

从聚酯合成聚酯-聚醚多嵌段共聚物*

吴美琰 程友青 钱春琴

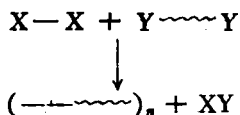
(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

研究直接以聚酯为原料, 合成聚酯-聚醚多嵌段共聚物。研究了反应机理、链段结构对反应的影响以及由此法制备的多嵌段共聚物的链段序列结构。实验结果表明, 链段相容性对聚合法的影响至为重要, 链段相容性不仅决定了所得嵌段共聚物的组成均一性, 而且还决定了某一链段结构的多嵌段共聚物能否用聚合法制备。

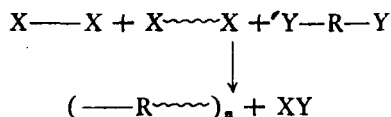
—(A—B)_n—多嵌段共聚物, 通常是由双功能团低聚体或单体, 通过缩聚反应合成的。合成方法可归纳如下:

(1) 不同末端功能团的低聚体进行反应:



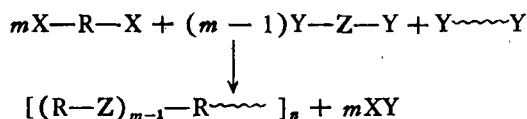
此法可得到交替嵌段结构。

(2) 具有相同末端功能团的低聚体和第三组分偶联:



由此法合成的多嵌段共聚物, 其链段序列结构的规整性, 取决于两低聚体和偶联剂的反应活性。如活性不同, 就会导致链段之一自身相连, 形成长嵌段结构。

(3) 单体在低聚体存在下共缩聚:



这里, X—R—X 同时可和单体 Y—Z—Y 以及具有相同功能团的低聚体 Y—Z—Y 反应, 为其反应特点。多嵌段共聚物的组成多分散性决定于链段相容性程度^[1]。

* 本文曾参加 1984 年中日高分子合成和材料科学双边讨论会; 1984 年 8 月 31 日收到。

以上合成多嵌段共聚物的方法都是以低聚体或单体为原料出发的, 其反应规律也已有较多报道。本文以聚合物为起始原料, 合成嵌段结构基本可控的多嵌段共聚物。这方面的工作, 除了专利文献曾提到聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚乙二醇多嵌段共聚物 (PET-PEG), 可由聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 以及聚乙二醇 (PEG) 合成外^[2], 报道尚不多。由于聚酯-聚醚多嵌段共聚物是一类非常有用的热塑弹性体, 并且改变聚酯硬链段和聚醚软链段的组合, 可以得到一系列不同结构的聚酯-聚醚多嵌段共聚物。因此, 本文将探索由聚合物法合成各种结构的聚酯-聚醚多嵌段共聚物的可能性, 目的是阐明何种链段结构的此类多嵌段共聚物, 适于用聚合物法合成, 同时还讨论了反应机理、链段序列结构以及由本法所制多嵌段共聚物的力学性能。

实 验 方 法

模型化合物聚对苯二甲酸聚四亚甲基醚二酯, 由分子量为 2000 的聚四亚甲基醚二醇 (PTMG) 和 N, N'-对苯二甲酰-双-ε-己内酰胺在 200℃ 缩聚而成, 方法详见文献 [3]。

¹H-NMR 由 250 兆超导核磁谱仪测定, 溶剂 CDCl₃, 扫描宽度 3000HZ, 内标 TMS。¹³C-NMR 由 JEOL FX-100 NMR 谱仪测定, 扫描宽度 6000HZ, 脉冲 90°, 质子噪声去偶, 以 CDCl₃ 为溶剂, 兼做内标 (76.94ppm)。样品在测定前经乙醇抽提处理。

力学性能是在 Instron 1122 仪器上在室温下测定。样品从 5% CHCl₃ 溶液浇注成膜, 40℃ 真空干燥, 120℃ 温度下退火。

结 果 与 讨 论

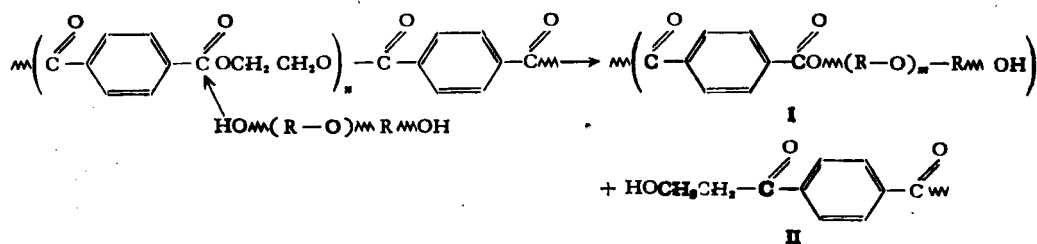
嵌段共聚合反应

聚酯-聚醚多嵌段共聚物通常是由对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和乙二醇 (或丁二醇) 出发和聚醚进行反应而制备 (即属于上述第 3 种方法类型), 为方便讨论, 本文将此法称为单体法。而聚合物法则是直接以聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 或聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 为起始原料和聚醚进行反应, 制备聚酯-聚醚多嵌段共聚物。其合成方法如下:

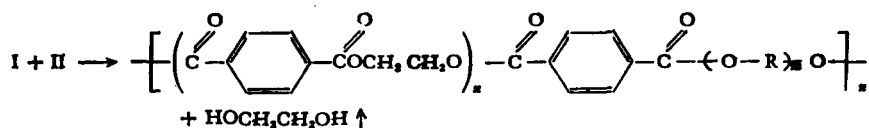
将市售 PET 或 PBT ($[\eta] = 0.6-0.9\text{dl/g}$) 在催化剂 (例如 TiO(COO·COOK)₂, Zn(OAc)₂) 的存在下, 和分子量为 1000—2000 的端羟基聚醚在氮气下, 260℃ 共熔融, 在此温度搅拌反应 1 小时, 然后抽真空, 在真空下继续反应 2 小时。如果链段结构选择匹配, 即可制得特性粘数 $[\eta]$ 为 1.4dl/g 的聚酯-聚醚多嵌段共聚物。 $[\eta]$ 在 30℃ 间甲酚中测定。

以上反应过程的反应机理看来是按醇解和缩聚反应两步进行的。

1. 醇解反应 当聚酯和聚醚在催化剂的作用下共熔融时, 聚醚的端羟基进攻聚酯大分子的酯键, 聚酯链被醇解切断。其断端以 I 和 II 表示。这时分子量下降。



(2) 缩聚反应 I 和 II 缩聚反应生成聚酯-聚醚多嵌段共聚物, 并在此反应过程中释出小分子二元醇:



因此, 总的反应过程可以描述为, 由大分子二元醇取代聚酯分子链中小分子二元醇的过程。此反应机理用红外光谱分析缩聚反应馏出物得到了证实(图 1)。当以 PET 为起始原料时, 反应馏出物的主要成分是乙二醇 (1080cm^{-1} 是乙二醇的特征峰, 3400cm^{-1} 是 OH 峰), 当以 PBT 为起始原料时, 则馏出物主要是丁二醇 (1050 和 3400cm^{-1})。

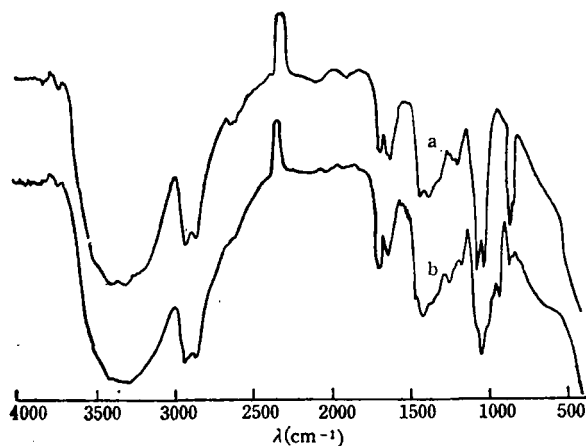


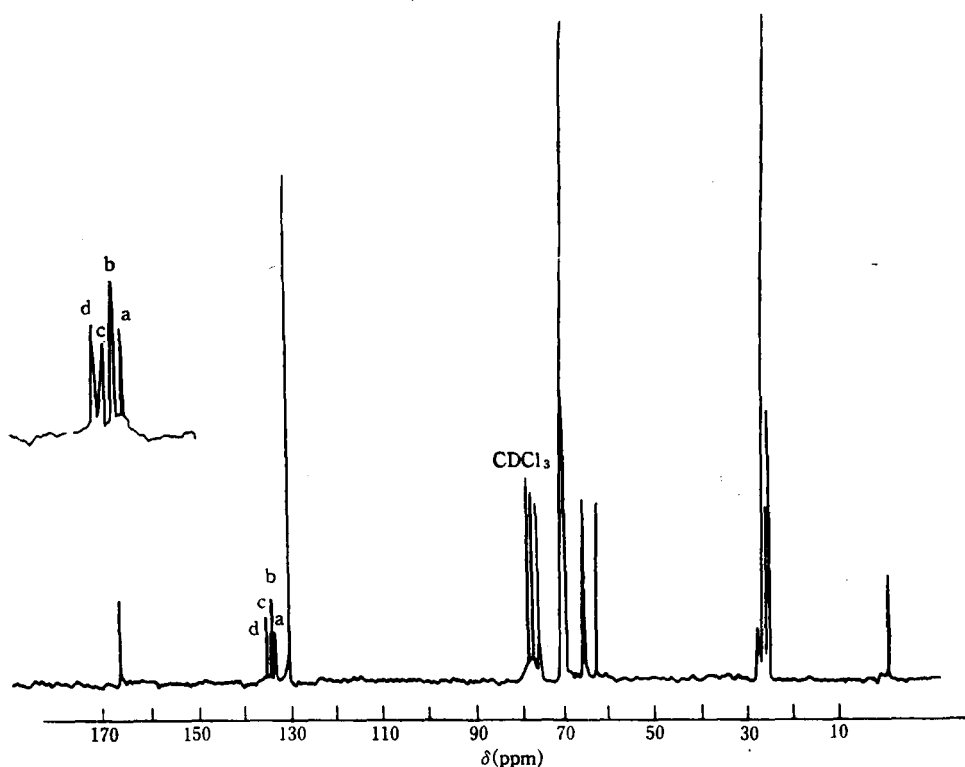
图 1 缩聚馏出物的红外谱图

(a) PET 和 PTMG 为起始原料; (b) PBT 和 PTMG 为起始原料

将所得聚酯-聚醚多嵌段共聚物经乙醇抽提后溶于 CDCl_3 , 测 $^1\text{H-NMR}$, 以确证其嵌段结构。因为反应产物多嵌段共聚物溶于氯仿, 而原料聚酯不溶于氯仿, 原料聚醚溶于乙醇。 $^1\text{H-NMR}$ 谱表明, 聚酯芳环质子的化学位移在 $\delta 8.05\text{ppm}$, 而和芳酯基相连的对苯二甲酸酯的 CH_2 质子峰的化学位移则随聚酯结构而异, 当聚酯链段是 PBT 时, 在 $\delta 4.3-4.4\text{ppm}$; 当聚酯链段是 PET 时在 $\delta 4.64\text{ppm}$, 这时在 4.3ppm 处出现的峰是和 PET 芳酯基相连的 PTMG 的 CH_2 质子峰。和醚键相邻的 CH_2 质子峰则随聚醚结构而迁移, 当聚醚为聚四亚甲基醚 (PTMG) 时为 $\delta 3.4\text{ppm}$, 当聚醚为聚乙二醇 (PEG) 时为 $\delta 3.6\text{ppm}$ 。

链段序列结构

由单体法合成聚酯-聚醚多嵌段共聚物时, DMT 可以和乙二醇反应也可和聚醚二元醇反应, 因此, 有软链段的长嵌段生成^[4]。设想由聚合物法制备相应的多嵌段共聚物, 链段序列结构应决定于聚醚端羟基进攻聚酯分子链的位置, 那么是否也会形成这种长嵌段? 由 $^{13}\text{C-NMR}$ 测定由聚合物法制备的, PET 含量为 $21\text{wt}\%$ PTMG 分子量为 1000 的样品, 结果表明它的芳环季碳峰为四重峰(图 2), 此四峰 (a、b、c、d) 分别表示多嵌段共聚

图2 PET (21)-PTMG (1000) 的 ^{13}C -NMR 谱

物中的以下三素组结构:

峰	三素组结构	$\delta(\text{ppm})$
b	E-T-E	133.396
a	P-T-E (P 侧)	133.061
d	E-T-P (E 侧)	134.127
c	P-T-P	133.784

T、E、P 符号分别表示 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$; $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$; 和 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 。

E-T-E 三素组属 PET 结构; E-T-P (或 P-T-E) 是聚酯连接聚醚的结构; 而 P-T-P 则表示两个聚醚链段通过 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$ 相连, 形成聚醚长嵌段。P-T-P 三素组结构的化学位移, 由图 3 模型化合物聚对苯二甲酸聚四亚甲基醚二酯的芳环季碳的化学位移所确证。该模型化合物只有一个 $\delta 133.784\text{ppm}$ 芳环季碳峰, 和图 2C 峰的化学位

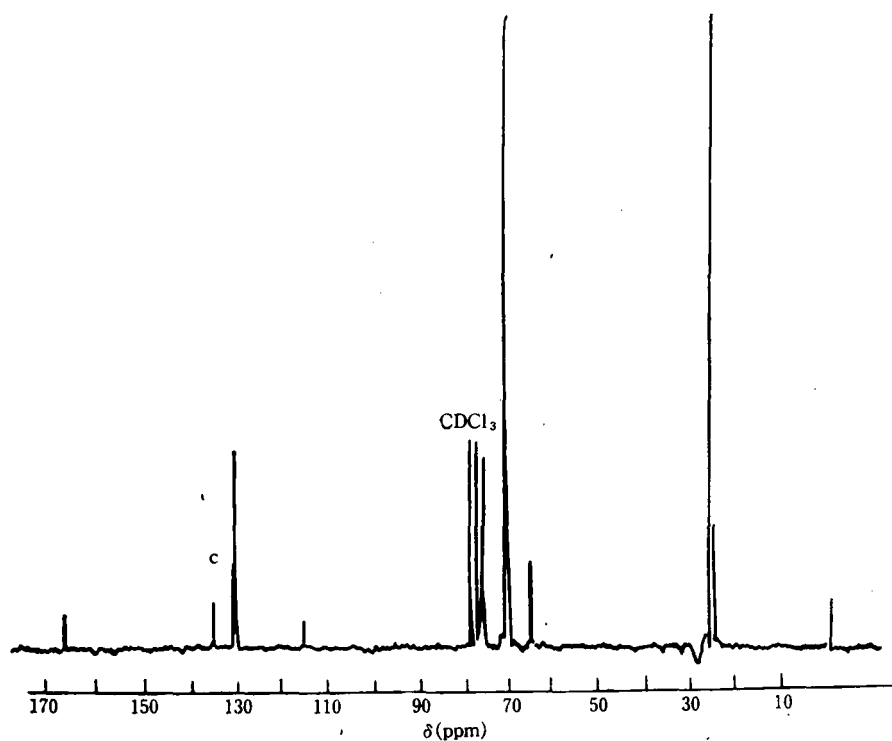
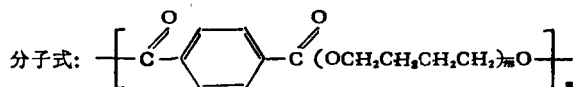


图3 模型化合物聚对苯二甲酸聚四亚甲基醚二酯的 ^{13}C -NMR 谱



移相同。P-T-P 结构的存在,表明由聚合物法制备聚酯-聚醚多嵌段共聚物,同样也会存在聚醚长嵌段,并且具有和单体法合成者相似的无规嵌段结构^[4]。

不同链段结构的影响

在单体法中,不同链段结构对嵌段共聚反应以及聚合物组成均一性的影响,主要是链段相容性的影响。不同链段结构的相容性程度,有如下次序^[1]:

当软链段聚醚相同时 $\text{PBT} > \text{PET}$

当硬链段聚酯相同时 $\text{PEG} > \text{PTMG} > (\text{PTMG-PPG}) > \text{PPG}$

为研究链段结构对聚合物法的影响,合成了不同结构的聚酯-聚醚多嵌段共聚物,列于表1,并以溶解度试验粗略地评价所得多嵌段共聚物的组成均一性。如果组成均一性差,可以分离出大量氯仿不溶物和大量乙醇可溶物。红外光谱分析表明(比较 1120cm^{-1} 的 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 1270cm^{-1} 的 $=\text{C}-\text{O}-$ 的振动强度^[1],氯仿不溶组分是未反应的均聚酯,或是硬段聚酯含量大大高于平均组成的共聚物。乙醇可溶组分则是高聚醚含量的低分子量共聚物。

表1结果表明, PBT 和 PTMG 或 PEG 反应,可以合成 $[\eta]$ 在 1.3—1.8 以上,不含氯仿不溶物的组成均一的 PBT-PTMG 和 PBT-PEG 多嵌段共聚物。但是当以 PET

为原料时,应用聚合物法就有条件限制,当 PTMG 的分子量为 2000 时,不能得到预计组成和性能的 PET-PTMG, 并且 $[\eta]$ 也低。但是,这在单体法是可以得到的^[1]。只有当 PTMG 的分子量降为 1000 时,方可由聚合物法制得 $[\eta]$ 为 1.4, 组成均一的 PET-PTMG 多嵌段共聚物(试比较表 1, No. 5、6 和 8、9) 显然这是因为分子量下降,促进了链段相容性,同时也由于聚醚端羟基的浓度随分子量下降而增高,因此有利于第一步醇解反应。欲通过聚合物法从环氧丙烷-四亚甲基醚共聚醚 (PPG-PTMG) 和 PBT 或 PET 反应制备相应的多嵌段共聚物,都未能成功(表 1, No. 10 和 11), 显然,这是由于相容性更差的原因。然而这类嵌段共聚物可以成功地由单体法制备。不出所料, PBT 或 PET 和相容性最差的聚环氧丙二醇(PPG) 则完全不能反应。因为在反应温度下完全不混溶^[1]。

以上结果表明,不同结构的聚酯和聚醚的相容性程度对聚合物法的影响,比对单体法更大。它不仅决定所得多嵌段共聚物的组成均一性,而且决定是否可用此法合成具有预定链段组成和性能的多嵌段共聚物。但是不同链段的相容性程度的次序则仍然和单体法时所观察到的相同。

链段组成比控制

嵌段共聚物的链段组成比,直接影响其性能和形态结构。由聚合物法合成聚酯-聚醚多嵌段共聚物,链段组成比由原料聚酯和聚醚的比例控制。表 2 比较了不同结构的聚酯-聚醚多嵌段共聚物,链段组成比的 NMR 分析值和按原料比的计算值。表 2 结果表明,

表 1 不同链段结构的比较

编 号 No.	链 段 结 构	聚酯链段* 含量 (wt%)	聚醚链段 分子量	$[\eta]$ (dl/g)	CHCl ₃ 不溶 (%)	C ₂ H ₅ OH 可溶 (%)	溶 点 (°C)
1	PBT-PTMG	21	2000	1.30	0	5.70	159-162
2	PBT-PTMG	30	2000	1.86	0	1.47	172-178
3	PBT-PTMG	40	2000	1.73	0	1.37	207-211
4	PBT-PEG	30	2000	1.40	0	4.20	155-160
5	PET-PTMG	21	2000	0.77	0	45.60	—
6	PET-PTMG	30	2000	0.92	10.4	12.30	—
7	PET-PEG	30	2000	1.02	6	25.64	213-227
8	PET-PTMG	21	1000	1.41	0	9.50	148-156
9	PET-PTMG	30	1000	1.46	0	5.80	178-184
10	PBT-(PPG-PTMG)	21	2000	0.065	14.1	31.44	—
11	PET-(PPG-PTMG)	21	2000	0.045	16.5	76.80	—
12	PBT-PPG	21	2000	—	19.9	80.10	—
13	PET-PPG	21	2000	—	20.8	79.20	—

* 聚酯链段含量为计算值。

相容性较好的体系(例如 PBT-PTMG 和 PBT-PEG) 以及聚醚分子量较低的 PET-PTMG(1000) 体系,其链段组成比的分析值和计算值接近,因此,这类多嵌段共聚物有较好的组成均一性,并且链段组成比可以比较好的控制。但是链段相容性差的体系,组成均一性也差,如 PET-PTMG(2000),其组成比偏离于所期望的计算值。

表 2 $^1\text{H-NMR}$ 分析链段组成比

多嵌段共聚物的 链段结构	链段组成比(重量比)			
	按投料量计算值		$^1\text{H-NMR}$ 测定值**	
	聚 酯 (%)	聚 醚 (%)	聚 酯 (%)	聚 醚 (%)
PBT-PTMG(2000)*	21	79	22.3	77.7
PBT-PTMG(2000)	30	30	32.1	67.9
PBT-PEG(2000)	21	79	23.1	76.9
PET-PTMG(2000)	21	79	28.1	71.9
PET-PTMG(1000)	21	79	22.6	77.4
PET-PTMG(1000)	30	70	30.9	69.1

* 括号中值为聚醚分子量； ** 样品在测前用乙醇抽提 4 小时。

力学性能

多嵌段共聚物的强度性能和 $[\eta]$ 有关, 从表 3 可知, 较高 $[\eta]$ 的聚酯-聚醚多嵌段共聚物有较高的强度。从 PBT-PTMG 由聚合法可制得抗拉强度为 $300-350 \text{ kg/cm}^2$, 断裂伸长为 1000% 左右的热塑弹性体。图 4 是组成比相同, 分别由“单体法”和“聚合法”合成的 PBT-PTMG 的应力-应变曲线, 图 4 结果表明, 由聚合法制备的多嵌段共聚物的力学性能可以和单体法所制得者相媲美。

表 3 强度性能

多嵌段共聚物	$[\eta]$ (dl/g)	抗张强度 (kg/cm^2)	断裂伸长(%)
PBT(21)-PTMG(2000)	1.20	200	837
PBT(30)-PTMG(2000)	1.80	312	1065
PBT(30)-PTMG(2000)	2.44	360	1069
PBT(40)-PTMG(2000)	1.73	334	979
PBT(30)-PEG(2000)	1.40	212	852

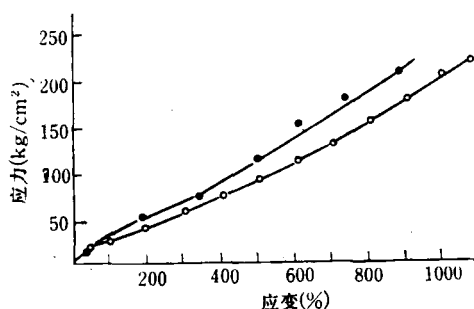


图 4 多嵌段共聚物的力学性能
—○—单体法； —●—聚合法

由于原料 PET 或 PBT 都是重要的工业产品, 因此, 研究聚合法有潜在的实用意义。例如, 可以利用聚酯生产过程的废料, 制备热塑弹性体。

参 考 文 献

- [1] Wu Meiyen, Zhang Dong, Chen Chuanfu, Qian Chunqin, Proceeding of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Beijing, 1979, p. 266.
- [2] 须本操, 日本特许公报 49-46400, 1974.
- [3] 钱人元、吴美琰, 科学通报, 1983, 136
- [4] 陈传福、汪月定、吴美琰, 高分子通讯, 1983, 408.

THE SYNTHESIS OF POLYESTER-POLYETHER MULTIBLOCK COPOLYMERS FROM POLYESTERS

WU Meiyen, CHENG Youching and QIAN Chunqian

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

A polymeric method was explored for the preparation of polyester-polyether multiblock copolymers using polyesters and polyethers as starting materials. The mechanism of the reaction and the effect of the segment structure on it, the segment sequence of the block copolymers prepared have been studied. It has been shown that to the polymeric method the degree of compatibility between starting polyester and poly ethers is of paramount importance which determines not only the compositional homogeneity of the block copolymers formed but also the success of the polymeric method to get the block copolymers of the expected structure.