

从端乙酰氧基聚醚合成聚酯-聚醚 多嵌段共聚物*

吴美琰 施曼丽 许 飞**毛亚弟**

(中国科学院化学研究所)

摘 要

研究了从端乙酰氧基聚醚代替端羟基聚醚合成聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚四亚甲基醚多嵌段共聚物的新途径。探讨了其嵌段共聚合反应过程。所合成的嵌段共聚物是性能优良的热塑弹性体。

至今文献上报道的聚酯-聚醚多嵌段共聚物,都是从端羟基聚醚合成的^[1,2]。本文研究从端乙酰氧基聚四亚甲基醚合成聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚四亚甲基醚多嵌段共聚物的新途径。

端乙酰氧基聚醚是以 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{HClO}_4$ 为引发剂,使四氢呋喃开环聚合,制备端羟基聚醚的中间体。 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{HClO}_4$ 引发剂和 FSO_3H ^[3] 或 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SO}_3$ 引发剂^[4]相比,具有毒性小,对设备腐蚀性小,色泽洁白等优点。缺点是制备流程较长,在聚合反应终止后,尚需继续在乙醇溶液中,以 NaOH 进行激烈的水解反应,方可制得端羟基聚醚^[5]。因此,直接从其中间体,端乙酰氧基聚醚合成聚酯-聚醚多嵌段共聚物,不仅保留了 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{HClO}_4$ 引发剂的优点,而且避免了此法的缺点。

实 验 部 分

酯交换反应和缩聚反应:对苯二甲酸二甲酯 28.5 克,乙二醇 30 克,分子量为 2050 的端乙酰氧基聚醚 38.6 克,抗氧剂“330”([1, 3, 5-三甲基 2, 4, 6-三(4'-羟基-3', 5'-二叔丁基苯基)苯]) 0.2 克,在氮气下搅拌加热至 200℃,加入催化剂,酯交换反应立即开始。酯交换反应完毕后,在 250℃, 6×10^{-2} 毫米汞柱真空下,进行缩聚反应,1.5 小时后,聚合体特性粘数 $[\eta]$ 达到 1.8 以上,即得硬链段重量含量为 21%,软链段分子量为 2050 的聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚四亚甲基醚多嵌段共聚物(硬链段平均分子量为 550)。如果提高反应混合物中对苯二甲酸二甲酯的用量,则可合成较高硬段含量的嵌段共聚物。嵌段共聚物的特性粘数 $[\eta]$ 是在 30℃ 间甲酚溶液中测定的。

结 果 和 讨 论

反应条件和催化剂的选择

* 1978 年 1 月 18 日收到。

** 南开大学 77 届毕业生。

表 1 结果说明,选择合适的催化剂和反应条件,可从端乙酰氧基聚醚合成特性粘数高达 1.8 以上的嵌段共聚物。但是端乙酰氧基聚醚必须先和对苯二甲酸二甲酯以及乙二醇进行酯交换反应,然后再进行缩聚反应,方可得到聚酯-聚醚多嵌段共聚物。如不经酯交换过程,直接和对苯二甲酸双羟乙酯进行缩聚反应就不能得到嵌段共聚物(表 1, No. 3)。显然,这和端羟基聚醚不同,后者可直接和对苯二甲酸双羟乙酯进行缩聚反应而合成聚酯-聚醚多嵌段共聚物^[6]。表 1 所列催化剂虽然都对端乙酰氧基聚醚体系有一定的催化作用,但最有效的催化剂是 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{MgAC}_2$ 以及 $\text{Mg}[\text{TiH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6]_2$ 。

表 1 催化剂和反应条件对乙酰氧基聚醚体系多嵌段共聚合的影响*

实验编号	催 化 剂 (克分子/100 克聚合物)		酯交换反应		缩聚反应		[η]
			温度(°C)	时间(分)	温度(°C)	时间(分)	
No. 1	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ MgAC ₂	0.35 × 10 ⁻⁴ 0.63 × 10 ⁻⁴	200—220 240	60 30	250	90	1.90
No. 2	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ MgAC ₂	0.35 × 10 ⁻⁴ 0.63 × 10 ⁻⁴	200—220 240	60 30	250	130	2.17
No. 3	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ MgAC ₂	0.35 × 10 ⁻⁴ 0.63 × 10 ⁻⁴	直接将乙酰氧基聚醚和对苯二甲酸双羟乙酯进行缩聚反应				不嵌段共聚物
No. 4	TiO(COOCOOK) ₂ ZnAC ₂	0.2 × 10 ⁻⁴ 0.27 × 10 ⁻³	200—220 250	60 30	250	90	1.7
No. 5	Mg[TiH(OC ₄ H ₉) ₆] ₂	0.23 × 10 ⁻⁴	200—220 250	60 30	250	90	1.84
No. 6	GeO ₂ ZnAC ₂	0.57 × 10 ⁻³ 0.32 × 10 ⁻³	200—220 250	60 30	250	120	1.33

* 反应混合物克分子比: 对苯二甲酸二甲酯:乙二醇:乙酰氧基聚醚=0.15:0.9:0.04
乙酰氧基聚醚分子量为 2000, 缩聚反应真空度 0.06—0.08 毫米汞柱

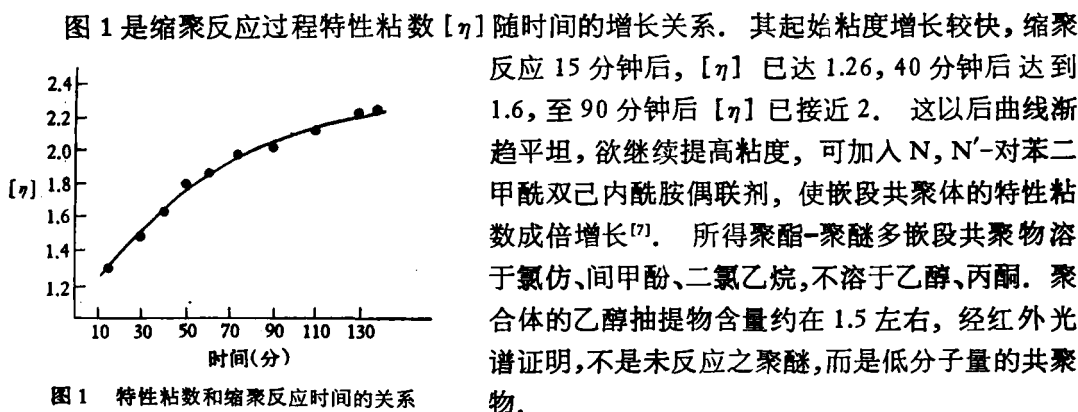


图 1 特性粘数和缩聚反应时间的关系

缩聚反应条件:

$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 3.5×10^{-4} 克分子/100 克
聚合物 MgAC_2 6.3×10^{-3} 克分子/100
克聚合物

酯交换反应过程的探讨

如上所述,从端乙酰氧基聚醚合成聚酯-聚醚多嵌段共聚物,和端羟基聚醚体系的主要差别在于酯交换反应。为阐明其反应过程,我们用干冰冷冻收集酯交换反应馏出物,进行分馏。馏

程分别集中在 65°C 和 $186\text{--}190^{\circ}\text{C}$, 25°C 时的折光指数分别为 1.3535 和 1.4244. 将各馏分进行红外光谱分析, 图 2 曲线 1 是 65°C 馏分的红外谱图, 其 1740 厘米^{-1} 的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰较弱, 却分别在 3400 厘米^{-1} 及 1080 厘米^{-1} 出现很强的吸收谱带. 所以 65°C 馏分的主要成分是甲醇, 只有少量的醋酸甲酯. 如酯交换馏出物不经分馏, 直接进行气体色谱分析, 进一步证明反应生成物大部分是甲醇, 只有 12% 的醋酸甲酯 (色谱仪: 100 型气相色谱仪. 分离柱: 硅橡胶 E 30, 聚二乙二醇丁二酸酯, 聚乙二醇 20 M 混合柱). 图 3 曲线 1 是 $186\text{--}190^{\circ}\text{C}$ 馏分的红外谱图. 在 1740 厘米^{-1} 及 1280 厘米^{-1} 的吸收峰表明有乙二醇醋酸酯存在, 然而 1100 厘米^{-1} 的双峰却是乙二醇的特征峰. 所以该馏分除有乙二醇醋酸酯以外, 尚有乙二醇同时存在.

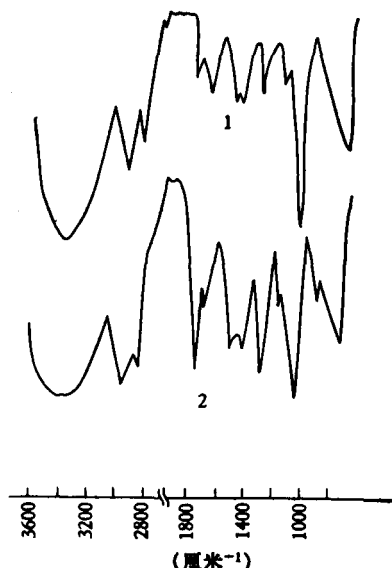


图 2 酯交换反应 65°C 馏分和其对照反应的红外光谱图

1. 酯交换反应 2. 对照反应

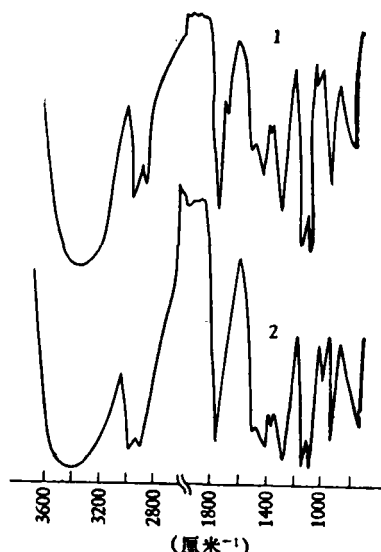
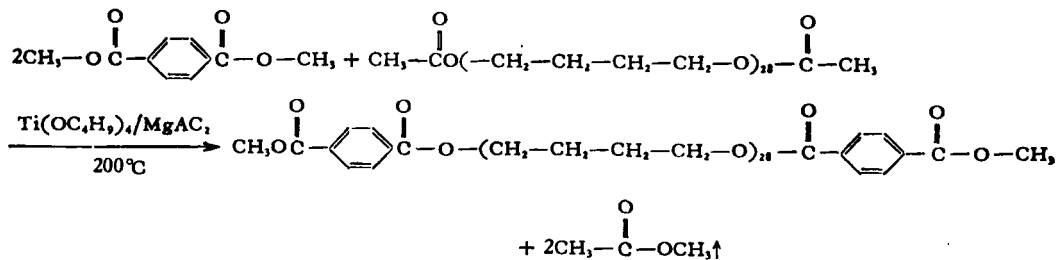


图 3 酯交换反应 $186\text{--}190^{\circ}\text{C}$ 馏分和其对照反应的红外光谱图

1. 酯交换反应 2. 对照反应

为进一步验证酯交换馏出物的组成, 分别进行以下单元反应作对照

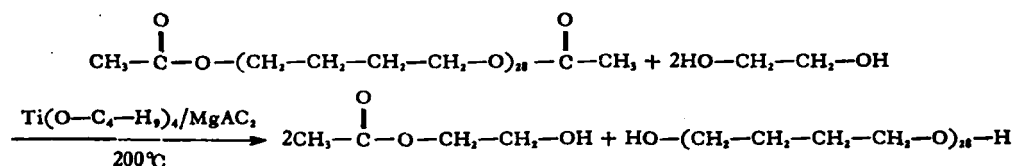
(1) 端乙酰氧基聚醚和对苯二甲酸二甲酯的酯交换反应:



将 2 克分子对苯二甲酸二甲酯和 1 克分子端乙酰氧基聚醚在氮气下搅拌加热至 200°C , 加入催化剂 $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 MgAC_2 , 立即有 56°C 的馏出物. 图 2 曲线 2 是其红外光谱图. 在 1740 厘米^{-1} 的 $\text{C}=\text{O}$ 基吸收峰已比曲线 1 大大加强. 证明在此反应条件下,

乙酰氧基可和对苯二甲酸二甲酯进行酯交换反应生成醋酸甲酯,但其红外谱图表明仍有甲醇同时存在,这可能是部分醋酸甲酯在反应体系微量水作用下的分解产物。因醋酸甲酯极易水解为甲醇和醋酸^[8]。

(2) 端乙酰氧基聚醚和乙二醇的醇解反应:



当端乙酰氧基聚醚和过量的乙二醇,在 200℃ 温度,和在催化剂作用下进行醇解反应,立即有大量 186—190℃ 的反应生成物馏出。将其进行红外光谱分析(图 3 曲线 2),可清楚地看到它的红外光谱图完全和图 3 曲线 1 相同,尤其是指纹区相同。因此,其组成和酯交换反应 186—190℃ 馏分的组成相同。只是前者 C=O 峰更强。这说明对照反应的酯交换馏出物中乙二醇醋酸酯的含量略高于反应过程 186—190℃ 馏分的含量。由此可知,在酯交换反应过程中,乙酰氧基聚醚既能和对苯二甲酸二甲酯进行酯交换反应生成醋酸甲酯,也能和乙二醇进行醇解反应生成乙二醇单醋酸酯。而在乙二醇过量的情况下,则以生成乙二醇单醋酸酯为易,同时,端乙酰氧基聚醚被醇解为端羟基聚醚。所以从端乙酰氧基聚醚合成聚酯-聚醚多嵌段共聚物,尽管其酯交换反应不同,但其缩聚反应过程基本上和端羟基聚醚体系相同。表 1 实验结果,端乙酰氧基聚醚不能直接和对苯二甲酸双羟乙酯进行嵌段共聚合反应,进一步支持了上述反应机理。

所合成的聚对苯二甲酸乙二酯-聚四亚甲基醚多嵌段共聚物是性能优良的热塑弹性体。它毋需硫化,可以熔融加工或溶液浇铸成膜。由于硬链段结晶微区具有自增强作用,因此不必加填料补强,就有高强度。如将特性粘数 $[\eta]$ 为 1.8 的聚合体,氯仿浇铸成膜,抗张强度平均在 250 公斤/厘米² 左右,断裂延伸在 1000% 左右。而 $[\eta]$ 在 2.5 以上的薄膜强度则可达 400 公斤/厘米² 以上。聚合体有多种用途,其一是制备高弹纤维,性能另有报道^[9]。

致谢: 本工作得到王葆仁教授的指导,气相色谱分析由王惠芳同志协助进行,化学所程友青、宣有仙参加部分工作,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 须本操,日本特许,昭49—46400.
- [2] Hoeschele, G. K., *Angew. Makromol. Chem.*, **29-30**, 367(1973).
- [3] Hill, F. B., *U.S. Pat.*, 2,751,419(1956).
- [4] Dreyfuss, P., Drefuss, M. P., *Advance Polym. Sci.*, **4**, 528(1967).
- [5] 庄野利之、过野、孝、八浜義和,工化, **61**, 1357(1958).
- [6] 须本操,日本特许,昭49—48195.
- [7] 施曼丽、钱春琴、吴美瑛,高分子通讯,未发表工作.
- [8] "Mellan Ibert Industrial Solvents Handbook", Noyes Data Corp. New Jersey, p. 433(1970).
- [9] 樊宇祥、王叔仁、齐梅芬、陈亚莉、吴美瑛,合成纤维, **5**, 1(1979).

SYNTHESIS OF POLYESTER-POLYETHER SEGMENTED COPOLYMERS FROM POLYETHER WITH ACETOXYL END GROUPS

Wu Meiyan, Shi Manli, Xu Fei and Mao Yadi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The poly (ethylebe terephthalate)-poly(tetramethylene ether) segmented copolymers were synthesized by using a polyether with acetoxy end groups instead of polyether with hydroxyl end groups. The block copolymerization reaction has been studied, and the reaction product thus obtained was a thermoplastic elastomer with excellent properties.