

聚醚聚酯嵌段共聚合催化体系的研究*

王身国 汪月定 刘瑞琼** 肖恩沛**

(中国科学院化学研究所)

摘 要

研究了醋酸锌、草酸钛钾和二氧化钛三种催化剂对聚醚聚酯嵌段共聚合反应的催化作用,以及对共聚物热稳定性的影响。发现二氧化钛不仅对共缩聚反应具有良好的催化作用,且对提高共聚物的热稳定性亦有贡献。

聚醚聚酯嵌段共聚物具有弹性好、强度高、耐磨、耐油、耐低温等优良性能,又可采用一般热塑材料的各种加工技术加工成形^[1,2],自1952年开始研究^[3]以来,得到了很快发展。可作薄膜^[4]、管道^[5]、橡胶制品^[6]、弹体纤维^[7]、粘合剂^[8]及抗静电剂^[9]等用。

本文以对苯二甲酸双羟乙酯(简称BHET)和聚四亚甲基醚二醇(简称PTMEG)为反应体系,直接缩聚合成聚醚聚酯嵌段共聚物,比较了醋酸锌、草酸钛钾和二氧化钛三种催化剂对上述缩聚反应的催化效应,及对共聚物热稳定性的影响,为制备聚醚聚酯嵌段共聚物时有效而合理地选择催化剂提供了依据。

实 验 部 分

原料

对苯二甲酸双羟乙酯:北京化工研究院,经重结晶精制;醋酸锌:上海试制厂,分析纯;草酸钛钾:东海化工厂,分析纯;二氧化钛:金红石型,商品牌号JB-701。北京染料厂研磨,消光级。

聚四亚甲基醚二醇的合成

将予经脱水脱过氧化物的THF,在醋酐,高氯酸催化体系下开环聚合,聚合产物以氢氧化钠乙醇溶液皂化,再经水洗,干燥后备用。分子量由端基法测定羟值后计算得到^[10]。

聚醚聚酯嵌段共聚物的合成

将PTMEG($\bar{M}_n 1900 \pm 50$) 73.7克、BHET 37.9克、二氧化钛乙二醇浆液($\text{TiO}_2 20\%$) 10克、防老剂(1010) 0.2克、 FeSO_4 0.02克及催化剂一起加入三口烧瓶中。在惰性气体保护下放入230℃金属浴内,搅拌并升温至250℃,反应40分钟,蒸出乙二醇,然后减压。先在250℃、20毫米汞柱下预缩聚30分钟,再在250℃低于0.1毫米汞柱下缩聚2小时。聚合结束时在惰气保护下出料。共聚物软硬链段投料比:软:硬 = 78.6:21.4(%重量)

* 1979年2月2日收到。

** 在北京林厂工作。

测试方法

特性粘数 $[\eta]$

将共聚物配成 0.5 克/分升的间甲酚溶液,测定 30℃ 时的相对粘数 η_r , 再按一点法求得:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - l_n \eta_r)}}{c}$$

热失重

热天平升温速度~7℃/分。氩气氛下测定。温度未经标准校定

结 果 与 讨 论

草酸钛钾催化体系

醋酸锌是惯用的酯交换催化剂。兼备有缩聚催化剂的作用^[1]。我们以草酸钛钾为催化剂,比较了添加醋酸锌(低于文献^[1]用量)所产生的影响,表 1 表明:添加醋酸锌对缩聚反应和聚合体色泽没什么影响,但共聚物的开始热失重温度反而有所降低。鉴于已知醋酸锌是一种较强的 Lewis 酸,在高温下会促进聚合物分解或交联^[13],因此本研究体系中以不添加醋酸锌为宜。

表 1 醋酸锌的影响

草酸钛钾用量 (克/100克共聚物)	醋酸锌用量 (克/100克共聚物)	共 聚 物 性 能		
		$[\eta]$	色 泽	开始热失重温度(℃)
0.0052	0.0185	1.53	白	260
	0	1.53	白	270

草酸钛钾用量的影响

草酸钛钾的用量从0.0052(克/100克共聚物)增加到 0.052 (克/100克共聚物),共聚物的特性粘数变化如图 1。由图可知:随草酸钛钾用量的增加,共聚物的特性粘数很快增高,当用量超过约 0.0078 (克/100 克共聚物)后,再增加草酸钛钾用量,对提高共聚物特性

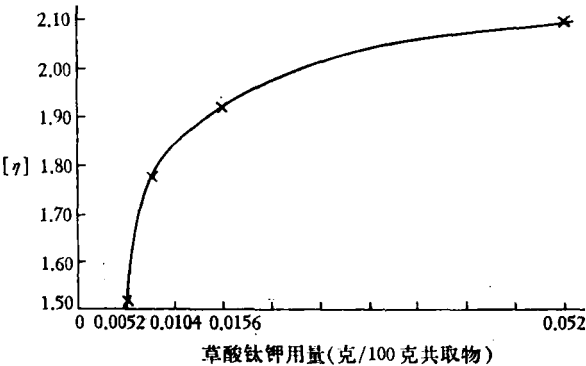


图 1 草酸钛钾用量对缩聚反应的影响

粘数的影响就不大,但聚合物的色泽由白变黄,开始热失重温度从 260°C 下降到 218°C 。我们认为过高的草酸钛钾用量对共聚物的热稳定性不利,选择以 0.0078 (克/100 克共聚物) 为宜。

缩聚时间的影响

在 2 立升缩聚反应釜中,以草酸钛钾用量为 0.0078 (克/100 克共聚物) 进行放量试验,研究缩聚时间对共聚物特性粘数的影响,结果如图 2 所示,随着缩聚反应的进行,共聚物的

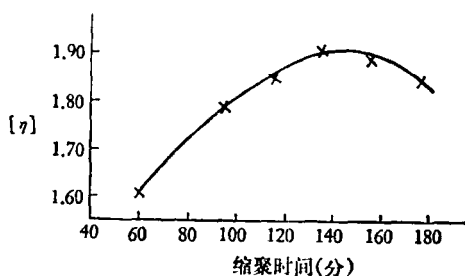


图 2

特性粘数开始不断增高。但由于反应温度较高,随缩聚时间的增加,降解反应也渐趋严重,因此特性粘数的增加逐渐减慢。当缩聚时间超过某一范围后,降解反应占了主导地位,这时共聚物的特性粘数反趋下降,故缩聚时间以 150 分钟左右为宜,由此条件能得良好的重复结果。

添加剂的影响

在缩聚反应进行到一定时间后,添加偶联剂一对苯二甲酸二苯酯,得表 2 结果,可见,如采用对苯二甲酸二苯酯等双官能团的偶联剂^[14],可同时达到既提高聚合物特性粘数,又缩短缩聚时间的目的。

表 2 添加剂的影响

反应装置	草酸钛钾用量 (克/100 克 共聚物)	对苯二甲酸二苯 酯添加量(克/ 100 克共聚物)	缩 聚 时 间 (分)			[η]
			添 加 前	添 加 后	总 计	
2 立升缩聚釜	0.0078	0	155		155	1.89
		1.0	45	15	60	2.39

二氧化钛的催化作用

在草酸钛钾催化剂用量很少的情况下,进行添加与不添加二氧化钛的比较,结果(表 3)表明,添加二氧化钛后共聚物的特性粘数显著提高。若单独以二氧化钛作催化剂,也得

表 3 添加二氧化钛的影响

实 验 编 号	草酸钛钾用量 (克/100 克共聚物)	二氧化钛用量 (克/100 克共聚物)	[η]
B-26	0.0052	0	1.53
B-25		2.0	1.87

表 4 二氧化钛用量的影响

实 验 编 号	二氧化钛用量(克/100 克共聚物)	[η]
B-37	0.33	1.61
B-43	0.99	1.73
B-35	1.65	2.07
B-40	2.31	1.92
B-41	2.97	1.75

到了特性粘数较高的聚醚聚酯嵌段共聚物。这证明了二氧化钛对共缩聚反应具有催化作用。二氧化钛用量对共缩聚反应的影响,如表 4 所示,从表 4 可知,随二氧化钛用量增加,共聚物的特性粘数由增高转为减低并出现最大值。故二氧化钛用量为 1.65 (克/100 克共聚物)最佳。由此可得特性粘数较高的共聚物。

二氧化钛对共聚物热稳定性的影响

用热失重法对共聚物进行热稳定性测试,结果说明:随二氧化钛用量的增加即从 0.33 (克/100 克共聚物)增至 2.97 (克/100 克共聚物),共聚物的开始热失重温度大大提高(从 206℃ 到 306℃),热稳定性得到改善,可见二氧化钛对提高共聚物的热稳定性亦有一定的贡献。

不同催化体系的比较

表 5 是由不同催化体系制得的聚醚聚酯嵌段共聚物性能比较,在草酸钛钾-醋酸锌催化体系中添加二氧化钛,可大大提高共聚物的热稳定性。至于加入二氧化钛后并没使共聚物的特性粘数进一步提高,这是由于原来的催化剂用量已较多,再添加二氧化钛对缩聚反应贡献不大所致(见图 1)。

表 5 不同催化体系的比较

实验编号	催化剂用量(克/100 克共聚物)			[η]	开始热失重温度(℃)
	醋 酸 锌	草酸钛钾	二氧化钛		
B-35	0	0	1.65	2.07	274
B-19	0.0185	0.052	2.0	2.07	250
B-20	0.0185	0.052	0	2.09	218

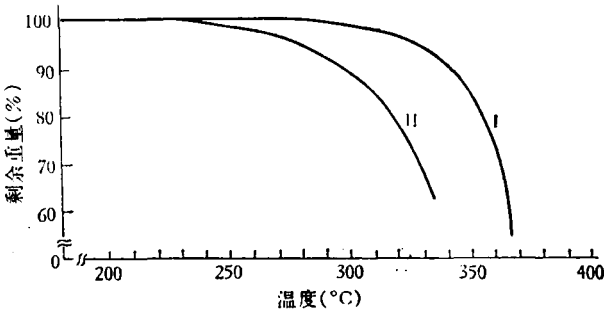


图 3 不同催化体系共聚物的热稳定性比较
 催化剂用量(克/100 克共聚物): I 二氧化钛 1.65; II 二氧化钛 2.0, 草酸钛钾 0.0052

B-35、B-19、两组实验比较说明:单独使用二氧化钛作缩聚反应催化剂时,即使减少了二氧化钛用量,所得共聚物特性粘数仍然相同,而聚合物的热稳定性则得进一步提高。

图3为使用单独的二氧化钛催化剂和用草酸钛钾-二氧化钛双组分催化剂的共聚物热失重曲线。图中看出由于消除了草酸钛钾对共聚物热降解所产生的促进作用,因此单独使用二氧化钛催化剂的共聚物热稳定性有了很大的提高。这说明二氧化钛是一种性能较优的聚醚聚酯共缩聚反应催化剂。

参 考 文 献

- [1] 须本操, 今中弘, 纖維学会誌, **30**, 366(1974).
Hoeschele, G. K., *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 848(1974); Morton Brown, *Rubber Ind.*, **9**, 102(1975).
- [2] 八星孚, 高分子, **25**, 312(1976).
- [3] Coleman, D., *Brit. Pat.*, 682,866 (1972); Edgar, O. B. and Hill, R., *J. Polym. Sci.*, **8**, 1(1952).
- [4] 日本公开 50-38142 (1975); 51-111290(1976).
- [5] 日本公开 51-31776 (1976).
- [6] *Rubber World*, **166**, 37, 38(1972); *Plastics-Rubber-Textiles*, **3**, 63(1972).
- [7] Leibnitz, E., et al., *Faserforsch. Textiltech.*, **22**, 541(1971).
Nishimura, A. A. and Komagata, H., *J. Macromol. Sci.*, **A1**, 617(1967).
日本特许 昭和 49-37119(1974); 49-48195(1974); 日本公开 50-37893(1975).
- [8] 日本公开 48-28077(1973); 50-160562(1975).
- [9] 日本公开 51-40455(1976); 51-82052(1976).
- [10] 中国科学院化学研究所, 未发表工作(1978).
- [11] Kosuke, T., *Polymer*, **14**, 50(1973).
- [12] 日本特许 昭和 49-48195(1974); 49-7357(1974).
- [13] Yoda, K. and Tsuboi, A., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2357(1970).
- [14] *U. S. Pat.*, 3,433,770 (1969); 日本特许 昭和 49-37119(1974).

THE CATALYTIC SYSTEMS FOR POLYETHER- POLYESTER BLOCK COPOLYMERIZATION

Wang Shenguo, Wang Yueding

Liu Ruiqiong and Xiao Enpei

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The effects of three kinds of catalyst, such as zinc acetate, potassium titanyl oxalate and titanium dioxide, on the block copolymerization of polyether-polyester were studied. It was found that titanium dioxide possesses not only good catalytic action, but also improves the thermal stability of the resulted copolymer.