 取平均值。测试前将共聚酯切片在 130 ~ 140 °C 下抽真空干燥 24 h, 采用微型注塑机压成 50 mm × 10 mm × 3 mm 的样条, 注塑温度 250 ~ 260 °C。

2 结果及讨论

2.1 BioEG 成分

气相色谱-质谱联用 (GCMS) 分析表明, BioEG 成分纯度较高, 乙二醇质量分数已达 97.65%, 其中杂质 1,2-丙二醇的质量分数为 0.87%, 杂质 1,2-丁二醇的质量分数为 1.35%。BioEG 原料的多组分化使生物基共聚酯的聚合时间变长、纺丝温度降低。在纤维性能上表现为生物基共聚酯的染色温度降低和水洗牢度提高。这说明 BioEG 中杂质在一定的程度上影响了聚合和纺丝的稳定性的同时, 也在一定范围内对纤维的性能也会有所改善。

2.2 ¹H-NMR 分析

从图 1 可看出, PET 的分子链中存在 2 种不同类型的 H 原子, 而生物基共聚酯分子链中存在 5 种不同类型的 H 原子。

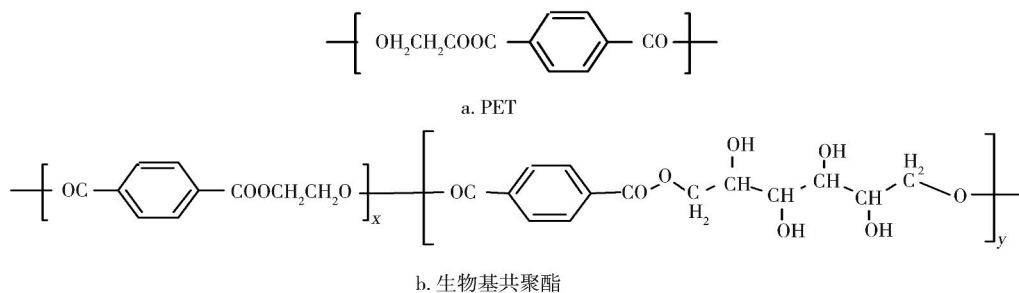


图 1 PET 及生物基共聚酯的结构式

Fig. 1 Structural formula of PET and bio-based copolyester

从图 2 可知, 溶剂 CF₃COOD 的位移峰在化学位移 (δ) 为 11.6 处, 石油基 PET 在 δ 为 4.94 处出现一个峰, 该峰表示了 PET 中二醇单元的亚甲基的化学位移, 苯环上的 H 在 δ 为 8.23 左右的位置出现位移峰。生物基共聚酯由于第三单体多元醇在第一酯化反应之前引入, 与 PTA 发生反应, 生成对苯二甲酸乙二酯 (BHET), 其中与 -CH 相连的 -OH 在 δ 为 2.21 ~ 3.01 处有很弱的峰, 且峰的强度随着多元醇含量的增加而增加; 在 δ 为 4.1 ~ 4.3 处是 -CH 及 -CH₂ 的 H 位移峰。但有些 H 位移相互重叠, 很难区分某些精细的结构, 从而影响对序列分布的准确分析。

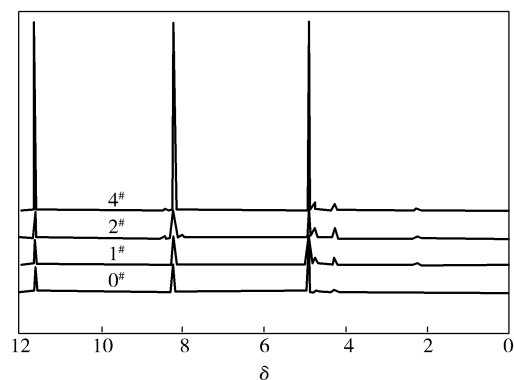


图 2 试样的 ¹H-NMR 图谱

Fig. 2 ¹H-NMR spectra of samples

2.3 $[\eta]$

从表 1 可看出, 添加了第三单体多元醇的生物基共聚酯的 $[\eta]$ 总体上与石油基 PET 的 $[\eta]$ 接近, 由于生物基共聚酯由于加入了第三单体多元醇, 其 $[\eta]$ 略低。而聚酯的 $[\eta]$ 还取决于其缩聚完成时的出料功率, 出料功率越大, $[\eta]$ 越高, 在 4 个试样反应过程中 3[#] 试样由于缩聚过程出料功率比其他试样的低, 其 $[\eta]$ 也较低。

表 1 试样的 $[\eta]$
Tab. 1 $[\eta]$ of samples

试样	$[\eta] / (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
0 [#]	0.681
1 [#]	0.678
2 [#]	0.696
3 [#]	0.642
4 [#]	0.680

2.4 结晶温度和熔点

从图 3 及表 2 可以看出, 改性添加剂的含量对生物基共聚酯的结晶温度 (T_{mc}) 和熔点 (T_m) 影响很大。生物基共聚酯的玻璃化转变温度 (T_g) 随着多元醇的添加而升高, 这是由于引入多元醇中的 H 原子使得大分子链之间的氢键作用增强, 链的柔顺性下降, T_g 升高^[7]; T_m 随着多元醇的加入变化不大, PET 的 T_m 约为 260 °C, 生物基共聚酯的 T_m 比之约低 10 ~ 20 °C^[8]。相对于 PET 加入少量多元醇的生物基共聚酯的结晶度 (X_c) 的变化不是很明显, 但当多元醇的含量增加到 0.4% 时, 生物基共聚酯的 X_c 明显下降, 这主要是因为多元醇中多羟基结构的引入, 使得分子链结构的对称性和规整性发生了破坏, 大分子堆砌松散, 故而共聚酯 X_c 和 T_m 有所下降; 同样, 相对于 PET, 生物基共聚酯的 T_{mc} 略有上升。

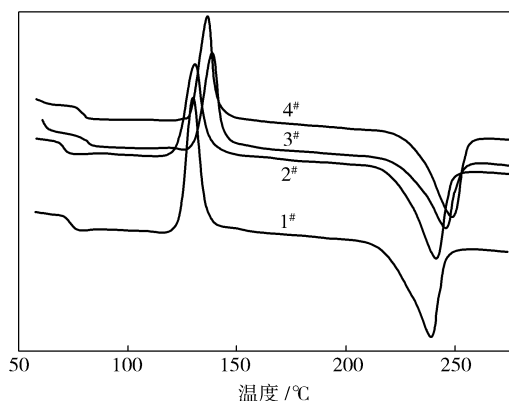


图 3 生物基共聚酯的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of bio-based copolyesters

表 2 生物基共聚酯的热性能参数

Tab. 2 Thermal properties of bio-based copolyesters

试样	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{mc} / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$
1 [#]	75.64	238.9	129.4	38.7
2 [#]	75.72	239.2	130.1	39.0
3 [#]	79.47	243.5	137.4	35.1
4 [#]	78.97	247.2	134.5	35.0

2.5 热稳定性分析

从图 4 可以看出, 4 种生物基共聚酯试样的起始分解温度为 421 ~ 424 °C, 最快分解温度为 448 ~ 450 °C, 这说明生物基共聚酯在 270 ~ 280 °C 的纺丝温度范围内热稳定性良好, 不会发生强烈的热降解。但生物基共聚酯的起始热分解温度比石油基 PET 的低, 因为生物基共聚酯中含有其他二元醇, 如丙二醇、丁二醇等, 分子链段的刚性降低, 导致生物基共聚酯的热稳定性变差。

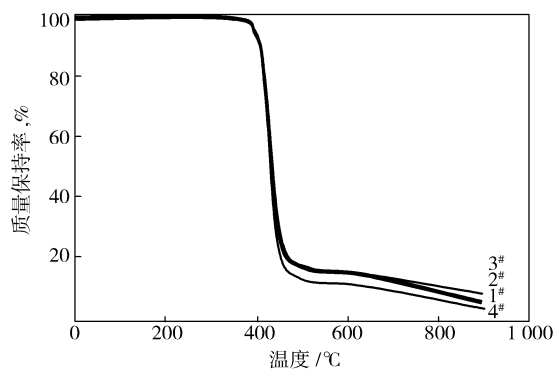


图 4 生物基共聚酯的 TG 曲线
Fig. 4 TG curves of bio-based copolyesters

2.6 亲水性能

表面接触角主要用于表征聚酯的亲水性能, 液体的表面接触角越小, 表明该聚酯的亲水性能越好。

从表 3 可以看出: 石油基 PET 的表面接触角最大为 85.2°, 亲水性能较差, 而生物基共聚酯的表面接触角在 75° ~ 81°, 亲水性能比石油基 PET 好。主要是由于 BioEG 中含有 1,2-丙二醇、丁二醇、多元醇等, 改善了聚酯的亲水性能; 随着多元醇添加量的增多, 生物基共聚酯的表面接触角逐渐降低, 亲水性提高。这是由于多元醇中存在多个羟基, 聚合反应中羟基参与酯化和缩聚反应, 但仍有部分羟基暴露在表面, 当水滴接触试样膜的表面时, 水分子与羟基结合形成氢键, 从而极性增强, 亲水性增加。多元醇上的羟基的存在, 提高了聚酯的亲水性能, 并且随着多元醇添加量的增多,

其亲水性能随之递增,但多元醇添加量会使得交联反应加剧,影响聚酯的可纺性。

表3 试样的表面接触角

Tab.3 Surface contact angle of samples

试样	接触角照片	表面接触角/(°)
0 [#]		85.2
1 [#]		80.9
2 [#]		76.3
3 [#]		76.8
4 [#]		75.1

3 结论

a. 多元醇参与了 PTA 与 BioEG 的聚合反应,合成产物中存在具有亲水性能的羟基基团,使得聚合产物具有一定的亲水性能。

b. 生物基共聚酯的 $[\eta]$ 总体上与石油基 PET 接近,生物基共聚酯由于加入三单体多元醇,其 $[\eta]$ 略低。

c. 生物基共聚酯的 T_m 比石油基 PET 低 10 ~ 20 °C, X_c 有所下降。

d. 生物基共聚酯的热稳定性较石油基 PET

差,起始分解温度 421 ~ 424 °C,但不影响可纺性。

e. 生物基共聚酯表面接触角为 75° ~ 81°,亲水性能良好,石油基 PET 表面接触角为 85.2°,远大于生物基共聚酯;且多元醇中的羟基是亲水基团,随着多元醇的增加,聚酯亲水性能更好。

参 考 文 献

- [1] 张涛. 我国乙二醇的生产、应用及国内外市场状况[J]. 现代化工, 1999(19): 40-41.
- [2] 陈建文. 一种玉米基乙二醇及用其制备 PDT 共聚酯纤维的方法: 中国 200610028411 [P]. 2006-06-30.
- [3] 徐周文. 一种玉米原料多组分二元醇的制备方法: 中国, 200710038146 [P]. 2007-10-30.
- [4] 周清. 玉米基乙二醇制 PET 的中试研究[J]. 合成纤维工业 2007, 30(2): 23-30.
- [5] 任鸿烽, 关妍, 亚宁, 等. 含异山梨醇结构单元聚酞亚胺的合成与表征[J]. 高分子学报, 2006(2): 248-252.
- [6] Chatti S, Bortolussi M, Bogdal D, et al. Synthesis and properties of new poly(ether-ester)s containing aliphatic diol based isosorbide: Effects of the microwave-assisted polycondensation [J]. Eur Polym J 2006, 42(2): 410-424.
- [7] 范衍, 吴嘉麟. 聚对苯二甲酸乙二醇异山梨醇聚酯的结构与性能[J]. 合成纤维工业, 2008, 31(3): 18-20.
- [8] 葛崑. SA/PTA/EG 共聚酯纤维的性能研究[J]. 合成纤维工业 2007, 30(6): 3-5.

Structure and properties of bio-based polydihydric alcohol terephthalate

Wang Huan¹, Wang Chaosheng¹, Liu Hongfei¹, Wang Huaping¹, Fu Hongzhi²

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai

201620; 2. Zhejiang Jiabao New Fiber Group Co., Ltd., Shaoxiang 312000)

Abstract: Bio-based polydihydric alcohol terephthalate was synthesized by using purified terephthalic acid (PTA) and bio-based ethylene glycol (BioEG) as feedstocks and adding polyol during the esterification stage via direct esterification process. The compositions of BioEG was analyzed. The structure and properties of bio-based copolyesters were studied. The results showed that the synthesized bio-based copolyester exhibited fairly good thermal stability and hydrophilic property when the mole ratio of PTA and BioEG was 1.0 : 1.2 and the mole fraction of polyol was 0-0.6% based on PTA; polyol participated the polymerization reaction and some hydroxyl groups existed in the product; as compared with petroleum-based polyester, bio-based copolyester had the slightly lower intrinsic viscosity, melting point 10-20 °C lower, crystallinity slightly decreased, initial decomposition temperature 421-424 °C and surface contact angle with water 75°-81°.

Key words: bio-based polyester; bio-based ethylene glycol; polyol; thermal property; hydrophilic property

◀ 国内外动态 ▶

600 kt/a PET 项目落地兰州

2014年5月22日,深圳市沃德丰投资有限公司600 kt/a PET项目落地兰州新区石化产业园区。该项目是依托企业对永登大有煤矿的整体开发,建设褐煤高效清洁

综合利用项目。该项目分为两部分:一是以永登大有煤矿厂区为原加工地,主要生产甲醇、乙二醇等基础化工产品;二是兰州新区厂区为高附加值深加工区和研发中心,主要生产包装新材料,打造聚酯产业基地。该项目总投资101亿元,其产品将填补甘肃生产加工用于饮料和食品包装瓶级PET的空白。该项目正式投产后,销售额将达到97.3亿元/年,主要用于生产涤纶、涂料和包装材料用PET树脂。(通讯员 马祥林)