

聚酯合成及应用 技术进展

武荣瑞 赵国樑 黄关葆 王 锐 张天骄 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

聚酯合成及应用技术进展

武荣瑞 赵国樑 黄关葆 王 锐 张天骄 编著

中国石化出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

聚酯合成及应用技术进展 / 武荣瑞等编著. —北京:
中国石化出版社, 2008
ISBN 978-7-80229-803-3

I. 聚… II. 武… III. 聚酯-有机合成-文集
IV. TQ340.6-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 192734 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京密云红光制版公司排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 19 印张 465 千字

2009 年 3 月第 1 版 2009 年 3 月第 1 次印刷

定价: 35.00 元

序

本书是有关聚酯合成及应用技术进展的论文汇编。分为两部分：第一部分是综述和专论；第二部分是精选出的论文。

第一部分阐述近年来聚酯技术的进展和成就，共 10 篇论文，内容包括：

(1) 高新技术，如可生物降解共聚酯；PET/无机纳米粒子复合物的研究进展；生物医学功能聚酯——血液相容性聚酯纤维及织物研究。

(2) 回收技术，如聚酯的回收利用；回用聚酯的改性技术。

(3) 基础技术，如催化剂技术(聚酯缩聚催化剂的研究及应用)；聚酯的熔融缩聚和改性技术(聚对苯二甲酸乙二酯熔融共缩聚研究进展；聚酯的共缩聚和共混改性)。

(4) 技术进展综述，如聚酯纤维技术发展及前景探讨；我国聚酯纤维改性的技术进展。

第二部分是作者多年累积的聚酯技术研究成果和进展，共 41 篇精选出的论文。论文按研究内容纳入五个方面：(1) 聚酯催化剂 8 篇；(2) 共聚酯 17 篇；(3) 高分子量聚酯与共聚酯 6 篇；(4) 纳米粒子和聚酯的复合 7 篇；(5) 抗凝血功能聚酯 3 篇。

我国是聚酯生产大国，聚酯技术的发展对国民经济产生着重要的作用。作者在介绍近年聚酯技术的成就和进展的同时，将自己从事聚酯的研究成果给予系统展示，希望给读者带来益处和帮助，也为我国聚酯技术的信息传播作出应有的贡献。

参加本书编写的还有：

徐 僖	叶永茂	张大省	高重辉	李小宁	刘伯林	李燕立	李培元
高 谨	李慧萍	邓 元	解冰艳	邓建元	王艳钗	包建文	翟晓文
沈锂鸣	史伟同	竺朝山	朱志国	李昭迪	刘海明	徐士明	胡克芳
修福晓	许海军	鲁险锋	王晓春				

在作者进行与本书内容有关的研究中，以及在撰写本书工作中，始终得到徐僖院士的悉心指导，对徐僖院士多年给予作者的关心和帮助，作者在此表示衷心的感谢！

目 录

第一部分 综述和专论

一、可生物降解聚对苯二甲酸乙二酯共聚酯的研究进展	武荣瑞 (3)
二、聚对苯二甲酸乙二酯/无机纳米粒子复合物的 研究进展	王 锐 朱志国 徐 僖 (10)
三、生物医学功能性聚酯——血液相容性聚酯纤维及其 织物	赵国樑 王晓春 李小宁 (24)
四、聚对苯二甲酸乙二酯的化学回收	武荣瑞 黄关葆 叶永茂 (37)
五、回用聚对苯二甲酸乙二酯的改性技术	武荣瑞 黄关葆 叶永茂 (43)
六、聚对苯二甲酸乙二酯缩聚催化剂的研究及应用	张天骄 张大省 (53)
七、聚对苯二甲酸乙二酯熔融共缩聚的研究进展——共聚组分化学结构 对性能和应用的影响	武荣瑞 (60)
八、聚酯纤维的共缩聚和共混改性规律	武荣瑞 (71)
九、聚酯纤维技术发展及前景探讨	武荣瑞 (77)
十、我国聚酯纤维改性的技术进展	武荣瑞 (83)

第二部分 精选论文

聚 酯 催 化 剂

一、金属钴盐与稳定剂对 PET 热氧化降解的协同抑制作用 ——不同催化体系中的协同抑制作用	武荣瑞 高重辉 王国全 赵桂芹 (95)
二、缩聚催化剂对 PET 树脂热稳定性的影响	李燕立 武荣瑞 (100)
三、聚对苯二甲酸乙二酯的热降解和热氧化降解	李培元 武荣瑞 (105)
四、钛系催化剂对聚酯缩聚反应速度和热稳定性 影响的研究	王艳钗 武荣瑞 张天骄 刘岳新 (111)
五、不同催化体系所得聚酯的等温结晶研究	王艳钗 江盛玲 张天骄 武荣瑞 (116)
六、催化稳定体系对 ECDP 合成及 性能的影响	解冰艳 武荣瑞 黄关葆 高 瑾 (121)
七、稀土催化聚酯和共聚酯的合成	张天骄 王桂花 武荣瑞 (127)

共 聚 酯

八、不同催化剂合成的聚酯、共聚酯结晶行为的研究	张天骄 武荣瑞 (132)
-------------------------------	-----------------

九、EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE OF

COMONOMERS ON THE PROPERTIES OF COPOLYESTERS

..... WU Rongrui (武荣瑞) GAO Jing (高瑾) and LI Huiping (李慧萍) (137)

十、阳离子染料可染改性共聚酯的研究 (I) ——阳离子

染料可染改性共聚酯的缩聚反应动力学 高瑾 武荣瑞 (142)

十一、阳离子染料可染改性共聚酯的结晶动力学 高瑾 陈燕 武荣瑞 (147)

十二、中温型 SIPE 合成方法 赵国樑 张大省 姜胶东 廖青 李燕立 (155)

十三、PET/ECDP/PEG 共混改性聚酯纤维的研究 刘伯林 金志成 武荣瑞 (161)

十四、链交换法合成嵌段共聚酯的研究 邓元 武荣瑞 (168)

十五、聚乙二醇分子量对成纤共聚酯结晶速度的

影响 武荣瑞 黄关葆 解冰艳 邓元 张云龙 (173)

十六、两种嵌段共聚酯的合成与性能比较 包建文 武荣瑞 (178)

十七、A COMPARISON OF NEW TYPE COPOLYESTER

EDDP - 1 WITH CDP Wu Rongrui (182)

十八、聚酯酯 - 无机盐复合物的研究 翟晓文 武荣瑞 姜胶东 (184)

十九、新型成纤共聚酯 武荣瑞 (190)

二十、分散染料常压可染共聚酯 EDDP 与羊毛

混纺织物的染色研究 沈锂鸣 赵国樑 武荣瑞 (195)

二十一、用于与羊毛混纺的低温可染聚酯纤维性能研究 赵国樑 武荣瑞 (199)

二十二、低熔点共聚酯的合成及性能研究 修福晓 赵国樑 陈娇 李静 (205)

二十三、STUDY ON PET - PA66 COPOLYMER

..... Wu Rongrui (武荣瑞) and SHI Weitong (史伟同) (210)

二十四、聚酯酰胺的合成及表征 竺朝山 武荣瑞 (215)

二十五、PEN - PET 共缩聚动力学研究 黄关葆 武荣瑞 徐僖 (222)

高分子量聚酯与共聚酯

二十六、高黏度聚酯的合成及性能研究 武荣瑞 黄关葆 邢立华 (226)

二十七、固相缩聚 PET 的结晶性能研究 黄关葆 武荣瑞 张晓红 (231)

二十八、STUDY ON SOLID STATE POLYCONDENSA-

TION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE COPOLYMERS

WU Rongrui (武荣瑞) DENG Yuan (邓元) HUANG Guanbao (黄关葆)

..... DENG Jianyuan (邓建元) and LI Huiping (李慧萍) (235)

二十九、共聚酯的固相缩聚研究 黄关葆 武荣瑞 (241)

三十、共聚酯固相聚合动力学研究 邓建元 武荣瑞 黄关葆 (245)

三十一、固相缩聚共聚酯的熔融行为和结晶速率研究 邓建元 武荣瑞 黄关葆 (249)

纳米粒子和聚酯的复合

三十二、PET/纳米 SiO₂ 复合材料的制备 (I) 纳米 SiO₂

在 PET 单体 EG 中的分散性研究 王锐 武荣瑞 张大省 徐僖 (253)

三十三、PET/纳米 SiO ₂ 复合材料的制备 (II):	
纳米 SiO ₂ 在 PET 中的分散性研究	王 锐 武荣瑞 张大省 徐 僖 (258)
三十四、添加纳米 SiO ₂ 的 DMT 与 EG 体系酯交换	
反应动力学研究	李昭迪 王 锐 张大省 徐庆军 (263)
三十五、PET/纳米 SiO ₂ 复合物的流变性 & 纺丝性能	
.....	王 锐 武荣瑞 张大省 徐 僖 (267)
三十六、纳米 SiO ₂ 对 PET 熔体的增稠作用及改进方法	
.....	胡克芳 钱慧河 王 锐 张大省 (271)
三十七、SiO ₂ 纳米粉体改性聚酯纤维的	
碱水解性能	徐士明 尹会会 王 锐 张大省 (275)
三十八、PET/无机纳米粒子复合物的制备及性能	刘海明 王 锐 张大省 (279)

抗凝血功能聚酯

三十九、聚酯纤维抗凝血性能研究进展	赵国樑 鲁险锋 王晓春 (283)
四十、纳米 ZnO/聚乙二醇改性聚酯	
的抗凝血性能	许海军 赵国樑 王晓春 周建业 汪 胜 (288)
四十一、纳米 ZnO 改性聚酯抗凝血	
性能研究	鲁险锋 赵国樑 高 扬 王晓春 汪 胜 周建业 (293)

第一部分

综 述 和 专 论

一、可生物降解聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚酯的研究进展

武荣瑞

(北京服装学院材料学院 北京 100029)

摘 要: 本文综述了可生物降解聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)共聚酯的制备及其生物降解性,共聚酯可通过共缩聚法,也可通过共混法获得。文中介绍了 PET-聚醚、PET-聚己内酯、PET-系列脂肪族共聚酯,研究结果表明了相同的规律,规律指出, PET 共聚酯的生物降解性和其结晶度有关,而后者和共聚组分的链交换反应程度有关,链交换程度越大,共聚酯的结晶度越小,生物降解性越好。要同时获得较理想的可生物降解性和机械性能,需控制链交换反应的程度。

一般认为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是不可生物降解的,但研究表明它仍然可有少量的生物降解,在胰凝乳蛋白酶和胰凝乳蛋白酶的作用下 PET 样品无伸长,但在酯酶和木瓜蛋白酶溶液的作用下,有少量伸长^[1]。近年我国学者^[2]用电镜和高压液相色谱对聚酯纤维在微生物和酯酶作用后进行了分析研究,发现在纤维的表面出现一些裂缝,他们还发现从工厂的活性淤渣分离出的滤物中提取的原酶对 PET 生物降解比酯酶更有效^[3]。由于 PET 性能优越,成本低廉,并在工业上得到广泛的采用,而且 PET 的分解物乙二醇(EG)和对苯二甲酸(TPA)对细菌、海藻、海贝、鱼和可生物同化的哺乳动物的毒性很低^[1],所以如能增加其可生物降解性,将可进一步提高它的应用价值。

在 PET 链中引入可生物降解的聚合物,即通过共缩聚或反应性共混(共混中有链交换产生)来提高它的可生物降解性,应该是行之有效的方法。易生物降解的聚合物主要有脂肪族聚醚,如聚乙二醇(PEG)、聚丁二醇(PBG)和脂肪族聚酯,如聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)以及一系列脂肪族共聚酯。

1 PET-聚醚

日本学者研究了 PET-PEG 和 PET-PBG 共聚物的可生物降解性^[4]。共聚酯是采用熔融缩聚的方法得到,PEG 的分子量为:200,400,1000,2000,7500。PBG 的分子量^①为1000。评价生物降解性是按如下进行:将共聚物制成薄膜后放入含磷酸盐的缓冲溶液中,溶液中放入或不放酯酶,在 37℃ 温度条件下,随着时间的增长,对比失重的大小。生物降解的结果指出,共聚物为含 40%(摩尔分数)PEG(1000)时,5 天内样品在有酯酶时失重略微大于无酯酶时,但大于 7 天后失重明显增大,11 天后,有酯酶作用的样品,失重已达到 30mmol/m²,而无酯酶作用的样品则为 25mmol/m²。作者还研究了共聚酯薄膜的吸水性,其结果是吸水性随着 PEG 的含量增大和 PEG 分子量的增大而增加,吸水性的 sizes 是:PET-

① 本书中分子量指相对分子质量。

PEG(7500) > PET-PEG(2000) > PET-PEG(1000)。但是共聚物薄膜的失重在 PEG 含量大于 40% 后, PET-PEG(1000) 则明显大于 PET-PEG(2000) 和 PET-PEG(7500)。PEG 分子量为 1000 时, 和 PET 的连接点变多, 酯链亲水的部位也变多, 水解的几率也就变大, 而尽管 PEG 的分子量大有利于样品的吸水, 但和 PET 的连接点反而变少, 酯链亲水的部位少了, 水解的几率也就变小。和 PEG(1000) 相比, PBG(1000) 不仅吸水性很差, 而且在同样条件下的失重也很小。

2 PET-聚己内酯

聚己内酯的玻璃化温度为 -60°C , 熔点 60°C 左右^[5], 是具有良好药物通透性能的高分子材料^[6], 还可用作热熔胶黏合剂, 也可用作增塑剂, 脱膜剂等。与其他可生物降解聚合物相比, 价格较低^[5]。

文献上报导了聚己内酯(PCL)和 PET 共聚物的合成、表征和性能。我国学者用改良的激光光散射法表征了 PET-PCL 共聚物, 他们采用了两种溶剂(一般用三种溶剂)就得到了共聚物分子量和共聚物链的组成分布^[7]。作者^[8]还采用酯交换缩聚法合成了 PET-PCL 共聚物, 反应中聚酯的羟基导致聚己内酯开环而进入链段, $^1\text{H-NMR}$ 分析结果表明 PET/PCL 既是嵌段共聚物, 也是无规共聚物。用 DSC 分析了共聚物的转化温度, 玻璃化温度和熔点均随己内酯量的增加而下降。玻璃化温度 T_g 的变化规律见表 1。机械性能的研究指出, 当共聚物的硬段 PET 含量为 50% 时, 表现弹性体的机械性能, 而硬段含量大于 60% 时, 则显示塑料的机械性能。

表 1 PET-PCL 共聚物的玻璃化温度 T_g

PET/PCL % (质量分数)	T_g / $^{\circ}\text{C}$	PET/PCL/ % (质量分数)	T_g / $^{\circ}\text{C}$
90/10	60	40/60	-25
80/20	40	30/70	-37
70/30	18	20/80	-50
60/40	3	10/90	-56
50/50	-9		

用反应性挤出的方法也可获得 PET-PCL 嵌段共聚物^[9], 作者通过螺杆挤出在 PET 熔体中混入己内酯, 所得产物用 $^1\text{H-NMR}$ 测定表明为嵌段共聚物, 显然, 反应机理是 PET 的羟基促使己内酯开环聚合, 生成嵌段共聚物。DSC 法测定了含 15% PCL 共聚酯的玻璃化温度 T_g 为 45°C , 熔点也下降了 20°C , 这些结果和文献^[8]基本相同。

PCL 的引入, 可提高 PET 的生物降解性。早在 20 世纪 80 年代, 日本学者就研究了 PET-PCL, PBT-PCL 的生物降解性^[10]。作者用反应共混的方法, 在 270°C 氮气下将 PCL 加入到 PET、PBT 的熔体中, 采用无水醋酸锌作催化剂。在混合搅拌中, 开始生成嵌段共聚物, 最后成为无规共聚物。通过 DSC 可看到, 随着反应的进行, 高熔点一方的熔融温度逐渐下降。作者的生物降解是用的脂酶, 通过测定水溶有机碳(TOC)的浓度来表征生物降解程度。为了证明进行生物降解的是共聚酯, 而不是未反应的 PCL, 作者将 PET 和 PCL(摩尔比 10:90)反应了 13 分钟的样品用苯萃取掉了 PCL, 结果指出萃取前后样品的 TOC 值相同, 这说明脂肪聚酯 PCL 中的酯键和共聚酯中的 PCL 段酯键均可同样被酶水解, 这也说明用反应

共混制备 PET - PCL 共聚酯的方法可改善 PET 的生物降解性。

韩国学者^[11,12]也研究了 PET - PCL 共聚酯,作者用了共缩聚法^[11],也用了共混法^[12]。采用共缩聚法时,在 PET 齐聚物中添加分子量为 4000 的 PCL 进行共缩聚,他们研究了共聚物的组成和物理性能,当共聚酯中 PCL 含量低于 26(摩尔分数)% 时,随着 PCL 含量的增加熔点和结晶温度均降低,当含量高于 38% 时,热性能分析和广角 X 光分析结果均显示,共聚物为无定形结构。采用共混法时,作者采用了熔融混合器(285℃),研究了 PET/PCL = 62.7/37.3(w/w),相对为 1/1 摩尔比的配比。他们用¹H - NMR 和¹³C - NMR 分析证明,共聚酯在共混 15 分钟后即可生成。从扫描电镜(SEM)照片示出,随着共混时间的增加,样品从逐渐从两相结构变成均相结构,当混合 40min 后,共聚酯完全成为均相结构,说明随着共混时间的增加,链交换反应不断产生,样品从共混物变为嵌段共聚物,最后变为无规共聚物。作者用 DSC 测定了熔点和结晶度的变化,混合 5, 10, 15, 20 分钟后的样品均有两个熔点,而 30, 40, 50, 60min 后共聚酯只有 PET 段的熔点,且熔点随时间的增加而降低,混合 60min 后,熔点已小于 200℃。扫描电镜(SEM)也显示出,随着共混时间的增加,从非均相嵌段共聚物,变成了均相无规共聚物。共聚物的生物降解是通过测得脂酶水解的 TOC 值来表征。表 2 示出共聚酯的可生物降解性(水溶有机碳浓度 TOC 值)和共混时间、其平均所重复链节数、结晶情况的关系。

表 2 共聚酯的平均重复链节数、结晶情况、TOC 值与共混时间的关系

共混时间/min	平均重复链节数		结晶情况(DSC)	TOC/ppm
	PET	PCL		
15	13	15	PET 段和 PCL 段均结晶	1885
20	11	11	同上	1889
30	6	6	PET 段结晶, PCL 段无定形	1925
40	5	5	同上	1915
50	3	3	同上	1935
60	3	3	同上	1965

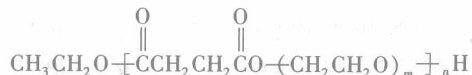
注:以上数值取自^[12]的图中,并综合归纳于表中。

作者研究出的这种规律对于用共混法制可生物降解共聚酯应该具有普遍意义。

3 PET - 脂肪族共聚酯

3.1 PET - PES

日本学者^[13]研究了 PET - PES(丁二醛 - 环氧乙烷共聚酯),通过开环共聚得到的脂肪族共聚酯 PES 是可生物降解高分子,它的结构如下:



作者采用的是链交换法,具体作法是先将 PET 和 PES 在 240 ~ 260℃ 熔融碾磨 15min,共混物中添加钛系催化剂后,用油浴加热并抽真空,在 200 ~ 290℃ 温度下,60min 进行链交换反应,催化剂存在有着很重要的作用,如果无催化剂,链交换反应进行地很少。作者用 GPC, ¹H NMR, DSC 等方法研究表征了共聚物,结果指出大部分共聚酯为无规共聚物。酶水解是对共聚物膜在 pH 值为 7 时添加酯酶进行(37℃, 12h),最后测定有机碳总值 TOC。作

者还指出,当共聚酯全部水解时,它的 TOC 值是 7000。

表 3 示出共聚酯的熔点、玻璃化温度以及 TOC 值。

表 3 PET-PES 共聚酯的 T_m , T_g 和 TOC 值

PET/PES (摩尔比)	M_n	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$TOC_A/10^{-6}$	TOC_B/ppm
100/0	—	252	77	0	10
96/4	—	104 229	66	0	10
71/29	32900	77 180	33	0	20
62/38	38300	89	22	10	40
47/53	28400	85	4	10	120
13/87	24900	56 78	-7	800	260
31/69	25500	78	-5	600	100
24/76	27500	62	-7	1200	120
16/84	25100	86	-16	2400	140
5/95	14900	86	-18	1700	400
0/100	24300	84	-24	500	500

注: TOC_A ——添加酯酶, TOC_B ——不添加酯酶。

当 PET/PES 共聚酯的无规度达到最大时,可以预见此时共聚物的结晶度最低,其生物降解性也越高,作者没有提供结晶方面的数据,但从熔点下降的数据来看也基本符合了这种变化规律。作者还用活化的淤渣对共聚酯进行了生物降解,所得数据表明, PET16/PES84 共聚酯具有最优的可生物降解性。从表 3 也可看到,此时的 TOC_A 最大,为 2400。

表 4 示出 PET/PES 共聚酯的机械性能。

表 4 PET-PES 共聚酯的机械性能

PET/PES(摩尔比)	M_n	拉伸强度/MPa	断裂伸长/%
100/0	23000	58.8	60
0/100	87000	13.7	130
63/37	20000	16.9	50
63/37	38300	21.6	370
31/69	25500	11.6	250
16/84	25100	5.6	300

从表 4 和表 3 对照看出,尽管 PET/PES 63/37 的拉伸强度有提高,但参照表 3 中 PET-PES62/38 的 TOC 值并不理想,而 PET/PES16/84 的 TOC 值很高,强度却降低很多,看来,当共聚酯无规度很高时,不可能具有高的强度,应该选择最佳的 PET/PES 配比,才能使共聚酯有较高的强度和较好的生物可降解性,如 PET/PES31/69 综合性能较为理想。

作者还研究了 PET 醇解物和 PES 的共聚酯^[14],并研究了其可生物降解性。

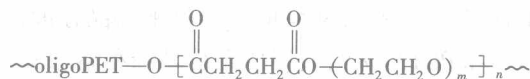
作者采用了以下几种醇类: TEEG-四甘醇(三水缩四个乙二醇), PEG(400)-聚乙二醇分子量 400, PTMO650-聚环氧丁烷分子量 650。醇解物分两部分,一部分可溶于氯仿,

另部分不溶于氯仿，它们的可生物降解性(酯酶水解后测 TOC 值)示于表 5， TOC 值的测定条件同上文，表 5 中所示 TOC 值是有酯酶降解值减去无酯酶降解值。

表 5 PET 醇解物的 TOC 值

醇 类	醇解时间/h	醇解物 TOC 值/ 10^{-6}	
		溶于 $CHCl_3$	不溶于 $CHCl_3$
TEEG	2	10	<5
TEEG	4	10	<5
PEG400	3	30	<5
PEG400	5	<5	5
PTMO650	7	<5	10
PTMO650	16	20	<5
PTMO650	30	5	10

作者将 PET 醇解物和 PES 在钛系催化剂进行共聚，所得共聚物结构如下：



共聚物的 TOC 值(有酯酶降解值减去无酯酶降解值)见表 6。

表 6 PET 醇解后齐聚物 - PES 共聚酯的生物降解数据

PET 醇解 的醇类	醇解后齐 聚物在 $CHCl_3$ 的溶解情况	共聚酯分子 量 M_n	共聚酯组分 [TP]/[SA] (摩尔比)	$TOC/10^{-6}$	活化淤 渣 7 天	降解 28 天/% (质量分数)
TEEG	溶部分	17600	36/64	760	—	—
TEEG	不溶部分	23900	39/61	310	0.5	6.5
PEG400	溶部分	10600	21/79	100	—	—
PEG400	不溶部分	20500	40/60	510	0	2.0
PTMO650	溶部分	14700	25/75	780	—	—
PTMO650	不溶部分	18500	45/55	150	0.4	4.7

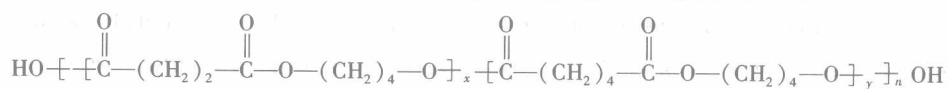
注：[TP]/[SA]是由 ^1H-NMR 测得的对位酸单元/丁二醛单元的摩尔比。

表 6 中活化淤渣生物降解试验只进行了不溶部分的醇解物和 PES 所得的共聚酯，其降解数值是(实验测定的 CO_2 值)/(理论 CO_2)。

从表 5 和表 6 中可看到，所得 TOC 值比 PET 醇解物和 PES(表 3)均高很多，作者认为共缩聚中存在链交换反应，导致了共聚酯链的无规化，从而使 TOC 值明显提高。

3.2 PET - PBAS

PBAS 是丁二酸丁二醇酯和己二酸丁二醇酯的共聚物，其结构式如下：



作者^[15]将 PET 和 PBAS 以不同比例混合后，于 280℃ 在反应釜中进行链交换反应，同样用 DSC、NMR 进行了分析表征。所得共聚酯样品的拉伸强度和生物降解失重归纳于表

7, 所得共聚酯的链交换反应时间为 60min。作者的生物降解性试验是将样品浸入河水中, 河水是盛装在聚乙烯瓶中, 隔一定天数后(10、20、30、40 天)测其失重。

表 7 PET - PBAS 共聚酯的拉伸强度和生物降解性

PET/% (质量分数)	拉伸强度/(kgf/cm ²)	失重/%			
		10 天	20 天	30 天	40 天
0	170	6	12.5	14	19
10	161	4	6.5	8	10
20	149	2	3.5	4.5	7
30	158	3.5	4	5.5	8.5
40	181	3	4.5	5.5	8
100	—	0	0	0	0

注: 表中数值取自文献^[15], 拉伸强度是取自图 9, 生物降解失重取自图 13。

从表 7 看到, 当 PET 含量为 20% 和 30% 时, 共聚酯样品强度最小, 这和 DSC 结果完全一致, 在 DSC 图上 PET20% 和 PET30% 的共聚酯无结晶峰和熔融峰, 说明此时链交换反应所得共聚酯的无规度最大。随着 PET 链段再增加后共聚酯的强度也加大。从失重数据可看到, 共聚酯的生物降解性比 PET 有明显增加。

当共聚酯为 PBT - PBAS 时^[16], 所得规律与共聚酯 PET - PBAS 基本相同, 广角 X 光分析结果表明, 共聚酯中 PBT30 和 PBT40 时为无定形, 此时的拉伸强度也最低, 说明链交换反应得到的共聚酯具有无规程度最大。生物降解性随着 PBT 链段的增加而减小。

另外, 还有作者将丁二酸 - 丁二醇(SA - BD)齐聚物和对苯二甲酸二甲酯 - 丁二醇(DMT - BD)的齐聚物一起共缩聚得到 PBT - 聚丁二酸 - 1, 4 - 丁二醇共聚酯^[17], 结果指出, 随着 DMT - BD 含量的增加, 共聚酯的生物降解速度下降。

4 结论

可生物降解 PET 共聚酯可通过共缩聚法, 也可通过共混法获得。PET - 聚醚、PET - 聚己内酯、PET - 系列脂肪族共聚酯的研究结果表明了相同的规律, 规律指出, PET 共聚酯的生物降解性和其结晶度有关, 而后者和共聚组分的链交换反应程度有关, 链交换程度越大, 共聚酯的结晶度越小, 生物降解性越好。要同时使共聚物获得较理想的可生物降解性、加工性能和机械性能, 不仅要选合适的共聚组分配比, 而且要找到最佳制备工艺, 以控制链交换反应的程度。

参 考 文 献

- 1 Darwin Kint, Sebastián Muñoz - Guerra. Review A review on the potential biodegradability of Poli(ethylene terephthalate) [J]. Polymer International, 1999, 48: 346 - 352
- 2 Jianfei Zhang, Xiaochun Wang, Jixian Gong, Zhenya Gu. A study on the biodegradability of poly(ethylene terephthalate fiber and diethylene glycol terephthalate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93: 1089 - 1096
- 3 Jianfei Zhang, Jixian Gong, Gaiqin Shao, Jijie Qin, Zhenya Gu. Biodegradability of diethylene glycol terephthalate and poly(ethylene terephthalate) fiber by crude enzymes extracted from activated sludge [J]. Journal of

- Applied Polymer Science, 2006, 100: 3855 – 3859
- 4 Minoru Nagata, Tsuyoshi Kiyotsukuri, Susumu Minami, Naoto Tsutsumi, Wataru Sakai. Biodegradability of Poly(ethylene terephthalate) Copolymers with Poly(ethylene glycol)s and Poly(tetramethylene glycol) [J]. Polymer International, 1996, 39: 83 – 89
 - 5 马骁飞, 于九皋. 淀粉/聚酯体系生物可降解材料[J]. 高分子通报, 2003, (2): 15 – 22
 - 6 刘凤兴, 程为庄. 生物可降解高分子材料及其在药物释放中的应用[J]. 高分子通报, 2004, (6): 38 – 41, 67
 - 7 Chi Wu, Ka Fai Woo, Xiaolie Luo, De Zhu Ma. A modified Light – Scattering Method for the Characterization of the Segmented Copolymer poly(ethylene terephthalate – co caprolactone) [J]. Macromolecules, 1994, 27: 6055 – 6060
 - 8 De Zhu Ma, Guoying Zhang, Zhengdao Huang, Xiaolie Luo. Synthesis and Chain Structure of Ethylene Terephthalate – ϵ – Caprolactone Copolyesters [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1998, 36: 2961 – 2969
 - 9 Weiming Tang, N. Sanjeeva Murthy, Frank Mares, Milton E. McDonnell, Sean A. Curran. Poly(ethylene terephthalate) – Poly(caprolactone) Block Copolymer. 1. Synthesis, Resective Extrusion, and Fiber Morphology [J]. Journal Applied Polymer Science, 1999, 74: 1858 – 1867
 - 10 Yutaka Tokiwa, Tomoo Suzuki. Hydrolysis of Copolyesters Containing Aromatic and Aliphatic Ester Blocks by Lipase [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26: 441 – 448
 - 11 Kyung Yul Lim, Byoung Chul Kim, Kee Joon Yoon. Effect of structural characteristic on physical properties of copolyesters from Poly(ethylene terephthalate) oligomer and polycaprolactone [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2002, 40(22): 2552 – 2560
 - 12 Kyung Yul Lim, Byoung Chul Kim, Kee Jong Yoon. Structural and Physical Properties of Biodegradable Copolyesters from Poly(ethylene terephthalate) and Polycaprolactone Blends [J]. Journal of Applied polymer Science, 2003, 88: 131 – 138
 - 13 Yasukatsu Maeda, Takuya Maeda, Kazumi Yamaguchi, Shizuo Kubota, Atsuyoshi Nakayama, Norioki Kawasaki, Noboru Yamamoto, Seiichi Aiba. Synthesis and Characterization of Novel Biodegradable Copolyesters by Transreaction of Poly(ethylene terephthalate) with Copoly(succinic anhydride/ethylene oxide) [J]. Journal of Polymer Science: Part: Polymer Chemistry, 2000, 38: 4478 – 4489
 - 14 Yasukatsu Maeda, Hajime Mori, Takuya Maeda, Osamu Itoh, Kazumi Yamaguchi, Shizuo Kubota, Atsuyoshi Nakayama, Norioki Kawasaki, Noboru Yamamoto, Seiichi Aiba. Characterization of Novel Biodegradable Copolyesters Prepared from Glycolized Products of Poly(ethylene terephthalate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84: 1838 – 1847
 - 15 Sang – Woo Kim, Jeong – Cheol Lira, Dae – Jin Kim, Kwan – Ho Seo. Synthesis and Characteristics of Biodegradable Copolyesters from the Transesterification of Poly(butylene adipate – co – succinate) and Poly(ethylene terephthalate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92: 3266 – 3274
 - 16 Hye Jung Kang, Sang Soon Park. Characterization and Biodegradability of Poly(butylenes adipate – co – succinate)/Poly(butylenes terephthalate) Copolyester [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72: 593 – 608
 - 17 Sun Hyo Lee, Sung Wook Lim, Kwang Hee Lee. Properties of potentially biodegradable copolyesters of (succinic acid – 1, 4 – butanediol)/(dimethyl terephthalate – 1, 4 – butanediol) [J]. Polymer International, 1999, 48(9): 861 – 867

二、聚对苯二甲酸乙二醇酯/无机纳米粒子复合物的研究进展

王 锐 朱志国

(北京服装学院材料学院 北京 100029)

徐 僖

(四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要: 本文主要综述了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/层状硅酸盐、PET/纳米 SiO_2 、PET/纳米 TiO_2 、PET/碳纳米管及 PET 与其他无机纳米粒子复合物的国内外研究进展情况。详细地介绍了上述 PET/无机纳米粒子复合物的制备方法、结构、性能及其应用。对其他聚合物有机/无机纳米复合材料的制备方法、性能及应用也作了简要阐述。

0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有良好的物理机械性能、化学稳定性和耐磨性等,产量大,价格低,在纺织纤维、薄膜、瓶状容器、食品包装,以及汽车、电子等的工程塑料工业领域,均得到广泛且重要的应用^[1,2]。但 PET 作为服用纤维,染色性较差、吸湿性低,易积聚静电、易起球;作为工程塑料,PET 的结晶性能,熔体性能等也均存在一定问题,作为食品包装,PET 对氧气和二氧化碳气体的阻隔性能均不够理想,无法应用到诸如啤酒瓶等对气体阻隔性要求较高的容器。因此,对 PET 的改性研究和产品开发就是一个很重要的课题^[3],而采用纳米技术对 PET 改性,更是值得重视的现代方法。

纳米技术被称为 21 世纪的关键技术,世界各国都在大力研究。而纳米材料则是一种全新的超微尺寸(小于 100nm)材料,国内外都有大量的研究报道。与普通粒子相比,具有独特的光、电、磁及化学特性。基于其尺寸介于宏观物质和微观原子或分子之间,表现出特别的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应等,将其与传统材料工业相结合,为开发新材料提供了一条广阔的途径。例如,将无机纳米材料与高分子材料进行物理/化学复合,可以结合高分子的可加工性以及无机粒子在力学性能,耐溶剂性以及耐高温性能等方面的优点,对高分子材料的工程化和功能化都将产生极大的促进作用^[4]。

目前采用杂化复合法(溶胶-凝胶法(sol-gel process))、插层法(intercalation)、填充复合法及原位聚合法^[5-9]等已制得多种高聚物/无机纳米复合材料,如 SiO_2 -聚碳酸酯^[10,11]、 SiO_2 -聚丙烯酸酯^[12,13]、 SiO_2 -聚酰亚胺^[14-17]、 SiO_2 -环氧树脂杂化复合材料^[18]及 SiO_2 -ABS 共聚物、尼龙 6/黏土^[19-22]、PP/黏土^[23]、PMMA/黏土^[24,25]、PS/黏土^[26-30]、PET/黏土^[31,32]、聚氨酯/黏土^[33]、环氧树脂/黏土^[34-36]等纳米复合材料,日本的 Y. Kojima 等人对插层复合材料的制备方法、复合材料的精细结构、结晶性能、机械性能及吸水性等做过一系列的研究报道^[37-46]。

有关聚合物有机/无机纳米复合材料的性能及应用报道也有很多。采用纳米粒子填充聚