

## 双烷基 EO/PO 共聚醚的结构与性能研究

郭建国<sup>1,2</sup>, 焦宇<sup>2</sup>, 何素芹<sup>2</sup>, 江建明<sup>1</sup>

(1. 东华大学材料工程学院, 上海 200051; 2. 郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 利用红外光谱及核磁共振法表征了双烷基聚醚的端基结构. 通过对双烷基聚醚的物化性质(耐热性、黏度、表面张力)的测试, 得出了双烷基聚醚的结构对其物化性能的影响规律. 发现随着双烷基聚醚封端率的提高聚醚的耐热性明显变好, 黏度减小, 水溶液稳定性提高, 具有更好的表面活性.

**关键词:** 聚醚; 封端; 核磁共振; 红外光谱; 耐热性; 表面活性

**中图分类号:** TQ 314.2 **文献标识码:** A

### 0 引言

自 20 世纪 70 年代以来, 高分子学科开始向功能化方向发展, 现在已成功运用高分子的分子设计技术, 使产品获得预期的性能, 以适应市场的需要. 传统的通用型聚醚由于分子链末端活性羟基的存在, 不耐酸碱和高温, 用作表面活性剂时易产生较多的泡沫. 由此, 世界各国相继开发了一批功能性聚醚, 有些品种已经进入工业化生产阶段, 其中美国与日本取得了较为明显的成效. 国外有关聚醚封端技术的研究最早始于 50 年代, 至 70 年代后有关报道增多<sup>[1]</sup>. 80 年代初, 上海石化在国内首先开展了这方面的工作<sup>[2]</sup>. 到了 90 年代, 金陵石化和江苏天音公司也相继开展了该项工作, 但总的来看, 国内的研究较少, 而且多为小试报导, 尚未形成生产规模<sup>[3-4]</sup>.

笔者通过对以丙二醇为引发剂, 以卤代烷烃为封端剂的双烷基 EO/PO 共聚醚的热氧稳定性、表面活性、黏度等的测试, 揭示了双烷基聚醚的性能随结构变化的规律, 探讨了烷基化封端率对聚醚性能的影响.

### 1 实验部分

#### 1.1 原料及试剂

氢氧化钾, 天津市化学试剂批发公司分装; 磷酸, 北京红星化工厂; 柠檬酸, 天津市盛奥化工试剂有限公司; 硫酸, 洛阳市化学试剂厂; 冰乙酸, 天

津市科密欧化学试剂公司; 氯化钾, 上海华彭实业有限公司; 醋酸钠, 洛阳市化学试剂厂; 磷酸二氢钠, 汕头市西陇化工厂; 碳酸钾, 天津市永大化学试剂开发中心; 氯化钙, 洛阳市化学试剂厂. 以上所用原料及试剂均为分析纯.

#### 1.2 测试

红外光谱在 Nicolet 460 型红外光谱仪上直接涂膜测定; 以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, 测定聚醚的  $^1\text{H}$ -NMR 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图; 热稳定性采用 Netzsch TG 2 DT 型热重分析仪测定, 氮气(氧气)保护, 升温区间为 25~500  $^{\circ}\text{C}$ , 升温速度 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 利用乌氏黏度计, 在 20  $^{\circ}\text{C}$  下测定聚醚本体的黏度. 乌氏黏度计的规格: 毛细管内径 1.36 mm, 容量球体积 4 mL, 测定温度 20  $^{\circ}\text{C}$ , 黏度计常数为 0.343 6  $\text{mm}^2/\text{s}^2$ ; 用 JZHY-180 型表面张力仪测定聚醚本体的表面张力, 测试温度 25  $^{\circ}\text{C}$ .

### 2 结果与讨论

#### 2.1 红外光谱分析

图 1 和图 2 给出了无规羟基聚醚(H1, EO/PO 加料质量比 70/30)以及其对应乙基和丁基封端产品的红外谱图. 在 3 495  $\text{cm}^{-1}$  处为 O-H 的伸缩振动, 即为聚醚的末端羟基吸收峰. 由图 1 或图 2 可以看出, 随着封端率的提高, 该伸缩振动峰强逐渐变弱. 当其乙基封端率达到 87% 时, 该峰已经变得不明显.

#### 2.2 NMR 谱分析

图 3、图 4 分别为羟基聚醚 H1 及其对应的

收稿日期: 2007-09-20; 修订日期: 2007-10-29

基金项目: 河南省教育厅自然科学基金资助项目(2004922009)

作者简介: 郭建国(1965-), 男, 河南温县人, 东华大学博士研究生. 主要从事高分子材料合成与应用研究.

万方数据

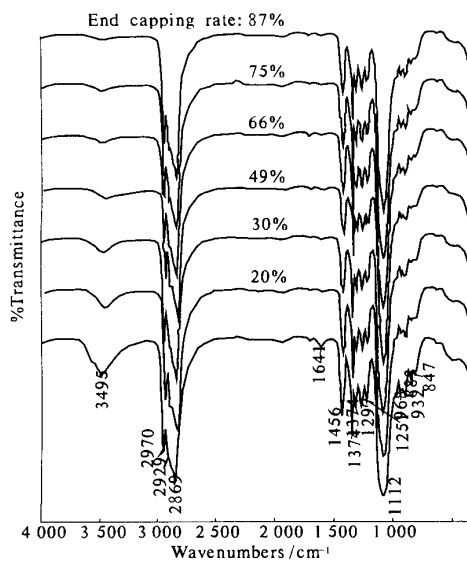


图1 乙基封端无规聚醚红外谱图

Fig.1 FTIR spectroscopies of ethyl - end - capped random polyethers

丁基封端产品(BN1,封端率81%)的 $^1\text{H}$ -NMR谱图.在图4中,在化学位移为1.14 ppm和1.16 ppm处,是PO链端单元上的甲基质子峰.而在3.36~3.65 ppm处则为EO及PO链端上的亚甲基和次甲基的特征峰.对比于图3~4;在化学位移为1.31~1.41 ppm,1.50~1.60 ppm和0.89~0.93 ppm处,出现了3个新的特征峰,可归属于分子链末端的亚甲基和甲基,也即聚醚封端后的端丁基结构.另外,在对羟基聚醚进行烷基化后,2.62 ppm处的羟基吸收峰明显变弱.

在BN1的端丁基结构可以这样表征,在其 $^1\text{H}$ NMR谱图上, $\delta = 0.89$ , $\delta = 0.91$ 和 $\delta = 0.93$ 的吸收峰,对应的是端甲基的氢核,按照邻近氢核之间的自旋偶合使峰产生分裂的 $n+1$ 规律,该处清晰的三重峰,表明其邻位的结构为 $-\text{CH}_2-$ ,即聚醚分子末端只存在一种甲基,为直链结构,没有异构,否则两种以上的端甲基会影响三重峰的形状. $\delta = 1.3 \sim 1.6$ 处的峰型复杂,对应的氢核为末端亚甲基氢的吸收峰.因此可设末端结构: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{O}-$ ,据前分析有

$$3/2x = S_D/S_E \quad (1)$$

$$x = 3S_E/2S_D \quad (2)$$

由图4知 $S_D = 2.31$ , $S_E = 3.34$ ,带入式(2)得: $x = 2$ .即聚醚分子末端结构为丁基: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-$ .

万方数据

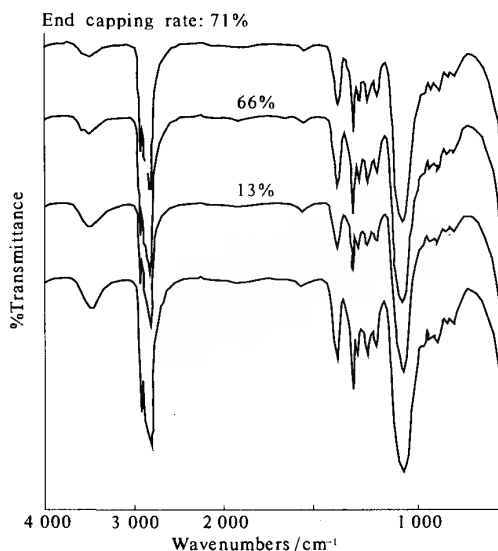
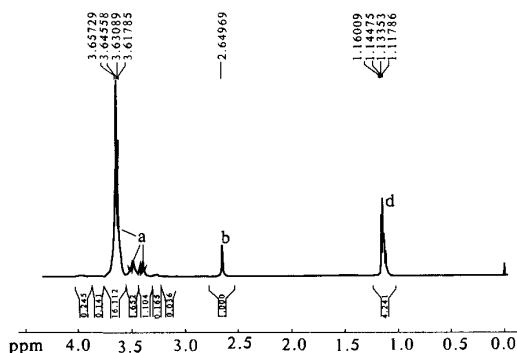
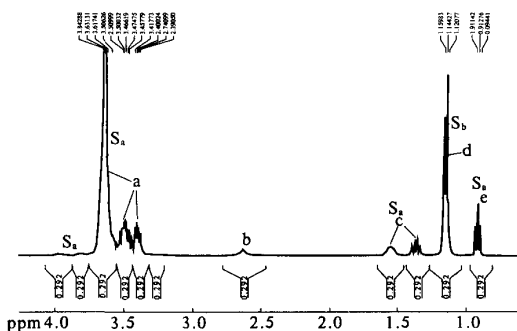


图2 丁基封端无规聚醚红外谱图

Fig.2 FTIR spectroscopy of butyl - end - capped random polyethers

图3 羟基聚醚H1的 $^1\text{H}$ -NMR谱图Fig.3  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of polyether with hydroxyl group图4 丁基封端聚醚BN1的 $^1\text{H}$ -NMR谱图Fig.4  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of butyl - end - capped polyether

## 2.3 双烷基聚醚热稳定性分析

聚醚用于纺丝油剂时对其耐热性有较高的要求。在纺丝过程中,上油纤维以很高的速度通过加热器。这样一方面要求油剂在较高温度(180 ~ 220 ℃)下发烟要少,以减少油剂的挥发,维持丝上的含油量;另一方面又要求油剂在溅落到热辊上后,能够受热分解,减少油剂在热辊上的结焦<sup>[5]</sup>。但由于常用的羟基聚醚是一个化学性质较为活泼的基团,在丝束高速运动中因摩擦升温或在较高温度的换热器通过时,端羟基可能会发生氧化或脱水,或与丝束的分子发生醇解等化学反应,而引起换热器上的结焦,从而导致毛丝或断头。图5和图6可以直观地看出在对羟基聚醚 H1 进行乙基和丁基封端后,其耐热性得到了明显的改善(乙基和丁基封端聚醚热重性能指标见表1和表2)。羟基聚醚起始热分解温度在进行烷基封端后得到了很大的提高,并且随着封端率的提高,起始热分解温度随之提高。其中乙基封端率为88%以及丁基封端率为76%的样品起始热分解温度与对应羟基聚醚相比分别提高了139 ℃和158 ℃。

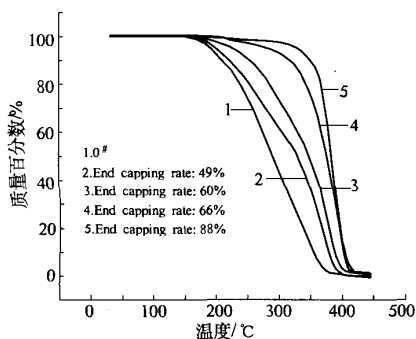


图5 乙基封端聚醚的 TG 曲线

Fig.5 TG curves of ethyl - capped polyethers

表1 乙基封端率对聚醚性能的影响

Tab.1 Effects of ethyl - capping rate on the properties of polyethers

性能	H1	e1	e2	e3	e4	e5	e6	e7	e8
羟值/(mgKOH · g <sup>-1</sup> )	52.3	41.9	36.2	26.6	23.7	21.0	16.9	13.1	6.4
封端率/%	—	20	30	49	55	60	66	75	88
T <sub>i</sub> /℃	221.6	227.8	224.5	279	296.5	311.5	343.7	353.5	360.8
T <sub>max</sub> /℃	330.7	333.8	338.6	390.1	376.6	395.3	407.7	398.4	409.2
T <sub>end</sub> /℃	299.4	295.6	306.8	368.5	358.9	376.4	390.6	383.5	391.4
分解率/%	98.9	100	99.9	100	100	99.9	99.9	100	100
黏度/(mm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> )	255.2	231.5	222.6	210.3	209.6	205.0	196.6	189.4	177.2
表面张力/(mN · m <sup>-1</sup> )	43.7		42.8			41.5			40.9

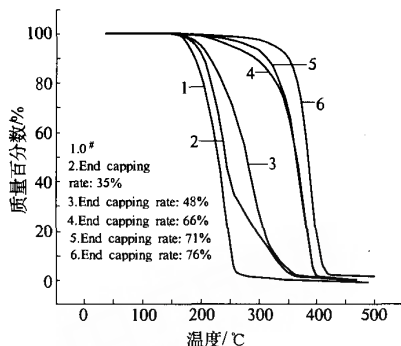


图6 丁基封端聚醚的 TG 曲线

Fig.6 TG curves of butyl - capped polyethers

为了考察聚醚封端前后的耐热氧化性,实验选取了一批样品分别在 N<sub>2</sub> 及 O<sub>2</sub> 环境中作 TG 分析进行对比,结果列入表3。

鉴于以上特点,双烷基封端聚醚在用于高速纺丝油剂时可以保证在工作温度(180 ~ 220 ℃)下抗热氧化性能稳定,而且在相对高的温度下可以迅速完全分解,保证热板上无残留,从而减少毛丝和断头。

## 2.4 聚醚封端率对其黏度的影响

黏度是聚醚的一个重要指标。在聚醚应用于高速纺丝油剂时,过大的黏度易影响油剂对纤维的润湿能力,双烷基聚醚可以解决这一问题。从表1和表2可以看出,随着封端率的提高,聚醚的黏度明显减小。在对聚醚进行烷基化封端后,随着羟基数量的减少,聚醚分子间形成氢键的数目减少,分子间的结合力便转换为以比较微弱范德华力为主,从而降低了聚醚的黏度。比较表1和表2可以看出,在封端率相当的情况下,乙基封端聚醚产品的黏度要低于丁基封端聚醚的黏度。

表 2  丁基封端率对聚醚性能的影响

Tab. 2  Effects of butyl – capping rate on the properties of polyethers

性能	H1	b1	b2	b3	b4	b5	b6	b7	b8
羟值/(mgKOH · g <sup>-1</sup> )	52.3	50.4	45.2	33.9	21.4	22.8	17.5	15.3	12.4
封端率/%	—	3	13	35	56	59	66	71	76
T <sub>i</sub> /℃	203.1	209.2	212.6	230.7	278.6	298.5	336.9	339.4	360.8
T <sub>max</sub> /℃	279.4	301.6	366.6	319.7	380.1	390.4	392.8	392.2	404.5
T <sub>end</sub> /℃	238.5	267.4	288.9	286.3	354.2	371.1	378.4	377	384.2
分解率/%	99.9	98.2	100	99.9	100	98.0	99.8	100	100
黏度/(mm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> )	255.2	250.1	239.6	228.8	223.7	221.8	216.8	201.1	196.4
表面张力/(mN · m <sup>-1</sup> )	43.7				42.8		42.0		41.5

表 3  聚醚及其封端产品的热失重分析结果

Tab. 3  Results obtained from thermogravimetric analysis  
for the autoxidation process for polyethers

样品 编号	封端 率/%	(N <sub>2</sub> )				(O <sub>2</sub> )			
		T <sub>i</sub> /℃	T <sub>max</sub> /℃	T <sub>end</sub> /℃	分解率/%	T <sub>i</sub> /℃	T <sub>max</sub> /℃	T <sub>end</sub> /℃	分解率/%
H1	—	197.1	373.3	413.5	96.9	150.1	230.3	276.9	99.1
EN1	81	246.2	370.4	415.8	99.8	159.8	243.5	285.7	99.5
H2	—	203.9	371.2	417.3	99.6	150.1	237.2	272.1	99.1
EN2	86	281.8	372.7	416.3	100	162.1	225.7	264.9	99.8
H3	—	197.7	349.2	390.5	97.3	144.8	223.4	252.2	99.2
EN31	66	236.3	354.0	399.1	100	149.3	240.8	269.8	99.6
EN32	88	256.2	357.5	398.2	100	153.9	230.3	272.8	99.9
BN31	66	245.1	364.6	405.8	99.9	160.6	219.5	248.6	99.7
BN32	71	274.3	364.6	405.8	100	161.5	235.3	263.2	100

注：H 为羟基聚醚；EN 为同序号羟基聚醚的乙基封端产品；BN 为同序号羟基聚醚的丁基封端产品。

2.5  双烷基聚醚的表面活性

聚醚是一种重要的高分子表面活性剂，高分子表面活性剂降低表（界）面张力的能力并不显著，这些特征与一般低分子表面活性剂有很大差别<sup>[6]</sup>。由表 1 和表 2 可以看出，对聚醚进行乙基和丁基封端后，聚醚本体的表面张力降低，而且表面张力随着封端率的提高而逐渐降低，但降低的幅度不大，可见封端率对聚醚本体表面张力影响相对较小。

表面活性剂的一个显著特征是即使在低浓度时，也会使水溶液的表面张力发生降低，其降低水的表面张力的能力可以表示其表面活性的大小。表面张力降低以后会使体系的润湿性显著提高。在纺丝时，纤维丝束与油剂接触时间极短，为保证在接触的瞬间油剂分子能迅速均匀地附着在纤维上，并在高速拉伸纤维表面积迅速增大时，油剂能迅速地扩散到所有的表面，就要求纺丝油剂对纤维的润湿速度要快，具有较低的表面张力。表面活性剂的表面张力特性通常用表面张力－浓度的对数（ $\gamma - \lg c$ ）曲线来表示。图 7 的曲线表明，聚醚溶

万方数据

液表面张力在很低浓度时随溶液浓度升高而缓慢降低。表面张力降低的速率随浓度的增加而增加，逐渐变为线性关系。到一定浓度时曲线出现转折。此后，尽管溶液总浓度增加，而溶液表面张力却很少变化。这个转折点的表面张力值和浓度值通常用符号  $\gamma_{cmc}$ （表面活性剂溶液能够达到的最低表面张力）和  $cmc$ （临界胶束浓度）来代表，因此，这两个参数可表征聚醚表面活性剂降低水表面张力的能力和效率。

实验室测得水的表面张力为 72.5 mN/m（ $T = 25\text{℃}$ ），结合图 7 可以看出，无论是羟基聚醚还是其对应的双烷基聚醚，即使浓度很低时，水溶液的表面张力也得到了明显的降低，而且封端后聚醚降低水溶液表面张力的能力得以显著的提高。由曲线可求得

$$\gamma_{cmc}(a) = 59.9 \text{ mN/m}, cmc(a) = 0.10 \text{ mol/L}$$
$$\gamma_{cmc}(b) = 40.2 \text{ mN/m}, cmc(b) = 0.08 \text{ mol/L}$$

由此可见，用丁基对聚醚羟基进行修饰后，聚醚降低水溶液表面活性的能力和效率显著提高，也即对聚醚进行封端处理后聚醚的表面活性显著

提高。

图 8 给出了乙基及丁基封端率对聚醚水溶液表面张力的影响,可以看出丁基封端聚醚较乙基封端聚醚更能降低水溶液的表面张力,即具有较好的表面活性。

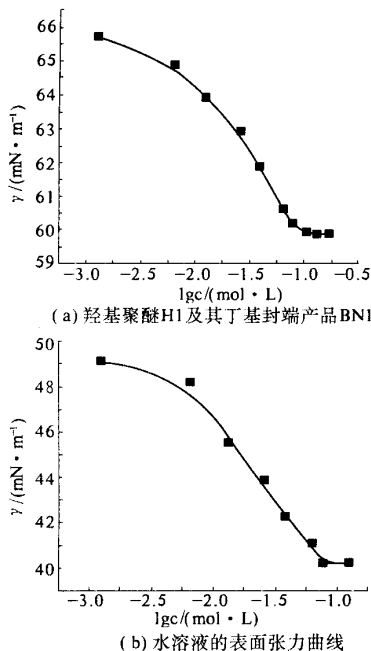


图 7 羟基聚醚及其封端产品水溶液的表面张力曲线  
Fig. 7 Curves of surface tension of polyether with hydroxyl group H1 (a) and its butyl-capped product BN1 (b) with end-capping rate of 81%

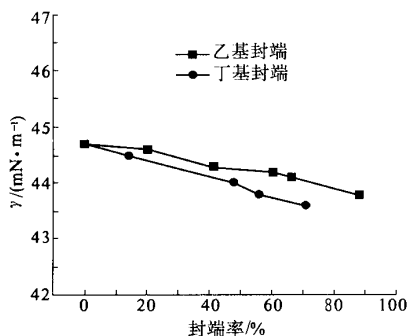


图 8 封端率对聚醚水溶液表面张力的影响(质量分数 0.1%)

Fig. 8 Effects of end-capping rate on surface tension of 0.1 wt. % solution of polyethers

综上,双烷基聚醚较羟基聚醚具有更好的表

面活性,降低水溶液表面张力的能力更强,因此在复配成油剂进而按一定比例配成纺丝溶液进行应用时,其优良的表面活性可提高油剂乳液的润湿力,更好地在纤维表面铺展。

### 3 结论

(1)利用红外光谱分析和 $^1\text{H}$ -NMR定性表征了双烷基聚醚的端基结构及随封端率的变化规律。

(2)随着封端率的增大,双烷基聚醚的起始热分解温度提高,分解速度加快。乙基封端率为 88% 以及丁基封端率为 76% 的样品起始热分解温度与对应羟基聚醚相比分别提高了 139 °C 和 158 °C。封端后的聚醚抗热氧化性有了一定的提高,热失重率基本达到 100%。

(3)随着封端率的提高,聚醚的黏度降低;乙基封端聚醚的黏度要低于丁基封端聚醚。

(4)对聚醚进行烷基化封端后,聚醚的水溶性受酸、碱和盐的影响程度变小,水溶稳定性提高。

(5)随着烷基封端率的提高,聚醚本体和水溶液表面张力略有降低。双烷基聚醚较羟基聚醚具有更好的表面活性,降低水溶液表面张力的能力更强。

### 参考文献:

- [1] 化工部工业表面活性剂中心. 工业表面活性剂技术经济文集[C]. 大连:大连出版社,1998.
- [2] 林真意,言敏达. 双烷基封端聚醚的合成. 日用化学工业[J]. 1984, (3): 26-29.
- [3] 宋聿炜,王世普. 新型封端聚醚的合成及应用. 1999 年表面活性剂经济技术信息论文集[C]. 大连:大连出版社,1999:251-253.
- [4] 秦旭东,秦怡生. 双烷基封端聚醚的合成与应用. 1999 年表面活性剂经济技术信息论文集[C]. 大连:大连出版社,1999:223-225.
- [5] 朱诚身,苑仁旭,郭建国,等. EO/PO 无规共聚醚的结构与性能研究[J]. 郑州大学学报:理学版,2005, 37(2): 81-87.
- [6] 沈一丁. 高分子表面活性剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002:35-37

GUO Jian - guo<sup>1,2</sup>, JIAO Yu<sup>2</sup>, HE Su - qin<sup>2</sup>, JIANG Jian - ming<sup>1</sup>

(1. College of Materials Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China; 2. School of Materials Engineering, Zhengzhou University, 450001, China)

**Abstract:** NMR and FTIR were used to characterize the structure of terminal groups of the copolyethers. The tests of physical - chemical properties of the alkyl - end - capped EO/PO copolyethers show that the structure of the copolyethers have effect on the physical - chemical properties. We found that thermal stability of the copolyethers further increased and viscosity decreased when the terminal hydroxyl groups were capped by alkyl groups. The surface activity and the stability of water - solubility of alkyl - capped polyethers were superior to hydroxyl - capped one.

**Key words:** copolyethers; end cap; NMR; IR; thermal stability; surface activity

(上接第19页)

### 参考文献:

- [1] 王新玲,李海明,杨广宁. 多层住宅新型复合结构体系的结构选型分析[J]. 工业建筑, 2005, 35(1): 37 - 39.
- [2] 王新玲,张海东. 多层住宅新型复合结构在竖向荷载作用下的试验分析[J]. 郑州大学学报:工学版, 2005, 26(4): 5 - 8.
- [3] 王新玲,赵更岐,杨广宁. 带“人字”支撑的新型复合结构体系动力特征研究[J]. 世界地震工程, 2004, 20(2): 69 - 72.
- [4] 王新玲,赵更岐,张海东. 多层住宅新型复合结构的抗震试验研究[J]. 土木工程学报, 2006, 39(8): 51 - 56.
- [5] 刘伟,赵冬. 密肋壁板轻框结构空间计算模型研究[J]. 西安建筑科技大学学报, 2006, 38(2): 14 - 18.
- [6] 郝文化. ANSYS 土木工程应用实例[M]. 北京:中国水利水电出版社, 2005: 34 - 35.
- [7] BOB W. Tools for interpreting FEA results[J]. Machine Design, 2004, 76(19): 24 - 29.
- [8] 曹阳. 高层框架结构的三维仿真[D]. 太原:太原理工大学硕士学位论文, 2005: 15 - 18.

## The Analysis of Spatial Static Performance for a New “ $\wedge$ ” Brace Compound

WANG Xin - ling, LI Na, YU Xing - hua

(School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The spatial modeling and the spatial static overall performance of the new “ $\wedge$ ” brace compound structure which would be used to substitute clay brick residential structure are mainly studied. Through modeling analysis, the modeling method that the spatial plate transferred load in one-way is put forward. The problem that the ANSYS software has not one-way plate is solved. Based on the calculation of the new compound structure under the six kinds of loads combinations, the result show that the biggest deflection of beam is smaller than the standard value under each kind of load and the vertex maximum horizontal displacement and the biggest story displacement are also smaller than that of the frame-shearing force wall structure. The beam, column and brace are requested to satisfy detail reinforcements. In addition, the static performance of the new compound structure is mainly considered under “the dead load and completely cross live load” and “the dead load and 0.9(wind load and completely cross live load)”. Therefore, the spatial compound structure has the good stiffness and force performance.

**Key words:** new structure system; static performance; finite element analysis; compound structure