http://pmse.scu.edu.cn

基于 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的共聚酯的结构与性能

肖汪洋[1], 廖梦蝶[1], 李鸿鑫[1,2], 赵 漫[1], 张须臻[1,2], 王秀华[1]

(1. 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,浙江 杭州 310018;
2. 现代纺织技术创新中心(鉴湖实验室),浙江 绍兴 312000)

摘要: 文中采用直接酯化-熔融缩聚法,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中引入 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(CBDO)单体,制备了聚对苯二甲酸乙二醇酯-对苯二甲酸 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇酯(PECT)。利用红外光谱、核磁共振氢谱、X 射线衍射、动态力学热分析与紫外可见近红外分光光度计等测试,研究了 CBDO 添加比例对共聚酯化学结构、热性能、结晶性能、力学性能及透光率的影响。结果表明,随着 CBDO 投料比增加,共聚酯特性黏度与相对分子质量逐渐下降;CBDO 含量上升,共聚酯的玻璃化转变温度(T_g)逐步升高,投料比为 30% 时,样品的 T_g 升至 92 ℃;不同 CBDO 含量的共聚酯,最大失重速率温度均高于 429 ℃,保持在较高水平;当 CBDO 投料比大于 10%,样品由结晶性聚合物转变为非结晶性聚合物,其薄膜结晶前后可见光透过率均保持在 90% 左右;随着 CBDO 单元引入,聚合物拉伸强度逐步提升,当投料比为 15% 时,样品拉伸强度为 65.9 MPa。通过控制 CBDO 投料比,可制备 T_g 较高,透明度优异且力学性能良好的共聚酯,有利于扩大其应用领域。

关键词: 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇;玻璃化转变温度;可见光透过率;共聚酯
中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2025)12-0001-11

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具备良好的加工性能与使用性能,广泛应用于包装材料、工程塑料、化学纤维等领域,全球年产量 8000 万吨左右,是国民经济中不可或缺的基础性材料[1]。PET 的玻璃化转变温度(T_g)约为 70 ℃,热性能稍差,一旦在 T_g 以上环境中使用,会使透明状的材料变为半透明甚至不透明材料[2, 3]。目前 T_g 高且透明性较好的主流高分子材料为双酚 A 型聚碳酸酯(BPA-PC),然而,长期使用双酚 A 类材质产品,可能会对人体产生不良影响[4]。

因此,如何制备具有高透明,高 T_g 且兼顾力学性能的聚酯材料成为学者们研究的主要方向之一。为实现高透明,需要调控材料的结晶性能[5],Hu 等[6]利用间苯二甲酸(IPA)部分取代 PET 结构中的对苯二甲酸(PTA),破坏分子结构的规整性,以降低材料的结晶性能,改善了材料的透明性。但由于 IPA 间位结构对分子链内旋转带来影响,改性后样品的 T_g 与 PET 的相差不大,而且有所降低,耐热性并未改善。郭颖等[7]将部分 PTA 替换为 2,5-呋喃二甲酸(FDCA),合成了聚对苯二甲酸乙二醇酯-2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEFT),当 FDCA 含量达到一定程度时,不对称刚性呋喃环的存在使共聚酯结晶性能降低,但改性后共聚酯的 T_g 在 68~74 ℃之间,提升幅度并不明显。

为同时得到高透明度和高 T_g,需要引入刚性超过 PTA 的二元酸或超越乙二醇(EG)的二元醇[8]。Jeong 等[9]将聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯(PCT)中的部分 PTA 替换为 2,6-萘二甲酸(2,6-NDA),制备得到聚 2,6-萘二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯(PCN),其 T_g 从 80 ℃增加至 110 ℃,增幅明显,

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0217
收稿日期: 2024-10-30
基金项目: 浙江省现代纺织技术创新中心定向项目(CXZX2023019HD)
通讯联系人: 王秀华, 主要从事新型纤维高分子材料的合成与改性, E-mail: wxiuhua@126.com

且结晶性能下降。但萘环带来的空间位阻效应导致催化剂催化活性降低,酯化与缩聚反应速率降低,相对分子质量增长较慢。Pergher 等[10]使用异山梨醇(ISB)作为提高共聚酯 T_g、抑制结晶的手段,通过 PTA、ISB 和 1,4-环己烷二甲醇三元共聚,得到聚对苯二甲酸异山梨醇酯-对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯(PICT)。当 ISB 的投料比为 50%时,共聚酯 T_g 达到 140 ℃以上,且由于共聚酯的分子链规整性被打破,结晶性能下降,透光性能提高。然而由于 ISB 的双环结构,仲羟基亲核性明显降低,抑制了共聚酯相对分子质量的增长。

为此,本文引入具有刚性非平面四元环结构的单体 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(CBDO),利用共聚的方法制备了一系列不同 CBDO 添加比例的聚对苯二甲酸乙二醇酯-对苯二甲酸 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇酯(PECT)。研究了添加比例对共聚酯化学结构、热性能、结晶性能、透光率与力学性能等的影响,制备了具备高 T_g,高透明且兼顾力学性能的共聚酯,拓展了其应用领域[11]。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

对苯二甲酸、乙二醇、三氧化二锑(Sb_2O_3)、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、苯酚、1,1,2,2-四氯乙烷、氘代三氟乙酸(CF_3COOD)、三氟乙酸钠、六氟异丙醇(HFIP):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 实验部分

1.2.1 聚合实验:利用 3 L 聚合反应釜通过直接酯化-熔融缩聚法制备 PECT 样品。制备过程包括酯化阶段与缩聚阶段,合成过程如下。

(1)酯化阶段:称取一定比例的 PTA,EG,CBDO 与催化剂 Sb_2O_3,依次加入聚合釜中,搅拌均匀后,气体置换,在 230 ℃氮气氛围下反应约 4 h,通过柱顶温度数值判断酯化反应是否结束。

(2)缩聚阶段:酯化反应结束后,将反应体系温度逐步提升至 280 ℃,同时缓慢开启真空泵,蒸出过量的二元醇,反应时间约 2 h,通过真空表读数判断是否满足缩聚反应条件,最终根据电机功率判断聚合反应终点。

Tab. 1 Samples composition and aggregation parameter table

Samples	n(Alcohol):n(acid)	n(EG):n(CBDO)	Sb content	Discharge power/W
PET	1.3∶1	100∶0	0.02% of PTA mass	60
$PECT_{5\%}$		95∶5		60
$PECT_{10\%}$		90∶10		60
$PECT_{15\%}$		85∶15		60
$PECT_{20\%}$		80∶20		40
$PECT_{30\%}$		70∶30		20

note: $PECT_{X\%}$, where X% is the theoretical percentage of CBDO in the total alcohol

1.2.2 共聚酯薄膜的制备:可见光透过率测试中所用样品包括结晶前与结晶后的共聚酯薄膜,其制备过程如下。

(1)结晶前共聚酯薄膜的制备:平板热压机升温至 255 ℃,将样品放置在特定模具内后,再放入平板热压机中,压力 3 MPa,时间 3 min。把模具与薄膜从平板热压机中取出,迅速放入冷水中,进行急冷操作,从而使样品尽可能少的发生结晶。

(2)结晶后共聚酯薄膜的制备:第 1 步,平板热压机升温至 255 ℃,将样品放置在特定模具内后,再放入平板热压机中,压力 3 MPa,时间 3 min。把模具与薄膜从平板热压机中取出,迅速放入冷水中,进行急冷操作,从而使样品尽可能少的发生结晶(这一段与结晶前共聚酯薄膜制备过程相同)。第 2 步,平板热压机温度调整为 170 ℃,将样品放置在特定模具内后,再放入平板热压机中,压力 3 MPa,时间 2 min。然后将模具与薄膜从平板热压机中取出,迅速放入冷水中,固定样品在平板热压机中所形成的晶体结构。

1.3　测试与表征

1.3.1　特性黏度测试:根据国标 GB/T 14190—2008,苯酚与 1,1,2,2-四氯乙烷按 1∶1 质量比配置成溶剂,取 0.125 g 样品溶于 25 mL 溶剂中配置成浓度为 0.005 g/mL 的溶液,乌氏黏度计内径为 0.78 mm,在 25 ℃恒温水浴槽中进行特性黏度([η])测试。

1.3.2　超高效聚合物色谱分析:采用美国 Waters 公司的 Acquity APC 型超高效聚合物色谱仪(APC)进行分析。检测器为光散射检测器与示差折光检测器,溶剂为六氟异丙醇与三氟乙酸钠混合配置的盐溶液,溶液浓度 5 mmol/L,样品浓度 2 mg/mL。

1.3.3　差示扫描量热分析:采用瑞士 Mettler-Toledo 公司的 DSC 3 型差示扫描量热仪(DSC)进行分析。从 30 ℃升温至 300 ℃,保温 3 min,以 80 ℃/min 快速降温至 30 ℃,消除样品热历史影响。再以 10 ℃/min 升温速率升温至 300 ℃,以 10 ℃/min 降温至 30 ℃,整个过程氮气流量为 50 mL/min。结晶度按式(1)计算

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \quad (1)$$

式中:ΔH_m——样品的熔融吸热焓;ΔH_m^0——纯 PET 完全结晶时的熔融吸热焓,125 J/g。

1.3.4　热重分析:采用德国 NETZSCH 公司的 STA 2500 Regulus 型热重分析仪(TGA)进行分析。样品质量 5~10 mg,温度范围 30~700 ℃,升温速率 10 ℃/min,氮气流量 40 mL/min。

1.3.5　X 射线衍射光谱分析:采用荷兰 Empyrean 公司的广角 X 射线衍射仪(XRD)进行分析。通过平板热压机将共聚酯制备成圆形片材,使用 Cu 靶,扫描角度 10°~60°,扫描速度 2(°)/min。

1.3.6　红外光谱分析:采用美国 Thermo Fisher 公司的 Nicolet is50 型红外光谱仪(FT-IR)进行。样品为共聚酯经平板热压机处理后所形成的薄膜,测试模式选择衰减全反射模式,扫描波数范围 500~4000 cm^{-1},扫描次数 16 次,分辨率 4 cm^{-1}。

1.3.7　核磁共振氢谱分析:采用瑞士 BRUKER 公司的 AVANCE-400MHz 仪器进行核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)分析。CF_3COOD 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。

1.3.8　动态力学热分析:采用瑞士 Mettler Toledo 公司的 DMA 1 型动态力学热分析仪(DMA)进行测试。样品为共聚酯经微型注塑制备成的哑铃型样条,测试模式为双悬臂模式,温度范围-80~150 ℃,升温速率为 3 ℃/min,测试频率为 1 Hz。

1.3.9　力学性能测试:采用力试科学仪器有限公司的 LE5255 万能试验机进行测试。样品为共聚酯经微型注塑制备成的哑铃型样条,拉伸速度为 10 mm/min,样条尺寸 75 mm * 5 mm * 2 mm。

1.3.10　可见光透过率测试:采用日本 HITACHI 公司的 UH4150 紫外可见近红外分光光度计进行测试。样品为共聚酯经平板热压机处理后所形成的薄膜,波长范围为 200~900 nm。

2　结果与讨论

2.1　化学结构

2.1.1　FT-IR 分析:Fig.1 为 CBDO 分子结构式,CBDO 包含 4 个环外烷基,烷基中碳氢单键数量较多。Fig.2 为共聚酯的红外谱图,2960 cm^{-1} 处为烷基中碳氢单键的伸缩振动峰,随着 CBDO 含量的递增,与 PET 相比,该波数处的出峰强度逐步增强。1730 cm^{-1} 处为酯基上羰基 C═O 伸缩振动峰,1240 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 处为 C—O—C 的对称与不对称伸缩振动峰。710~871 cm^{-1} 处为指纹区苯环上碳氢键的振动峰。由红外谱图可以观察到,CBDO 单体已引入至聚合物分子链中,成功得到了目标共聚酯。

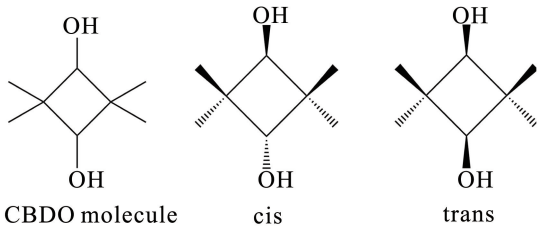


Fig. 1　Molecular structure formula of CBDO

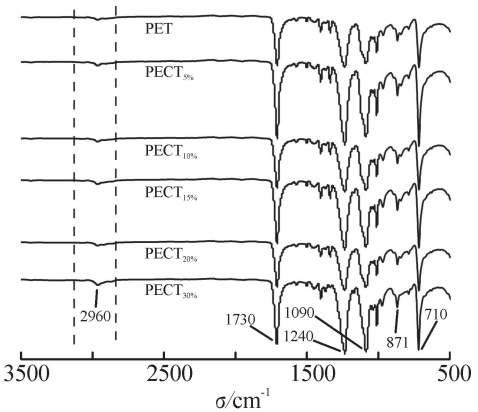


Fig. 2　Infrared spectra of the samples

2.1.2 ^{1}H-NMR 分析：共聚酯分子结构图及谱图中各峰归属见 Fig.3。从 Fig.3(a)可知，PTA 与 EG 相连时苯环上氢原子的化学位移出现在 δ7.69(d_1)。随着 CBDO 的引入，苯环上氢原子的化学位移峰分裂为二重峰，分别为 δ7.69(d_1)与 δ7.72(d_2)。从 Fig.3(b)中可以看出，EG 上的氢原子化学位移为 δ4.37(f)。对于聚合过程中所形成的二甘醇(DEG)，峰位置分别为 δ4.23(f_1)与 δ3.75(f_2)。其中，f_1 峰靠近羟基一侧，f_2 峰靠近中心醚键一侧。

CBDO 分子中非平面四元环结构的存在，导致其具有 2 种顺反异构体，顺式单体与反式单体上氢原子所处的化学位移不相同。从 Fig.3(b)与 Fig.3(c)可知，g 位置处，顺式结构(cis)氢原子峰为 δ4.29，反式结构(trans)氢原子峰为 δ4.44。h 位置处，顺式结构氢原子峰为 δ0.97 与 δ0.82，反式结构氢原子峰为 δ0.87。随着 CBDO 含量的上升，CBDO 的特征峰 d_2，g 和 h，强度均不断增加，这表示 CBDO 被成功引入到共聚物中[12]。

如式(2)所示，CBDO 实际含量可以利用“h 峰总面积除以 h 峰对应的等效氢数量 12”除以“d_1 峰与 d_2 峰的总面积除以 d_1 峰与 d_2 峰对应的等效氢数量 4”计算得到。Tab.2 中列出了 CBDO 在聚合物中的实际组成与理论组成数据，对比发现，在 PECT10% 中理论含量 10%，实际含量 11%；在 PECT30% 中，理论含量 30%，实际含量 55%；即随着 CBDO 理论含量增加，CBDO 实际含量逐渐高于理论含量，存在正偏差。这是由于高温聚合时，两类二醇单体物理性能存在差异，CBDO 的沸点(215 ℃)高于 EG(197 ℃)，能更好地保持在体系中参与反应。

$$\omega_{\mathrm{CBDO}}=\frac{(\varphi_{h(cis)}+\varphi_{h(trans)})/12}{(\varphi_{d_1}+\varphi_{d_2})/4} \tag{2}$$

式中：ω_{CBDO}——CBDO 实际含量；$\varphi_{(x)}$——x 位置处峰面积。

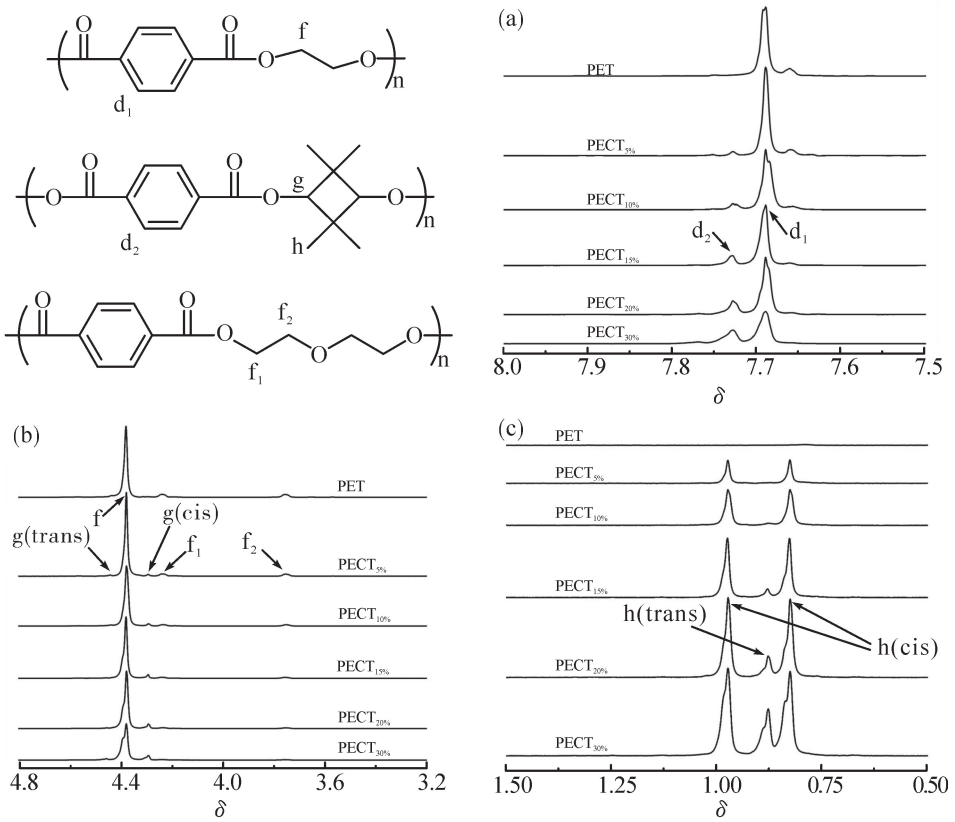


Fig. 3 Structure diagram of nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum and data curve chart: (a) δ7.5~8.0; (b) δ3.2~4.8; (c) δ0.5~1.5

Tab. 2　CBDO composition data

Samples	Actual composition	Theoretical composition
	n(EG):n(CBDO)	
PET	100 :0	100 :0
$PECT_{5\%}$	94 :6	95 :5
$PECT_{10\%}$	89 :11	90 :10
$PECT_{15\%}$	79 :21	85 :15
$PECT_{20\%}$	69 :31	80 :20
$PECT_{30\%}$	45 :55	70 :30

2.2　特性黏度与相对分子质量分析

样品的特性黏度与相对分子质量测试结果如 Tab.3 所示。对于不同含量的共聚酯,特性黏度数值随着 CBDO 含量的上升逐渐下降,从 PET 的 0.655 dL/g 降至 PECT30% 的 0.410 dL/g。这是由于聚合反应过程中,CBDO 含量增加,空间位阻效应增强,分子链运动困难,聚合过程中缩聚反应速率下降,难以达到目标的出料功率,因此,产物的特性黏度降低。Fig.4 为样品在 APC 测试中的流出曲线图,结合 Tab.3,可以看出,相对分子质量与特性黏度呈现相同的变化趋势,即随着 CBDO 含量的上升,产物的相对分子质量下降。其中对于共聚酯在高 CBDO 投料比下相对分子质量难以上升的情况,可以通过在高温高真空条件下,进行固相缩聚反应,将小分子进一步从体系中抽出,从而使共聚酯达到所需的特性黏度与相对分子质量[13]。

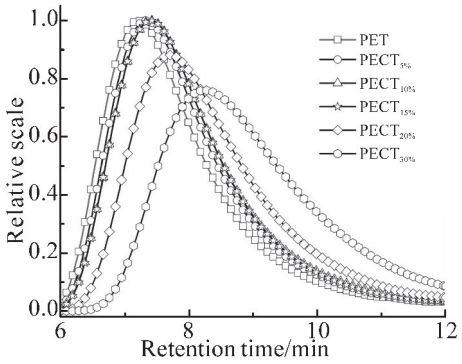


Fig. 4　Outflow curve graph of the samples

Tab. 3　Synthesis conditions, molecular weight and intrinsic viscosity of the samples

Samples	Molecular weight test results of copolyester			$[\eta]$
	$\overline{M}_n\times10^{-4}$	$\overline{M}_w\times10^{-4}$	PDI	
PET	2.783	3.745	1.35	0.655
$PECT_{5\%}$	2.635	3.673	1.40	0.642
$PECT_{10\%}$	2.626	3.634	1.38	0.631
$PECT_{15\%}$	2.617	3.561	1.36	0.610
$PECT_{20\%}$	2.522	3.162	1.25	0.533
$PECT_{30\%}$	1.495	1.999	1.33	0.410

2.3　热性能

2.3.1　DSC 分析:Fig.5 是 DSC 测试得到的二次升温曲线与降温曲线,数据见 Tab.4。其中 Fig.5(a)为升温曲线图,随着 CBDO 投料比的增加,刚性四元环结构被引至分子链中,共聚酯 T_g 逐步上升,从 PET 的 75.7 ℃上升至 PECT30% 的 92.1 ℃;且共聚酯均只有 1 个 T_g,说明样品为无规共聚酯,且可通过控制 CBDO 含量来调控 T_g。

随着 CBDO 的增加,分子链中刚性环状单元含量上升,分子链规整性受到影响,熔点(T_m)呈下降趋势直至消失。当 CBDO 投料比大于 10% 后,样品的结晶度基本趋于 0,由结晶性聚合物转变为非结晶性聚合物。同样的,Fig.5(b)为降温曲线,投料比低于 10% 时,仍存在热结晶峰。随着 CBDO 含量的增加,热结晶峰温度逐渐降低,峰面积逐渐减小,热结晶越来越困难,CBDO 投料比高于 10% 后没有热结晶峰的出现。

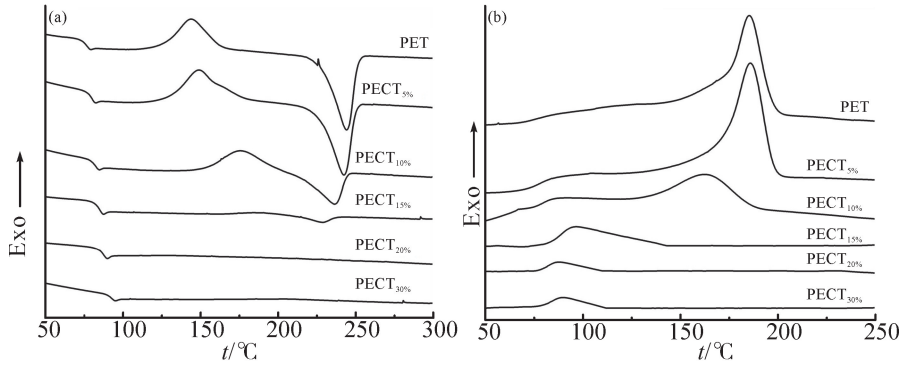


Fig. 5 DSC curves of (a) secondary heating and (b) secondary cooling for the samples

Tab. 4 DSC test result parameters

Samples	T_g/℃	T_{cc}/℃	ΔH_{cc}/(J·g^{-1})	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%	T_{mc}/℃
PET	75.7	142.2	23.8	244.8	47.7	19.11	185.2
$PECT_{5\%}$	78.5	148.8	20.2	242.3	33.7	10.7	184.5
$PECT_{10\%}$	80.9	174.7	17.8	236.8	20.7	2.3	161.8
$PECT_{15\%}$	84.1	190.7	1.5	229.2	2.0	0.3	
$PECT_{20\%}$	86.6						
$PECT_{30\%}$	92.1						

note: T_g represents the glass transition temperature of the sample; T_{cc} represents the cold crystallization temperature of the sample; ΔH_m represents the cold crystallization enthalpy of the sample; T_m represents the melting point of the sample; ΔH_m represents the melting enthalpy of the sample; X_c represents the crystallinity of the sample; T_{mc} represents the hot crystallization temperature of the sample

2.3.2 TGA 分析:共聚酯的热重测试结果见 Fig.6,Fig.7 与 Tab.5。由 Tab.5 可见,在氮气氛围下测试得到样品 $T_{d,5\%}$ 与 $T_{d,50\%}$ 的温度变化并不大,分别在 392 ℃与 432 ℃左右。但随 CBDO 含量的增加,$T_{d,max}$ 与残余质量均呈下降趋势。最大失重速率温度由 436.2 ℃降至 429.2 ℃,残余质量由 10.5% 降至 9.3%。此外,不同 CBDO 含量样品的热失重曲线均呈现单一失重平台,表明 CBDO 的引入不会改变共聚酯的热降解机理。虽然热稳定性能有所下降,但仍保持在较高水平,能满足聚合物后续的加工要求。

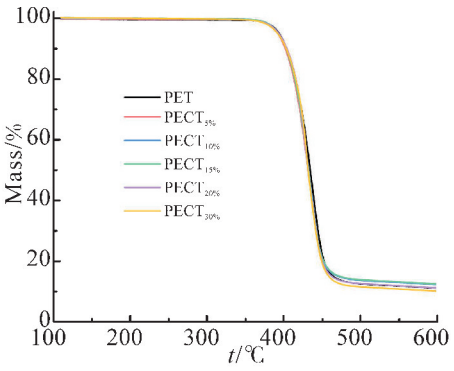


Fig. 6 TGA curves of the samples

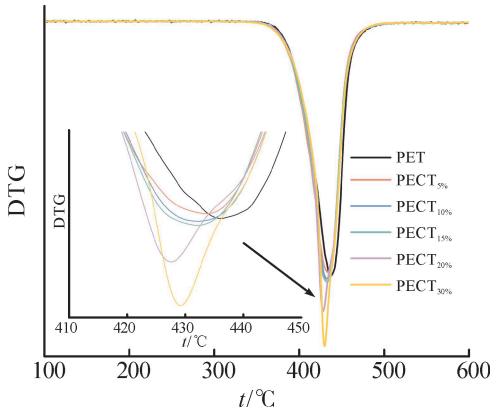


Fig. 7　DTG curves of the samples

Tab. 5　TGA test result parameters

Samples	$T_{d,5\%}$/℃	$T_{d,50\%}$/℃	$T_{d,max}$/℃	Residual mass/%
PET	393.9	434.5	436.2	10.2
$PECT_{5\%}$	391.9	431.6	433.7	10.9
$PECT_{10\%}$	393.2	432.4	432.1	10.8
$PECT_{15\%}$	393.1	431.9	432.2	11.6
$PECT_{20\%}$	393.4	431.7	427.6	10.4
$PECT_{30\%}$	391.8	431.4	429.2	9.3

note: $T_{d,5\%}$ represents the temperature at which the sample quality loses 5%; $T_{d,50\%}$ represents the temperature at which the sample quality loses 50%; $T_{d,max}$ represents the temperature at which the sample reaches its maximum mass loss rate

2.4　XRD 分析

Fig.8 为样品的 X 射线衍射峰图。由 Fig.8 可见,当 CBDO 投料比低于 15% 时,样品均分别在 16.2°(a),17.7°(b),21.8°(c),22.8°(d)和 26.1°(e)处存在明显尖锐的衍射峰,且随着 CBDO 含量的改变,峰位置并未发生变化,说明该单体的加入没有改变 PET 的晶体结构。随着 CBDO 含量上升,曲线上 b 峰、d 峰与 e 峰的强度逐渐减弱,样品结晶能力降低;当 CBDO 投料比高于 10% 后,样品由结晶性聚合物转变为非结晶性聚合物,曲线呈现包峰状,与 DSC 分析结果相吻合[14]。

Tab.6 与 Tab.7 是 CBDO 投料比低于 15% 的 PECT 结晶性聚合物的晶面间距与晶粒尺寸数据,可见,晶面间距随 CBDO 含量的改变变化不大;但晶粒尺寸随 CBDO 含量上升明显减小。晶粒尺寸的减小,有利于减少应力集中现象的出现,能进一步改善样品的力学性能。

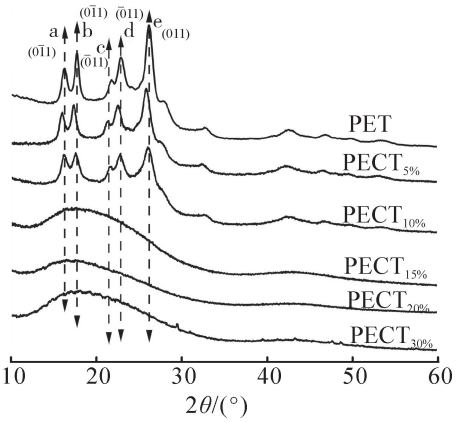


Fig. 8　XRD patterns of the samples

Tab. 6 Crystal interplanar spacing data

Samples	d_a/nm	d_b/nm	d_c/nm	d_d/nm	d_e/nm
PET	5.44	5.00	4.08	3.89	3.40
$PECT_{5\%}$	5.54	5.00	4.16	3.95	3.44
$PECT_{10\%}$	5.45	5.03	4.11	3.90	3.41

note: d_y represents the interplanar spacing of the y peak corresponding to the crystal plane (y is a~e)

Tab. 7 Grain size data sheet

Samples	D_a/nm	D_b/nm	D_c/nm	D_d/nm	D_e/nm
PET	10.26	12.54	13.60	10.41	8.67
$PECT_{5\%}$	10.84	9.77	13.95	10.11	7.40
$PECT_{10\%}$	8.98	6.70	13.40	9.14	5.68

note: D_z represents the grain size in the direction of the crystal plane index corresponding to the z-peak (z is a~e)

2.5 可见光透过率分析

薄膜结晶前后的透明性如 Fig.9 所示。当 CBDO 投料比低于 15%,共聚酯具有结晶能力,阻碍光线传播;随着 CBDO 含量的增加,刚性四元环结构增多,结晶能力下降,直至变成非晶材料,光线透过率提高,薄膜背后的文字图片显现的更为清楚,结晶前后保持相似的高透明度。

样品薄膜在分光光度计中的测试曲线如 Fig.10 所示,数据见 Tab.8。可见,PECT5% 结晶前后在 400 nm 和 760 nm 波长光线下的透过率分别从 87.1% 和 90.3% 下降至 28.5% 和 50.8%,已接近于半透明薄膜[15]。而 CBDO 投料比高于 10% 后,结晶前后薄膜的透光率均保持 90% 左右,没有明显变化,具有优异的可见光透过率。

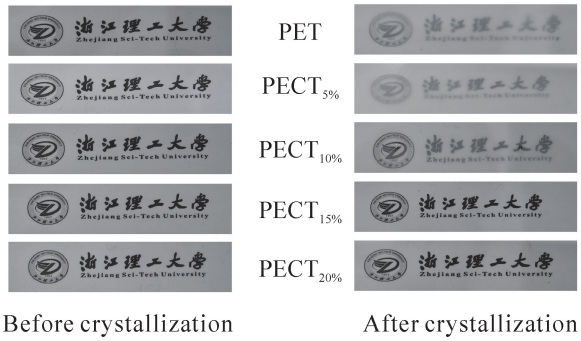


Fig. 9 Comparison of transparency of the samples films before and after crystallization

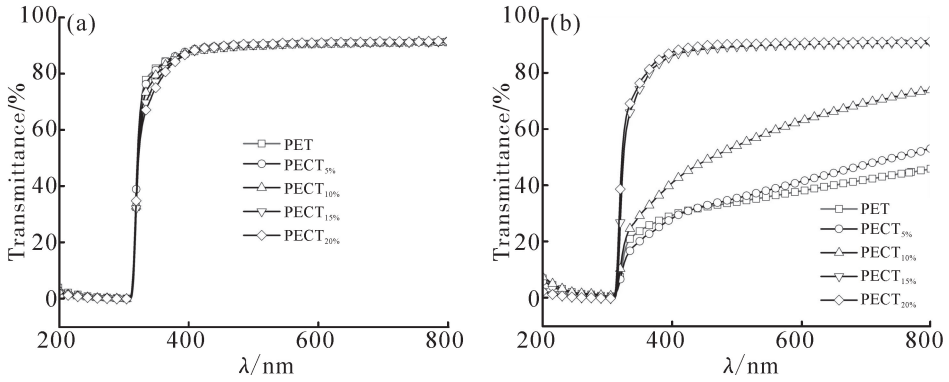


Fig. 10 Visible light transmittance curves (a) before and (b) after crystallization

Tab. 8　Transmittance of the samples films before and after crystallization

Samples	Before crystallization		After crystallization	
	Transmittance/% (400 nm)	Transmittance/% (760 nm)	Transmittance/% (400 nm)	Transmittance/% (760 nm)
PET	86.4	90.2	29.6	44.5
$PECT_{5\%}$	87.1	90.3	28.5	50.8
$PECT_{10\%}$	86.8	90.1	41.1	72.0
$PECT_{15\%}$	86.6	90.3	85.7	90.3
$PECT_{20\%}$	86.3	90.5	87.1	90.4

2.6　力学性能分析

样品的 DMA 测试数据见 Fig.11 与 Fig.12。由于 PECT30% 样条脆性较大,难以完整成型取出,只对比例低于 30% 的样品进行测试。从 Fig.11 可知,储能模量存在 2 个下降区域。−80~40 ℃为第 1 个下降区域,这归因于 CBDO 的空间非平面四元环结构,使其存在顺反异构构象转变,常称为 β 弛豫。第 2 个下降区域在 40~100 ℃之间,储能模量下降迅速,属于共聚酯的玻璃化转变,也称为 α 转变[16]。Fig.12 中 α 转变峰的峰值温度随着 CBDO 含量的增加,从 77.37 ℃升高至 87.88 ℃,这与 DSC 分析结果趋势相一致。

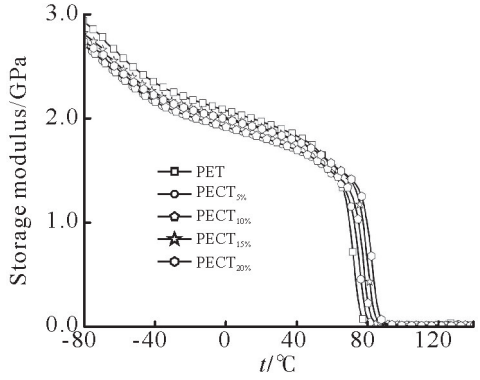


Fig. 11　Storage modulus curve of DMA

样品的力学性能数据如 Fig.13 所示,随着 CBDO 单元引入,空间位阻效应增强,相对于 EG 链段,CBDO 链段具有更好的刚性,聚合物样条拉伸强度逐步提升。PET 样条的拉伸强度为 62.2 MPa,断裂伸长率为 238%;添加 15% 的 CBDO 单元后,拉伸强度升至 65.9 MPa,断裂伸长率为 167%。将力学性能与 DMA 中 α 转变峰的位置结合起来,可以发现,

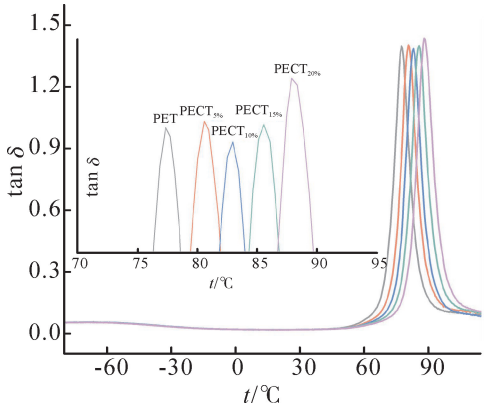


Fig. 12　Loss factor curve of DMA

随着 CBDO 含量的增加,所制备的共聚酯具有高于 PET 的玻璃化转变温度,以及较好的拉伸性能与合适的断裂伸长率。

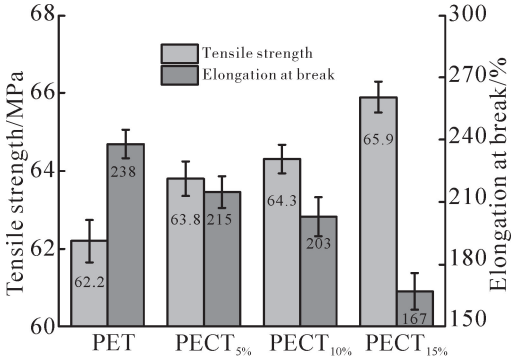


Fig. 13　Tensile strength and elongation at break of different samples

3　结论

(1)随着 CBDO 含量上升,样品特性黏度与相对分子质量都存在一定比例的降低,对此,可以在高温高真空条件下进行固相缩聚反应,提升特性黏度与相对分子质量。当 CBDO 含量增加,样品 T_g 逐步递

增，T_m 呈下降趋势直至消失。CBDO 投料比为 30% 时，样品 T_g 升至 92 ℃。

(2)随着 CBDO 单元的引入，位阻效应增强，样条拉伸强度提升，当投料比为 15% 时，样条拉伸强度为 65.9 MPa，断裂伸长率为 167%。当 CBDO 比例大于 10%，样品结晶度基本趋于 0，由结晶性聚合物转变为非结晶性聚合物，其薄膜结晶前后在不同波长光线下的透过率均保持在 90% 附近，具备优异的可见光透过率。

(3)综合实验结果可以得出，当 CBDO 投料比为 15% 时，共聚酯具有较高 T_g、优异的可见光透过率与合适的力学性能，具有广泛的应用前景。

参考文献：

[1] 戴行, 高瑞雪, 李奕国, 等. 高玻璃化转变温度抗冲击透明聚酯的研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(5): 2555-2565.
Dai X, Gao R X, Li Y G, *et al*. Research progress on high glass transition temperature impact resistant transparent polyester[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(5): 2555-2565.

[2] Zhang M S, Moore R B, Long T E. Melt transesterification and characterization of segmented block copolyesters containing 2, 2, 4, 4-tetramethyl-1, 3-cyclobutanediol[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012, 50: 3710-3718.

[3] 高卿伟, 韩志群, 殷鹏刚, 等. 异山梨醇及其在生物基聚碳酸酯应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(10): 150-161.
Gao Q W, Han Z Q, Yin P G, *et al*. Research progress on isosorbide and its application in biobased polycarbonate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(10): 150-161.

[4] Walkowiak K, Paszkiewica S. Modifications of furan-based polyesters with the use of rigid diols[J]. Polymers, 2024, 16: 2064.

[5] 段荣涛, 董雪, 李德福, 等. 含异山梨醇的全生物基 PBS 嵌段共聚酯的制备及性能[J]. 高分子学报, 2016(1): 70-77.
Duan R T, Dong X, Li D F, *et al*. Preparation and properties of whole biobased PBS block copolyester containing isosorbitol[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(1): 70-77.

[6] Hu Y S, Prattipati V, Hiltner A, *et al*. Improving transparency of stretched PET/MXD6 blends by modifying PET with isophthalate[J]. Polymer, 2005, 46: 5202-5210.

[7] 郭颖, 王树霞, 黄洛玮, 等. 聚对苯二甲酸-2, 5-呋喃二甲酸乙二醇共聚酯的结晶性能研究[J]. 合成技术及应用, 2024, 39(2): 10-15.
Guo Y, Wang S X, Huang L W, *et al*. Study on the crystallization properties of polyethylene terephthalate 2, 5-furandicarboxylic acid ethylene glycol co polyester[J]. Synthetic Technology & Application, 2024, 39(2): 10-15.

[8] Kelsey D R, Scardino B M, Grebowicz J S, *et al*. High impact, amorphous terephthalate copolyesters of rigid 2, 2, 4, 4-tetramethyl-1, 3-cyclobutanediol with flexible diols[J]. Macromolecules, 2000, 33: 5810-5818.

[9] Jeong Y G, Jo H W, Lee S C. Synthesis and isodimorphic cocrystallization behavior ofpoly (1, 4-cyclohexylenedimethylene terephthalate-co-1, 4-cyclohexylenedimethylene 2, 6-naphthalate) copolymers[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42: 177-187.

[10] Pergher B B, Weinland D H, Putten R V, *et al*. The search for rigid, tough polyesters with high T_g-renewable aromatic polyesters with high isosorbide content[J]. RSC Sustainability, 2024, 2: 2644.

[11] Sun L, Huang L, Wang X, *et al*. Synthesis and structural characterization of sequential structure and crystallization properties for hydrophilic modified polyester[J]. Polymers, 2020, 12: 1733.

[12] 李露露, 张成峰, 张先明. 不同共聚组成聚己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯的制备及相对分子质量[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(9): 19-26.
Li L L, Zhang C F, Zhang X M. Preparation and molecular weight characterization of polybutylene adipate-butylene terephthalate with different copolymerization components[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(9): 19-26.

[13] 向国栋, 官军, 王灿, 等. 再生聚对苯二甲酸乙二醇-1, 4-环己烷二甲醇共聚酯的制备及其固相缩聚[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 7-12.
Xiang G D, Guan J, Wang C, *et al*. Preparation and solid-state polymerization of regenerated polyethylene terephthalate 1, 4-cyclohexanedimethanol copolyester[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 7-12.

[14] Chen Y R, Wu L B, Li B G. Colorless transparent cyclobutanediol-based copolyesters with excellent polymerization robustness, thermal stability, and high performance[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4: 2006-2016.

[15] 杨梦路, 殷建军, 储永竞, 等. 基于生物基异山梨醇的高耐热共聚酯的合成与表征[J]. 高分子通报, 2023, 36(5): 623-629.
Yang M L, Yin J J, Chu Y J, *et al*. Synthesis and characterization of high heat-resistant copolyester based on bio based isosorbide[J]. Polymer Bulletin, 2023, 36(5): 623-629.

[16] Wang J G, Mahmud S, Zhang X Q, *et al*. Biobased amorphous polyesters with high T_g: trade-off between rigid and flexible cyclic diols[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 6401-6411.

Structure and Properties of Copolyesters Based on 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-Cyclobutanediol

Wangyang Xiao[1], Mengdie Liao[1], Hongxin Li[1,2], Man Zhao[1], Xuzhen Zhang[1,2], Xiuhua Wang[1]

(*1. National Engineering Lab of Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhengjiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Modern Textile Technology Innovation Center (Jianhu Laboratory), Shaoxing 312000, China*)

ABSTRACT: 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-cyclobutanediol (CBDO) monomer was introduced into polyethylene terephthalate (PET) by direct esterification-melt polycondensation to prepare polyethylene terephthalate-terephthalic acid 2, 2, 4, 4-tetramethyl-1, 3-cyclobutanediol (PECT). FT-IR, ^{1}H-NMR, XRD, DMA and UV-visible near-infrared spectrophotometer were used to study the effects of different CBDO addition ratios on the chemical structure, thermal properties, crystallization properties, mechanical properties and light transmittance of copolyesters. The results show that with the increase of CBDO feed ratio, the intrinsic viscosity and molecular weight of copolyester decrease gradually. With the increase of CBDO content, the glass transition temperature (T_g) of the copolyester gradually increases. When the feeding ratio is 30%, T_g of the sample increases to 92 ℃. The temperature at the maximum mass loss rate of copolyesters with different CBDO contents is higher than 429 ℃, which still maintains at a high level. When the CBDO feed ratio is greater than 10%, the sample changes from crystalline polymer to non-crystalline polymer, and the visible light transmittance of the film before and after crystallization maintains at about 90%. With the introduction of CBDO units, the tensile strength of the polymer gradually increases. When the feed ratio is 15%, the tensile strength of the sample is 65.9 MPa. By controlling the feed ratio of CBDO, copolyesters with high T_g, excellent transparency and good mechanical properties can be prepared to expand their application fields.

Keywords: 2, 2, 4, 4-tetramethyl-1, 3-cyclobutanediol; glass transition temperature; visible light transmittance; copolyester