

聚对苯二甲酸丁二酯-聚四亚甲基醚 多嵌段共聚物的研究*

吴美琰 施曼丽 程友青 陈传福 喻身海**

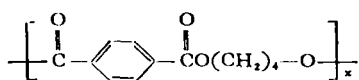
(中国科学院化学研究所)

摘 要

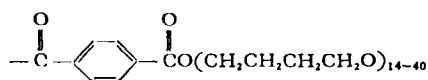
合成了硬段含量和软段分子量不同的聚对苯二甲酸丁二酯-聚四亚甲基醚 (PBT-PTMG) 多嵌段共聚物。研究了硬段含量和软段分子量对嵌段共聚过程的影响。当软段分子量较大、硬段含量较高时,在嵌段共缩聚过程中有均聚物伴生。当软段分子量在 2000 左右,硬段含量在 20% 左右时,基本上不生成均聚物。硬段重量含量为 20% 的低硬段 PBT-PTMG 多嵌段共聚物是结晶的。由它纺成的弹体纤维有良好的力学性能和弹性回复。热处理能改进纤维的弹性回复。

聚对苯二甲酸丁二酯-聚四亚甲基醚 (简称 PBT-PTMG) 多嵌段共聚物。是性能优良的结晶型热塑弹性体^[1]。它以结晶型芳族聚酯为硬链段 A, 无定型脂族聚醚为软链段 B, 组成 $-(A-B)_n$ 段序结构。

硬链段 A:



软链段 B:



PBT-PTMG 多嵌段共聚物呈两相形态。由硬链段组成结晶相,软链段组成无定型相。由于硬链段结晶微区的物理交联作用,使聚合体在常温下具有硫化橡胶的弹性。而在加热至硬段熔点时,交联键拆散,聚合体熔融流动。冷却时,交链键又重建。基于这种两相结构,聚酯-聚醚多嵌段共聚物成为兼具橡胶和塑料特性的热塑弹性体。而其硬链段聚酯的刚性、极性和结晶性,又使这类热塑弹性体具有较好的高温性能和抗油、抗溶剂性;软链段聚

* 1979 年 1 月 26 日收到。

** 喻身海现在湖北襄樊市化工局工作。

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^[2-5]。以上性能和结构上的特点,引起人们极大的兴趣,已有不少有关结构、和性能方面的研究报道^[6-11]。但是关于嵌段共聚合过程的研究则相对较少,且在结构与性能的研究方面,又多集中在硬段含量高于 33% 的共聚物。本文研究了硬段含量和软段分子量对嵌段共聚合过程的影响,特别是研究了低硬段含量嵌段共聚物的某些特点,以及将它们用作熵弹体纤维的可能性。

实 验 方 法

聚四亚甲基醚二醇 (PTMG) 的合成

分子量为 1000—3000 的 PTMG 低聚体,是由四氢呋喃(THF)在引发剂醋酸酐-高氯酸的作用下,进行阳离子开环聚合,再经 NaOH-C₂H₅OH 水解而得到。如表 1 所示,在聚合时改变引发剂的用量,或调节反应温度,即可得到不同分子量的 PTMG。其分子量由末端羟基法测定^[12]。

表 1 引发剂用量和反应温度对 PTMG 分子量的影响

实验编号 No	单体和引发剂比例(克分子比)	反 应 温 度 (°C)	PTMG 分子量
	THF:(CH ₃ CO) ₂ O:HClO ₄		
8	1:0.317:0.092	15	1091
11	1:0.317:0.0088	15	1498
13	1:0.235:0.0067	15	2300
12	1:0.317:0.0088	13—15	1488
22	1:0.317:0.0088	11—13	1651
15	1:0.317:0.0088	8—13	1940

PBT-PTMG 多嵌段共聚物的合成

不同硬段比例和软段分子量的多嵌段共聚物是由 PTMG、对苯二甲酸二甲酯(DMT)以及按 OH/COOH 比例过量 50% 的丁二醇、0.2% 抗氧剂,在 200°C 温度进行酯交换反应,然后在 250°C 真空下进行缩聚反应而制得。催化剂用量为 0.08 毫克分子/100 克聚合物, Mg(OAC)₂ 0.02 毫克分子/100 克聚合体。

差热分析法 (DTA) 测定聚合体的熔点

置 1 平方毫米大小的聚合体于样品池,在氮气氛下加热至熔融,在保温下渐渐冷却,使样品充分结晶,然后按以下条件测试:参考物质 Al₂O₃、升温速度 6°C/分,灵敏度 ± 5 μ V。

结 果 和 讨 论

合成硬段含量和软段分子量不同的 PBT-PTMG 多嵌段共聚物

PBT-PTMG 多嵌段共聚物的机械-物理性能随硬、软链段之比而变化。随着硬段含量增加,可合成一系列从软橡皮至抗冲击塑料等不同弹性模量的材料。PBT-PTMG 多嵌段共聚物的嵌段共聚合反应,按下式进行:

表 3 原料比和软链段分子量的影响

实验编号 No	PTMG 分子量	原料克分子比	硬 段 含 量		真空度 (毫米汞柱)	抗氧剂	[η]
		DMT:PTMG	克分子(%)	重量(%)			
E-4	1090	6:1	83.5	49.5	0.7	DNP*	1.1
E-1	1300	6:1	83.5	43.5	0.8	DNP	1.32
E-8	1610	6:1	83.5	41.5	0.8	DNP	—
E-9	2600	6:1	83.5	28.7	0.7	DNP	1.46
E-11	2600	4.2:1	76	20.5	0.6	DNP	1.67
F-2	2600	8.4:1	88	40	0.7	DNP	1.30
E-7	2600	13.8:1	93	50.7	0.6	DNP	1.19
E-8	1940	3.4:1	70.5	20	0.09	DNP	1.62
E-17	1488	2.83:1	64.7	20	0.1	DNP	1.65
E-18	1488	3:1	66.7	21.4	0.1	CA**	1.53
E-19	1488	3:1	66.7	21.4	0.14	不加	1.42

* DNP: N,N'-二β 萘基对苯二胺。
** CA: 1,1,3-三(2-甲基-4 羟基-5 特丁基苯)丁烷。

表 4 软段分子量和硬段比例对生成均聚物的影响

实验编号 No	软链段分子量*	硬链段重量(%)	在 CHCl ₃ 中的溶解性 20℃, 4 克/100 毫升
6	1222	47.3	溶解透明
1	1432	43.5	溶解透明
8	1742	38.7	溶解透明
7	2732	50.8	混浊, 有不溶物
3	2732	37.4	混浊, 有不溶物
9	2732	28.7	混浊, 有不溶物
19	2732	20.8	溶解透明

* PTMG 的分子量加上 132, 即为软链段分子量, 132 为 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{—}$ 的分子量。

品经乙醇抽提和红外光谱分析, 证明没有未接上去的聚醚均聚物. 图 1 曲线 II, 在 1260 厘

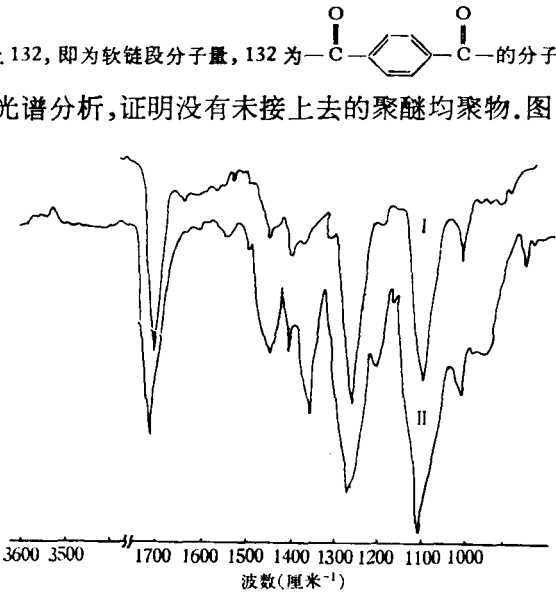


图 1 I 氯仿不溶物; II 乙醇抽提物的红外光谱图

米⁻¹和 1740 厘米⁻¹都有吸收峰,而 3500 厘米⁻¹聚醚的端羟基吸收峰却消失。说明乙醇抽提物是 PBT-PTMG 低聚体,不是未反应的聚醚,可见硬段重量含量为 20% 的低硬段体系,或软链段分子量小于 2000 的较高硬段体系,都较易获得无均聚物污染的嵌段共聚物。

短硬链段的结晶性

热塑弹性体的基本性能,如弹性和弹性回复。主要是基于嵌段共聚体的两相结构。因结晶是很强的分相驱动力,所以 PBT-PTMG 多嵌段共聚物在相对短的链长时,就可形成两相结构。图 2 是硬段重量含量为 30%,硬段平均分子量为 600 的 PBT-PTMG 多嵌段共聚物的电子显微镜图(样品由 CHCl₃ 铸膜,磷钨酸染色)。清楚地表明了这类结晶型多嵌段共聚物两相形态的特点。由于 PBT-PTMG 多嵌段共聚物在低硬段含量时具有低模量和高延伸性,这些性能特别适于弹体纤维等应用目的。从表 5 可知,当硬段重量含量为 20% 并保持不变时,随着软段分子量的增加,硬段平均聚合度也随之增大,熔点相应增加可作证明。但总的来说,硬段重量含量为 20% 时,硬段平均聚合度 $\bar{x}$ 都很小,只在 1.8 至

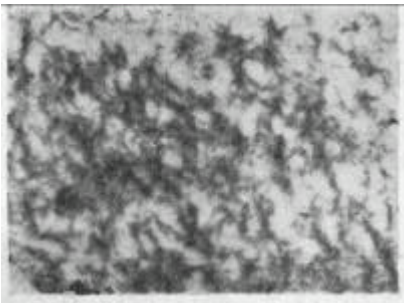


图2 硬段重量含量为 30% 的 PBT-PTMG 的透射电子显微镜图

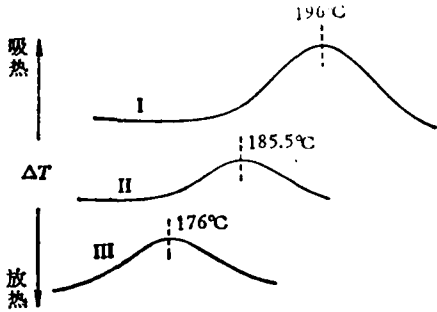


图3 硬段重量含量为 20% 的 PBT-PTMG 的 DTA 图
软段分子量分别为: I 2432; II 2070; III 1620

3.1 左右。如此短的硬链段能否结晶,是能否形成物理交联的先决条件。但因硬链段过短,结晶过小,不能用 X 光衍射等常规方法测出。我们通过差热分析(DTA)测出了短硬链段的结晶熔融吸热峰。图 3 曲线 I 至 III 是硬链段重量含量为 20%,软段分子量不同的嵌段共聚物的 DTA 图。曲线 I 至 III 均出现明显的硬链段结晶熔融吸热峰,说明硬链段重量含量为 20% 的短硬链段 PBT-PTMG 多嵌共聚物是能结晶的。将它纺成的弹体纤维有良好的弹性回复,也辅证了短硬链段的结晶性。但当硬段重量含量为 20% 以下时,就没有明显的吸热峰,同时力学性能也逐渐变坏,故硬链段重量含量不宜低于 20%。

表 5 软段分子量对硬段平均聚合度和熔点的影响

实验编号 No	软链段 分子量*	硬 链 段 含 量		硬链段平均长度**		[η]	熔 点 (°C)
		重量(%)	克分子(%)	聚合度 $\bar{x}$	分 子 量		
4	1620	20	64.0	1.83	402	1.66	176
3	2070	20	70.0	2.35	516	1.62	185
11	2432	20	73.4	2.76	602	1.76	196

* 软链段分子量等于 PTMG 分子量加上 132。
** 硬链段平均聚合度由 DMT 和 PTMG 的克分子之比计算。

低硬链段含量 PBT-PTMG 弹体纤维的力学性能

硬段重量含量为 20%，软段分子量为 2000 的 PBT-PTMG 多嵌段共聚物，在背压式小纺丝筒上纺成弹体纤维。在 2—3 公斤/厘米²氮气压力下纺丝，丝束在离喷丝板 12 厘米处进入水浴卷绕，放置 24 小时后，牵伸 1.9 倍，在 120℃ 进行松弛热处理。纤维性能列于表 6，表 6 表明，硬段重量含量为 20% 的 PBT-PTMG 弹体纤维，其 200% 的弹性模量接近氨纶，且有良好的弹性回复性能，尤其是纺丝后经 120℃ 热处理，可大大提高弹性回复性能和降低永久延伸，可使弹性回复达到 92%，永久延伸降至 22。热处理之所以能有效地改进弹性回复，是因为在纺丝成型过程中，硬段和软段常常来不及分相或充分结晶，这些以非晶态分散在软段中的硬段，在热处理过程中，将进一步分离出来进行结晶，从而加强了物理交联作用，改进了弹性回复性能。

表 6 PBT-PTMG 弹体纤维的性能

指 标	PBT-PTMG 弹 体 纤 维		氨纶弹体纤维
	经 120℃, 5 分钟热处理	未 经 热 处 理	
纤度(縐)	348	287	430
200% 弹性回复 (%)	92	83	93
300% 永久延伸 (%)	22	48	17
200% 弹性模量(克/縐)	0.072	0.075	0.079
断裂强度(克/縐)	0.47	0.5	0.6
断裂延伸(%)	527	414	600

致谢：本工作蒙朱秀昌先生关心指导，胡粹青同志和陈素明同志分别为我们进行了 DTA 和核磁共振的测试，谨表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Hoeschele, G. K., *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 848(1974).
- [2] Witsiepe, W. K., *U. S. Pat.*, **3**, 651,014 (1972); *ibid.*, 3,784,520 (1974).
- [3] Whitlock, K. H., *Plastica*, **26**, 438(1973).
- [4] 古沢弘信, 工业材料, **1976**(12), 48.
- [5] Anishimura, A., Komagata, H., *J. Macromol. Sci.*, **A1**, 617(1967).
- [6] Shen, M., et al., *J. Appl. Phys.*, **45**, 4182(1974).
- [7] Buck, B. H., et al., *J. Polym. Sci. Symp.*, **1974**(48), 46—60.
- [8] Brown, M., Witsiepe, W. K., *Rubber Age*, **104**, 35(1972).
- [9] Hoeschele, G. K., Witsiepe, W. K., *Angew. Makromol. Chem.*, **1973**(29), 267.
- [10] Witsiepe, W. K., A. C. S., *Polymer Prepr.*, **13**, 588(1972).
- [11] Witsiepe, W. K., "Segmented Polyester Thermoplastic Elastomers," (in Platzner, N. A. J. Ed.), "Polymerization Reactions and New Polymers," (American Chemical Society Series 129), p. 39, 1973.
- [12] Коршак, В. В., Виноградова, С. В., "Гетероцепные полиэфиры", Стр. 157, 1958г. Москва.

THE STUDY ON POLY (TETRAMETHYLENE TEREPHTHATE)- POLY (TETRAMETHYLENE ETHER) MULTI- BLOCK COPOLYMER

Wu Meiyang, Shi Manli, Cheng Youqing,

Chen Chuanfu and Yu Shenhai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Poly (tetramethylene terephthalate)-poly (tetramethylene ether) block copolymers with various contents of hard segments and with soft segments of various molecular weights were prepared. It was shown, that contents of hard segments and molecular weights of soft segments affect the block copolymerization reaction, especially, the formation of homopolymer. The short hard segments can crystallize even with only 2—4 formal units. The polyester-polyether multiblock copolymer with 20 wt% hard segments is melt-spun to give elastic fibers with good elastic recovery.