

聚酯酰胺的合成及表征*

竺朝山

武荣瑞

(北京市化工研究院 北京 100084) (北京服装学院 北京 100029)

摘 要 用两种方法合成了聚酯酰胺(PEA)共聚物。一种是两步法,即先合成对苯二甲酸乙醇酰胺(BAET)单体,然后与对苯二甲酸乙二酯(BHET)共缩聚;另一种是一步法,即在酯交换反应中直接添加乙醇胺(EA)。两种方法制得的聚酯酰胺(PEA)共聚物测试证明了为产物,并分析了合成中的化学反应。

关键词 聚酯酰胺,对苯二甲酸乙醇酰胺,乙醇胺,共聚反应

本文所研究的聚酯酰胺是在聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的主链上引入芳族酰胺。从聚酯酰胺共聚物的结构上看,大分子链上既有酯键、酰胺键和脂肪键,又具有芳香环,因而可以推断从它所制备的材料具有强力高、弹性模量高的优点。聚酯酰胺的合成研究文献上已有不少报道^[1-6]。本文用两步法和一步法两种方法先合成了聚酯酰胺,后用定氮、红外光谱、核磁共振、差示扫描量热等方法进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料

对苯二甲酸:纤维级,进口。对苯二甲酸二甲酯:纤维级,进口。乙醇胺:化学纯,北京红星化工厂。乙二醇:纤维级,燕山长征化工厂。

1.2 单体合成

BAET是通过DMT与EA发生酰胺化反应而得到。DMT/EA的配比为1:2.2(mol比),添加的催化剂为 $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ (6/万,对DMT重量比)、 CoCl_2 (1/万,对DMT重量比),甲醇出量>95%理论量时,反应结束。

BHET采用对苯二甲酸(TPA)与EG直接酯化而合成。TPA/EG的配比为1:1.25(mol比),酯化反应的产物为BHET和少量齐聚物。

1.3 聚合物合成

BHET + BAET的熔融共缩聚: BHET、BAET按一定配比投入反应釜中,同时加入适量的催化剂与稳定剂,充高纯氮排氧后,升温,反应温度: 265℃,真空度: 40Pa以下。搅拌电压及搅拌转速控制 $[\eta] = 0.6$ 左右时出料。

DMT + EG + EA的酯交换、熔融缩聚: 将DMT、EG、EA按一定配比投入到反应釜中,同时加入催化剂与稳定剂,充高纯氮排氧后,进行酯交换与缩聚,其过程同纯PET的酯交换合成路线一样(反应温度比PET合成稍低,真空度小于40Pa)。

* 1992-08-25 收稿

1.4 合成设备

0.5 升不锈钢釜, 外有加热铝套, 带有棒式空心搅拌。用 XCF-191 表控制加热并测定外温, XC-102 表测定内温, 麦氏真空规指示真空度。用稳压电源稳定搅拌电动机电压。用调压变压器、光电转速传感器和转速数字显示仪控制反应终点。

1.5 聚合物表征

特性粘度 $[\eta]$: 苯酚-四氯乙烷(1:1, wt)作溶剂, 在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下用乌式粘度计测定。

红外光谱: 用 Perkin-Elmer 公司 1750 型傅里叶变换红外光谱仪, 溴化钾压片测试。

核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$): 用 Bruker-WH90 NMR 仪, 溶剂: CF_3COOD , 内标: TMS。

质谱分析: 采用日立 M-80 型 GC/MS/DS 双聚焦实像型色谱质谱联用仪, 离子加速电压: +3kV, 反向电极电压: 0—5kV, 发射极电流: 自动 5mA/min。

氮元素含量分析: 采用克达尔定氮法。

差动扫描量热: 用 Perkin-Elmer 公司 DSC-2 型仪, 升温速度: $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 气氛: N_2 。

2 结果与讨论

2.1 酰胺组分 (BAET) 的合成和表征

由 DMT 与 EA 进行反应制得的 BAET 经萃洗首先进行提纯, 提纯方法是將产物溶于 95% 乙醇中, 经离心机沉淀分离后, 沉淀物用丙酮反复洗涤, 直至沉淀物溶于水后, 水溶液呈中性。对提纯后的样品进行红外光谱、核磁共振及质谱分析以确定 BAET 的化学结构。

从 BAET 的红外光谱 (图 1) 中看出: BAET 中含有酰胺基团 (1626cm^{-1} 是酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, $1555\text{—}1502\text{cm}^{-1}$ 是酰胺 NH 变形振动)、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ (3365cm^{-1} 、 3290cm^{-1} 是 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动的迭加) 等基团。

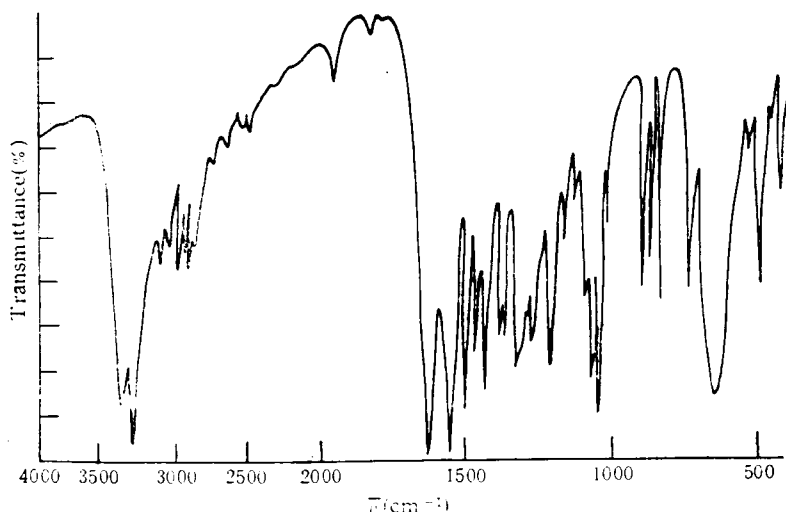
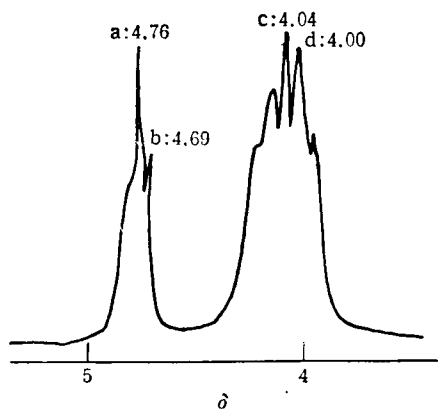
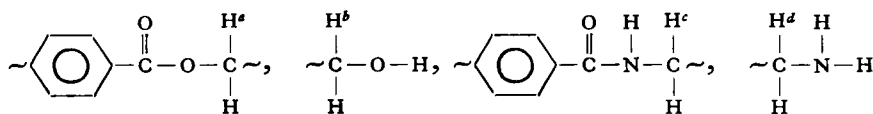


Fig. 1 IR spectrum of BAET

Chemical shift δ Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of BAET

从上面红外光谱与核磁共振分析可知: BAET 结构中含有酰胺键、酯键等,端基是羟基和氨基。

图 3 是 BAET 的质谱图,图上只显示了 BAET 中含有质谱分子量为 253、505 两种产物,它们分别是

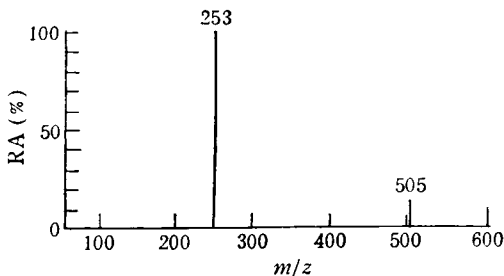
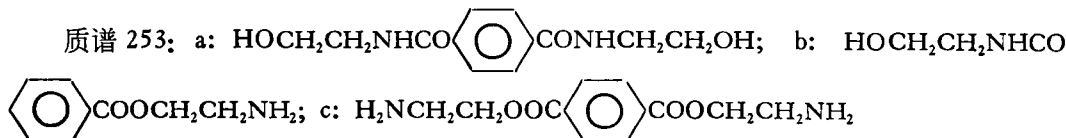
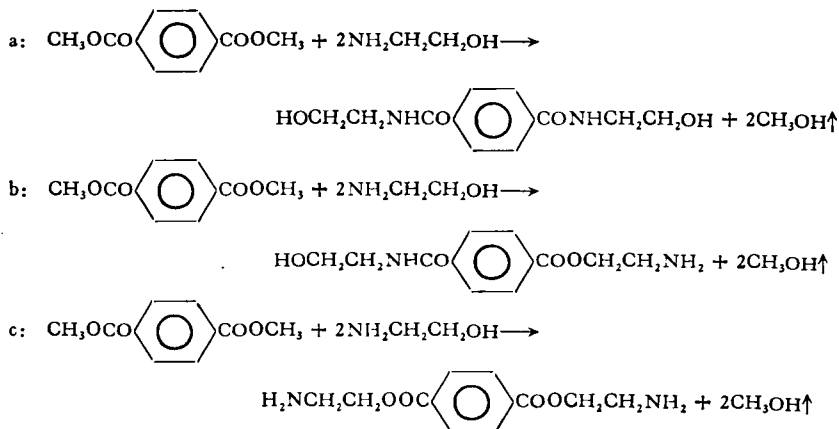


Fig. 3 Mass spectrum of BAET



质谱 505: 上面两分子缔合。

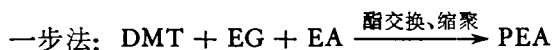
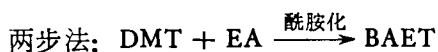
从上述结构分析可以推断合成中的主要化学反应:



由于胺端基的亲核性比羟基的亲核性大,所以上述反应中,以反应 a 为主。

2.2 聚酯酰胺 (PEA) 的合成及表征

本文用两种方法的熔融聚合来合成 PEA 共聚物。图示如下:



所得的聚合物特性粘度测定结果见表 1。为了鉴别 BAET、EA 是否进入了共聚物大分子链中,把共聚物萃洗,萃洗方法是:将共聚物用苯酚-四氯乙烷溶解,然后过滤,再在滤液中加入 95% 的乙醇使共聚物成絮状沉淀析出,沉淀物用乙醇反复洗涤,然后进行定氮、红外光谱、 $^1\text{H-NMR}$ 波谱测试。共聚物的含氮量分析结果见表 1 中。

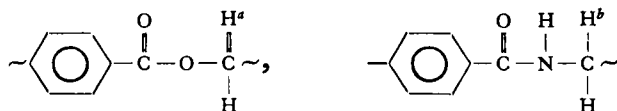
Tab. 1 $[\eta]$ and nitrogen content analysis of PEA copolymers

Synthetic methods	Additive quantity of amide component		Copolymers number	$[\eta]$	Nitrogen content (%)		Reaction rate (%)
					Calculated results	Experimented results	
Two-step	BAET (mol% to BHET)	5	PEA 2-5	0.626	0.53	0.51	96.2
		7	PEA 2-7	0.632	0.73	0.70	95.9
One-step	EA (mol% to DMT)	10	PEA 1-5	0.652	0.55	0.46	83.6
		14	PEA 1-7	0.634	0.77	0.64	83.1

从表 1 中看出: BHET + BAET (二步法)共聚合成 PEA 时,有 95% 以上的 BAET 进入到大分子链中。DMT + EG + EA (一步法)合成 PEA 时,有 83% 以上的 EA 进入到大分子链中。后种方法上氮率不如前种方法,这是由于乙醇胺沸点低于乙二醇,在酯交换阶段可能有部分乙醇胺被甲醇蒸气带出,从而使共聚物中含氮量减小。

共聚物的红外光谱(图 4)表明:共聚物中含有酰胺键、酯键等基团。图 4 中 a 谱与 BAET 的红外光谱(图 1)对照看出,BAET 红外光谱存在伯胺的两个吸收峰(3365 , 3290cm^{-1}),而在共聚物的红外光谱(图 4 中 a 谱)中转变成一个吸收峰(3429cm^{-1}),说明胺端基与其它基团发生了化学反应。

从共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 5)中看,图中的化学位移分别是下列结构中相应氢的吸收峰:

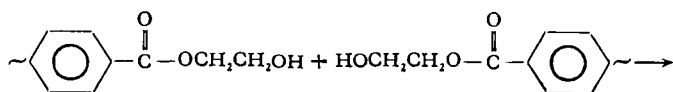


说明共聚物中含有酯键与酰胺键。

总之,共聚物的氮元素分析、红外光谱及 $^1\text{H-NMR}$ 波谱的测试结果均证明了共聚反应的反生,从而得到大分子链中具有酯键又有酰胺键的聚酯酰胺。

根据上述结构鉴定分析,就 PEA 合成中的化学反应进行分析讨论:

(1) BHET 羟乙酯基的反应:



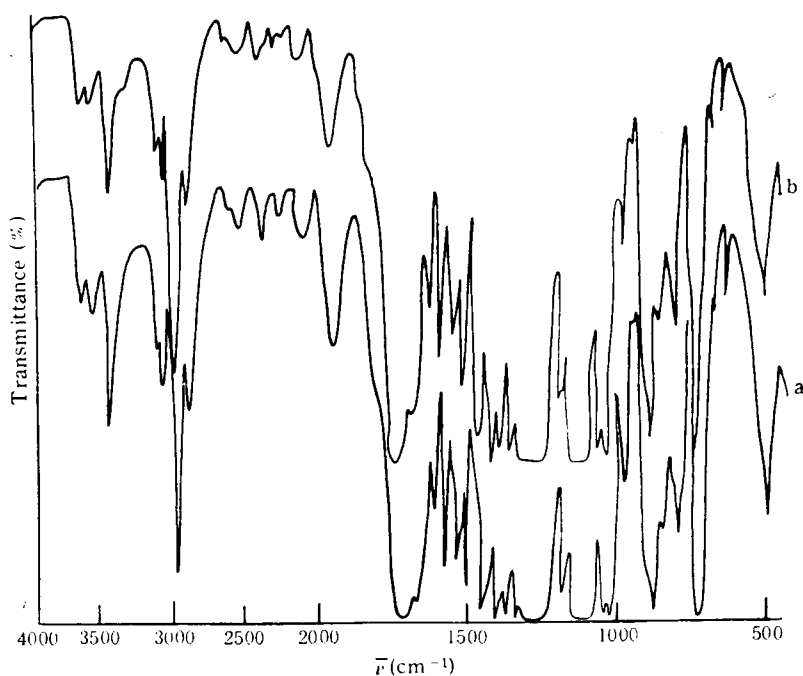
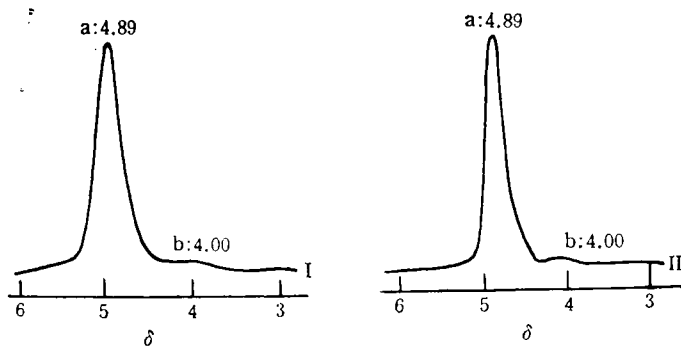
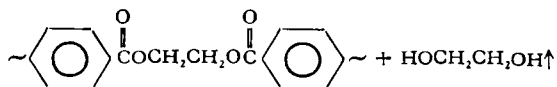


Fig. 4 IR spectra of the copolymers

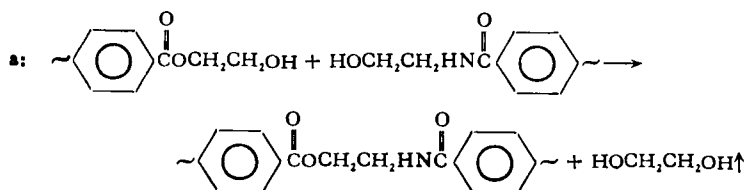
a: PEA 2-5; b: PEA1-5

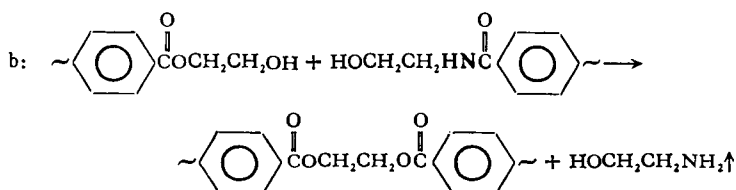
Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the copolymers

I: PEA2-5; II: PEA1-5



(2) BHET 羟乙酯基与 BAET 羟端基反应:





由于酯基($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)中羰基碳的正电性比酰胺基($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)中羰基碳的正电性强,根据 PET 的螯合配位反应机理^[7],羰基碳的正电性强有利于羟基氧的进攻,而进行链的增长。所以上述 BHET 羟乙酯基与 BAET 羟端基的两个反应中以反应 a 为主。

(3) BHET 羟乙酯基与 BAET 胺端基反应:

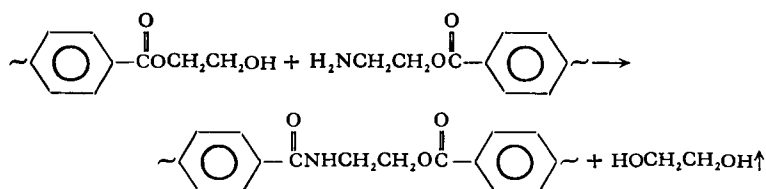


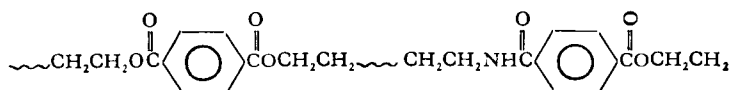
表 2 是 PEA 共聚物的 DSC 测试结果。所有 PEA 共聚物均只出现一个 T_g 、 T_c 、 T_m 峰。与纯 PET 比较,玻璃化转变温度 (T_g) 及冷结晶温度 (T_c) 升高,熔点 (T_m) 下

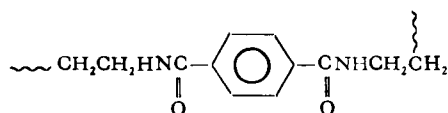
Tab. 2 Transition temperatures of PEA copolymers

Synthetic methods	Additive quantity of amide component		Copolymers number	$[\eta]$	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
Two-step	BAET (mol% to BHET)	0	PEA2-0 (PET)	0.622	81	148	254
		3	PEA2-3	0.610	82	155	252
		7	PEA2-7	0.632	83	159	249
One-step	EA (mol% to DMT)	0	PEA1-0 (PET)	0.639	82	136	255
		6	PEA1-3	0.640	82	151	252
		14	PEA1-7	0.634	83	153	247

降。且随 BAET、EA 加入量的增加, T_g 和 T_c 上升的值增大, T_m 下降值也增大。这是由于 BAET、EA 的引入,酰胺键的存在产生了分子间氢键,所以使链段的运动受到阻碍,引起 T_g 升高。同时,也使得大分子要在更高的温度下才能进入晶格,故共聚物的 T_c 升高。同时,也是由于酰胺键的引入,破坏了 PET 的结晶完善程度,导致 T_m 下降。

从以上的结构分析和化学反应分析,可以断定,所形成的聚酯酰胺是无规共聚物:





这是因为 $\sim \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 与 $\sim \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 反应能力比与 $\sim \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 反应能力大, 所以 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 不进行自

聚, 而首先与 BHET 反应形成无规共聚物。从共聚物的转变温度测试, 也可说明所形成的 PEA 共聚物是无规共聚物, 因为 DSC 测试结果表明, 所有 PEA 共聚物均示 DSC 谱图上只出现一个 T_g 、 T_c 、 T_m 峰。

参 考 文 献

- [1] John R. Caldwell, Russell Gilkey, USP, 3, 522,328, 1970
- [2] Tomikazu Oda, Yoshiaki Inamoto, Takeshi Morikawa, USP, 3, 558, 288, 1971
- [3] Pillon L Z, Utracki L A. *Polym Proc Eng*, 1986, 4(2-4): 375
- [4] 田中千秋, 中岛忍, 内藤永祥. JP, 昭 56-103221, 1981
- [5] 意大利埃尼公司 (ENI), 北京国际化纤会议交流资料, 1985
- [6] ОСИЛЕНКО Н Ф. ДАН СССР, 1983, XXVII, 10: 918
- [7] 武荣瑞. 合成纤维工业, 1983, 1: 45

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE POLYESTERAMIDE

ZHU Chaoshan

(Beijing Chemical Industry Research Institute, Beijing 100084)

WU Rongrui

(Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

Abstract The polyesteramide (PEA) is synthesized by two methods. One of them is two-step method, firstly BAET and BHET are synthesized from the reactions of DMT (dimethyl terephthalate) with EA (ethanolamine) and TPA (terephthalic acid) with EG (ethylene glycol), respectively; then BAET and BHET are condensation copolymerized. The chemical structure of the BAET is characterized by IR, $^1\text{H-NMR}$ and GC-MS. Another is one-step method that is synthesized by copolycondensation of DMT, EG and EA directly. All of the copolymers are characterized by the determination of nitrogen content, IR and NMR, The chemical reactions processes are discussed.

Key words Polyesteramide, Terephthalate-bis-N-(2-hydroxyethyl)-amide, Ethanolamine, Copolycondensation, Synthesis