

不同相对分子质量PTMG合成聚醚酯的 表征与性能研究

彭 军, 邓程方, 李艳花

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以对苯二甲酸二甲酯(DMT)、1,4-丁二醇(BDO)、聚四氢呋喃醚(PTMG)为原料,采用熔融缩聚方法一步合成了一系列的PBT-co-PTMG,通过红外光谱、核磁共振和凝胶色谱等分析方法对其分子结构和相对分子质量进行了表征,用DSC和TG研究了其耐热性能。结果发现:1)以相对分子质量为2000和1000的PTMG为软段合成的聚醚酯,其相对分子质量稍大;而以相对分子质量为3000的PTMG为软段合成的聚醚酯弹性体,其相对分子质量相对较小。2)相对分子质量为2000和1000的PTMG合成的聚醚酯弹性体的熔点和降解温度差不多,而相对分子质量为3000的PTMG合成聚醚酯弹性体的熔点和降解温度较低。

关键词: 聚醚酯弹性体; 聚四氢呋喃醚; 热性能

中图分类号: TQ323.8

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)01-0053-04

Preparation and Characterization of Terpoly(Ester-Ether) Synthesized with PTMG of Different Molecular Weight

Peng Jun, Deng Chengfang, Li Yanhua

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Terpoly (ester-ether) (PBT-co-PTMG) was prepared by melt poly-condensation with dimethyl terephthalate (DMT), 1,4-butandiol (BDO), poly(tetramethylene oxide)glycol (PTMG). The molecular structure and molecular weight of the polymers were presented by FT-IR, ¹H-NMR and GPC, the thermal properties were measured by DSC and TG. The results show that: 1) The Molecular Weight of Terpoly (ester-ether) synthesized from PTMG as the soft segment with the molecular weight of 2000 and 1000 is relatively higher than that of 3000. 2) Both the melting point and degrading temperature of Terpoly (ester-ether) synthesized from PTMG with the molecular weight of 3000 is lower than those prepared from PTMG with the molecular weight of 2000 and 1000.

Key words: polyether ester elastomer; poly(tetramethylene oxide)glycol; thermal property

0 引言

聚醚酯弹性体结构由结晶聚酯硬段和无定型聚醚软段组成,因其热力学不相容产生两相微区结构,从而具备独特的力学性能^[1-4]。其硬段聚酯的刚性、极性

和结晶性使它具有好的高温性能和抗油、抗溶剂性;软段聚醚的低玻璃化温度和饱和性使它具有优良的低温性能和抗老化性^[5-6]。聚醚酯弹性体可广泛应用于汽车工业、电子电器、电气仪表、工业制品、体育用品、包装薄膜等多个领域。

收稿日期: 2010-11-10

作者简介: 彭 军(1985-),男,湖南新化人,湖南工业大学硕士生,主要从事热塑性弹性体和尼龙合成与性能研究,

E-mail: pengjun00@126.com

1967年, A. A. Nishimura和H. Komagata发现以聚对苯二甲酸丁二醇酯 (polybuty terephthalate, 简称PBT) 为硬段, 聚四氢呋喃醚 (poly(tetramethylene oxide) glycol, 简称PTMG) 为软段的聚醚酯弹性体有很好的高温回弹性能^[7]。1969年, Du Pont公司的W. K. Witsiepe发现PBT/PTMG具有快速结晶的能力, 能广泛用做工程塑料, 并于1972年将其商品化^[7-10]。此后, 相继有多个公司开发出多种牌号的聚醚酯弹性体。本文以相对分子质量不同的PTMG做软段合成了一系列的聚醚酯弹性体, 采用傅立叶转换红外线光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, 简称FTIR) 测试、氢核磁共振波谱 (¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy, 简称¹H-NMR)、凝胶渗透色谱 (gel permeation chromatography, 简称GPC)、差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, 简称DSC)、热重分析 (thermogravimetric analysis, 简称TG) 等方法对其化学结构及性能进行了表征, 讨论了硬段质量分数不变的情况下, 其性能与PTMG相对分子质量的关系。

1 实验

1.1 实验原料

对苯二甲酸二甲酯 (dimethyl terephthalate, 简称DMT), 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯; 1,4-丁二醇 (1,4-Butanediol, 简称BDO), 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯; 聚四氢呋喃醚, 抚顺佳化化工有限公司, 化学纯; 钛酸四丁酯 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}$]Ti, 天津市光复精细化工研究所, 化学纯; 抗氧剂 1010 (Irganox1010), 上海汽巴高桥化学有限公司, 分析纯; GSHA-5 高压不锈钢聚合釜, 山东威海行雨化工试验机械有限公司。

1.2 实验过程

共聚物的合成 将PTMG, BDO, DMT (硬段质量分数保持40%) 和抗氧化剂按比例加入不锈钢聚合釜中 (配方中BDO与DMT的物质的量之比为2.0:1), 加热至100℃真空抽滤30 min, 以除去反应物中的水分, 通入氮气保护, 并保证反应器内为惰性气体, 然后升温至165℃, 加入催化剂, 搅拌1 h, 再升温至210℃, 反应30 min左右, 以蒸馏出的甲醇达到理论值的90%时, 结束酯交换反应; 缩聚反应阶段, 停止通入氮气, 减压, 压力逐渐减小至60 Pa以下, 升温并保持温度在(260±5)℃, 反应约2.5 h。反应完毕, 冷却得到白色带油脂光泽的树脂, 于50℃下真空干燥至恒重, 室温保存。

共聚物的提纯 所有检测试样将物料配成0.2~1.0 g/mL的氯仿稀溶液, 滤纸过滤后滴入5倍体积的石

油醚中, 再经滤纸滤去溶剂, 用甲醇洗涤, 晾干。然后以乙醇为抽提液, 抽提10 h, 以除去未反应的单体和低聚物, 再50℃条件下真空干燥10 h, 即可得到试验所用PBT-co-PTMG(M_r), M_r 表示PTMG的相对分子质量。

1.3 测试方法

光谱测试 FT-IR测试在NICOLET-460型红外光谱分析仪上进行, 采用热压薄膜法。¹H-NMR测试采用Bruker DPX-400型超导核磁共振仪, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS为内标。

GPC测试 GPC测试采用GPC2000型凝胶色谱仪, 美国Waters公司生产, 以三氯甲烷为淋洗剂。

热分析 DSC测试在NETZSCH DSC-204型差示扫描量热仪上进行, N_2 气氛, 升温速率为10.0 K/min; TG测试采用NETZSCH TG-209型热分析仪, N_2 气氛, 升温速率为10.0 K/min。

2 结果与分析

2.1 PBT-co-PTMG的结构表征

图1为PBT-co-PTMG(2 000)和PTMG的红外光谱图。

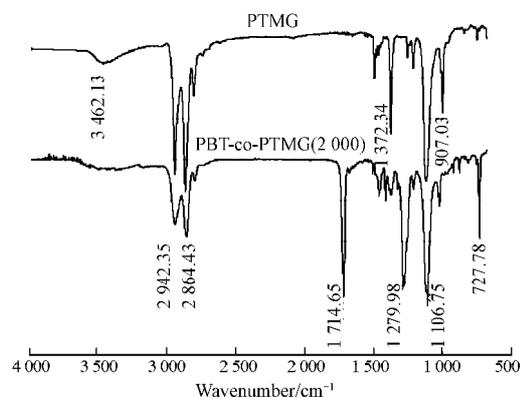


图1 PBT-co-PTMG(2 000)的红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of PBT-co-PTMG(2 000)

据图1所示, 727.78 cm^{-1} 处的强峰应为芳环聚酯中亚甲基的摇摆振动吸收峰, 907.03~1 372.34 cm^{-1} 为醚键 (C—O—C) 的吸收谱带, 1 279.98 cm^{-1} 处的强峰, 为酯基 (—COO—) 的骨架振动, 在PBT-co-PTMG(2 000)中, 其醚键的特征吸收峰与酯键的对称伸展振动吸收频率有重叠而显得模糊, 1 620.03 cm^{-1} , 1 590.32 cm^{-1} 和1 470.32 cm^{-1} 处的3个特征峰为苯环的特征峰, 1 714.65 cm^{-1} 处的强峰应为羰基 (C=O) 的特征峰, 其中2 864.43~2 942.35 cm^{-1} 处为亚甲基的振动峰, 3 462.13 cm^{-1} 处为PTMG游离的—OH峰, 反应后, 此峰值在PBT-co-PTMG(2 000)中已明显减弱, 说明PTMG参与了共聚反应, 反应后已没有了单纯的PTMG组分。

图2为样品 PBT-co-PTMG(2 000)的核磁共振谱图。

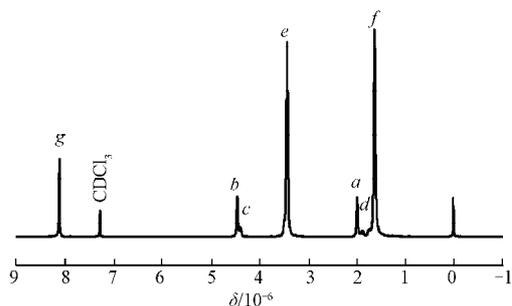
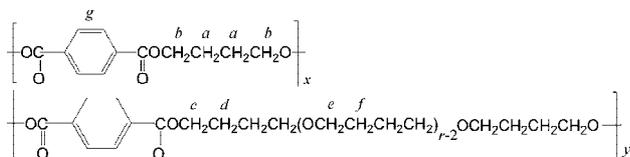


图2 PBT-co-PTMG(2 000)的核磁共振谱图

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PBT-co-PTMG(2 000)

图2所示谱图上各峰归属如下: 其中 $\delta = 8.1 \times 10^{-6}$ 的吸收峰 *g* 为苯环上质子的化学位移, 其峰没有分裂, 故判断为对位取代苯环; $\delta = 7.27 \times 10^{-6}$ 的特征峰为溶剂 CDCl_3 的特征峰; 由于 PBT 上亚甲基上质子 *a* 和 *b* 所处化学环境不同, $\delta = 4.5 \times 10^{-6}$ 处特征峰是 PBT 中丁二醇链节中紧邻酯基的质子 *b* 的化学位移; 因 *X* 链节是对称的, 所以 *X* 链节中 1,4- 丁二醇中非 *a*, *b* 亚甲基也是左右对称的, 其归位与 *a*, *b* 相同; 而 $\delta = 1.98 \times 10^{-6}$ 的单峰是丁二醇链节中亚甲基质子 *a* 的化学位移; $\delta = 4.4 \times 10^{-6}$ 处的特征峰对应于聚醚中与酯基相邻的亚甲基质子 *c* 的化学位移; 而 *d* 处 $\delta = 1.86 \times 10^{-6}$ 为聚醚中远离酯基的亚甲基质子 *d* 的化学位移; 而 $\delta = 3.42 \times 10^{-6}$ 和 $\delta = 1.60 \times 10^{-6}$ 处的吸收峰对应的是 PTMG 链节 *e* 和 *f* 的化学位移, 这证明了 PTMG 嵌入了 PBT 链段。由红外和核磁谱图分析, 可以确认合成的 PBT-co-PTMG 的分子结构为



2.2 PBT-co-PTMG的GPC测试

表1为实验所测得 PBT-co-PTMG 的 GPC 数据, 表中 M_n 为数均相对分子质量, M_w 为重均相对分子质量, M_p 为最高位峰的相对分子质量。

表1 PBT-co-PTMG 的 GPC 数据
Table 1 GPC of PBT-co-PTMG

| Dist Name | M_n | M_w | M_p | Polydispersity |
|--------------------|--------|--------|--------|----------------|
| PBT-co-PTMG(1 000) | 42 465 | 78 595 | 48 980 | 1.85 |
| PBT-co-PTMG(2 000) | 44 873 | 82 113 | 58 594 | 1.83 |
| PBT-co-PTMG(3 000) | 28 430 | 55 728 | 44 444 | 1.96 |

从表1中可看出, 所有样品的数均相对分子质量

都超过了2万。

图3为 PBT-co-PTMG 的流动曲线。

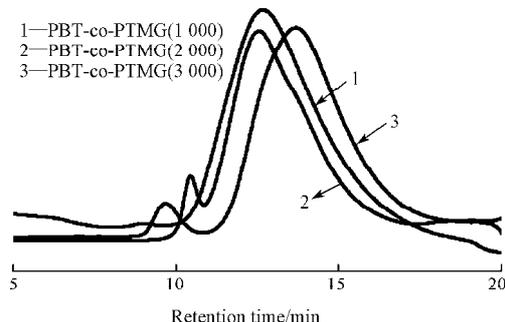


图3 PBT-co-PTMG 的 GPC 流动曲线

Fig. 3 GPC curve of PBT-co-PTMG

从图3中可看出, 以 PTMG(2 000)为软段合成的聚合物的数均相对分子质量最大, 同时最高峰位相对分子质量 (M_p) 也最大, 而以 PTMG(1 000)为软段合成的聚合物的相对分子质量相对稍小, 但是相差不大, 且相对分子质量分布也相差较小。而以相对分子质量为 3 000 的 PTMG 为软段合成的 PBT-co-PTMG 相对分子质量比较小, 且相对分子质量分布宽度有所增加。同时由重均相对分子质量比数均相对分子质量所得的相对分子质量分布可知, 由以 PTMG(2 000)为软段合成的样品相对分子质量分布最窄。而以 PBT-co-PTMG(3 000)为软段合成的相对分子质量分布宽度接近曲线 2。

2.3 PBT-co-PEG/PDMS的热性能

图4为 PBT-co-PTMG 的 DSC 曲线。

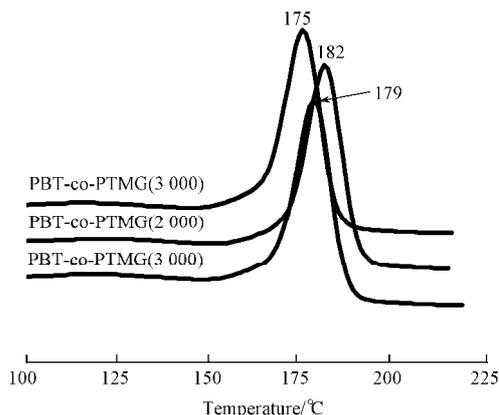


图4 PBT-co-PTMG 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of PBT-co-PTMG

从图4中可看出, PBT-co-PTMG(1 000)聚合物的熔点为 179 °C, PBT-co-PTMG(2 000) 稍微有点增加, 达到 182 °C, 而 PBT-co-PTMG(3 000)的熔点相对低点。

图5为 PBT-co-PTMG 的 TG 曲线。

图5显示 PBT-co-PTMG(2 000)的降解温度为 325 °C, 比 PBT-co-PTMG(1 000)稍微高一点, 而 PBT-co-PTMG

(3 000)的降解温度则明显偏低。

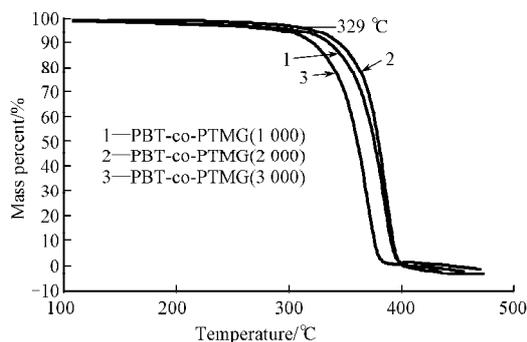


图5 PBT-co-PEG/PDMS的TG曲线

Fig. 5 TG curve of PBT-co-PEG/PDMS

3 结语

本文采用熔融聚合法合成了以对苯二甲酸丁二醇酯为硬段,不同相对分子质量的聚四氢呋喃醚为软段的一系列聚醚酯弹性体。经研究发现,以相对分子质量为2 000的聚四氢呋喃醚为软段合成的聚合物,其在相对分子质量、耐热性能等方面稍微优于以相对分子质量为1 000和3 000的聚四氢呋喃醚为软段所合成的聚醚酯弹性体。

参考文献:

- [1] Li Guang, Yang Shenglin, Jiang Jianming, et al. Crystallization Characteristics of Weakly Branched Poly (Ethylene Terephthalate)[J]. Polymer, 2005, 46(24): 11142-11148.
- [2] Malda J, Woodfield T B, Wilson C, et al. The Effect of PEGT/

PBT Scaffold Architecture on the Composition of Tissue Engineered Cartilage[J]. Biomaterials, 2005, 26(1): 63-72.

- [3] Wang M T, Zhang L D, Ma D Z. Degree of Microphase Separation in Segmented Copolymers Based on Poly (Ethylene Oxide) and Poly(Ethylene Terephthalate)[J]. European Polymer Journal, 1999, 35(7): 1335-1343.
- [4] Wouter Gabriëlse, Maria Soliman, Krijn Dijkstm. Microstructure and Phase Behavior of Block Copoly(Ether Ester)Thermoplastic Elastomers[J]. Macromolecules, 2001, 34 (6): 1685-1693.
- [5] Shonaike G, Matsuo T. Experimental Study of Impregnation Conditions of Glass Fiber Reinforced Thermoplastic Polyester Elastomer Composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1996, 15(1): 16-19.
- [6] Nagai Y, Ogawa T, Nishimoto Y, et al. Analysis of Weathering of a Thermoplastic Polyester Elastomer11. Factors Affecting Weathering of a Polyether-Polyester Elastomer[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 65(2): 217-224.
- [7] Nishimura A A, Komagata H. Elastomers Based on Polyester [J]. Journal of Macromolecular Science: Part A, 1967, 1(4): 617-625.
- [8] Hoeschele Guenther Kurt, Del Wilmington. Segmented Thermoplastic Copolyester Elestomers: US, 3954689[P]. 1976-05-04.
- [9] Witsiepe W K, Del Wilmington. Segmented Thermo-Plastic Elestomers: US, 3763109[P]. 1972-09-02.
- [10] Harris Jesse R, Smith Clifford E, Okla Both of Bartlesville. Isomerization and Hydrocracking of Paraffins : US, 3755146 [P]. 1973-08-28.

(责任编辑:李玉珍)