

聚醚酯弹性体的中试合成与表征

贺高红¹ 张元礼² 吴佩华² 陈颖² 石艳³ 付志峰³ 曹鼎^{1,2,3*}

(1.大连理工大学化学工程学院,膜科学与技术研发中心,精细化工国家重点实验室,大连 116024;

2.中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司,辽阳 111003;

3.北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

摘 要 采用对苯二甲酸(PTA)法即直接酯化法实现了聚醚酯弹性体的中试合成,在 210~240℃缩聚反应得到一系列的聚醚酯产品。经过测试发现,聚醚酯中试产品具有较好的拉伸强度和弹性,并且热稳定性好,具有很好的工业化生产前景。

关键词 中试生产,聚醚酯弹性体,直接酯化

Synthesis and characterization of polyether ester elastomer in pilot scale

He Gaohong¹ Zhang Yuanli² Wu Peihua² Chen Ying² Shi Yan³ Fu Zhifeng³ Cao Ding^{1,2,3}

(1.State Key Laboratory of Fine Chemicals,Membrane Science and Technology Research Center,

School of Chemical Engineering,Dalian University of Technology,Dalian 116024;2.Liaoyang

Petrochemical Company,PetroChina Co.,Ltd.,Liaoyang 111003;3.State Key Laboratory

of Chemical Resource Engineering,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029)

Abstract In pilot scale, the direct esterification synthesis of polyether ester was achieved using PTA, the polycondensation of polyether ester products were obtained at 210~240℃.The tests showed that the polyether esters had good performances in terms of the tensile strength,the elongation at break and thermal stability.So the polyether ester in pilot scale maintained the potential for the industrial production.

Key words pilot scale,polyether ester elastomer,direct esterification

聚醚酯弹性体(TPEE)是一种有优越性能且应用广泛的热塑性弹性体^[1],它是以结晶性高熔点芳香族聚酯硬链段[如聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)]或脂肪族聚酯[如聚丙交酯(PLLA)、聚乙交酯(PGA)、聚己内酯(PCL)等]与玻璃化转变温度较低的聚醚软链段[如聚乙二醇醚(PEG)、聚丙二醇醚(PPG)、聚丁二醇醚(PTMG)等]组成的嵌段共聚物。TPEE多嵌段共聚物其硬链段聚酯的刚性、极性和结晶性使它具有好的高温性能和抗油、抗溶剂性,软链段聚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]。TPEE研究始于20世纪40年代末期,当时的主要目的是为了改善聚酯的染色性能。杜邦公司在进行对苯二甲酸乙二醇酯聚合时,加入部分聚乙二醇醚,得到的共聚物具有一定亲水性,提高了产品的染色效果。杜邦公司

于1972年率先将该亲水性的聚醚酯(Hytrel)推向市场^[3]。此后,荷兰、美国、日本等国的其他企业相继推出聚酯类热塑性弹性体。目前,国外杜邦、DSM、LG、Eastman Chemical和GE等10数家生产厂商占据了TPEE的主要市场份额,开发出了一系列牌号的聚醚酯产品。

我国对聚醚酯弹性体材料的研究起步较晚,从20世纪70年代末才开始出现相关报道,在此领域的国内科研单位有中科院化学所、成都晨光化工研究院等。顾群和兰建武等的工作为聚醚酯纤维的成本降低和性能改善作出了很大的贡献^[4-5]。国内TPEE产业规模较小,产品停留在中低档水平,汽车配件等领域几乎都采用进口产品。

基于聚醚酯具有优异的性能和良好的市场前景,在PBT-PTMG小试的基础上^[6-7],本课题组开

基金项目:国家自然科学基金(51203008和51373021)

作者简介:贺高红(1966-),女,博士,教授,主要研究方向为膜分离过程、环保和过程工业节能改造。

联系人:曹鼎。

展中试及工业化研究,开发聚醚酯工业化产品,并对其产品进行一系列的性能测试。

1 实验部分

1.1 原料与设备

对苯二甲酸(PTA,优级品),辽阳石化公司;1,4-丁二醇(BG,化学纯),天津光复化学试剂公司;聚丁二醇醚(PTMG,数均分子量 $M_n = 1000$,纤维级),日本三菱化工公司;钛酸四丁酯、苯酚、1,1,2,2-四氯乙烷,北京化学试剂公司;抗氧剂 1010(化学纯),四川晨光研究院。

抽真空系统:旋片式真空泵,麦氏真空规;温控系统:夹套热油加热,数显温控仪;反应系统:酯化-缩聚双釜流程反应装置。

1.2 实验过程

(1)将 BG、PTMG 与 PTA 等按照一定的摩尔比加入聚合釜中[如质量比 PTA:PTMG $\approx$ 50:50,得到的产物 JM-X(50:50)表示,其中 X 表示实验编号],加入适量的催化剂钛酸四丁酯等,氮气置换 2 次。

(2)设定温度在 230℃ 左右,常压下物料熔融后进行酯化反应,出水时分馏柱顶温约 100℃ 左右,待分馏柱顶温降到 80℃ 时,结束酯化反应。

(3)补加催化剂,继续升温至 260~280℃,缓慢减压至高真空度,缩聚反应 2~3h 结束。

(4)氮气保护下出料。

1.3 测试与表征

特性黏度 $[\eta]$ 采用一点法测得,以 m (苯酚): m (1,1,2,2-四氯乙烷)=6:4(质量比)的混合溶液为溶剂,于 25℃ 下在乌氏黏度计上测定;热分析在氮气气氛下(20mL/min)用差示扫描量热仪(DSC, 204F1 型,NETZSCH 公司)来进行,温度范围-100~260℃(或者室温~300℃),升温速度 10℃/min;采用核磁共振谱仪($^1\text{H-NMR}$, AV 600 型,德国 Bruker 公司)进行测试,溶剂 CDCl_3 ,以四甲基硅烷(TMS)为内标;按照 GB/T 1040—2008,在电子万能实验机上测试其室温下的拉伸性能,得到应力-应变曲线和拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR37 型,德国 Bruker 公司)进行测试,将聚醚酯配成质量分数 10% 的氯仿溶液,流延成膜法制样,制得的膜在 50℃ 真空烘箱中干燥 10h 用于 FT-IR 测试;采用凝胶渗透色谱仪(GPC, Waters GPCV2000 型)将聚合物加热溶于间甲酚中测定样品的分子量及分布情况;采用热重分析测试仪(TG, TG209C 型,

NETZSCH 公司)对样品进行测试,氮气气氛,升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 聚醚酯共聚物的分子结构分析

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 为 PTMG-1000 和 JM-26(55:45)的 FT-IR 谱图。由曲线(a)可知,2940.9 和 2861.8 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的不对称收缩峰,1127.2 cm^{-1} 处为 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩吸收峰,3457.8 cm^{-1} 处为羟基的特征峰。

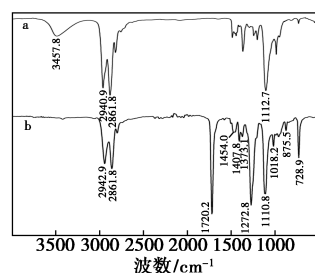


图 1 PTMG-1000(a)和 JM-26(55:45)(b)的 FT-IR 谱图

将图 1 曲线(b)与文献[8]对比,可以看出部分特征峰与 PBT 相近:1720.2 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1272.8 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$), 1018.2 cm^{-1} (CH)苯环, 875.5 cm^{-1} (CH)苯环, 728.9 cm^{-1} (CH)苯环。再与图 1 曲线(a)对照, $-\text{CH}_2-$ 不对称收缩峰 PTMG-1000(2940.9 和 2861.8 cm^{-1})和聚醚酯(2942.9 和 2861.8 cm^{-1})波数相近,酯基($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$)特征吸收峰在聚醚酯(1110.8 cm^{-1})上相对 PTMG-1000(1127.2 cm^{-1})略有偏移,说明聚醚成功嵌入到了聚醚酯中。PTMG-1000 在 3500 cm^{-1} 处的羟基特征峰,在聚醚酯中未出现,上述变化说明 PTMG-1000 的聚醚嵌段已经嵌入 PBT 链段之中,同时由于共缩反应的发生,PTMG-1000 中端羟基已基本消失。

2.1.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

JM-26(55:45)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2。由图可知, $\delta = 3.746$ 和 1.619 处质子峰的出现是 PTMG-1000 嵌入 PBT 链段的有力证明,这一结果与 FT-IR 结论一致。参照文献[9],通过对 JM-26(55:45)的核磁谱图进行计算:依据 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, $\delta = 4.433$ 或者 1.972 处的峰面积与 $\delta = 4.362$ 处的峰面积比,可以得到核磁计算 BT 单元与 PTMG 单元的摩尔比为 $(0.85 + 0.037)/0.173$,约为 5.1:1,而理论投料比(质量比 PTA:PTMG=55:45,摩尔比为 6.0:1)下,BT 单元与 PTMG 单元的

理论摩尔比为 $[(6.0-1)/1=5:1]$ 。因此,核磁计算的 BT 与 PTMG 摩尔比 5.1:1 和理论值摩尔比 5:1 十分接近。依据 1.972 处的峰面积与 3.746 处的峰面积比可以计算出每个大分子上的 BT 单元数,约为 22(0.804/0.037 或者 0.85/0.037)。依据 BT 单元的分子量 220 和 PTMG 酯化单元的分子量 (1130) 可以计算两种硬段与软段单元的质量比为 $(220 \times 22)/(1130 \times 22/5.0) = 97/100$ 。因此,聚醚酯软硬段摩尔比与投料比十分接近,说明酯化过程中聚醚稳定,没有发生明显的降解副反应,其他的副反应也不明显。其他部分产物理论投料与核磁计算值见表 1。

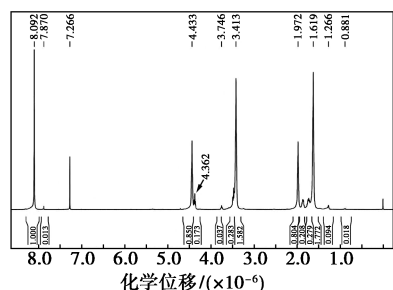


图 2 JM-26(55:45)的 ^1H -NMR 谱图

表 1 部分产物的理论投料比与核磁计算软硬比的数据汇总

样品	JM-26	JM-32	JM-53
PTA:PTMG 投料质量比	55:45	40:60	48:52
PTA:PTMG 投料摩尔比	6.00:1	4.00:1	5.56:1
BT:PTMG 摩尔比理论值	5.00:1	3.00:1	4.56:1
BT:PTMG 摩尔比计算值	5.10:1	2.80:1	4.16:1

2.2 聚醚酯分子量及分布的测试方法

不同配方样品聚醚酯黏度的测试结果见表 2。由表可知,在添加一定量的防醚剂和稳定剂后,聚醚酯的相对黏度基本都在 1.0 以上,满足聚醚酯的应用要求。

表 2 不同配方样品聚醚酯的黏度

组别	$C/(\text{g} \cdot \text{dL}^{-1})$	t/s	η_r	$[\eta]$
JM-17(60:40)	0.0992	108.3033	1.06896	0.6798
JM-19(60:40)	0.0998	109.4667	1.0844	0.7854
JM-21(60:40)	0.1020	106.8167	1.05429	0.5229
JM-24(55:45)	0.0988	106.8500	1.05461	0.5430
JM-26(55:45)	0.0982	108.2933	1.06886	0.6857
JM-40(62:38)	0.1052	112.8777	1.11411	1.0459
JM-41(50:50)	0.0950	111.7025	1.10251	1.0442

注: C 为溶液浓度; t 为流出时间; η_r 为相对黏度。

JM-56(55:45)的 GPC 曲线见图 3。由图可知, $\log M_w$ 基本为正态分布,没有拖尾现象,说明产物中只有一种缩聚物,反应完全。

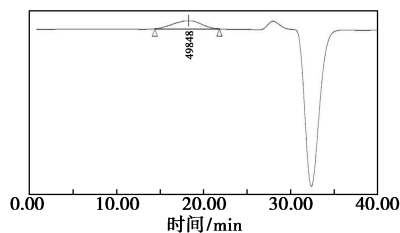


图 3 JM-56(55:45)的 GPC 曲线图

其他样品的 GPC 法测定的分子量和分子量分布结果见表 3。由表可知, $M_n = 40000 \sim 60000$, 分子量分布指数 (PDI) 在 1.8~2.4 之间。聚醚量较高的样品,如 JM-32(50:50), JM-53(48:52), JM-48(48:52), JM-54(48:52), 分子量分布相对较窄,最高的 32 号样分子量分布最窄,分布指数 D 为 1.58; 聚醚量最低的 21 号样数均分子量最低,分子量分布最宽,分子量分布指数 PDI 为 2.41。原料用量相同的 JM-60(58:42)和 JM-64(58:42)的数据十分接近,说明实验的重现性较好。聚醚用量对分子量没有可以观察到的影响,说明聚醚的活性在反应中没有明显变化,在反应过程中没有发生明显的副反应。GPC 曲线中没有拖尾的现象,这也进一步说明聚醚没有发生降解等明显的副反应。

表 3 部分聚醚酯样品的分子量和分布数据
(按硬软比例逐渐减小排列)

产物	M_n	M_w	M_p	M_z	PDI
JM-21(60:40)	35300	85000	45200	185300	2.41
JM-60(58:42)	41100	83700	58800	149600	2.04
JM-64(58:42)	43900	94800	57500	190000	2.16
JM-56(55:45)	42100	76700	49800	132600	1.82
JM-43(50:50)	41300	93600	58700	186900	2.27
JM-53(48:52)	42800	88300	58600	168500	2.06
JM-32(50:50)	45300	82800	67200	136100	1.83
JM-48(48:52)	41300	82200	59300	153000	1.99
JM-54(48:52)	53100	105600	68400	193300	1.99

注: M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量; M_p 为峰位分子量; M_z 为 z 均分子量; PDI 为分子量分布指数。

2.3 DSC 和 TG 分析

部分聚醚样品的 DSC 和 TG 曲线见图 4。

由图 4(a)可知,图中没有清晰地显示出玻璃化转变温度,其中原因可能是因为共聚物的软段和硬段的相容性比较好,使得微相分离程度大幅度的减少,使微小的玻璃化转变温度不能被轻易测试出来。对比不同配方的产物,由于硬段 PBT 具有更多的热力学稳定的芳香族重复单元,因此当 PTA 含量高时,产物具有更高的熔点,更窄的熔限(T_m)范围。

由图 4(a)还可知,聚醚酯的熔点随着 PTMG 的增大而减小。PBT-PTMG 聚醚酯的熔点随聚醚

含量的增加而降低并且熔限变宽。这主要是由两方面的原因引起,一方面 PTMG 聚醚链段引入 PBT 链段中,使得整个分子链的刚性下降,结晶的完整性降低,从而导致 PBT-PTMG 聚醚酯的熔点降低。PTMG 均聚物的熔点在 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间,即使在 JM-85(45:55)中也没有在此区间出现熔点,说明没有未参与聚合的聚醚。另一方面,共聚物由于共聚作用引起可结晶链段长度缩短,结晶的完整性降低,晶粒尺寸变小,从而使熔点降低。

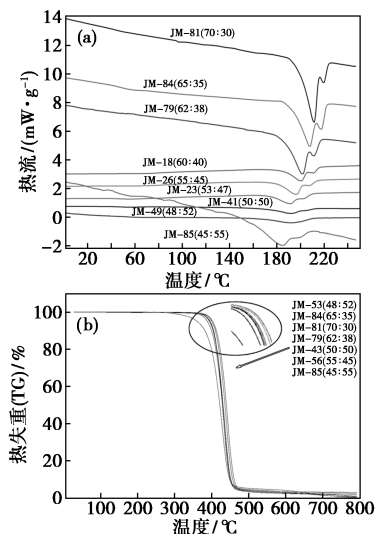


图4 部分聚醚样品的 DSC(a)和 TG(b) 曲线图

由图 4(b) 可知,除 JM-85(45:55)外, JM-53(48:52)、JM-43(50:50)、JM-56(55:45)、JM-79(62:38)、JM-80(65:35)和 JM-81(70:30)的 TG 曲线基本处于重叠状态,说明改变条件及配方对聚醚酯的热稳定性没有明显影响。TPEE 具有优异的耐热性能。热失重温度是评价聚合物热性能的重要参数。热失重温度越高,表明聚合物的耐热性能越好。如图所示,聚醚酯样品都只有 1 个热失重台阶,表明所添加的聚醚都很好参与了共缩聚合反应。升温曲线表明,TPEE 自 300°C 开始失重,至 400°C 发生明显的失重。聚醚添加量高达 55% 的 JM-85(45:55)在 258°C 开始有失重,但是失重 5% 的温度与 JM-43(50:50)相差大约 33.9°C ,而失重 50% 和 75% 的温度相差分别为 8.9 和 6.9°C ,说明聚醚酯的耐热性能较好。

2.4 力学性能分析

拉伸性能是聚合物力学性能中最重要、最基本的性能之一。通过拉伸实验提供的数据,可对高分子材料的拉伸性能做出评价。样品的拉伸性能和邵氏硬度测试结果见表 4。由表可知,通过对比各批次聚醚酯样品的相关性能,发现随着聚醚酯中软链

段的增加,聚醚酯的硬度和拉伸强度会降低,而断裂伸长率会升高。这对今后聚醚酯的加工应用会有指导意义。在实验中发现抗氧剂对于产物黏度、力学强度的重现性非常重要。不加入一定量的抗氧剂,在缩聚过程中体系中有降解发生,不同批次的样品测试结果差异性大。

表4 聚醚酯样品的拉伸性能和邵氏硬度测试结果

编号	杨氏模量/ MPa	拉伸强度/ MPa	断裂 伸长率/%	硬度 (D)
JM-12(60:40)	256.9	16.2	—	97.1
JM-18(60:40)	197.7	19.8	493.8	61.0
JM-19(60:40)	224.5	22.1	441.9	66.0
JM-23(53:47)	176.2	13.8	—	59.0
JM-26(55:45)	169.9	21.6	530.6	59.0
JM-43(50:50)	142.2	18.6	629.0	53.7
JM-49(48:52)	115.4	16.2	656.6	51.7

3 结语

成功实现了采用中试生产工艺通过 PTA 直接酯化法合成聚醚酯弹性体。当前聚醚酯在工业中特别是汽车工业中使用量很大,具有非常大的市场需求。但目前国内的基础研究相对较薄弱,工业生产规模较少,产品的品种特别是高中端产品较少。通过中试研究,得到了性能较好的聚醚酯,具有较好的市场潜力,为进一步开展聚醚酯工业化生产技术的研究提供了一定基础。

参考文献

- [1] Darda P J, Hogendoorn J A, Versteeg G F, et al. Reaction kinetics of polybutylene terephthalate polycondensation reaction [J]. Aiche Journal, 2005, 51(2): 622-630.
- [2] 吴佩华. 聚醚酯热塑性弹性体的发展概况 [J]. 化工科技市场, 2010, 33(8): 37-39.
- [3] 陈国权, 邱有德. 热塑性聚醚弹性体海特利尔 (Hyterl) 的性能与应用 [J]. 塑料工业, 1990(6): 55-57.
- [4] 顾群. 聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙二醇醚热塑性弹性体的合成、结构与性能 [D]. 成都: 四川联合大学, 1998.
- [5] 兰建武. 聚醚酯弹性纤维的制备、结构与性能 [D]. 成都: 四川大学, 1999.
- [6] 宋智博. 聚醚酯热塑性弹性体合成 [D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [7] 刘西琪, 宋智博, 王子镐, 等. 亲水性聚醚酯嵌段共聚物的制备 [J]. 弹性体, 2008, 18(4): 35-39.
- [8] 阎家宾, 张玉昆. 聚合物物理化学手册 (第三卷) [M]. 北京: 中国石化出版社, 1995, 192-194.
- [9] Chen J, Chen D, Huang W, et al. A one pot facile synthesis of poly(butylene terephthalate)-block-poly(tetramethylene oxide) alternative multiblock copolymers via PROP method [J]. Polymer, 2016, 107: 29-36.

收稿日期: 2017-02-18

修稿日期: 2017-05-19