

http://pmse.scu.edu.cn

公斤级生物基聚对苯二甲酸丙二醇酯制备及性能

王浩南, 魏志勇, 冷雪菲, 李杨

(大连理工大学 化工学院 高分子材料系, 辽宁 大连 116024)

摘要:以对苯二甲酸、生物基1,3-丙二醇为原料,选用钛酸四丁酯为催化剂,通过熔融缩聚工艺在5 L不锈钢反应釜中制备了公斤级生物基聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)。研究了不同相对分子量对生物基PTT性能的影响。采用核磁共振对所合成的PTT结构进行分析表征,采用乌氏黏度计测试聚酯特性黏度,换算得到聚酯黏均分子量在 $(4.7\sim 6.3)\times 10^4$ 之间。采用差示扫描量热法、X射线衍射仪和偏光显微镜研究了相对分子量对结晶熔融行为的影响,结果表明,结晶度和结晶速率随着相对分子量增加而减小,平衡熔点则随着相对分子质量的增加而升高,但均在相对分子量高于 5.5427×10^4 达到平衡;流变测试表明,相对分子质量的增加提高了材料的弹性,降低了黏性;力学性能测试表明,所有样品在单轴拉伸时均出现二次屈服现象,屈服强度随着相对分子质量的增加而增大,断裂伸长率则先增大后减小。该研究对获得具有实用价值的高性能生物基PTT聚酯具有重要意义。

关键词: 生物基; 聚对苯二甲酸丙二醇酯; 熔融聚合; 流变学; 结晶动力学

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)10-000

近年来,随着化石资源的日益消耗以及公众对环保和可持续工艺的参与不断深入,生物基塑料的市场逐渐扩大,源自可再生资源的生物基塑料占了所有生物塑料的57%,因此生物基材料在替代传统塑料方面具有广阔的应用前景^[1]。生物基聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)是由对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与1,3-丙二醇所合成的一种新型聚酯,其中生物成分一般是以生物基1,3-丙二醇为主,与石油基丙二醇相比,所产生的能源消耗减少了40%,温室气体排放量减少了20%^[2-4]。生物基PTT聚酯是国家“十四五”推进工业绿色发展规划中的重要组成部分,也是对国家“碳达峰、碳中和”重要战略的积极响应。PTT同时具备PET和PA6的抗皱性与抗污性等优点,并且相比生产等质量的PA6能够减少63%的碳排放量,是一种性能优异的环保型材料^[5]。

通过增大相对分子量,一般可以获得较高力学性能的聚合物。然而大多数聚合物的性能并不是随着相对分子质量的增大而改善,特别作为半结晶聚合物的PTT聚酯,因为相对分子质量和结晶行为均对结晶聚合物的性能会产生显著影响。为了

获得具有实用价值的高性能生物基PTT聚酯,需要对相对分子量与结晶行为之间的相关性进行研究,而关于相对分子量对PTT聚酯性能影响的研究较少^[6,7],对PTT聚酯及生物基聚酯性能的研究更甚。因此,本文通过控制反应时间、温度等实验条件,在5 L不锈钢反应釜中采用直接酯化法合成了不同相对分子质量的生物基PTT聚酯,并对不同相对分子质量的生物基PTT聚酯的微观结构、热性能、结晶性能、力学性能以及流变性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

对苯二甲酸:化学纯,恒力石化股份有限公司;生物基1,3-丙二醇:分析纯,广东清大智兴生物技术有限公司;苯酚:化学纯,阿拉丁试剂;四氯乙烷:分析纯,麦克林试剂。

1.2 聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备

反应釜经氮气吹扫3~4次后,称取3 mol对苯二甲酸和5.2 mol生物基1,3-丙二醇、钛系催化剂(含量为酸的物质的量的1%)、热稳定剂加入反应釜中,

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0230

收稿日期:2022-02-28

通讯联系人:魏志勇,主要从事聚酯新材料、生物降解塑料和生物基塑料研究,E-mail:zywei@dlut.edu.cn;

李杨,主要从事高分子合成方法学研究,E-mail:liyong@dlut.edu.cn

打开机械搅拌, 搅拌速率控制为 300 r/min, 加热套温度设置为 100 °C, 在升温过程中以第 1 滴水生成时间为酯化开始时间, 将柱顶温度控制在 100 °C 左右, 酯化温度控制在 220~240 °C, 通过记录出水量来计算酯化反应的酯化率。当反应不再有水生成, 且出水量达到理论值的 95% 时认为酯化反应完成。将温度升至缩聚温度, 打开真空泵, 反应进入预缩聚阶段, 在 1 h 左右对釜内压力进行梯度加压至 100 Pa 以下。随之进入缩聚阶段, 保证反应体系真空度小于 100 Pa, 搅拌速率为 300 r/min, 根据扭矩大小判断聚合程度。通过控制反应时间、反应温度等反应条件, 合成了不同相对分子质量的生物基 PTT 聚酯, 分别命名为 PTT-1, PTT-2, PTT-3 和 PTT-4, 其反应方程式如 Fig.1 所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 特性黏度测试: 黏度测试参考 GB/T 14190-2008, 采用外推法测定 PTT 黏度。以苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷质量比为 3:2 作为溶剂, 称取 0.2 g 左右样品配置浓度为 10 g/L 溶液在 25 °C 恒温水浴缸中进行测试。黏均分子量根据 Mark-Houwink 方程式 $[\eta] = 2.11 \times 10^{-5} M_w^{0.98}$ ^[8] 计算而得, 结果精确至 2 位小数。

1.3.2 ¹H-NMR 分析: 核磁共振图谱使用美国 Varian DLG400 核磁共振波谱仪测得。采用三氟乙酸和氘代氯仿的混合试剂作为溶剂, 配置浓度为 0.1 g/mL, 以 TMS 为内标。

1.3.3 DSC 分析

(1) 非等温结晶: 称取 5~10 mg 样品, 在 50 mL/min 的氮气氛围下, 以 10 °C/min 速率升温至 260 °C, 恒温 3 min 去除热历史, 再以 10 °C/min 降温至 -50 °C, 样品测试前在 150 °C 退火等温结晶 12 h。

(2) 等温结晶: 称取 5~10 mg 样品, 在 50 mL/min 的氮气氛围下, 以 10 °C/min 升温至 260 °C, 并恒温 2

min 以消除热历史, 再以 100 °C/min 降温速率降温至等温结晶温度 (T_c), 等温结晶 1 h。

结晶度根据聚合物熔融过程中的热效应来测定, 如式(1)

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \quad (1)$$

式中: ΔH_0 ——100% 结晶试样的熔融热, $\Delta H_0 = 28.8$ kJ/mol^[9]。

1.3.4 XRD 分析: 采用 Smart Lab 9KW 智能 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 表征, 测试前使用压片机将样品进行压片处理, 并在 150 °C 退火等温结晶 12 h。测试条件为 Cu 靶辐射, 电压为 240 kV, 电流为 50 mA, 步长 (λ) 为 0.02, 2θ 为 10°~35°。

1.3.5 POM 表征: 取不同相对分子质量的 PTT 样品升温至 280 °C 完全熔融, 恒温保持 3 min 以消除热历史, 再以 50 °C/min 降温至 200 °C, 采用偏光显微镜观察其结晶生长过程。

1.3.6 力学性能测试: 首先采用 SZS-30 微型注塑机将不同相对分子质量 PTT 样品注塑为标准样条, 样条尺寸为 75 mm×5 mm×2 mm, 然后再对样条进行拉伸实验测试, 拉伸速率为 20 mm/min。每组样条分别进行 5 次平行实验, 测试结果取平均值并进行误差分析。

1.3.7 流变性能测试: 流变测试采用美国 TA 公司生产的 AR2000ex 高级流变仪, 夹具为 25 mm 不锈钢平行板, 测试温度为 270 °C, 测试范围为 0.1~100 rad/s。

2 结果与讨论

2.1 聚对苯二甲酸丙二醇酯的合成

Tab.1 列出了 PTT 样品的缩聚温度、缩聚时间以及特性黏度, 特性黏度范围为 0.81~1.06 dL/g, 所对应黏均分子量范围为 $(4.7\sim 6.3) \times 10^4$, 满足市场应用的要求(纤维级 PTT 聚酯特性黏度 $[\eta] \geq 0.9$ dL/g)。

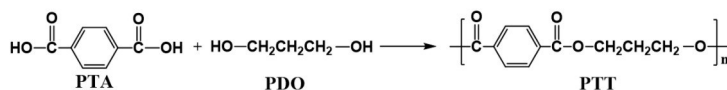


Fig.1 Synthesis route of PTT

Tab.1 Intrinsic viscosity and molecular weight of PTT samples

Samples	Polycondensation temperature / °C	Polycondensation time / h	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	M_w
PTT-1	240	4.0	0.81	47616
PTT-2	245	4.5	0.90	53068
PTT-3	245	5.5	0.94	55427
PTT-4	250	5.5	1.06	62656

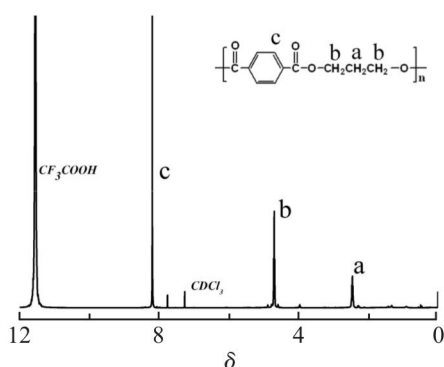


Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PTT

进一步采用 $^1\text{H-NMR}$ 通过分析核磁谱图,对产物进行了归属。其中三氟乙酸和氘代氯仿的 ν 分别为 11.07 和 7.26, 以 TMS 为内标, 与酯基相连的苯环上的氢在 $\delta 8.20$ 处出现单峰, 与氧相连的亚丙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$) 分别在 $\delta 4.70$ 和 $\delta 2.46$ 处出现三重峰和五重峰, 核磁结果证明成功合成了生物基 PTT 聚酯。

2.2 热性能及晶体形态

使用 DSC 对不同相对分子质量 PTT 聚酯的非等温结晶进行了研究, 其结果如图 3 所示。

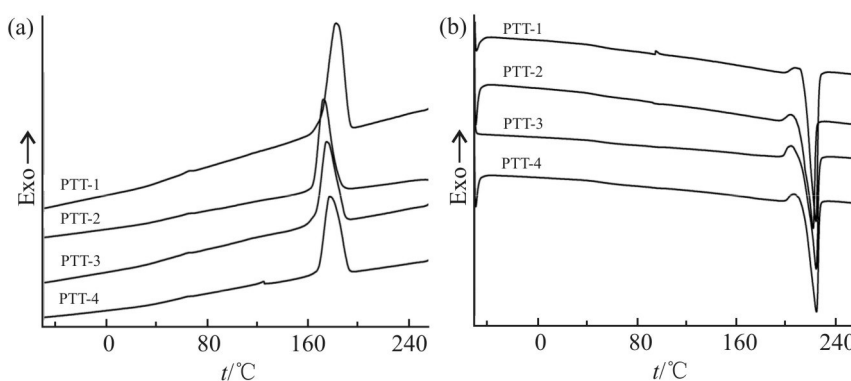


Fig.3 DSC (a) cooling and (b) second heating curves of PTT samples

Tab.2 Thermal performance data of PTT samples

^a Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	^a $\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$	^b $\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	^c $X_c/\%$	^d $X_c/\%$
PTT-1	57.4	223.9	43.7	180.9	74.3	53.2	52.6
PTT-2	58.3	221.6	53.1	171.0	70.0	50.1	40.6
PTT-3	58.9	224.0	49.3	173.5	58.5	41.9	32.2
PTT-4	61.1	224.3	45.7	176.0	60.4	43.2	34.8

^a ΔH_m : enthalpy of crystallization; ^b ΔH_m : enthalpy of melting; ^c X_c : crystallinity of polymer calculated by DSC; ^d X_c : crystallinity of polymers calculated by XRD

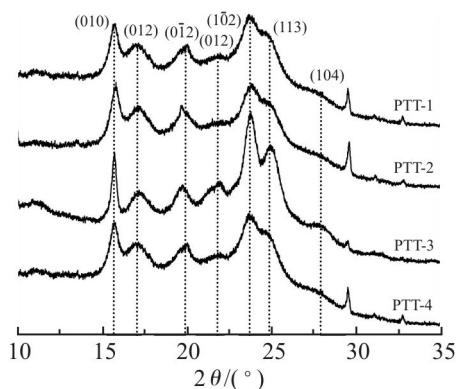


Fig.4 WAXD patterns of PTTs isothermally crystallized at $150\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h

从图中可以看出, T_g 随着相对分子质量的增加而升高, T_c 和 T_m 则先降低后增大, 当相对分子质量增加至 5.5427×10^4 时, 结晶度达到最小, 相对分子质量继续增加结晶度变化不大。这可能是由于相对分子质量较低时, 端羟基的影响随着相对分子质量的增大而降低, 与 PEO 的结晶现象相似^[6]; 而相对分子质量较高时, 随着相对分子质量的增加, 分子间的链缠结作用变大, 分子运动减弱, 因此结晶温度增大, 熔融温度升高。其中结晶度的变化趋势与马雪琳^[7]的研究有所差异, 可能是由于原料及合成方法对结晶度有所影响。

进一步采用 XRD 对 PTT 晶型进行分析, 所得

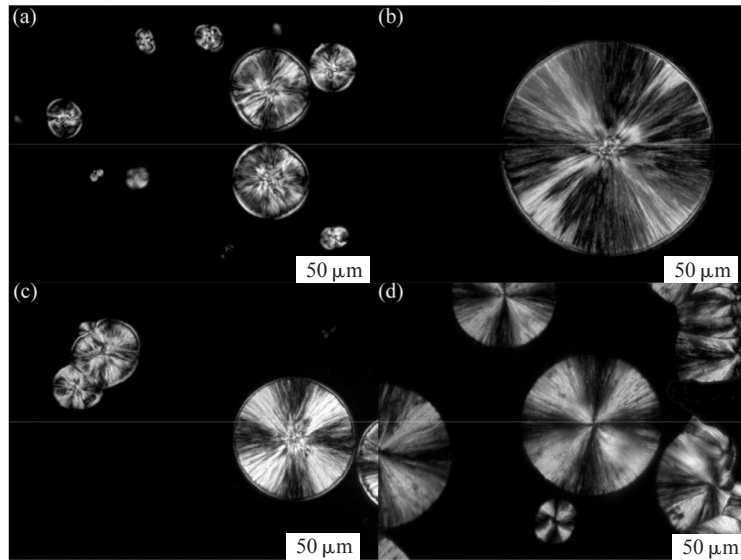


Fig.5 POM photographs of (a)PTT-1,(b)PTT-2,(c)PTT-3 and (d)PTT-4 isothermal crystallization at 200 °C

的谱图中峰型相似,因此认为相对分子质量的变化并没有使PTT晶型发生改变。对不同样品的结晶度进行计算,计算结果与DSC测得数据变化规律一致。

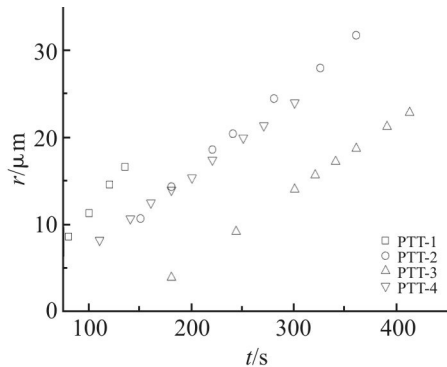


Fig.6 Dependence of spherulite radius on time during isothermal crystallization of PTT samples at 200 °C

采用XRD对PTT结晶形貌进行测试观察,其结果如图5.5所示。从图中可以看出,不同相对分子质

量的PTT聚酯在相同温度下等温结晶均形成球晶,这与Zeng等^[10]的研究相一致。

在等温结晶过程中球晶生长碰撞之前,通过测量固定时间间隔的球晶半径可获得球晶生长速率(G),如图6所示,球晶半径(r)随结晶时间(t)线性递增,对数据点进行拟合,拟合所得直线斜率为 G 。测得PTT-1, PTT-2, PTT-3和PTT-4样品的 G 值依次为 $0.148 \mu\text{m}/\text{min}$, $0.098 \mu\text{m}/\text{min}$, $0.082 \mu\text{m}/\text{min}$ 和 $0.083 \mu\text{m}/\text{min}$ 。结果表明,随着PTT相对分子质量的增加,球晶生长速率(G)逐渐降低,这是由于相对分子质量的增大使分子间链缠结增加,从而使得分子运动能力减弱。而当相对分子质量为 5.5427×10^4 时,PTT的结晶速率最低,相对分子质量继续增加对球晶的生长速率影响不大。

2.3 力学性能分析

PTT作为一种新型聚酯材料,其力学性能也越来越受到人们的关注。不同相对分子质量PTT样

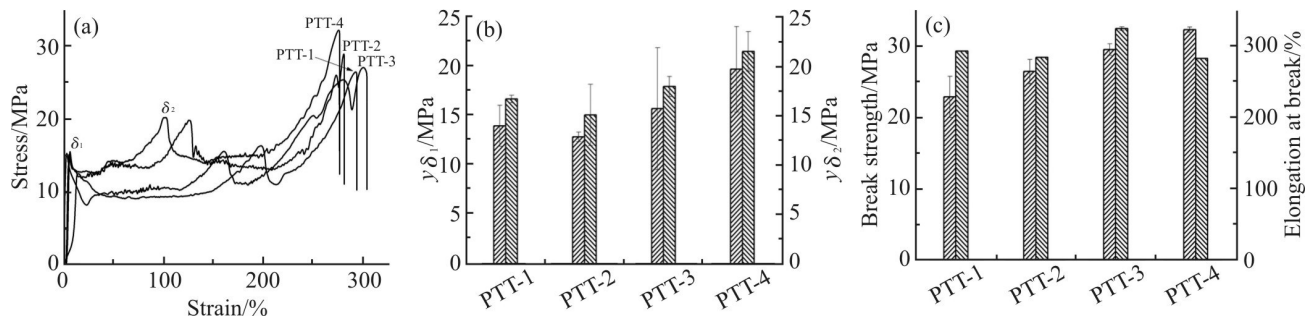


Fig.7 (a)Strain-stress curves, (b)first and second yield strength and (c)elongation at break and strength at break of PTT samples

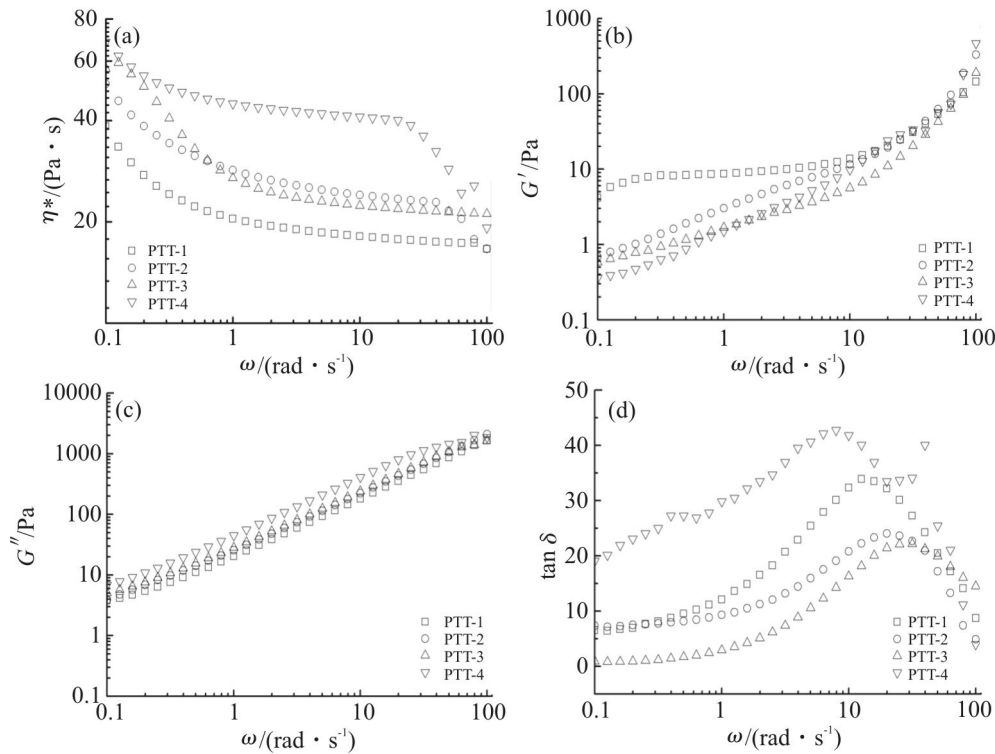


Fig.8 Dependence of (a) η^* , (b) G' , (c) G'' and (d) $\tan \delta$ on shear rate of different PTT samples

品单轴拉伸时的应力-应变曲线如图.7所示,所有样品在室温下均出现了二次屈服现象,这在其他的半结晶聚合物如聚乙烯^[11,12]中也有出现,二次屈服现象的出现与材料的晶体结构有着直接关系,以上现象可以用熔融再结晶机理来解释。所合成的样品均有较高的相对分子质量,存在着一些未结晶的可结晶部分,在单轴拉伸的作用下进一步结晶,结晶度发生改变,因此在变形过程中就会出现二次屈服现象。当相对分子质量为 5.5427×10^4 时,材料断裂伸长率达到最大,并且屈服强度较高,具有良好的力学性能。

2.4 流变性能分析

Fig.8(a)中的曲线表明,不同相对分子质量PTT样品的动态流变曲线规律相近,形状差异不大,均为假塑性流体。其零切黏度随着PTT相对分子质量的减小而显著降低,而相对分子质量越大表观黏度变化越明显,这可以用链缠结理论^[13]来解释。在不受剪切力的情况下,聚合物分子链间相互扭曲缠结,部分分子链间还存在着分子间作用力,聚合物的相对分子质量越大,分子间缠结产生的作用力越大,因此表观黏度也就越高。

Fig.8(b)和 Fig.8(c)分别为储能模量(G')、损耗模量(G'')与扫描频率(ω)的关系曲线。由图中曲线可

以看出,随着 ω 的增大, G' 和 G'' 也呈增大趋势,这符合一般黏弹性固体的规律^[14]。在低剪切频率下, G' 随着相对分子质量增大而增大, G'' 则相反,说明相对分子质量的增大提高了聚合物的弹性,降低了聚合物的黏性;而在高剪切频率下,不同相对分子质量PTT所对应的 G' 和 G'' 较为接近,这说明在高频区随着扫描频率的升高, G' 与 G'' 对相对分子质量变化不再敏感。Fig.8(d)为内耗与频率之间的关系,这与一般聚合物的性质相似。

2.5 等温结晶动力学及熔融行为

Fig.9(a)为PTT-4在不同温度下等温结晶后的熔融曲线,由图中可以看出,当等温结晶温度(T_c)在150~180 $^{\circ}$ C时,DSC曲线有1个熔融峰和1个放热峰,其中放热峰温度为 T_{∞} 、熔融峰温度为 T_{m2} ;而当 T_c 为185~195 $^{\circ}$ C时,DSC曲线出现双重熔融峰,其中低温峰温度为 T_{m1} ;当 T_c 为200 $^{\circ}$ C时,DSC曲线为单峰,这种多重熔融行为可以用熔融再结晶机理^[15,16]来解释。PTT在较低的温度下进行结晶所形成的晶体结晶度低且结晶存在缺陷,而结晶温度越高所形成的结晶越完善,因此结晶温度升高时熔融峰向低温移动。

令熔融温度 $T_m = T_{m2}$,对 T_m 与 T_c 进行作图,结果发现, T_m 随着 T_c 的升高而上升,这与Hoffman与Weeks

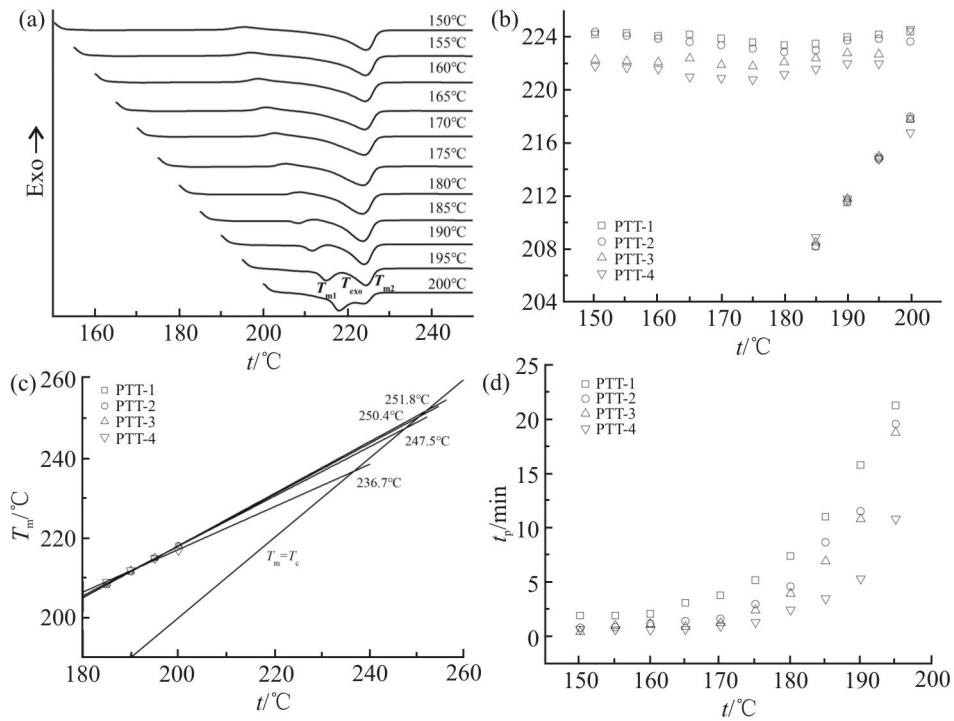


Fig.9 (a)DSC curves for PTT-4 isothermally melt-crystallized at different temperature;(b)dependence of melting point (T_m) on crystallization temperature (T_c) of PTT samples;(c)equilibrium melting points of PTT samples;(d)dependence of crystallization peak time on crystallization temperature of PTT samples

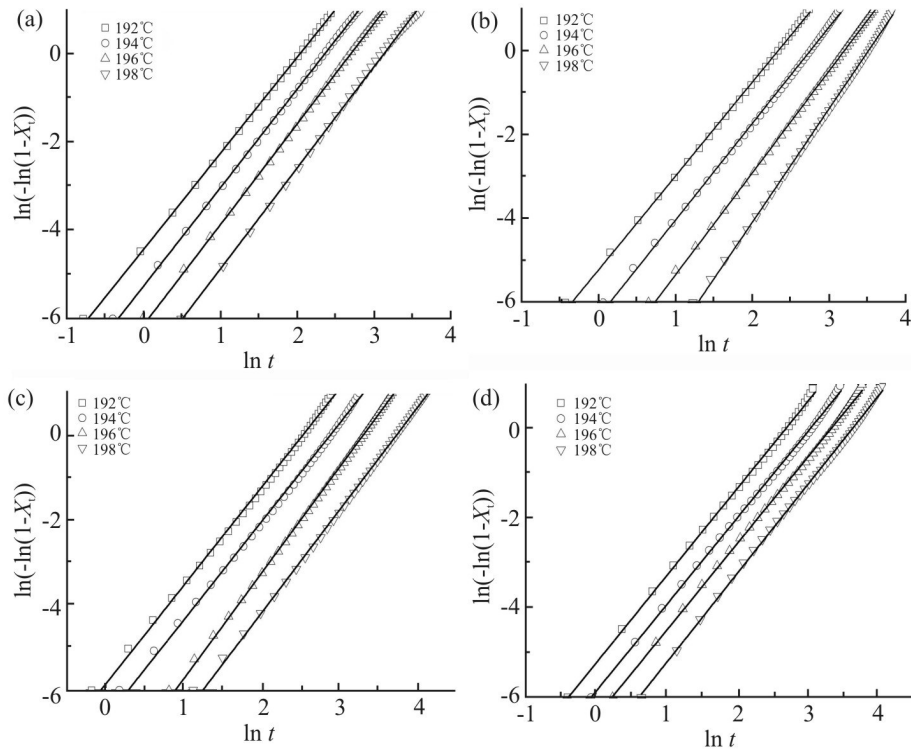


Fig.10 Avrami analysis by plotting $\ln(-\ln(1-X_t))$ vs. $\ln t$ of PTT samples at various T_c .

^[17]的研究相符,根据 Hoffman-Weeks 理论,通过对 T_m 和 T_c 进行作图可求得平衡熔点^[18,19],所得曲线如图 9(c)所示,PTT 聚酯的平衡熔点随着相对分子质量的增大而增大,而相对分子质量增加到一定程度时,平衡熔点相对相对分子质量的依赖性不大。Fig.9 (d)为不同相对分子质量 PTT 结晶峰时间(t_p)与 T_c 之间的关系,当等温结晶温度低于 150 °C 时,PTT 在降温过程中就已完成结晶,无法测出其 t_p 值,因此分析范围取 150~200 °C。聚合物的等温结晶过程常用 Avrami 方程^[20]来描述,对 $\ln(-\ln(1-X_t))$ 与 $\ln t$ 进行作图,由于初期成核和后期二次结晶的影响,所得结果前期和后期为非线性曲线,因此取 30%~70% 之间数据进行直线拟合,拟合结果如图 10 所示。Fig.11 为结晶温度和结晶速率的关系,在结晶温度一定的条件下,PTT 相对分子质量越大,结晶速率(Z)越低,但结晶速率的增幅变小,这是因为随着相对分子质量的增大,分子的运动能力减弱,结晶较为困难,因此结晶速率变低,而当相对分子质量增加到一定程度时,相对分子质量对分子运动的影响减弱,因此结晶速率的增幅减小。

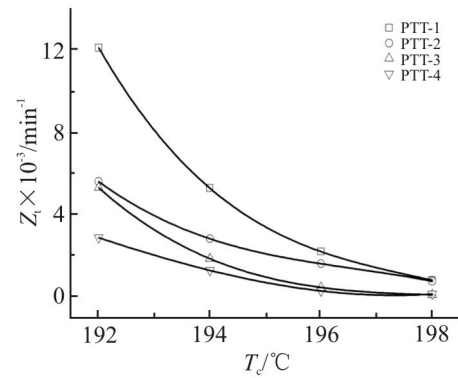


Fig.11 Dependence of crystallization rate on crystallization temperature of PTT samples

PTT 聚酯的结晶过程可以看作热活化过程^[21],因此可以用 Arrhenius 方程来计算其结晶活化能,结晶速率取半结晶时间的倒数 τ ,则有

$$\ln \tau = \ln K_0 - \Delta E/RT \quad (2)$$

式中: K_0 —前置因子; R —普适气体常数,其数值为 8.314 J/(mol·K); T —等温结晶温度, K。用 $\ln \tau$ 对 $1/T$ 作图,由其斜率可求得结晶活化能。由结果可得,结晶活化能随着 PTT 相对分子质量的增加而增大,而相对分子质量增加至 5.5427×10^4 时达到平

Tab.3 Crystallization kinetics data of PTT samples

Samples	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	n	$Z_i \times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{min}$	τ/min^{-1}	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
PTT-1	0.81	192	2.17	12.10	6.50	0.154	322.1
		194	2.23	5.27	8.96	0.112	
		196	2.27	2.18	12.55	0.080	
		198	2.28	0.79	18.80	0.053	
PTT-2	0.90	192	2.23	5.59	8.30	0.120	360.8
		194	2.30	2.81	13.13	0.076	
		196	2.43	1.59	19.87	0.050	
		198	2.71	0.74	31.07	0.032	
PTT-3	0.94	192	2.32	5.29	11.02	0.091	400.6
		194	2.32	1.84	15.61	0.064	
		196	2.49	0.44	20.78	0.048	
		198	2.42	0.08	36.05	0.028	
PTT-4	1.06	192	1.95	2.86	12.39	0.081	402.5
		194	1.94	1.27	17.15	0.058	
		196	1.94	0.27	23.26	0.043	
		198	1.99	0.12	45.14	0.022	

衡。结晶活化能越大,材料越难以进行结晶,因此,结晶速率随着相对分子质量的增加而降低,该结果与所得结论相一致。

3 结论

本文采用 DSC, XRD 和 POM 研究了不同相对分子质量生物基 PTT 的结晶熔融行为。结果表明,相对分子质量对生物基 PTT 的热性能、结晶性能、流变性能以及力学性能均有显著影响,其中结晶度和结晶速率随着相对分子质量增加而减小,平衡熔点、熔体黏度以及屈服强度随着相对分子质量的增加而增大,断裂伸长率则先增大后减小。相对分子质量为 5.5427×10^4 时,材料的断裂伸长率达到最大值 324.8%,具有极好的延展性,足以满足纺织加工的要求,能够在对延展性要求较高的领域加以应用。

参考文献:

- [1] Kurian J V. A new polymer platform for the future - Sorona® from corn derived 1,3-propanediol[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2005, 13: 159-167.
- [2] Ward I M, Wilding M A, Brody H. The mechanical properties and structure of poly(m- methylene terephthalate) fibers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1976, 14: 263-274.
- [3] Dandurand S P, Perez S, Revol J F, *et al.* The crystal structure of poly(trimethylene terephthalate) by X- ray and electron diffraction[J]. *Polymer*, 1979, 20: 419-426.
- [4] Liu H J, Xu Y Z, Liu D H, *et al.* 1,3- Propanediol and its copolymers: research, development and industrialization[J]. *Biotechnology Journal*, 2010, 5: 1137-1148.
- [5] [s.n.]. Life cycle assessment validates Dupont Sorona sustainability [EB/OL]. (2016-04-25). <http://sorona.dupont.cn/information-and-ideas/sorona-life-cycle-assessment/>.
- [6] Zen A, Saphiannikova M, Neher D, *et al.* Effect of molecular weight on the structure and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 2162-2171.
- [7] 马雪琳. PTT 相对分子质量对结晶性能的影响[J]. *合成纤维工业*, 2002, 25(4): 24-26.
Ma X L. Effect of molecular weight of PTT on crystallization properties[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2002, 25(4): 24-26.
- [8] Chuah H H, Lin- Vien D, Soni U. Poly(trimethylene terephthalate) molecular weight and Mark - Houwink equation [J]. *Polymer*, 2001, 42: 7137-7139.
- [9] Hu L, Wu L, Song F, *et al.* Kinetics and modeling of melt polycondensation for synthesis of poly[(butylene succinate)-co-(butylene terephthalate)], 1- esterification[J]. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2010, 4: 621-632.
- [10] Zeng W, Li H H, Liu T X, *et al.* A study on the double melting behavior of poly(trimethylene terephthalate)[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53: 2146-2156.
- [11] Brooks N W, Duckett R A, Ward I M. Investigation into double yield points in polyethylene[J]. *Polymer*, 1992, 33: 1872-1880.
- [12] Esguela R, Rietsch F. Double yield point in polyethylene under tensile loading[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1990, 1: 46-47.
- [13] Guo J, Xiang H X, Wang Q Q. Rheological, mechanical and thermal properties of poly(trimethylene terephthalate)[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, 51: 199-207.
- [14] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000.
- [15] 陈国康, 肖茹, 黄象安, 等. 聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维的力学性能研究[J]. *合成纤维工业*, 2000, 23(4): 25-26.
Chen G K, Xiao R, Huang X A. *et al.* Study on the mechanical properties of poly(trimethylene terephthalate) fiber [J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2000, 23(4): 25-26.
- [16] Quis D. On the frequency dependence of the modulus of elasticity of wood[J]. *Wood Science and Technology*, 2001, 36: 335-346.
- [17] Hoffman J D, Weeks J J. Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A*, 1962, 66: 13-28.
- [18] Marand H, Xu J N, Srinivas S. Determination of the equilibrium melting temperature of polymer crystals: linear and nonlinear Hoffman- Weeks extrapolations[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 8219-8229.
- [19] Wang Y, Mano J F. Influence of melting conditions on the thermal behavior of poly(L- lactic acid)[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41: 2335-2342.
- [20] Mancarella C, Martucelli E. Crystallization kinetics of poly(vinylidene fluoride)[J]. *Polymer*, 1977, 18: 1240-1242.
- [21] 陈国康, 顾利霞. 聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂的结晶特性和结晶动力学[J]. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(1): 141-145.
Chen G K, Gu L X. Crystallization characteristics and kinetics of poly (propylene glycol terephthalate) resin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2001, 17(1): 141-145.

Kilogram-Scale Preparation and Performance of Bio-Based Poly(propylene glycol terephthalate)

Haonan Wang, Zhiyong Wei, Xuefei Leng, Yang Li

(Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

ABSTRACT: Kilograms of polytrimethylene terephthalate (PTT) with different molecular weight was synthesized by direct melt condensation in a 5 L stainless steel reactor, using terephthalic acid and biological 1, 3-propylene glycol as raw materials and tetrabutyl titanate as catalyst. The synthesized PTT was identified by ¹H-NMR. The viscosity average molecular weight was calculated from the intrinsic viscosity by Ubbelohde viscometer, and its value is $(4.7\sim 6.3)\times 10^4$. The crystallization and melting behavior as function of molecular weight were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), XRD and polarizing microscope (POM). The results demonstrate that the crystallinity and crystallization rate decrease with the increase of molecular weight, while the equilibrium melting point increases with the increase of molecular weight, reaching the equilibrium when the molecular weight is higher than 5.5427×10^4 . Rheological tests show that the increase of molecular weight improves the elasticity and decreases the viscosity of the material. The mechanical properties test shows that the secondary yield phenomenon occurs in all samples under uniaxial tension. The yield strength is increased with the increase of molecular weight, while the elongation at break increases first and then decreases. This work is important for the acquisition of excellent performance biological PTT polyester with practical value.

Keywords: biology base; polytrimethylene terephthalate; melt polymerization; rheology; crystallization kinetics