

低应力光学系数、高光学性能脂环族聚酯的合成工艺与表征

陈宇宏, 李曦, 袁渊

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用1,4-环己烷二甲醇(CHDM)与1,4-环己烷二甲酸(CHDA)通过两阶段连续反应合成脂环族聚酯——聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯)(PCCD)。研究了常压酯化阶段和真空缩聚阶段的合成工艺,包括酯化温度、缩聚温度和真空压强对聚合反应的影响,获得较理想的制备条件;采用红外光谱和核磁共振分析反应产物,表明其化学结构特征符合PCCD的分子特点。最后进行光学性能测试,实验结果表明,合成出的PCCD是一种具有低应力光学系数的高透光率、低雾度和低黄色指数透明材料。

关键词: 聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯);酯化;缩聚;应力光学系数;光学性能

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.6.012

中图分类号: TQ323.4

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2010)06-0062-06

航空航天领域的光学材料中,具有低应力光学系数的透明聚合物材料尤其具有应用前景。材料的应力光学系数,是一种表示该材料成型制品的内应力对光学性能影响程度的参数。应力光学系数与材料的分子结构有关,是材料的固有特征参数。

传统的聚酯型光学材料以芳香族应用最为广泛,但应力光学系数往往较高。例如双酚A型聚碳酸酯,其应力光学系数达到 $80 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以上,极易产生光学性能的不均匀性,不适合制造低双折射要求的高光学性能件^[1,2]。近些年来,脂环族聚酯开始受到越来越多的关注。该类聚酯含有脂肪环,分子链的柔性比苯环好,主链方向和侧链方向极化率的差值小,因此应力光学系数低,光学性能更趋向于各向同性^[3]。

聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯)(PCCD)即是一种典型的脂环族聚酯,它具有低应力光学系数和突出的紫外线稳定性、耐溶剂性、优越的熔融加工性和机械性能。

国外已有文献和专利介绍PCCD的合成方法^[4-10],但少见使用1,4-环己烷二甲酸和1,4-环己

烷二甲醇反应法合成PCCD的报道,而且制备出的都是结晶型PCCD,不适合作为光学透明材料。

本研究采用1,4-环己烷二甲酸和1,4-环己烷二甲醇直接酯化法合成PCCD,优化了制备工艺,对反应产物进行了结构和性能表征。

1 实验

1.1 原料

1,4-环己烷二甲醇(CHDM),纯度 $\geq 99\%$,顺式/反式异构的比率为70/30;1,4-环己烷二甲酸(CHDA),纯度 $\geq 99\%$,顺式/反式异构体的比率为80/20;钛酸四异丙酯(TPT),分析纯。

1.2 PCCD的合成

1.2.1 反应原理

采用1,4-环己烷二甲醇(CHDM)与1,4-环己烷二甲酸(CHDA)反应生成PCCD。该反应分为常压酯化阶段和真空缩聚阶段。在常压酯化阶段,CHDM与CHDA在常压下直接酯化得到低聚体和副产物水,并将生成的副产物水即时地从反应体系移除,当副产物基本被除去,反应进入下一步;在真空缩聚阶段,反应在真空中以及更高的温度下进行,反应产生的CHDM和继续产生的水都将被移除,聚合物的分子量迅速增长,最后得到PCCD。

PCCD的聚合反应式见图1。

1.2.2 PCCD的制备

收稿日期: 2010-07-29; 修订日期: 2010-08-13

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA03Z534)

作者简介: 陈宇宏(1969—),男,硕士,高级工程师,研究方向为透明材料(E-mail) cyhcdj@yahoo.com.cn。

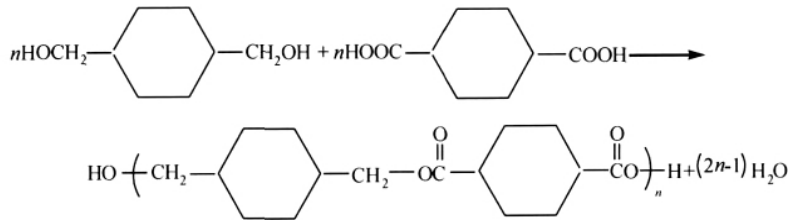


图1 CHDA 和 CHDM 聚合生成 PCCD 的反应

Fig. 1 Reaction equation of PCCD from CHDA and CHDM

在四口瓶内预先加入适量的 CHDA 和 CHDM, 其中 CHDM 与 CHDA 的摩尔比范围为 (1.01 ~ 1.1):1。用电加热套加热反应物,在氮气的保护下,逐渐升高反应体系的温度,待反应物完全熔融后,打开搅拌器搅拌烧瓶内物料,向球形冷凝器中通入冷凝水,馏出的水在冷凝器内凝结后收集在冷凝器下方的量筒中。体系温度从室温升高至 200 ~ 240℃,在该温度下大约进行 1.5 ~ 3h,尽量使产生的副产物水蒸馏出反应体系。

停止通入氮气,将钛酸四异丙酯加入反应体系中,使其在体系中的质量分数达到 $(2 \sim 5) \times 10^{-3}\%$,与反应物充分作用后,体系开始抽真空,系统压强在 20min 内降至 800Pa 以下,同时温度从 240℃ 升至 270℃ 以上,反应继续在 270 ~ 300℃ 下进行。反应结束后,通氮气至常压。图 2 所示为 CHDA 与 CHDM 合成 PCCD 的流程图。

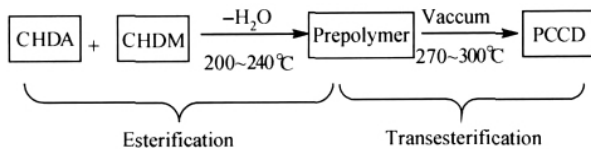


图2 CHDA 与 CHDM 合成 PCCD 的流程图

Fig. 2 The flow chart of PCCD synthesized from CHDA and CHDM

1.3 性能表征

红外光谱分析: 用 KBr 压片法制备 PCCD 试样,在 Magna-IR™ 750 型 FTIR 仪上进行分析。

核磁共振分析: 以氘代氯仿 ($CDCl_3$) 为溶剂,四甲基硅 (TMS) 为内标,ECA600 型号傅立叶转换核磁共振仪上进行分析,共振频率为 600MHz。

透光度和雾度: 将 PCCD 制备成直径为 100mm 厚度为 2mm 的透光圆片,然后在 WGT-S 雾度计上进行测试。测试按 GB 2410—1980 标准进行。

应力光学系数: 将 PCCD 制备成直径为 50mm,厚度为 2mm 的透光圆片,然后采用 409-2 型平行式光弹性仪进行测试。

分子量: 在 35℃ 下,以四氢呋喃为淋洗剂,流速

为 1.0mL/min,测试数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 和多分散系数 PDI ,测试仪器为 Waters1515 系列凝胶渗透色谱仪。用聚苯乙烯标样来计算聚合物的分子量,聚苯乙烯标样由日本昭和公司提供。

特性黏度: 称取质量为 (0.125 ± 0.005) g 的 PCCD 试样,放入具塞三角烧瓶中。将 25mL 保持在 (25 ± 2) °C 的 1,1,2,2-四氯乙烷-苯酚混合溶剂(质量比为 40:60)加入 PCCD 试样中,盖上瓶塞置于加热装置上加热,在 90 ~ 100℃ 温度下使试样全部溶解,然后冷却至室温。将溶液经过滤器具过滤后加入乌氏黏度计中,使其液面处于装液标线之间。然后将乌氏黏度计安装在温度为 (25 ± 0.05) °C 的恒温浴内,确保黏度管垂直,且上线低于水域表面至少 30mm。恒温 15min 后,测其流经时间,重复测量 3 次,极差不应大于 0.1s。最后计算出特性黏度 $[\eta]$ 。

X 射线衍射采用 RigakuD/max 500 PCX 射线衍射仪,CuK α 射线源,功率 12.5kW,扫描速率 4°/min。

2 结果与讨论

2.1 酯化温度对常压酯化反应的影响

研究了酯化反应温度对常压酯化反应的影响,结果见图 3。其中反应温度分别为 200℃,210℃,220℃ 和 230℃,通过研究水的生成率的高低,确定了合适的酯化反应温度。

本工作采用的“生成率”实际上是针对副产物水。计算时,首先根据 CHDM 和 CHDA 初始摩尔比,求出生成水的理论摩尔数 N_0 ,然后测定不同反应时间生成水的实际摩尔数 N ,将水的实际摩尔数与理论摩尔数 N_0 的比值视为水的生成率 (x),即:

$$x = \frac{N}{N_0}$$

由图 3 可以看出,水的生成率一开始随着酯化时间的增加而增长,到了一定时候,生成率达到一个平衡值。随着反应温度升高,初始的生成率增长得越快,在酯化温度为 220℃ 时生成率最高。显然,酯化

温度过低不利于生成率,这是因为 CHDM 和 CHDA 在较低的温度下并不完全互溶。测试表明,CHDM 和 CHDA 完全互溶的最低温度是 220℃;另一方面,220℃ 最终的反应程度比 230℃ 时最终的反应程度还要大。这可能是因为过高的反应温度,随着温度升高不仅增加了正反应速率还增加了逆反应的速率,因此,过高的酯化温度反而不利于常压酯化反应。由图 3 可以看出,最合适的常压酯化反应温度为 220℃。

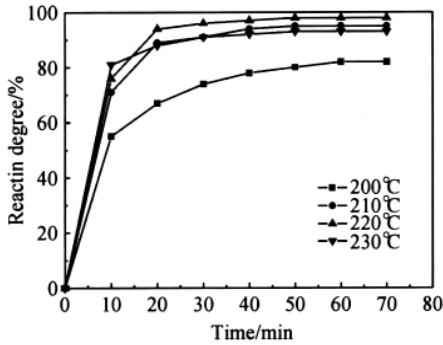


图3 不同酯化温度下水的生成率随时间变化的曲线图
(搅拌器转速 $n = 150\text{r}/\text{min}$)

Fig.3 The variation curves of reaction degree with reaction time at different temperature at the stirring rate of 150r/min

2.2 缩聚温度对真空缩聚反应的影响

PCCD 的缩聚反应是一个平衡反应,要使分子

量增加,只有使反应所生成的副产物及时排出反应体系,才能破坏反应平衡,使反应向着生成聚合物方向进行。反应温度过低,副产物得不到及时排出;温度过高,既会增加生成聚合物的正反应的速率,同时也会增加使聚合物降解等副反应的速率^[11]。因此,需要合适的温度,既能使副产物及时排除体系,又可以把副反应的速率降至最低。

实验采用不同的温度(270℃,275℃,280℃,285℃,290℃)进行真空缩聚反应。真空缩聚反应终点对应的标准是在该温度下分子量达到最高值。具体方法是,在反应搅拌器上装有扭矩传感器,以显示反应体系的扭矩随时间的变化曲线,扭矩反映了体系的黏度和分子量的大小,当扭矩达到最大值时,即认为真空缩聚反应达到终点。通过测量产物 PCCD 分子量,研究了温度对真空缩聚反应的影响,结果见图 5。由图 4 可以看出,当温度升到 275℃ 时,不同分子量包括数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 和特性黏度 $[\eta]$ 均达到最大值,多分散指数 PDI 也比较低(约 2.0);但当温度超过 275℃ 时,随着反应温度的升高,分子量反而降低,同时 PDI 增大,说明缩聚温度过高,加剧了聚合物降解等副反应。因此必须控制缩聚反应温度在合理的范围内。

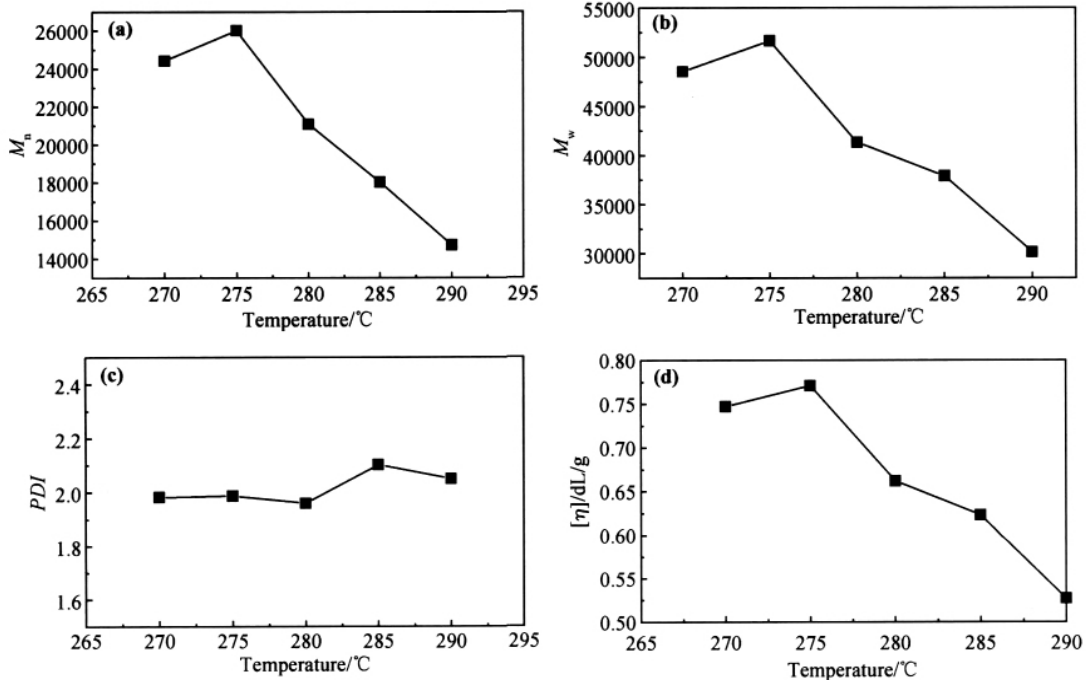


图4 真空缩聚温度对 PCCD 性能的影响 (a) 数均分子量; (b) 重均分子量; (c) 多分散指数 (d) 特性黏度
Fig.4 The influence of transesterification temperature on PCCD's (a) number-average molecular (M_n);
(b) weight-average molecular weight (M_w); (c) polydispersity index (PDI); (d) intrinsic viscosity

2.3 真空压强对真空缩聚反应的影响

PCCD 的聚合度是在真空缩聚过程中形成的，除了缩聚温度外，真空压强对产物的聚合度也有明显影响。本工作在相同的温度(275℃)、不同的真空压强下进行了缩聚反应，测量产物 PCCD 的分子量，结果见图 5。由图 5 可以看出，当真空压强为 600Pa 时，PCCD 分子量只有 11250，随着真空压强的下降，分子量也不断提高，当真空压强降到 100Pa 以下时，分子量急剧上升至 30000 以上。

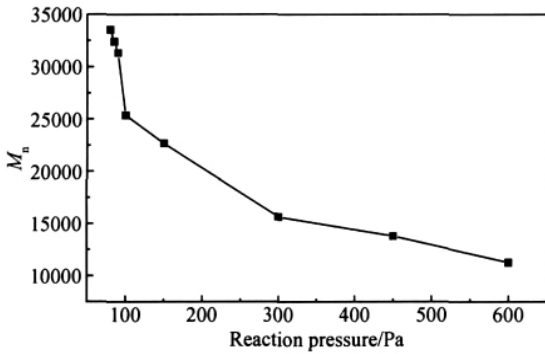


图 5 真空压力对 PCCD 分子量的影响

Fig. 5 The influence of reaction pressure on molecular weight of PCCD

真空压强对产物分子量的影响与缩聚反应特点有关。一般聚酯的真空缩聚阶段的反应主要包括酯转移反应和酯化反应，分别见式(1)、式(2)^[12]。两类反应在生成了分子量更大的 PCCD 的同时，分别伴有小分子 CHDM 和 H₂O 生成。这两类反应都是平衡反应，在缩聚反应温度 270~300℃和真空条件下，小分子 CHDM 和 H₂O 都呈气态，如果反应的压强下降，将有利于小分子产物的排除，因此有利于酯转移反应和酯化反应向正反应方向进行，产物的分子量因而得以增加。

2.4 反应产物的结构表征

图 6 为反应产物的红外光谱图。图中 2858.7cm⁻¹和 2934.3cm⁻¹处的峰为环己烷上亚甲基的 C—H 的振动峰，1451.6cm⁻¹处的峰是环己烷 C—H 弯曲振动峰，说明该产物中含有环己烷的六元环结构；1728.6cm⁻¹处的峰是酯键中的 C=O 的伸缩振动峰，1036.8cm⁻¹，1167.0cm⁻¹ 和 1247.7cm⁻¹处的峰为酯键中的 C—O 的伸缩振动峰，说明该产物中含有酯键，符合 PCCD 的红外光谱图特征。

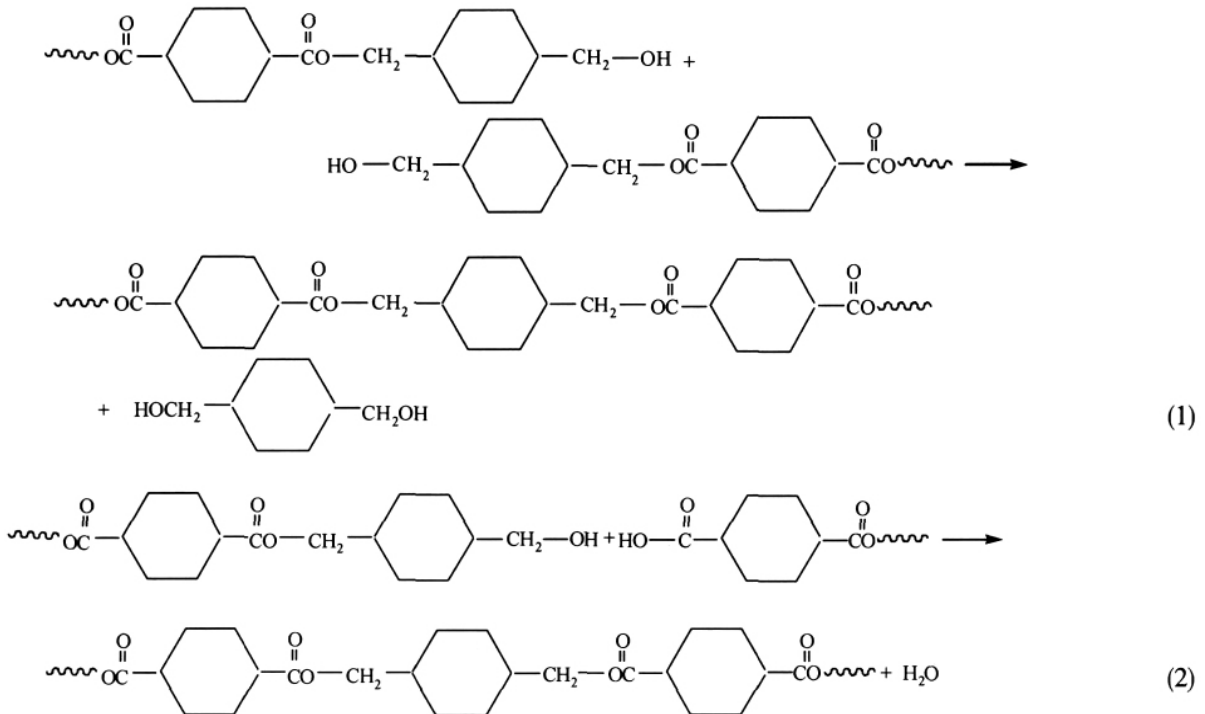


图 7 是反应产物的¹³C 核磁共振谱。在该谱图中，C_a 为羰基碳原子，对于 CHDA 的顺式异构体，其 C_a 出现在 175.47 处，反式异构体的 C_a 出现在 175.00，这说明酯键的存在。—CH₂—O—中的碳原子 C_c，对于 CHDM 的顺式异构体出现在 66.85 处，反式异构体出现在 69.05 处。其余的 b、d、e 峰都能

与 PCCD 结构单元中相应的碳原子对应：C_b (顺式 CH) 的化学位移为 40.65，C_b (反式 CH) 的化学位移为 42.45；C_d (CH₂) 化学位移为 25.17, 25.94, 27.97, 28.74；C_e (顺式 CH) 的化学位移为 34.59，C_e (反式 CH) 的化学位移为 36.97。该谱图符合 PCCD 的核磁共振谱特征。

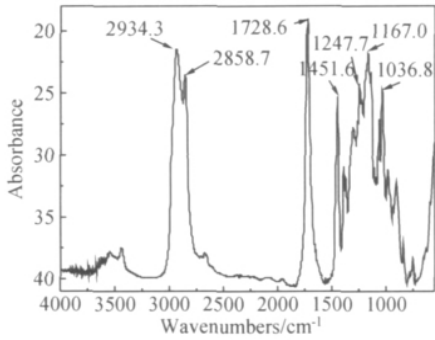
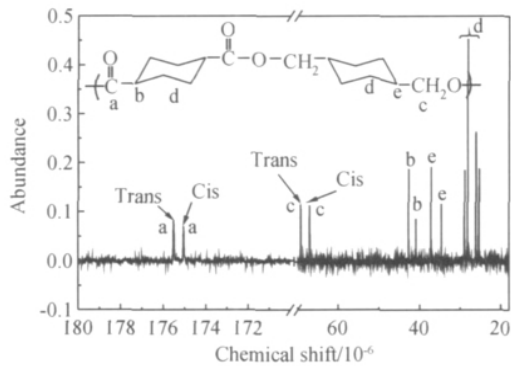


图6 PCCD的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of PCCD

图7 PCCD的¹³C核磁共振谱Fig. 7 ¹³C-NMR spectra of PCCD

2.5 PCCD的光学性能

2.5.1 透光度与雾度

表1是反应产物PCCD的光学性能,可见该聚合物是一种高透光率、低雾度和低黄色指数的透明材料。

表1 PCCD的光学性能

Table 1 Optical properties of PCCD

Items	Transmittance/%	Haze/%	Yellow index
Data	88.6	0.9	2.8

图8是反应产物PCCD的X射线衍射图(XRD),可见PCCD具有典型的无定形特征。本工作合成PCCD时,对原料CHDA和CHDM进行了异构化处理,最终以顺式异构体为主,而顺式单元可以打破PCCD分子链的规整性,抑制结晶,因此PCCD呈现出无定形特征。

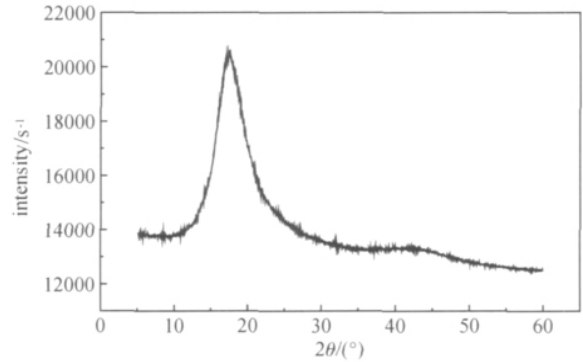


图8 PCCD的XRD图

Fig. 8 X-ray diffraction(XRD) pattern for PCCD

2.5.2 应力光学系数

图9是PCCD圆片样品不同应力状态下的光弹性实验照片,通过计算得出PCCD的应力光学系数为 $39.58 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$,而传统芳香族聚酯如双酚A型聚碳酸酯(BPA-PC)的应力光学系数为 $80 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$,PCCD比BPA-PC低50%以上,可见PCCD是一种低应力光学系数材料。

PCCD的低应力光学系数低与其大分子结构有关。作为一种全脂肪环的聚酯,其分子链中含有高密度的脂肪环。与苯环相比,脂肪环的柔性高,易松弛应力,因此应力光学系数低。

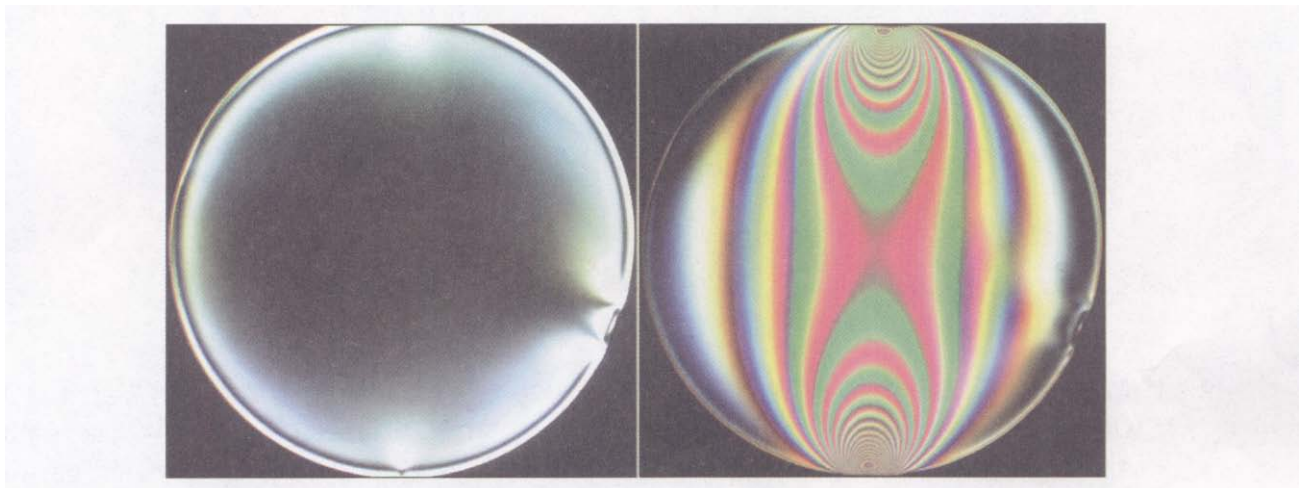


图9 PCCD样品在不同应力下的光弹性实验照片 (a) 无内应力; (b) 圆心处主应力差值为10MPa

Fig. 9 The photoelastic photographs of PCCD samples with zero stress (a) and 10MPa stress (b) at the core

3 结论

(1) 以 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)与 1,4-环己烷二甲酸(CHDA)为原料,通过常压酯化反应和真空缩聚反应,合成出了 PCCD,该材料是一种具有低应力光学系数的高透光率、低雾度和低黄色指数无定型聚合物。

(2) 酯化反应温度对水的生成率影响明显。最合适的酯化温度为 220℃。

(3) 缩聚反应温度过低,PCCD 的分子量偏低;缩聚反应温度过高,会导致降解副反应,影响 PCCD 的分子量。真空压强的降低,有利于 PCCD 分子量的增加。

参考文献:

- [1] 杨柏,吕长利,沈家骥. 高性能聚合物光学材料[M]. 北京: 化学工业出版社,2005: 3-9.
- [2] 官建国,袁润章. 光学透明材料的现状和研究进展 I: 光学透明高分子材料[J]. 武汉工业大学学报,1998,20(2): 11-14.
- [3] 谢尔斯 J,朗 T E. 现代聚脂[M]. 赵国樑,等译. 北京: 化学工业出版社,2007: 200-214.
- [4] CORRADO B, MAURIZIO F, PAOLA M, *et al.* Laura sisti synthesis and characterisation of novel PBT and PCCD telechelic ionomers prepared by end capping[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43: 3943-3952.
- [5] CHARLES J K, ALAN B, JAMES G S. Linear Polyesters and Polyester-amides from 1,4-cyclohexanedi-methanol: US 2901446 [P]. 1959-08-25.
- [6] JOHN R C, RUSSELL G. Fiber-forming Polyesters from Trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic Compounds and 1,1-Cyclohexane Dimethanol: US 2891930 [P]. 1959-06-23.
- [7] CORRADO B, ENRICO B, ANNAMARIA C Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate): Influence of Stereochemistry of 1,4-Cyclohexylene Units on the Thermal Properties [J]. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2008, 46: 619-630.
- [8] STEVEN L C, GETHER I J, CRISPEN S M. Process for Preparation of Cyclohexanedicarboxylic Acid: US 5118841 [P]. 1992-06-02.
- [9] DANIEL J B, TAESEOK J. Optimization of Poly(1,4-cyclohexylidene cyclohexane-1,4-dicarboxylate) (PCCD) Preparation for Increased Crystallinity [J]. *Polymer*, 2006, 47: 4094-4104.
- [10] DANIEL J B. Polyesteramides of High Crystallinity and Reagents for Their Preparation: US 5939519 [P]. 1999-08-17.
- [11] 张留城. 缩合聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986: 21-350.
- [12] 杨始堃,陈玉君. 聚酯化学·物理·工艺[M]. 广州: 中山大学出版社,1995: 39-42.

Preparation and Characterization of Cycloaliphatic Polyester with Low Stress-Optical Coefficient and High Optical Properties

CHEN Yu-hong, LI Xi, YUAN Yuan

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Poly(1,4-cyclohexanedimethyl-1,4-cyclohexanedicarboxylate) (PCCD), a kind of cycloaliphatic polyester, was prepared by melt polycondensation of 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (CHDA) in the presence of TBT as catalyst in a successive two-step polymerization. Esterification process and transesterification process were investigated including esterification temperature, transesterification temperature and reaction pressure at polymerization-under-vacuum stage. The optimal preparing conditions at various steps were then gained. FTIR and NMR were used to analyze the product and the result demonstrated the structure of PCCD. The optical tests show that PCCD is a kind of transparent polymer with high transmittance, low haze and yellow index, and low stress-optical coefficient.

Key words: poly(1,4-cyclohexanedimethyl-1,4-cyclohexanedicarboxylate); esterification; transesterification; stress-optical coefficient; optical property