

http://pmse.scu.edu.cn

不同软硬段含量PBT-b-PTMG嵌段共聚物的合成与性能

王杰¹, 邢喜全², 何肖², 王秀华¹

(1. 浙江理工大学 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 浙江 杭州 310018;

2. 余姚大发化纤有限公司, 浙江 宁波 315400)

摘要:采用直接酯化熔融缩聚法合成一系列不同软硬段含量的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)-b-聚四氢呋喃(PTMG)聚醚酯嵌段共聚物(TPEE),以红外光谱、核磁共振、X射线衍射、差示扫描量热分析和动态力学热分析等方法,探讨不同软硬段质量比及不同软段相对分子质量对材料结构及相对分子质量、热性能和黏弹性等的影响。结果表明,在相同出料功率下制得的TPEE的特性黏度均高于PBT,并随硬段质量分数或软段相对分子质量的增大而减小;TPEE的熔点下降幅度随软段摩尔分数的增加而增大;TPEE中存在微相分离结构,当硬段质量分数为60%、软段PTMG数均分子量为 2×10^3 时,同时出现了分别代表硬段PBT以及软段中PTMG的玻璃化转变的损耗角正切峰。研究结果为TPEE的合成和应用提供了一定借鉴。

关键词:直接酯化;软硬段含量;嵌段共聚物;黏弹性;微相分离;玻璃化转变

中图分类号: TQ334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)09-0027-08

热塑性聚醚酯弹性体(TPEE)由高结晶聚酯硬段和无定形聚醚软段组成,在常温下,硬段微晶形成物理交联为TPEE提供力学性能,软段为其提供柔顺性,因此TPEE具有优异的弹性、耐热性及高强度韧性。其主要应用于汽车配件、工业制品、生物材料、薄膜、弹性纤维及其它众多领域。

近年来,许多学者在关于聚醚酯材料的软硬段结构、共聚改性方面开展了广泛的研究。张勇等^[1]通过酯交换法合成了一系列以聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)为硬段、聚乙二醇(PEG)为软段的聚醚酯,探讨了相同软硬段质量比下不同软段相对分子质量对材料性能的影响,结果表明随着组成中软段相对分子质量的增加,软、硬段相容性减小,硬段熔点及结晶度增加而软段的玻璃化转变温度降低。黄勇等^[2]以聚丁二酸丁二醇酯(PBS)为硬段、聚四氢呋喃醚(PTMG,相对分子质量1000)为软段制备了生物降解脂肪族聚醚酯弹性体,合成的嵌段共聚物具有一定的力学性能及较好的弹性恢复性能。张爱丽等^[3]在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)-聚四氢

呋喃(PTMG)聚醚酯中加入间苯二甲酸(IPA)、新戊二醇(NPG)进行改性,合成了兼具低熔点和刚性的TPEE。于世海等^[4]采用大分子酯交换法得到了PBT/(PEG+IPA)共聚物,以间苯二甲酸的大位阻基团破坏软链段结构的规整性来降低其结晶能力,以此制备的聚醚酯纤维具有良好的低温回弹性能。但一直以来,针对以不同软硬段质量比、不同软段相对分子质量合成的PBT-b-PTMG聚醚酯缺乏系统的研究,影响了对TPEE的开发和应用领域的拓展。

为此,本文以对苯二甲酸(PTA)、1,4-丁二醇(1,4-BDO)为原料,不同相对分子质量的PTMG为共聚单体,采用原料成本低、副产物易分离的直接酯化-熔融缩聚法,合成了一系列不同软硬段含量的TPEE。采用红外光谱、核磁共振、X射线衍射、差示扫描量热分析和动态力学热分析等方法对其进行全面、系统的评价,探讨不同软硬段质量比及不同软段相对分子质量对材料序列结构及相对分子质量、热性能和黏弹性等的影响,为TPEE的合成和应用领域拓展提供借鉴。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0194

收稿日期:2022-11-22

基金项目: 科技创新 2025 重大专项(宁波市重大科技任务攻关项目)(2022Z156)

通讯联系人: 王秀华,主要从事功能纤维材料的合成与加工研究, E-mail: wxiuhua@126.com

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PTA: 化学纯, 桐昆集团; 1,4-BDO: 分析纯, 麦克林; PTMG1000, 2000: 分析纯, 麦克林; 钛酸正四丁酯(TBT): 分析纯, 科密欧; 四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧化剂 1010)、无水磷酸钠(Na_3PO_4): 分析纯, 麦克林。

1.2 样品制备

采用直接酯化熔融缩聚法, 在 3 L 的高压反应釜中进行反应。按照 Tab.1, 在反应釜中加入计量的 PTA, BDO 和 PTMG, 再加入 0.6% 的抗氧化剂 1010 (相对于 PTA 的质量) 和 0.035% 催化剂 TBT (Ti 含量为相对于 PTA 的质量) 以及 0.011% 无水 Na_3PO_4 (相对于 BDO 的质量), 随后用真空泵抽出反应釜内的空气, 通入氮气至常压, 循环 3 次。逐步升高釜内温度

并开启搅拌器, 搅拌速率为 33 r/min, 在 225~230 °C 下进行酯化反应。待柱顶温度降至 80 °C, 酯化结束, 酯化过程约 3 h。

酯化结束后, 补加等量的催化剂 TBT, 继续升温至 230~240 °C, 缓慢减压抽出酯化阶段剩余的 BDO, 持续约 1 h 的预缩聚。之后全开真空阀门, 使釜内进入高真空状态, 在 245~250 °C 进行缩聚反应, 待聚合釜功率达到 40 W, 缩聚结束, 关闭搅拌后充氮气挤出反应物进行切粒。合成路线如 Scheme 1 所示。

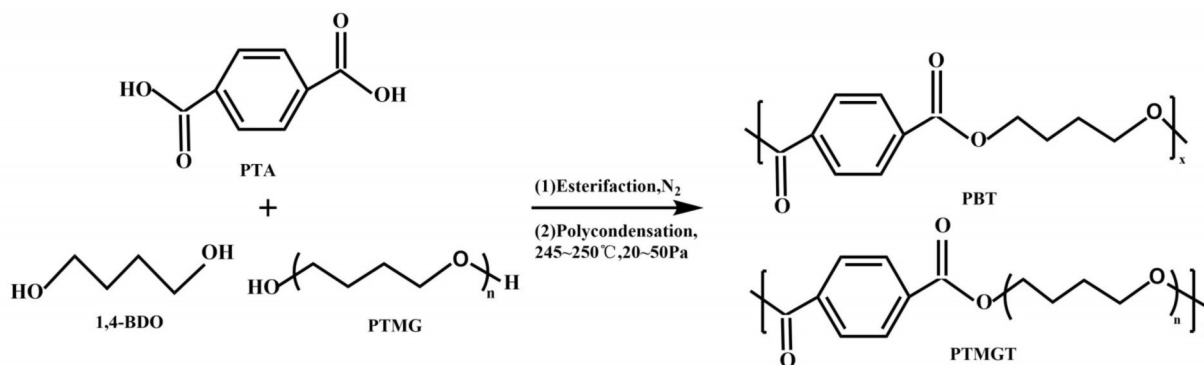
1.3 测试与表征

1.3.1 特性黏度测试: 按照国标 GB/T 14190-2008《纤维级聚酯切片(PET)试验方法》进行样品的特性黏度测试。实验结果采用式(1)~(3)计算, 测得的样品特性黏度见 Tab.1。

Tab. 1 Moles of monomers and basic parameters

Samples	$n(\text{PTA})/n(\text{BDO})=1:1.7$		$m(\text{PTMG})/\text{g}$	x	$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	$X/(\text{mol}\cdot\text{t}^{-1})$
	$m(\text{PTA})/\text{g}$	$m(\text{BDO})/\text{g}$				
PBT	664.0	612.0	/	/	0.860	20.5
TPEE ₄₀ -1000	398.4	367.2	541.7	3.43:1	1.400	15.0
TPEE ₅₀ -1000	448.2	413.1	439.4	5.14:1	1.196	13.0
TPEE ₆₀ -1000	498.0	459.0	344.1	7.72:1	1.233	11.0
TPEE ₄₀ -2000	398.4	367.2	643.4	6.46:1	1.065	10.5
TPEE ₅₀ -2000	448.2	413.1	505.1	9.69:1	1.003	12.5
TPEE ₆₀ -2000	498.0	459.0	386.2	14.54:1	0.886	8.5

x is the theoretical mole ratio of hard and soft segments; TPEEp-q, where p denotes the mass fraction of the hard segments of PBT to the total mass of polyether ester and q denotes the average molecular weight of PTMG in the soft segments; when calculating the raw material formulation, assuming that the molecular weight of PTMG does not change before and after the reaction and is fully involved in the reaction, the relative molecular mass of PBT and the two PTMG repeating units are calculated as 220, 1132 and 2132, respectively



Scheme 1 Synthesis route of PBT/PTMG(y=1)

$$\eta_r = \frac{t_1}{t_0} \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \quad (2)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1+1.4\eta_{sp}} - 1}{0.7c} \quad (3)$$

式中: η_r ——相对黏度; η_{sp} ——增比黏度; $[\eta]$ ——特性黏度, dL/g; t_1, t_0 ——聚合物溶液与纯溶剂的流出时间, s; c ——聚合物溶液的浓度, g/dL。

1.3.2 端羧基含量测定:按照 国标 GB/T 14190-2008 《纤维级聚酯切片(PET)试验方法》进行样品的端羧基含量测试。端羧基含量(X , 单位 mol/t)按式(4)计算。测得的样品端羧基含量见 Tab.1,

$$X = \frac{(V - V_0) \times c \times 10^3}{m} \quad (4)$$

式中: V ——溶液试样所消耗的标准滴定溶液体积, mL; V_0 ——空白溶液所消耗的标准滴定溶液体积, mL; c ——试样的称样质量, g。

1.3.3 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:采用美国热电公司 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪,在衰减全反射(ATR)模式下进行,扫描频率范围为 400~4000 cm^{-1} 。

1.3.4 核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析:采用瑞士 BRUKER 公司 AVANCE-400MHz 型核磁共振波谱仪,以氘代三氟乙酸(CF_3COOD)为溶剂、四甲基硅烷(TMS)为内标。

1.3.5 广角 X 射线衍射(WAXD)分析:采用瑞士 BRUKER 公司 A8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪,在真空烘箱 80 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h; 使用 Cu 靶, 扫描角度 10 $^\circ$ ~50 $^\circ$, 扫描速度 3($^\circ$)/min。

1.3.6 差示扫描量热(DSC)分析:采用瑞士 Mettler-Toledo 公司的 DSC 差示扫描量热仪。在气流速率 50 mL/min 的氮气气氛下,由 25 $^\circ\text{C}$ 以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 250 $^\circ\text{C}$, 保温 3 min 以消除样品的热历史,再以 80 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率快降至 25 $^\circ\text{C}$, 然后以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 250 $^\circ\text{C}$, 保温 3 min, 最后以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降至 25 $^\circ\text{C}$ 。

1.3.7 热失重(TG)分析:采用瑞士 Mettler-Toledo 公司的 TG 热重分析仪。以氮气作为保护气体,在流量为 50 mL/min 下,从 25 $^\circ\text{C}$ 以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 600 $^\circ\text{C}$ 。

1.3.8 动态力学热分析(DMA):采用美国 TA 仪器公司 Q800 动态力学热分析仪。选用拉伸夹具,以 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率、1 Hz 的震动频率,在 -90~

100 $^\circ\text{C}$ 升温范围内进行测试。

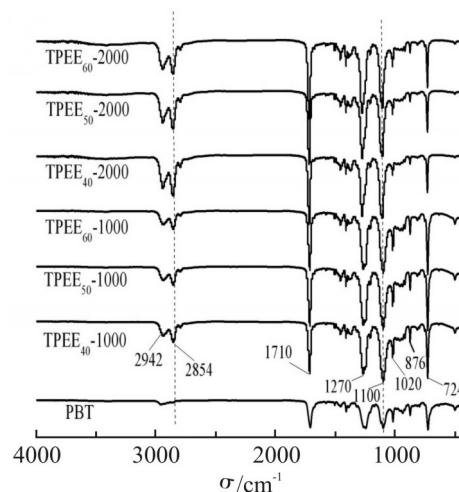


Fig. 1 FT-IR spectra of samples

2 结果与讨论

2.1 TPEE 的化学结构

Fig.1 为 TPEE 聚醚酯弹性体与 PBT 的 FT-IR 图谱。由 Fig.1 可知,样品 TPEE 与 PBT 红外光谱图存在相近的吸收峰。其中,2942 cm^{-1} 处为 CH_2 伸缩振动的吸收峰,1710 cm^{-1} 处的强吸收峰为羰基($\text{C}=\text{O}$)的振动吸收峰,1270 cm^{-1} 为酯基($=\text{C}-\text{O}$)的骨架振动,1100 cm^{-1} 处为酯基中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,可证明酯基的存在;724 cm^{-1} 处的强峰对应芳环聚酯中 CH_2 的摇摆振动吸收峰,1020 cm^{-1} 和 876 cm^{-1} 处峰分别对应 1,4-取代苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 面内变形振动和面外变形振动;此外,TPEE 的红外光谱图在 2854 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,为聚醚中亚甲基($-\text{CH}_2-$)的特征吸收峰,且样品 TPEE 在 1100 cm^{-1} 处有着较 PBT 更大的峰面积,表明 TPEE 中含有大量的醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。

为了进一步探究 TPEE 的化学结构,对 PBT 及 TPEE₅₀₋₁₀₀₀ 进行了 $^1\text{H-NMR}$ 分析,样品的结构示意图以及谱图上各峰归属分别见 Fig.2 及 Fig.3。其中 PBT 与 TPEE₅₀₋₁₀₀₀ 相同的特征峰有: $\delta 7.69$ 处的 a 峰为对位取代苯环上氢原子的特征峰, b 峰($\delta 4.09$)与 c 峰($\delta 1.62$)分别为 PBT 链段中同酯基相连与远离苯环的亚甲基中氢原子特征峰;此外,样品 TPEE 中显现出新的化学位移峰,如 d($\delta 4.02$), g($\delta 3.32$), h($\delta 3.26$), e 和 f($\delta 1.45$), i($\delta 1.26$) 处的特征峰属于软段 PTMG 链段中处于 6 种不同化学环境下的氢原子的化学位移。Fig.3 中的 k 峰($\delta 3.49$)和 k' 峰($\delta 1.54$)可能是 PTMG 中的端羟基和与之相邻的亚甲基中的氢原

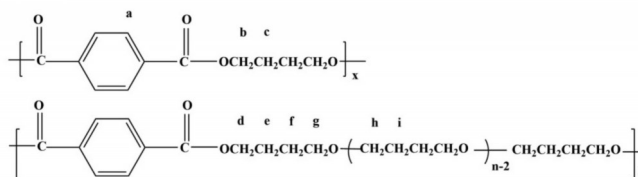
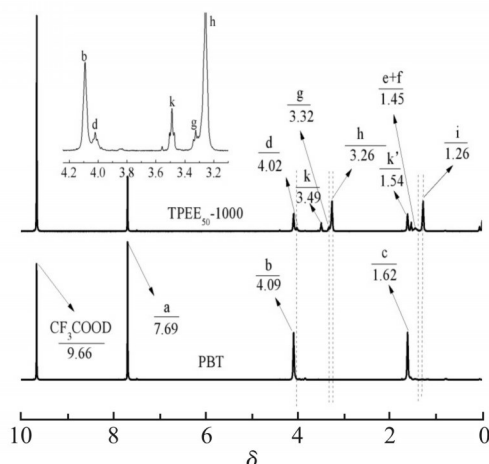


Fig. 2 Chemical structure of samples

子吸收峰。结合红外光谱可以判断,合成得到的产物为TPEE。

Fig. 3 ¹H-NMR spectra of samples

已知软段PTMG聚合度 y 为1^[5],可利用式(5)~(8)分别计算各TPEE样品的PBT的平均聚合度(x)、PTMG的平均聚合度(n)、硬段PBT所占的摩尔分数($x(\text{PBT})$)以及质量分数($w(\text{PBT})$),其中理论值与¹H-NMR计算结果见Tab.2。

$$x = \frac{I_b}{I_d} \quad (5)$$

$$n = \frac{I_h}{I_d} + 2 \quad (6)$$

$$x(\text{PBT}) = \frac{x}{x + 1} \quad (7)$$

$$w(\text{PBT}) = \frac{220I_b}{220I_b + (72n + 132)I_d} \quad (8)$$

式中: I_a 、 I_b 、 I_d 和 I_h 分别代表峰a、b、d和h的¹H-NMR积分面积。

由Tab.2可知,实测硬段PBT的质量分数接近于理论值,而PBT的平均聚合度及PTMG的平均聚合度均低于理论值。这可能是由于在聚合过程中部分PTMG链段在高温下受自由基进攻而产生断链即热氧化降解^[6-8],该过程引起PTMG的平均重复单元数降低,进而硬段的序列长度减小。此外,对比不同软段相对分子质量的TPEE可知,实测PTMG平均聚合度与理论值的差值随PTMG相对分子质量的增加而变大,说明聚醚的热稳定性随自身聚合度的增大而降低。

2.2 结晶结构分析

Fig.4可见,PBT与TPEE在15°~25°之间存在5个不同的衍射峰,分别为15.6°(011),17.0°(010),20.2°(-111),23.0°(100)和24.8°(111)晶面,与文献^[9,10]报

Tab. 2 Mass and molar fractions of samples from ¹H-NMR spectra

Samples	x		n		$x(\text{PBT})/\%$		$w(\text{PBT})/\%$	
	Feed	Final	Feed	Final	Feed	Final	Feed	Final
TPEE ₄₀ -1000	3.43	2.89	13.64	9.78	77.4	74.3	40	43.2
TPEE ₅₀ -1000	5.14	4.05	13.64	9.20	83.7	80.2	50	52.8
TPEE ₆₀ -1000	7.72	5.73	13.64	10.40	88.5	85.1	60	58.9
TPEE ₄₀ -2000	6.46	5.06	27.53	18.76	86.6	83.5	40	42.9
TPEE ₅₀ -2000	9.49	6.76	27.53	17.23	90.5	87.1	50	52.0
TPEE ₆₀ -2000	14.54	10.33	27.53	18.10	93.6	91.2	60	61.3

道的PBT在X射线衍射图中显示的 2θ 特征峰相近,但与PBT样品相比,TPEE在(100)与(111)晶面的峰发生了较为明显的“钝化”。这说明TPEE的结晶结构来自于PBT链段,PTMG的加入只阻碍了共聚酯某些方向的结晶生长,使其结晶性能受到破坏,而软段PTMG部分并没有单独结晶。

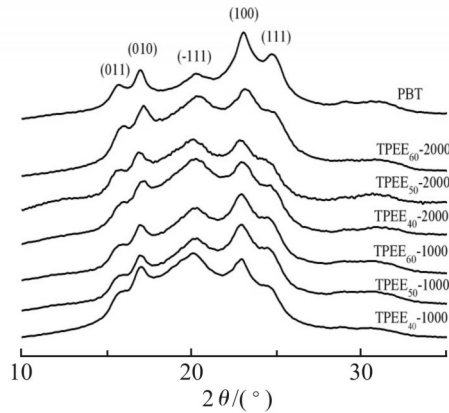


Fig. 4 WAXD patterns of samples

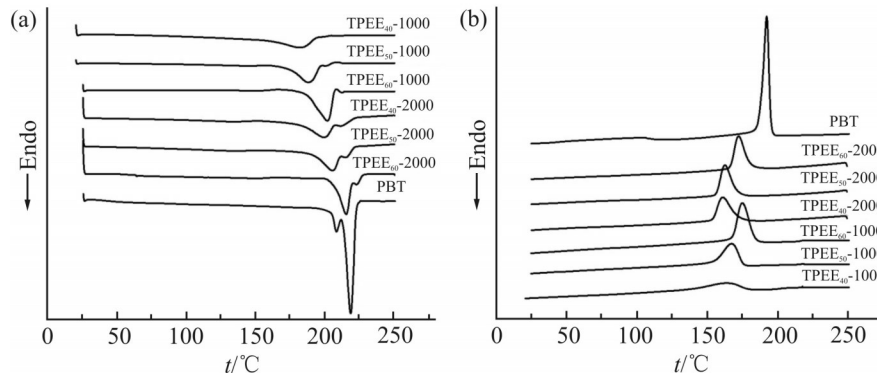


Fig. 5 DSC curves of samples
(a): second heating scans; (b): cooling scans

Tab. 3 Thermal analysis data of samples

Samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{mc}/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	Char residue/%
PBT	220	191	369	12.2
TPEE ₄₀ -1000	181	162	365	3.6
TPEE ₅₀ -1000	188	166	366	5.1
TPEE ₆₀ -1000	201	174	366	9.3
TPEE ₄₀ -2000	199	161	367	4.3
TPEE ₅₀ -2000	205	163	367	5.4
TPEE ₆₀ -2000	215	172	367	9.0

T_m : melting temperature; T_{mc} : crystallization temperature; $T_{5\%}$: temperature corresponding to 5% heat loss

2.3 热性能分析

由Fig.5可见,各TPEE的样品熔点和热结晶温度均低于纯PBT。这是由于PTMG的引入,主链的规整性遭到破坏,导致其结晶性能变差、熔点下降。通过Tab.3可知,在PTMG相对分子质量一定时,TPEE的熔点与热结晶温度均随着硬段含量的增加而升高。这是由于硬段质量分数增加,会引起硬段摩尔分数增大,即硬段PBT的序列长度增加,使PBT链段更容易砌入晶格;对比相同软硬段质量比下不同PTMG相对分子质量的TPEE₆₀-2000与TPEE₆₀-1000可以发现,随聚醚软段长度的增加,样品的熔点升高,但热结晶峰温无明显变化,同时由Tab.1中可知TPEE₆₀-1000的整体相对分子质量高于TPEE₆₀-2000,说明TPEE聚醚酯的熔点与其硬段PBT的摩尔分数即序列长度正相关,而不是整体相对分子质量所导致。

从Fig.6可以看出,各TPEE样品的热失重曲线和DTG曲线与纯PBT样品非常相近,即整个受热区

间只有1个失重台阶,对应其主链的降解。由Tab.3可知,各TPEE样品的初始热失重温度均低于PBT样品,究其原因可能是第三组分PTMG的引入,破坏了主链的规整性,减小了链之间的作用力,且由于PTMG自身的热稳定性较差,共同导致了TPEE初始热分解温度下降,但均高于365℃,说明TPEE仍具有良好的热稳定性能;同时,其残碳率随着软段PTMG含量的增加呈递减的趋势,这是由于软段质量分数的增加,TPEE链段中苯基所占的质量分数减少,导致其残碳率有所下降。

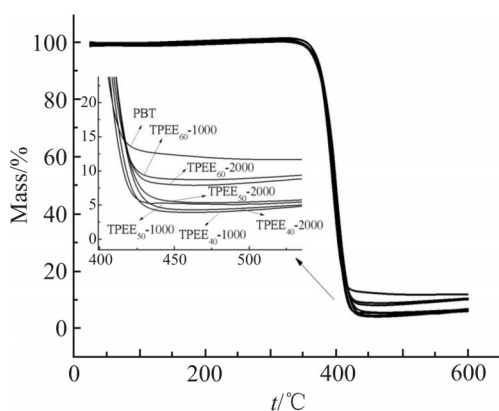


Fig. 6 TGA curves of samples

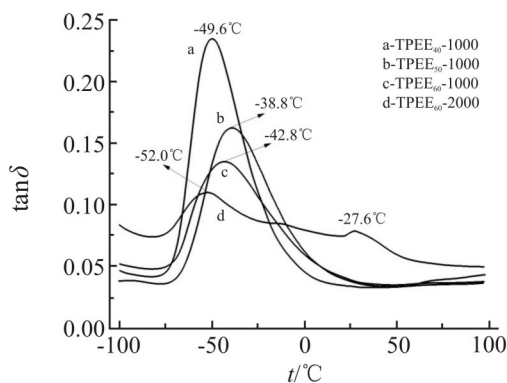


Fig. 7 Change of loss angle tangent with temperature

2.4 DMA分析

选取TPEE₆₀-1000, TPEE₅₀-1000, TPEE₆₀-1000及TPEE₆₀-2000样品进行DMA分析,探究软硬段含量对TPEE聚集态结构的影响。Fig.7为4组TPEE样品损耗角正切值与温度变化关系图,tanδ是损耗模量与储存模量的比值,对应材料的阻尼能力的大小。由Fig.7可知,在-55℃至-45℃温度范围内,各TPEE样品出现了损耗角正切峰,峰温分别对应各自软段中PTMG的玻璃化转变温度,其值均高于纯PTMG的玻璃化转变温度(-75℃)^[11,12]。这是由

于聚醚酯中结晶的硬段相当于物理交联点,限制了软段PTMG的运动能力以及软段PTMG同硬段无定形区部分互溶所造成的^[13];与TPEE₆₀-1000相比,TPEE₆₀-2000软段中PTMG的玻璃化转变温度有所下降,并在27.6℃时出现了代表其硬段PBT玻璃化转变的损耗角正切峰。这是由于PTMG的数均分子量为 2×10^3 时,软、硬段结晶能力增强,微相分离程度增大,从而硬段未无定形区与软段的相容性减弱,使TPEE₆₀-2000硬段的玻璃化转变过程得以显现^[14,15],此外硬段的结晶微区对高分子量PTMG运动能力的限制减弱,导致PTMG链段的自由体积增加,故TPEE₆₀-2000的软段可以在更低的温度下发生“解冻”。由于TPEE微相分离结构与材料的韧性直接相关,所以可以根据对材料性能的要求,优化PTMG的相对分子质量。

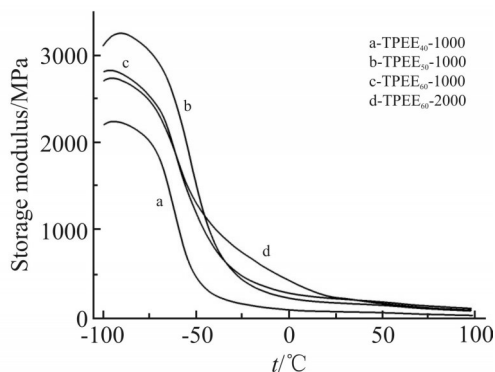


Fig. 8 Storage modulus curves of samples

Fig.8为4组TPEE样品储能模量(E')与温度变化关系图,储能模量反映TPEE黏弹性中的弹性部分,代表材料抵抗形变的能力即刚性。由Fig.8可知,在-90~100℃温度范围内各TPEE样品的储能模量随着温度的升高而降低,其起始转变温度与Fig.7中的损耗角正切峰对应的温度相一致,共同表征TPEE的玻璃化转变温度。在玻璃态温度以下,软段分子运动受到限制,因此共聚物的 E' 值都较高。在-50~50℃温度范围内,TPEE₆₀-2000储能模量高,微相分离程度较大,软段柔顺性较好,使得TPEE₆₀-2000具有优异的耐低温以及高强度高韧性,可作为良好结构材料使用。

3 结论

采用直接酯化熔融缩聚法合成了一系列不同软硬段含量的PBT-b-PTMG聚醚酯弹性体。特性黏度测试显示,在相同温度与出料功率下制得的TPEE

其特性黏度随软段的质量分数增大而提高,且熔体的流动性变好。端羧基含量测试结果表明,TPEE制备过程的热降解现象可控且部分PTMG链段存在于端基。XRD分析显示,TPEE样品存在良好的晶体结构且软段PTMG部分没有单独结晶。DSC和DMA结果显示,TPEE中存在多相结构。软段中PTMG的玻璃化转变温度均低于纯PTMG,随着软段相对分子质量的增加,软、硬段的结晶能力增强,微相分离程度增大。TGA分析显示,TPEE具有良好的热稳定性,其残碳率随着PTMG含量的增加而下降。本文对不同相对分子质量、不同比例的软硬段对TPEE共聚物性能研究,其结果对后续研发特定熔点以及特殊性能需求的TPEE材料,具有一定启发效果。

参考文献:

- [1] 张勇,叶玲,冯增国,等.相同软硬段质量配比聚酯弹性体PEG/PBT的结构与表征[J].高等学校化学学报,2002,23(10):1982-1987.
Zhang Y, Ye L, Feng Z G, *et al.* Characterization and chain structure of PEG/PBT copolymer with the constant mass ratio of soft to hard segment[J].Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, 23(10):1982-1987.
- [2] 黄勇,周涛,张爱民.脂肪族聚酯热塑性弹性体的合成与性能[J].高分子材料科学与工程,2014,30(2):105-109.
Huang Y, Zhou T, Zhang A M. Synthesis and properties of biodegradable aliphatic poly(ether-ester)s thermoplastic elastomers[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2014,30(2):105-109.
- [3] 张爱丽,罗东,林农,等.低熔点PET-PTMG共聚酯的合成与表征[J].合成纤维工业,2010,33(3):26-28.
Zhang A L, Luo D, Lin N, *et al.* Synthesis and characterization of low melting point PET-PTMG copolyether ester[J].China Synthetic Fiber Industry, 2010, 33(3):26-28.
- [4] 于世海,兰建武,刘彩兵,等.PBT/(PEG+IPA)多嵌段共聚酯弹性纤维的制备及性能[J].四川大学学报(工程科学版),2005,37(2):71-75.
Yu S H, Lan J W, Liu C B, *et al.* Preparation of PBT/(PEG+IPA) multiblock copolyether ester elastic fibers[J].Advanced Engineering Sciences,2005,37(2):71-75.
- [5] 张勇,冯庆玲,崔福斋,等.不同软段长度PBT-co-PCT-b-PEG嵌段共聚物的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2005,21(1):180-183.
Zhang Y, Feng Q L, Cui F Z, *et al.* Characterization and properties of PBT-co-PCT-b-PEG segmented block copolymers with varying soft segment length[J].Polymeric Materials Science & Engineering,2005,21(1):180-183.
- [6] Zhang J W, Liu F, Wang J G, *et al.* Synthesis of poly(butylene terephthalate)-poly(tetramethylene glycol) copolymers using terephthalic acid as starting material: a comparison between two synthetic strategies[J].Chinese Journal of Polymer Science,2015, 33:1283-1293.
- [7] Gabriela B, Arlete Q, Pieter G. Thermooxidative studies of poly(ether-esters) 1. Copolymer of poly(butylene terephthalate) and poly(ethylene oxide)[J].Polymer Degradation and Stability,2000, 67:13-20.
- [8] Audrey A D, Menno B C, Warnerie J S, *et al.* Design of segmented poly(ether ester) materials and structures for the tissue engineering of bone[J]. Journal of Controlled Release,2002,78: 175-186.
- [9] Zhihua G, Kazuhiro K, Motonori Y, *et al.* Solid-state structures and thermal properties of aliphatic-aromatic poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters[J].Polymer Degradation and Stability, 2004, 83: 289-300.
- [10] Yamada T, Kida T, Yamaguchi M. Effect of thermal history on the structure and mechanical properties of a thermoplastic polyester elastomer[J]. Polymer,2022,238:124376.
- [11] Kong W B, Yang Y Y, Liu Z M, *et al.* Structure-property relations of nylon-6 and polytetramethylene glycol based multiblock copolymers with microphase separation prepared through reactive processing[J]. Polymer International,2017,66:436-442.
- [12] Zoran S P, Zoltan Z, Joseph H F, *et al.* Thermal degradation of segmented polyurethanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994,51:1087-1095.
- [13] Wouter G, Maria S, Krijn D. Microstructure and phase behavior of block copoly(ether ester) thermoplastic elastomers[J].

- Macromolecules,2001,34:1685-1693.
- [14] 姚果,兰建武. 聚醚酯弹性体的微相分离[J]. 弹性体,2005,15(1): 65-69.
- Yao G, Lan J W. Microphase separation of poly(ether- ester) elastomers[J].China Elastomerics,2005,15(1):65-69.
- [15] Seymour R W, Overton J R, Corley L S. Morphological characterization of polyester- based elastoplastics[J]. Macromolecules,1975,8:331-335.

Synthesis and Properties of PBT-b-PTMG Block Copolymers with Different Soft and Hard Segment Contents

Jie Wang¹, Xiquan Xing², Xiao He², Xiuhua Wang¹

(1. National Engineering Lab of Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Yuyao Dafa Chemical Fiber Co., Ltd., Ningbo 315400, China)

ABSTRACT: A series of polybutylene terephthalate (PBT)- b- polytetrahydrofuran (PTMG) polyether ester block copolymers (TPEE) with different soft and hard segment contents were synthesized by direct esterification melt polycondensation. The effects of different soft and hard segment mass ratios and soft segment molecular weight on the structure, molecular weight, thermal properties and viscoelasticity of the materials were investigated by FT-IR, ¹H-NMR, XRD, DSC and DMA. The results show that the characteristic viscosity of TPEE is higher than that of PBT at the same discharge power, and decreases with the increase of the mass fraction of hard section or molecular weight of soft section; the decrease of its melting point increases with the increase of the molar fraction of soft section; the micro-phase separation structure exists in TPEE, when the mass fraction of hard section is 60%, and the number-average molecular weight of soft section is 2×10^3 , and the loss angle tangent peaks representing the glass transition of PBT in hard segment and PTMG in soft segment respectively appear. The results of the study provide some reference for the synthesis and application of TPEE.

Keywords: direct esterification; soft and hard segment content; block copolymers; viscoelasticity; microphase separation; glass transition