

# 对苯二甲酸乙二醇 2-甲氧基-1,3-丙二醇 共聚酯的合成与表征

单玉华<sup>a\*</sup> 罗 娜<sup>a</sup> 丁永红<sup>b</sup> 鲁墨弘<sup>a</sup> 李明时<sup>a</sup>

(常州大学<sup>a</sup> 江苏省精细石油化工重点实验室; <sup>b</sup> 材料科学与工程学院 常州 213164)

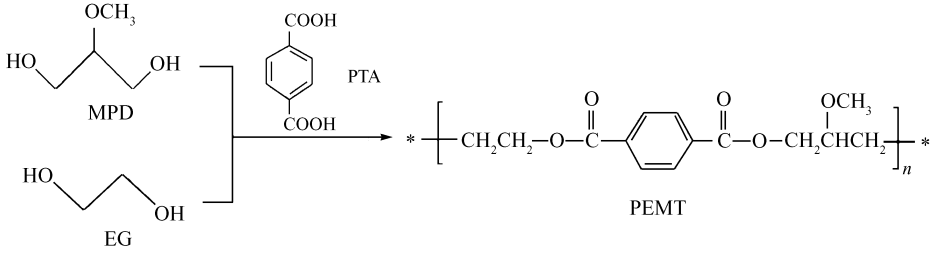
**摘 要** 以源自甘油的 2-甲氧基-1,3-丙二醇(MPD)代替 1,3-丙二醇,采用直接酯化法,合成了一系列不同配比的对苯二甲酸(PTA)乙二醇(EG)2-甲氧基-1,3-丙二醇共聚酯 PET-PMT(简称 PEMT),并对其进行了表征。用红外光谱、核磁共振研究了 PEMT 的结构和化学组成;用 GPC 测定了不同配比 PEMT 的相对分子质量与相对分子质量分布;乌氏粘度计测定了其粘度;用 DSC 分析了其结晶性能。结果表明,共聚酯 PEMT 中 PMT 链段的实际接入量比投料的 MPD 比例高。且 PEMT 的粘度明显高于 PET 的粘度。第三单体 MPD 的引入,使共聚酯 PEMT 的结晶性能下降。MPD 与 PTA 的投料摩尔比小于 0.4 时,共聚酯 PEMT 的结晶与熔融行为类似于 PET。所合成共聚酯 PEMT-40(实际  $n(\text{PMT}):n(\text{PET})=24:76$ )其质均相对分子质量( $M_w$ )为 50 216、特性粘度( $\eta$ )为 0.458 dL/g、玻璃化转变温度( $T_g$ )为 68.32 ℃、熔点( $T_m$ )为 211.07 ℃。当 MPD 与 PTA 的投料摩尔比大于 0.6 时,共聚酯为无定形共聚物。

**关键词** 共聚酯,甲氧基丙二醇,乙二醇,对苯二甲酸,表征

中图分类号:O633.1 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2012)02-0149-06  
DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00124

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)广泛用于纤维、薄膜、工程塑料和聚酯瓶等方面。为改善其弹性、拉伸回弹性、染色性以及抗皱性能,国内外采用共聚或共混方法对其进行了大量的研究<sup>[1-16]</sup>,较为理想的方法是引入第三单体 1,3-丙二醇或 1,4-丁二醇,尤其是引入 1,3-丙二醇为第三单体的共聚酯,在近 10 年来因其具有优异的使用性能而倍受关注<sup>[17]</sup>。邹汉涛等<sup>[16]</sup>的研究表明,由对苯二甲酸与乙二醇和 1,3-丙二醇共聚所得的共聚酯(PETT)表现出相对 PET、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)纤维以及纯棉织物更为优异的性能。如 PETT 在纤维卷曲性、沸水收缩性、强度方面要优于 PTT,而在弹性、拉伸回弹性、染色性以及抗皱恢复性能等方面要比 PET 和纯棉织物好。然而,所使用的第三单体 1,3-丙二醇价格相对昂贵,且其规模化生产技术主要掌握在德固赛、壳牌和杜邦三家公司手里,已成为严重制约我国 PTT 产业发展的瓶颈<sup>[18]</sup>。

近年来,植物油酯交换法制备生物柴油过程副产大量甘油。以甘油为原料,合成六元环缩醛<sup>[19-20]</sup>,再通过甲基化与水解可以很容易地得到 2-甲氧基-1,3-丙二醇(MPD)。本研究以 MPD 代替 1,3-丙二醇,通过直接酯化法合成了对苯二甲酸乙二醇(EG)MPD 共聚酯 PET-PMT(简称 PEMT)(反应式如 Scheme 1 所示),并对该共聚酯的性能进行测定与表征。这为可再生资源甘油在聚酯材料中的应用打下



Scheme 1 Synthetic route of the PEMT

基础,进而有利于在大宗合成材料领域降低对化石资源的依赖,减少二氧化碳的排放。

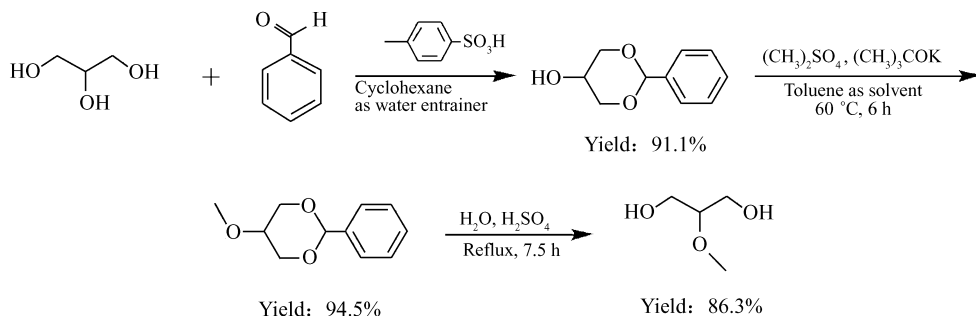
## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

PROTEGE460 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),用 1,1,2,2-四氯乙烷溶解共聚酯,液膜法测定;Avance III 500MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司),测试时采用三氟乙酸作为溶剂;用四氯乙烷/苯酚(质量比 1:1)溶解共聚酯,由乌氏粘度计在 25 ℃ 测定其粘度;WATERS 2414 GPC 型三检测器凝胶色谱仪(美国 WATERS 公司),1,1,2,2-四氯乙烷作溶剂,测定分析 PEMT 的分子量;Pyris 1 DSC (美国 Perkin Elmer 公司),先将试样以 20 ℃/min 的速度由 50 ℃ 升温至 300 ℃,保持温度 1 min,然后以 20 ℃/min 的速度由 300 ℃ 降至 50 ℃;再将试样骤冷,由 -50 ℃ 以 20 ℃/min 的速度升温至 250 ℃。N<sub>2</sub> 气流量为 50 mL/min。

对苯二甲酸(PTA)、乙二醇(EG)均为分析纯试剂,上海润捷化学试剂有限公司;三氧化二锑,分析纯,上海市四赫维化工有限公司;亚磷酸三苯酯,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

2-甲氧基-1,3-丙二醇(MPD)的制备<sup>[19-21]</sup>:由甘油经缩醛化、甲基化及水解制备(反应如 Scheme 2 所示)。总收率 74.3%,纯度 ≥ 99.8% (GC)。



Scheme 2 Synthetic route of 2-methoxy-1,3-propanediol (MPD) from glycerol

### 1.2 聚酯 PEMT 的合成

实验步骤如下:参照文献[22]方法,称取原料 PTA、EG、MPD 以及催化剂 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 于三口烧瓶中,  $n(\text{PTA}):n(\text{EG}) = 1:6$ , MPD 与 PTA 的摩尔比分别为 0、0.2、0.4、0.6 和 0.8, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用量为  $8 \times 10^{-4}$  mol/mol(PTA)。缓慢升温并搅拌,使酯化反应温度控制在 230 ~ 240 ℃,分馏柱顶部温度控制在 80 ~ 110 ℃。当反应液完全透明后,继续反应 1.5 h。酯化结束后,滴加适量亚磷酸三苯酯,常压蒸馏 15 min,将过量的醇蒸出后。接着保持温度为 240 ℃预缩聚 30 min,然后进入高真空进行缩聚。控制缩聚温度为 270 ℃左右,缩聚时间为 3 h。反应完成后在 N<sub>2</sub> 气保护下出料。

所得聚酯用 PEMT-*X* 表示,其中 *X* 为 MPD 与 PTA 的投料摩尔比。如:MPD 与 PTA 的摩尔比分别为 0.4,所得共聚酯则用 PEMT-40 表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PEMT 的化学结构与组成分析

图 1 为不同比例的 2 种共聚酯的红外吸收光谱图。由图 1 可知,2 种 MPD/PTA 比例的共聚酯的红外吸收光谱图基本相同。1 720 cm<sup>-1</sup> 处很强的谱带是聚酯中羰基特征吸收峰,1 264 cm<sup>-1</sup> 附近吸收峰是羧基的—C—O 伸缩振动峰。1 614、1 578 及 1 504 cm<sup>-1</sup> 附近处弱吸收峰为苯环骨架振动吸收峰,727 cm<sup>-1</sup> 处为—CH<sub>2</sub> 面内摇摆振动吸收峰,1 453 cm<sup>-1</sup> 处为—CH<sub>2</sub> 的变角振动吸收峰,1 371 cm<sup>-1</sup> 处为—CH<sub>3</sub> 的对称伸缩振动。1 050 和 1 100 cm<sup>-1</sup> 附近吸收峰是 MPD 中醚键的—C—O 伸缩振动。综上可以推断生成的产物是共聚酯 PEMT。

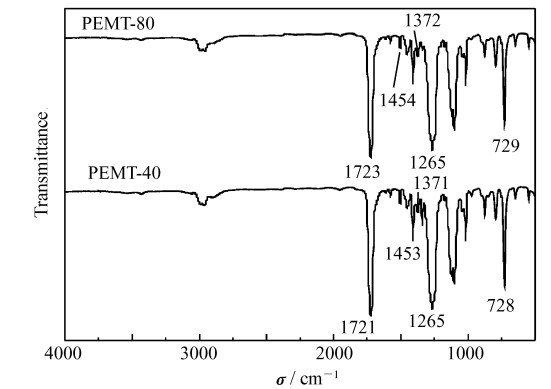


图1 不同MPD/PTA比值PEMT样品的FT-IR谱图

Fig.1 FT-IR spectra of PEMT samples with different feed ratio of MPD/PTA

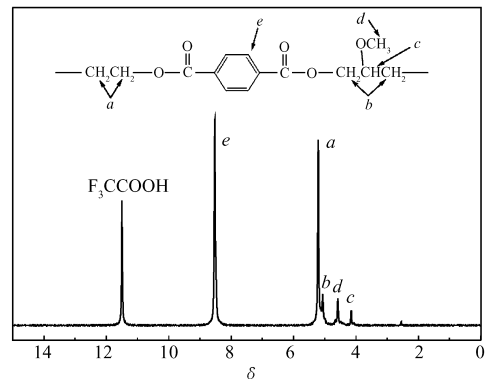


图2 PEMT-40的<sup>1</sup>H NMR谱图

Fig.2 <sup>1</sup>H NMR spectrum of PEMT-40

图2为共聚酯PEMT-40的<sup>1</sup>H NMR谱, *a*、*b*、*c*、*d*为4种不同环境下的质子,其中 $\delta$  4.585和4.157处强度积分比为3:1,可知前者对应质子*d*,后者对应质子*c*;  $\delta$  5.208为PET链节上亚甲基的质子峰*b*;  $\delta$  5.137为PMT链节上亚甲基的质子峰*a*;  $\delta$  8.521为苯环上的质子的共振吸收峰*e*。

如果略去醚化反应和端基的影响,则质子*H<sub>c</sub>*峰面积*S<sub>c</sub>*与*H<sub>a</sub>*峰面积*S<sub>a</sub>*的1/4的比应等于共聚酯中PMT与PET摩尔比: $n(\text{PMT}):n(\text{PET}) = S_c:(S_a/4)$ 。共聚酯中PMT与PET的实际相对含量见表1。

表1 从<sup>1</sup>H NMR计算得到的PMT与PET在PEMT中的实际摩尔比

Table 1 Molar ratio of PMT/PET in the co-polyester (PEMT) calculated from <sup>1</sup>H NMR

Sample	Feed ratio		Actual ratio from <sup>1</sup> H NMR
	<i>n</i> (MPD): <i>n</i> (PTA)	<i>n</i> (MPD): <i>n</i> (EG)	<i>n</i> (PMT): <i>n</i> (PET)
PEMT-20	1:5	1:30	13.09:86.91
PEMT-40	2:5	2:30	24.00:76.00
PEMT-60	3:5	3:30	35.76:64.24
PEMT-80	4:5	4:30	47.95:52.05

The feed ratio of *n*(EG):*n*(PTA) is fixed at 6:1.

表1中<sup>1</sup>H NMR中峰面积比*S<sub>c</sub>*/(*S<sub>a</sub>*/4)计算结果表明,PEMT共聚酯中PMT与PET的实际比例与投料MPD/EG的比例相差较大,即共聚酯PEMT中PMT链段的实际接入量比投料的要高,这一方面说明MPD比EG反应活性大;另一方面可能是因为MPD(237℃)沸点比EG(198℃)高,减压反应过程中损失小。

2.2 不同比例共聚酯的分子量和粘度

表2中列出了不同MPD与PTA投料摩尔比所制得共聚酯PEMT的分子量、分子量分布及粘度测定结果。由表2可知,共聚酯PEMT的分子量分布较PET宽;随投料比MPD/PTA的增加,PEMT的分子量呈下降趋势;PEMT的粘度明显高于PET的粘度。然而,PEMT的粘度与其分子量没有线性关系,这可能是由不同程度的醚化副反应所造成的。

表2 不同原料配比的共聚酯分子量与粘度

Table 2 Molecular weight and intrinsic viscosity of *n* (MPD/PTA) with different feed ratio

PEMT- <i>n</i>	<i>M<sub>n</sub></i>	<i>M<sub>w</sub></i>	<i>M<sub>w</sub></i> / <i>M<sub>n</sub></i>	[ $\eta$ ]/(dL·g <sup>-1</sup> )
PEMT-0(PET)	28 729	56 884	1.98	0.401
PEMT-20	21 101	52 965	2.51	0.511
PEMT-40	20 167	50 216	2.49	0.458
PEMT-60	19 522	49 587	2.54	0.626
PEMT-80	18 909	47 652	2.52	0.499

2.3 结晶性能和热性能分析

共聚酯 PEMT 的 DSC 升温曲线如图 3 所示,DSC 测试数据汇总于表 3。图 3 表明,PEMT-20 以及 PEMT-40 的冷结晶和熔融结晶行为与 PET 相似,冷结晶温度  $T_{cc}$  逐渐升高,熔点  $T_m$  逐渐降低。当 MPD 与 PTA 投料摩尔比达到 0.6 以后,即共聚酯 PEMT 中 PMT 链段摩尔分数占 35.76% (见表 1), $T_{cc}$ 、 $T_m$  消失,表明此时共聚酯已成为无定型共聚物。

表 3 不同比例的 PEMT 共聚酯的 DSC 热分析数据  
Table 3 DSC data of PMET co-polyesters

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{mc}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{mc}/^\circ\text{C}$
PEMT-0	67.05	115.61	48.56	220.64	163.36	57.28
PEMT-20	68.78	128.39	59.61	216.82	141.83	74.99
PEMT-40	68.32	137.19	68.33	211.07	137.18	73.89
PEMT-60	68.86	—	—	—	—	—
PEMT-80	70.04	—	—	—	—	—

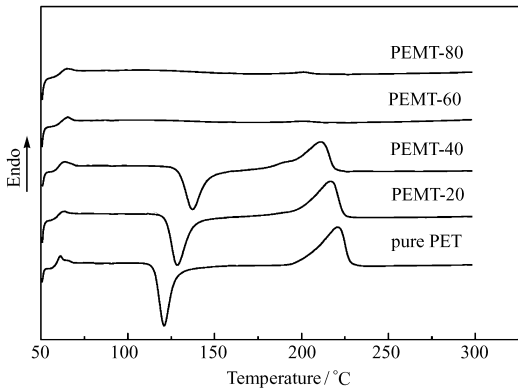


图 3 加热速度为 20 °C/min 下共聚酯 PEMT 的 DSC 热分析谱图

Fig.3 DSC thermograms of PEMT co-polyesters with heating rate of 20 °C/min

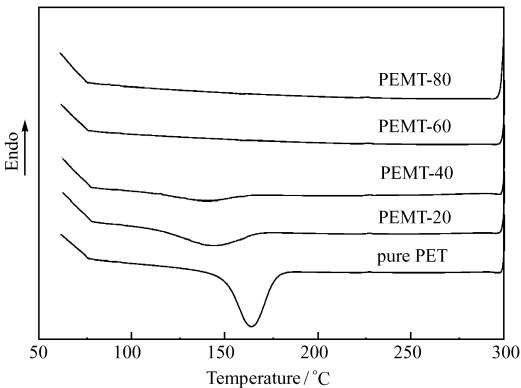


图 4 冷却速度为 20 °C/min 下共聚酯 PEMT 的 DSC 热分析谱图

Fig.4 DSC thermograms of PEMT co-polyesters with cooling rate of 20 °C/min

图 4 为不同投料比的共聚酯的降温曲线,DSC 测试数据汇总于表 3。由图 4 可知,随着 MPD 与 PTA 投料比的增大,共聚酯的熔融结晶温度 ( $T_{mc}$ ) 逐渐降低,结晶能力逐渐下降。明显表现为 PEMT-20、PEMT-40 峰型较宽,只有部分结晶。当 MPD 与 PTA 投料比例达到 0.6 以上时  $T_c$  消失,共聚酯已失去结晶能力,成为无定型共聚物。

由表 3 数据可以看出,当 MPD 与 PTA 投料比小于 0.4,共聚酯 PEMT 的  $\Delta T_{cc}$ 、 $\Delta T_{mc}$  与 PET 相比,分别增加了 10 和 16 °C 左右,这说明共聚酯 PEMT 结晶能力较 PET 下降。MPD 的引入破坏了高分子链结构的对称性与规整性。DSC 分析表明,当 PET 占优势时,共聚酯为结晶型共聚酯,当 PMT 占优势时,共聚酯表现为无定型聚合物。这样就可以通过控制 PMT 链段在 PEMT 中的含量而方便地调节共聚酯的性能。

3 结 论

在 PTA-EG 聚合体系中,加入从生物甘油制得的 MPD 作为第三单体,可得到新型共聚酯 PEMT,且共聚酯 PEMT 中 PMT 链段的实际接入量比投料的 MPD 比例高。PEMT 的特性粘度明显高于 PET 的特性粘度。第三单体 MPD 的引入,使共聚酯的结晶性能下降。MPD 与 PTA 的投料摩尔比小于 0.4 时,共聚酯的结晶与熔融行为类似于 PET;当 MPD 与 PTA 的投料摩尔比大于 0.6 时,共聚酯为无定形共聚物。

## 参 考 文 献

- [1] Zou H T, Wang L X, Yi C H. Thermal, Rheological, Mechanical, and Dyeing Property Studies of Poly(ethylene-co-trimethylene terephthalate) Copolymer Filaments[J]. *Polym Eng Sci*, 2010, **50**(8):1689-1695.
- [2] LI Qiuyu, ZHOU Yongkai, PEI Guangling. Specific Properties of PTT/modified PET Bicomponent Fiber and Its Application [J]. *J Beijing Inst Clothing Technol*, 2010, **30**(2):35-41 (in Chinese).  
李秋宇, 周永凯, 裴广玲. PTT/改性 PET 并列复合丝的具体特性及应用[J]. 北京服装学院学报, 2010, **30**(2):35-41.
- [3] Chen S H, Wang S Y. Tensile and Fracture Behaviors of PET/PTT Side-side Bicomponent filament[J]. *Int J Polym Anal Charact*, 2010, **15**(3):147-154.
- [4] Wei G F, Wang L Y, Chen G K, et al. Synthesis and Characterization of Poly(ethylene-co-trimethylene terephthalate)s[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, **100**:1511-1521.
- [5] Ren P Z, Qian J F, Yu J Y. Elastic Recovery of Biodegradable Poly(butylene succinate co-butylene terephthalate) (PBST) Fibers[J]. *Int Forum Biomed Text Mater, Proc*, 2010:55-58.
- [6] Run M T, Hao Y P, Yao C G. Melt-crystallization Behavior and Isothermal Crystallization Kinetics of Crystalline/Crystalline Blends of Poly(ethylene terephthalate)/poly(trimethylene terephthalate)[J]. *Thermochim Acta*, 2009, **495**:51-56.
- [7] GUO Chunhua, ZHANG Wen, CHEN Yushun. Study on the Synthesing and Properties of PET/PTT Copolyester[J]. *Polyester Ind*, 2004, **17**(6):30-32 (in Chinese).  
郭春花, 张文, 陈玉顺. PET 与 PTT 共聚酯的合成及其性能研究[J]. 聚酯工业, 2004, **17**(6):30-32.
- [8] Luo J, Xu G B, Wang F M. External Configuration and Crimp Parameters of PTT(Polytrimethylene terephthalate)/PET (polyethylene terephthalate) Conjugated Fiber[J]. *Fibers Polym*, 2009, **10**(4):508-512.
- [9] Jansen M A G, Wu L H, Goossens J G P. Preparation and Characterization of Poly(butylene terephthalate)/poly(ethylene terephthalate) Copolymers via Solid-state and Melt Polymerization[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, **45**(5):882-899.
- [10] Rwei Syangpeng, Jue Z F, Chen F L. PBT/PET Conjugated Fibers: Melt Spinning, Fiber Properties, and Thermal Bonding [J]. *Polym Eng Sci*, 2004, **44**(2):331-344.
- [11] Guerrica-Echevarría G, Eguiazábal J I. Structure and Mechanical Properties of Impact Modified Poly(butylene terephthalate) Poly(ethylene Terephthalate) Blends[J]. *Polym Eng Sci*, 2009, **49**(5):1013-1021.
- [12] HUANG Xiangnan, Kondo Yoshikazu, Miyamoto Masaji. Studies on the Preparation and Properties of PET/PBT Block Copolymer Fiber[J]. *Synth Fibre*, 1995, **24**(2):10-15 (in Chinese).  
黄象安, 近藤義和, 宫本雅之. PET/PBT 嵌段共聚酯的纤维制备及性能研究[J]. 合成纤维, 1995, **24**(2):10-15.
- [13] WU Huiying. An Analysis on the Properties of PTT and Its Polyblend Fibers Blended with PET or PBT[J]. *Adv Text Technol*, 2008, (5):8-10 (in Chinese).  
吴惠英. PTT 及其与 PET 和 PBT 共混纤维的性能分析[J]. 现代纺织技术, 2008, (5):8-10.
- [14] Lewis C L, Spruiell J E. Crystallization of 2-Methyl-1,3-propanediol Substituted Poly(ethylene terephthalate): I. Thermal Behavior and Isothermal Crystallization[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, **100**(4):2592-2603.
- [15] Chen B, Gu L X. Isothermal Crystallization and Melting Behavior of 2-Methyl-1,3-propanediol Substituted Sulfonated Poly(ethylene terephthalate) Copolyesters[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, **117**(4):2454-2463.
- [16] Zou H T, Li G, Jiang J M, et al. Characterization and Crystallization Behavior of Poly(ethylene-co-trimethylene terephthalate) Copolymers[J]. *Polym Eng Sci*, 2008, **48**(3):511-518.
- [17] XUE Meiling, YU Yongliang, SHENG Jing. The Study on Poly(trimethylene terephthalate)[J]. *Polym Bull*, 2003, (6):1-7 (in Chinese).  
薛美玲, 于永良, 盛京. 聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)的研究[J]. 高分子通报, 2003, (6):1-7.
- [18] XIE Jiaming, XU Zehui, XIA Ronghui, et al. Research Progress on the Technology for Producing 1,3-Propanediol[J]. *Synth Fibre SFC*, 2005, **34**(2):13-16 (in Chinese).  
谢家明, 徐泽辉, 夏蓉晖, 等. 1,3-丙二醇制备工艺的研究进展[J]. 合成纤维 SFC, 2005, **34**(2):13-16.
- [19] WANG Guimin, SHAN Yuhua, ZHANG Yuanyuan, et al. Acid-Catalyzed Synthesis of Six-Membered Cyclic Acetal from Condensation of Benzaldehyde and Glycerol[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2010, **27**(7):764-768 (in Chinese).  
王桂敏, 单玉华, 张元元, 等. 酸催化甘油与苯甲醛缩合制备六元环缩醛的研究[J]. 应用化学, 2010, **27**(7):764-768.
- [20] Wang K Y, Hawle M C, Deathos S J. Conversion of Glycerol to 1,3-Propanediol via Selective Dehydroxylation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**(13):2913-2923.
- [21] Stekar J, Nossner G, Kutscher B, et al. Synthesis, Antitumor Activity and Tolerability of Phospholipids Containing Nitrogen Homologues[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1995, **34**(2):238-240.

- [22] Anna Szymczyk. Structure and Properties of New Polyester Elastomers Composed of Poly( trimethylene terephthalate ) and Poly( ethylene oxide ) [ J ]. *Euro Polym*, 2009, **45**: 2653-2664.

## Synthesis and Characterization of Poly( ethylene-co-2-methoxy-trimethylene terephthalate ) Copolyesters

SHAN Yuhua<sup>a\*</sup>, LUO Na<sup>a</sup>, DING Yonghong<sup>b</sup>, LU Mohong<sup>a</sup>, LI Mingshi<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>Key Laboratory of Jiangsu Fine Chemical Engineering, Changzhou University;

<sup>b</sup>School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract** A series of PET-PMT (PEMT) copolyesters were synthesized by direct esterification using terephthalic acid (PTA)-ethylene glycol (EG)-2-methoxy-1,3-propanediol (MPD, obtained from conversion of bio-glycerol to displace 1,3-propanediol) as co-monomers, with different ratio of PET/PMT. The molecular structure and chemical composition of PEMT were confirmed by FT-IR and <sup>1</sup>H NMR. Molecular mass and distributions of PEMT were determined by GPC. The intrinsic viscosity of PEMT was measured, while thermal and crystallization properties of the PEMT were characterized using DSC analysis. Results show that the chain segments of PMT containing in PEMT are much higher than the molar ratio of MPD in feed, and consequently, PEMT has higher intrinsic viscosity than PET. The crystallization degree is decreased with MPD inserting into the polyester. The crystallization and melting behavior of PEMT is similar to that of PET when the feed molar ratio of MPD to PTA is less than 0.4. The mass-average relative molecular mass ( $M_w$ ), intrinsic viscosity ( $\eta$ ), glass transition temperature ( $T_g$ ), and melting point ( $T_m$ ) of the synthesized PEMT-40 (the actual ratio of  $n(\text{PMT}):n(\text{PET})$  is 24:76) is 50216, 0.458 dL/g, 68.32 °C, and 211.07 °C, respectively. However, when the feed molar ratio of MPD to PTA is more than 0.6, the copolyester of PEMT becomes an amorphous material.

**Keywords** copolyester, methoxypropanediol, ethylene glycol, terephthalic acid, characterization