

三己内酰胺基磷对聚己二酸丁二醇酯预聚体的扩链反应

陈雪荣 赵京波*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 以三己内酰胺基磷 (TCP) 为扩链剂, 在减压条件下, 对低相对分子质量的聚己二酸丁二醇酯 (PBA) 进行熔融扩链。研究了扩链温度、扩链剂用量、预聚体的结构和制备方法等对扩链反应的影响。结果表明, 在 PBA/TCP 的摩尔比为 3, 反应温度为 180 °C, 反应时间为 2 h 时的最佳反应条件下, 经扩链反应后, 预聚体的数均相对分子质量由 5 459 增加到 9 627, 重均相对分子质量由 11 730 增加到 72 255。由此可获得高相对分子质量的脂肪族聚酯。

关键词: 聚己二酸丁二醇酯; 三己内酰胺基磷; 扩链反应

中图分类号: TQ323.41

缩聚-扩链法是一种重要的合成高相对分子质量聚酯的方法。该法是在缩聚法获得聚酯的基础上, 利用扩链剂进一步提高其相对分子质量。该法可以在短时间内大幅度地提高其相对分子质量, 替代传统的固相缩聚法, 具有便捷、高效、设备投资低等优点, 因此近十多年来在国内外很受重视^[1-4]。扩链反应中所用的扩链剂可根据聚酯端基的不同来选择。目前常用的扩链剂如二异氰酸酯类、二酸酐、二酰氯等, 适用于端羟基聚酯的扩链; 而 咪啉、双环氧化合物, 则适用于端羧基预聚体^[5]。

三己内酰胺基磷 (TCP) 作为扩链剂, 在聚酰胺的扩链及 PET 聚酯-聚苯醚共混增容中有研究报道^[6-8]。Akkapeddi 等在研究 TCP 对聚酰胺扩链时认为, TCP 使聚酰胺的端羧基活化, 形成活性酰胺结构, 再与氨基反应, 使相对分子质量提高。目前关于 TCP 扩链聚酯, 尚缺乏系统的研究报道。

本文采用溶液法及熔融缩聚法合成低相对分子质量的聚己二酸丁二醇酯 (PBA), 研究了三己内酰胺基磷对 PBA 的扩链反应。结果表明, 该扩链反应能够显著地提高 PBA 的相对分子质量。并对其扩链机理进行了初步的探讨。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

己二酸, 化学纯, 北京化工厂, 使用前重结晶二次; 丁二醇, 分析纯, 上海试剂一厂, 减压重蒸; 二丁基氧化锡, 98%, ACROS ORGANICS 公司; 二甲苯, 分析纯, 北京世纪红星化工有限公司, 经金属钠回流除水; 三氯化磷, 分析纯, 天津试剂一厂; 己内酰胺, 化学纯, 北京西中化工厂; 三乙胺, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司, 以无水硫酸钠干燥。

1.2 扩链剂 TCP 的合成^[8]

将 37.35 g (0.33 mol) 己内酰胺溶于 100 mL 四氢呋喃后加入 500 mL 三口烧瓶中, 再加入 46 mL (0.33 mol) 三乙胺, 控制反应温度在 0~5 °C 之间, 将 8.7 mL (0.10 mol) 三氯化磷用 20 mL 四氢呋喃稀释后, 于 2 h 内缓慢滴入反应瓶中, 滴加完后继续反应 3 h。所得固体物质用水洗涤三次后, 以无水乙醇重结晶, 干燥, 得结晶固体 16.2 g, 产率为 44%, 熔点为 112.5 °C。

1.3 聚己二酸丁二醇酯低聚物的合成

溶液缩聚: 在 250 mL 三口瓶中, 加入 29.23 g (0.2 mol) 己二酸、17.77 mL (0.2 mol) 丁二醇及 0.19 g (0.4%) 的二丁基氧化锡、60 mL 二甲苯, 在温度 140~150 °C、机械搅拌下进行聚合反应, 以油水分离器收集生成的水, 待无明显的水滴出后, 停止反应。将溶剂二甲苯减压蒸出后, 得到聚己二酸丁二醇酯低聚物。

收稿日期: 2005-04-04

第一作者: 女, 1979 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: zhaojb@mail.buct.edu.cn

熔融缩聚:采用相似的比例在无溶剂存在下进行熔融缩聚,获得 PBA 预聚体。

1.4 聚己二酸丁二醇酯的扩链反应

称取 6~7 g PBA 预聚体放入 100 mL 磨口烧瓶中,油浴加热,机械搅拌,氮气保护下升至反应温度,加入计算量的扩链剂,常压下反应 30 min,随后抽真空,在 133 Pa 的压力下继续反应 1~2 h 后,停止加热,取出产物。用 GPC 测定其相对分子质量。

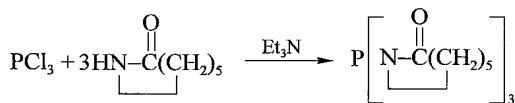
1.5 分析测试方法

扩链剂的熔点采用 X-4 型显微熔点仪测定。红外光谱采用美国 NICOLET 60SXB FTIR 仪测定。 $^1\text{H-NMR}$ 谱采用 Bruker 公司的 AC-600 核磁共振波谱仪测定。聚合物的数均相对分子质量、重均相对分子质量及相对分子质量分布采用美国 Waters 公司 150C 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定,以四氢呋喃为流动相,聚苯乙烯为基准物质。

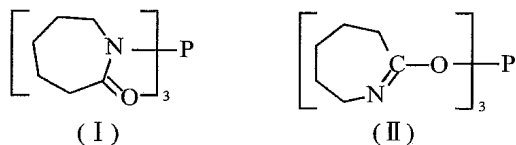
2 结果和讨论

2.1 TCP 的合成

三氯化磷与己内酰胺在有机胺的存在下反应,可以得到 TCP。经重结晶后,其产率为 44%。其合成反应如下



Akkapeddi 等^[6,7]认为 TCP 存在着酮式()和烯醇式()两种结构形式:



对合成的 TCP 进行了 $^1\text{H-NMR}$ 核磁及红外表征,也发现有类似的两种结构。图 1 为 TCP 的核磁共振谱图,其中位于 1.64~1.75 处的峰为己内酰胺环上中间 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 的氢质子峰;位于 2.47 处的峰是酮式结构中 $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 的氢质子峰;位于 2.53 处的峰为烯醇式结构中 $=\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-$ 的氢质子峰;位于 3.20 处的峰为酮式结构中 $=\text{N}-\text{CH}_2-$ 的氢质子峰;位于 3.57 处的多重峰为烯醇式结构中 $=\text{N}-\text{CH}_2-$ 的氢质子峰。由 3.20 处与 3.57 处峰的面积比计算可知,酮式与烯醇式的比为 1:1。

图 2 为 TCP 的红外光谱图。其中 2843.9 及 2920.0 cm^{-1} 处的峰为己内酰胺环上的 C—H 伸缩振

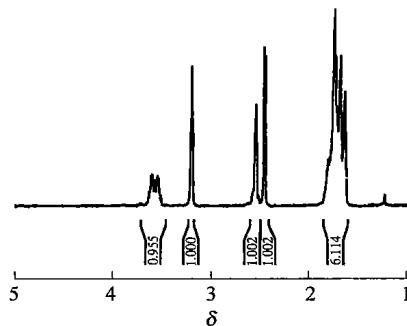


图 1 扩链剂 TCP 的核磁共振谱图

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of chair extender TCP

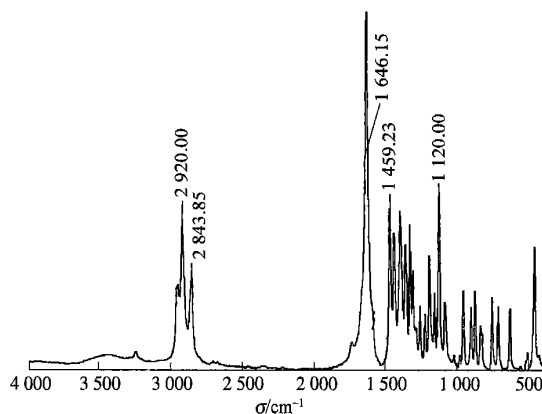


图 2 扩链剂 TCP 的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of chair extender TCP

动峰。1646.1 cm^{-1} 处尖锐的峰为酮式结构中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰。位于 1735.0 cm^{-1} 处的小峰,可能是烯醇式结构中 $-\text{C}=\text{N}-$ 的伸缩振动峰。

2.2 PBA 预聚体的合成

表 1 为缩聚法获得的 PBA 预聚体情况。其中 PBA-1、PBA-2 采用溶液法合成,PBA-3、PBA-4 采用熔融法合成。通过控制己二酸/丁二醇的摩尔比和反应条件,可以获得不同结构的预聚体。其中 PBA-3 为端羟基 PBA;PBA-2 以端羧基为主;而 PBA-1、PBA-4 同时带有端羟基和端羧基,其中端羧基过量一些。PBA-1、PBA-4 同为己二酸/丁二醇的物质的量比 1:1 时所获得的预聚体,熔融缩聚法获得的预聚体的相对分子质量较高。熔融缩聚法是在高温、高真空的条件下进行的,因此生成的水分子排除得比较彻底。而溶液法则是在常压、较低的温度下进行,体系中残留水分子较多,导致聚酯相对分子质量较低。

表 1 溶液及熔融法合成 PBA 预聚体的端基结构及其绝对分子质量

Table 1 PBA prepolymers synthesized by solution polymerization and melt polymerization

PBA 预聚体	n_{AA}/n_{BDOL}	羟值	酸值	相对分子质量**
PBA-1	1.0 1.0	39.9	50.7	1238
PBA-2	1.0 1.1	6.9	82.4	1256
PBA-3	1.1 1.0	64.2	0.4	1736
PBA-4	1.0 1.0	24.0	30.0	1798

注: *AA 代表己二酸, BDOL 代表丁二醇; **此相对分子质量是根据羟值和酸值计算出来。

2.3 扩链反应

针对 TCP 对 PBA 预聚体的扩链反应, 研究了各种因素如温度、扩链剂/预聚体的比例、预聚体端基结构等的影响。

表 2 为不同温度对扩链反应的影响情况。由表 2 可以看出, 在 160~180 间, 扩链后聚合物的相对分子质量明显增加, 数均相对分子质量 M_n 由扩链前的 3640, 增加到 4073~6055 之间; 重均相对分子质量 M_w 由扩链前的 6487, 增加到 15273~23615 之间。数均相对分子质量增加幅度在 1 倍以下, 而重均相对分子质量增加幅度明显, 扩链后为扩链前的 2.35~3.64 倍间。反应温度在 160 时, 扩链效果较差, 而反应温度在 180 以上时, 扩链效果较好, 温度继续增加扩链效果稍有下降。当反应温度为 210 时, 反应产物颜色较深, 这是因为温度过高导致聚合物发生氧化, 引起聚合物断链, 造成相对分子质量降低。180 时扩链效果最好, 最终聚合物的数均相对分子质量为 6055, 重均相对分子质量可达 23615, 且产品颜色也比较浅。

表 2 不同温度对 PBA 扩链的影响

Table 2 Effect of the temperature on chain-extending reaction of PBA

扩链温度/ 度/	扩链前			扩链后		
	M_n	M_w	M_w/M_n	M_n	M_w	M_w/M_n
160	3640	6487	1.78	4073	15273	3.75
180	3640	6487	1.78	6055	23615	3.90
210	3640	6487	1.78	5827	22231	3.81

注: PBA-1/TCP=3, 扩链时间 $t=2$ h。

表 3 为扩链剂用量对扩链的影响。从表 3 可以看出, 当预聚体与扩链剂的摩尔比为 3.0 时, 扩链效果最好, 此时扩链后聚酯的数均相对分子质量为 5827, 重均相对分子质量为 22231。当 PBA/TCP 摩

尔比下降为 2.5 或上升为 3.5 时, 扩链效果都明显下降。

表 3 扩链剂用量对 PBA 扩链的影响

Table 3 Effect of dosage of chain-extender on chain-extending reaction of PBA

n_{PBA-1}/n_{TCP}	扩链前			扩链后		
	M_n	M_w	M_w/M_n	M_n	M_w	M_w/M_n
2.5	3640	6487	1.78	5401	19751	3.66
3.0	3640	6487	1.78	5827	22231	3.81
3.5	3640	6487	1.78	4931	18595	3.77

注: 扩链温度 $T=210$; 扩链时间 $t=1.5$ h。

为了探明扩链反应的机理, 还研究了 PBA 预聚体不同端基结构对扩链反应的影响(见表 4)。从表 4 中可以看出, 对于端羧基为主的 PBA-2 预聚体, 扩链后数均相对分子质量几乎没有变化, 重均相对分子质量增加到原来的 2.48 倍, 扩链效果不太明显。对于端羟基的 PBA-3, 扩链后数均相对分子质量由原来的 3799, 增加到 7805, 为预聚体的 2.05 倍; 重均相对分子质量由 7190 增加到 18942, 为预聚体的 2.63 倍。扩链反应使其数均、重均相对分子质量都增加一倍以上。对于端羧基、端羟基比例相近的预聚体 PBA-1, 扩链后数均相对分子质量增加到原来的 1.60 倍, 重均相对分子质量增加到原来的 3.42 倍。与 PBA-1 相似的 PBA-4, 扩链后数均相对分子质量增加到原来的 1.76 倍, 重均相对分子质量增加到原来的 6.16 倍。扩链前后虽 PBA-1、PBA-4 的数均相对分子质量比 PBA-3 增加的少, 但重均相对分子质量增加的幅度大得多; 其中 PBA-4 的效果更为明显。说明熔融缩聚获得的预聚体扩链效果更好。

表 4 预聚体的端基及制备方法对扩链的影响

Table 4 Effect of terminal groups and synthesis method of prepolymers on chain-extending reaction

预聚体	n_{PBA-1}/n_{TCP}	扩链前			扩链后		
		M_n	M_w	M_w/M_n	M_n	M_w	M_w/M_n
PBA-1	3.0	3640	6487	1.87	5827	22231	3.81
PBA-2	1.5	2432	3813	1.57	2454	9459	3.85
PBA-3	1.5	3799	7190	1.89	7805	18942	2.47
PBA-4	3.0	5459	11730	2.15	9627	72255	7.50

注: 扩链温度 $T=210$; 扩链时间 $t=1.5$ h。

另外通过 GPC 谱图可以更清楚地观察到 PBA-1、PBA-2、PBA-3 扩链情况的不同。图 3, 4 分别为 PBA-1、PBA-2、PBA-3 链前后 GPC 图的变化情况。由这些图可以发现, 扩链前几种预聚体的 GPC 图均

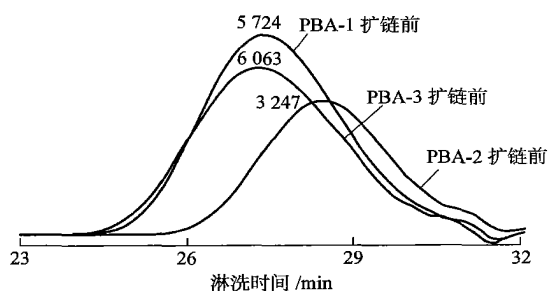


图3 PBA-1、PBA-2、PBA-3 扩链前的 GPC 图

Fig. 3 GPC spectra of PBA-1, PBA-2 and PBA-3

为单峰,扩链后 PBA-2、PBA-3 的 GPC 图仍为单峰,而 PBA-1 为明显的双峰,其主峰的 M_n 为 4 617, M_w 为 9 374;侧峰的 M_n 为 46 719, M_w 为 62 159。

图 3~4 的 GPC 分析数据表明,TCP 既能对端羟基的 PBA-3 扩链,也能对同时带有端羟基、端羧

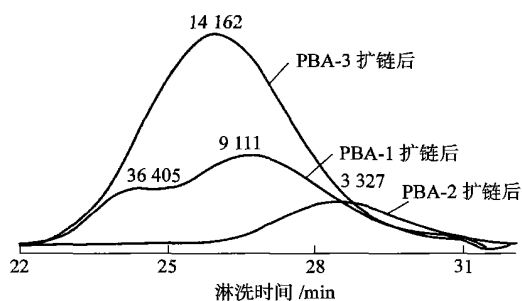
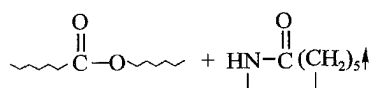
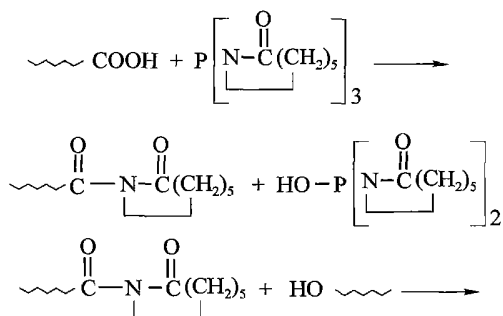


图4 PBA-1、PBA-2、PBA-3 扩链后的 GPC 图

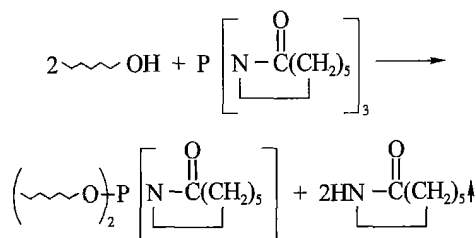
Fig. 4 GPC spectra of chain-extended

PBA-1, PBA-2 and PBA-3

基的 PBA-1、PBA-4 扩链。因此 PBA 的扩链机理与文献报道的 TCP 扩链尼龙机理不同。对于象 PBA-1 这样同时带有端羧基和端羟基的预聚体,可能存在着两种不同的机理:一种是 PBA-1 中的端羧基被 TCP 活化,形成活性酰胺的结构,再与端羟基作用,使聚合物的相对分子质量增加(机理 1)。其过程如下所示。



这一点与 Akkapeddi 等研究 TCP 扩链尼龙提出的机理相似。另一种是 TCP 直接将 PBA-1 的端羟基连接起来(机理 2),其过程如下所示。



因此 PBA-1 扩链后其 GPC 谱图中有两种分布,其中主峰对应于机理 2;侧峰对应于机理 1。但两种机理又不能充分地进行。另外 PBA-3 也通过机理 2 进行扩链,但也进行的不充分。因为如果 PBA-3 完全按机理 2 进行,在官能团等摩尔的条件下会得到交联的聚合物,而实际上扩链效果相当有限。因此在 TCP 的分子中,可能同时存在着酮式()和烯醇式()两种己内酰胺-磷连接方式,其中一种活性高,而另一种几乎没有活性,使得两种机理都无法充分进行,影响了扩链反应的效率。有关详细的机理还有待于进一步的研究。

3 结论

采用三己内酰胺基磷为扩链剂,对低相对分子质量聚己二酸丁二醇酯 PBA 预聚体进行扩链反应,最佳反应条件是预聚体结构为一端羟基,一端羧基(通过熔融缩聚制备); $n_{\text{TCP}}/n_{\text{PBA}}$ 为 1 3.0,反应温度 180,反应时间 2 h。此时扩链后聚酯数均相对分子质量可达 9 627,重均相对分子质量可达 72 255。并且认为扩链反应存在着两种不同的机理。

参 考 文 献

[1] Schacker O, Braun D, Hellmann G P. Chain extension of oligoamide or polyamide in an extruder[J]. *Macromol Mater Eng*, 2001, 286(7):382 - 387.
 [2] Nery L, Lefebvre H, Fradet A. Chain extension of carboxy-terminated aliphatic polyamides and polyesters by arylene and pyridylene bisoxazolines[J]. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205:448 - 455.
 [3] Hasegawa R, Fukunaga K, Harada N. Preparation of aliphatic polyesters and their modified compounds with high purity: JP 06,256461[P]. 1994-09-13.

- [4] Guo Baohua, Chan Chiming. Chain extension of poly (butylene terephthalate) by reactive extrusion[J]. J Appl Polym Sci, 1999, 71:1827 - 1834.
- [5] Takiyama E, Fujimaki T. Biodegradable plastics and polymers[M]. New York: Elsevier, 1994: 150.
- [6] Bruce V B, Akkapeddi M K, Gans J H. Process for producing and polyamide compositions comprising lactamyl phosphates as chain extending agents: US 5357030[P]. 1994-11-18.
- [7] Bruce V B, Akkapeddi M K, Gans J H. Process for producing and polyester compositions comprising lactamyl phosphates as chain extending agents: US 5281676[P]. 1994-01-25.
- [8] 容建华, 王一中, 苏华武, 等. 含磷化合物对尼龙 66 的扩链研究[J]. 塑料工业, 1999(4): 7 - 8.

Chain-extending reaction of polybutylene adipate prepolymers with tricaprolactamyl phosphite

CHEN Xue-rong ZHAO Jing-bo

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polybutylene adipate (PBA) prepolymers with different terminal groups such as $-\text{COOH}$ and $-\text{OH}$ were prepared by polycondensation from adipic acid with butanediol at different molar ratios in xylene solution or bulk system. The chain-extending reaction of PBA prepolymers with tricaprolactamyl phosphite (TCP) was carried out under a reduced pressure. The influence factors such as the temperature, PBA/ TCP molar ratio and the terminal groups of the PBA prepolymers were also studied. The optimal conditions of the chain-extending reaction are: the PBA/ TCP molar ratio is 3.0; the chain-extending reaction temperature is 180 °C; the chain-extending reaction time is 2 h. At the optimal conditions, a chain extended PBA with M_n of 9 627 and M_w of 72 255 was obtained. Two different chain-extending mechanisms were proposed.

Key words: polybutylene adipate; tricaprolactamyl phosphite; chain-extending reaction

(上接第 62 页)

Preparation of organic silicone coating with high-temperature resistance

WANG Hai-qiao LI Ying XUN Guo-li LI Xiao-yu

(The Key Laboratory of Nanomaterial, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A kind of high temperature organic silicone coating that can resist 700 °C was prepared. Two general trademark silicone resins were used. The effect of the low melting-point glass powder, talcum powder, aluminium powder and the silicon alkyl coupling agent on the performance of the coating and their mechanism of action were studied. The results showed that the performance of the coating is best when the mass of organic silicone resin, low melting-point glass powder, talcum powder, aluminium powder, and silicon alkyl coupling agent is 30 ~ 50 g, 20 ~ 30 g, 1.5 ~ 6.0 g, 10 g and 1.5 g, respectively.

Key words: organic silicone; high temperature coatings; mechanism of action