

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.023

Ti/Sn 复合催化剂催化制备聚酰胺弹性体

文联磊^{1,2,3,4}, 方开东², 温少彬^{1,2,3}, 叶淑娴^{1,2,3}, 龙健宇^{1,2,3}, 李建伟², 姜苏俊², 王丰², 孙学科², 曹民^{1,3}

(1. 金发科技股份有限公司, 广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050;

3. 广东省特种工程塑料企业重点实验室, 广州 510663; 4. 华东理工大学, 上海 200237)

摘要: 针对在聚酰胺弹性体(TPAE)聚合过程中聚酰胺和聚醚醇之间酯化反应效率较低、反应时间较长的难题,将钛酸四丁酯与辛酸亚锡按不同比例混合,制备了一系列以Ti和Sn为活性金属的复合催化剂。耐水解性测试表明,与单一催化剂相比,质量比1:1的Ti/Sn复合催化剂具有优异的耐水解性,能够抵御60℃的水热处理。紫外-可见分光光度计测试结果表明,两种催化剂形成了稳定的络合结构,能够有效抵御水分子的破坏。通过将不同混合比例的Ti/Sn复合催化剂催化聚酰胺和聚醚醇聚合,发现按照1:1质量比混合的Ti/Sn复合催化剂能够在更短时间内获得更高黏度的TPAE。差示扫描量热仪和热重分析仪测试表明,质量比1:1的Ti/Sn复合催化剂催化合成的TPAE具有优异的热稳定性。进一步测试TPAE的邵氏硬度、拉伸性能和回弹性,结果表明,按照1:1质量比混合制备的Ti/Sn复合催化剂催化合成的TPAE表面邵氏硬度达到40 D,拉伸强度为33 MPa,断裂伸长率为1 020%,回弹性为56%,接近商业化的TPAE。

关键词: 聚酰胺弹性体; Ti/Sn复合催化剂; 耐水解性; 高黏度; 热稳定性

中图分类号: TQ317.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0205-07

Preparation of polyamide elastomer catalyzed by Ti/Sn composite catalyst

WEN Lianlei^{1,2,3,4}, FANG Kaidong², WEN Shaobing^{1,2,3}, YE Shuxian^{1,2,3}, LONG Jianyu^{1,2,3}, LI Jianwei², JIANG Sujun²,

WANG Feng², SUN Xueke², CAO Min^{1,3}

[1. Kingfa Sci. and Tech. Co., Ltd., Guangzhou 510663, China; 2. Kingfa Science & Technology (Zhuhai) Co., Ltd., Zhuhai 519050, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Special Engineering Plastics Enterprise, Guangzhou 510663, China;

4. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China]

Abstract: In order to solve the problem of low reaction efficiency and long reaction time during the preparation of polyamide elastomer (TPAE), a series of composite catalysts with Ti and Sn as active metals were prepared by mixing tetrabutyl titanate and stannous octoate in different proportions. The hydrolysis resistance test shows that compared with a single catalyst, the composite catalyst of Ti and Sn with a mass ratio of 1 : 1 has excellent hydrolysis resistance with the experience of thermal treatment at 60 °C. Further, ultraviolet spectrophotometry results show that the two catalysts form a stable complex structure, which can effectively resist the destruction of water molecules. In addition, the polymerization of polyamide and polyether oligomer was catalyzed by a Ti/Sn composite catalyst with different mixed ratios. It is found that the composite catalyst with a mass ratio of Ti to Sn of 1 : 1 can achieve a higher viscosity of TPAE in a shorter time. Notably, thermal measurements by differential scanning calorimeter and thermal gravimetric analyzer reveal that the TPAE synthesized with the composite catalyst at a mass ratio of Ti to Sn of 1 : 1 has excellent thermal stability. Moreover, the TPAE synthesized with the composite catalyst at a mass ratio of Ti to Sn of 1 : 1 exhibits a Shore hardness of 40 D, tensile strength of 33 MPa, elongation at break of 1 020%, and resilience of 56%, which are close to those of commercialized TPAE.

Keywords: polyamide elastomer ; Ti/Sn composite catalyst ; hydrolysis resistance ; high viscosity ; thermal stability

基金项目: 广东省科技计划专项项目(2023B1212070027)

通信作者: 文联磊, 博士, 主要研究方向为特种尼龙

收稿日期: 2026-05-28

引用格式: 文联磊, 方开东, 温少彬, 等. Ti/Sn复合催化剂催化制备聚酰胺弹性体[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(9): 205-211.

WEN Lianlei, FANG Kaidong, WEN Shaobing, et al. Preparation of polyamide elastomer catalyzed by Ti/Sn composite catalyst[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 205-211.

聚酰胺弹性体(TPAE)是一种由聚酰胺和聚醚组成的嵌段共聚物。凭借独特的嵌段序列结构,TPAE具有密度低、强度高、回弹性好、耐低温性能优异特点,被应用到鞋材、消费电子、体育用品等行业^[1-3]。TPAE的合成方法按照聚醚链段种类可以划分为三种:聚醚胺型TPAE、聚醚酸型TPAE和聚醚醇型TPAE。由于聚醚酸和聚醚胺合成成本比较高,其合成的TPAE成本居高不下,限制了两类TPAE的发展^[3-5];相对于聚醚酸和聚醚胺,聚醚醇价格更低,且已经实现工业化,更容易制备低成本的TPAE。聚醚醇型TPAE是利用聚醚醇羟基和聚酰胺羧基之间酯化反应获得。由于聚醚醇和聚酰胺之间熔点相差较大,两种低聚物相容性较差,造成聚醚醇和聚酰胺之间的酯化反应活性较低,聚合反应效率较慢^[2,6]。因此,如何提高聚醚醇和聚酰胺之间的反应效率仍然是挑战。

聚醚醇和聚酰胺之间是通过酯化反应实现链接。由于酯化反应常数(K_e)较低($K_e \approx 4$),需要引入催化剂提高聚酰胺羧基和聚醚醇羟基之间的缩合反应效率。目前,不同种类的有机催化剂(比如钛系催化剂,锆系催化剂,有机小分子等)被用来提高聚酰胺和聚醚醇之间的酯化效率,从而实现TPAE的合成^[7-9]。比如付鹏等^[7]探究了不同种类催化剂(对甲苯磺酸、丁醇锆、甲苯磺酸和氯化亚锡的复合催化剂)催化聚酰胺1212(PA1212)和聚醚醇低聚物之间的聚合,发现其动力学

数据符合二级反应规律。其中,丁醇锆的催化效率最高。其催化机理是先与反应物中的羟基形成活性中心,进一步再和羧基形成一种不稳定的中间活化络合物,从而去掉羟基,实现聚酰胺和聚醚醇低聚物之间的链接。所制备以PA1212为硬段和聚四亚甲基二醇(PTMG)为软段的TPAE展示形状记忆性,在温度的变化下能够实现形状的恢复^[10]。童心^[11]采用钛酸四丁酯作为催化剂,制备了半芳香型TPAE。相对于长碳链型的TPAE,半芳香型的TPAE具有更优的耐热性^[12]。然而,由于聚醚醇和聚酰胺反应过程中会产生水分子,单一的催化剂在催化过程中很容易失活,造成聚醚醇和聚酰胺在高温条件下聚合时间较长。长时间的高温聚合反应不仅导致TPAE生产效率较低,同时会造成TPAE发生降解和黄变,性能不足。

为解决单一催化剂在聚合过程中水解副反应造成催化剂效率低、聚合反应过长、降解和性能劣化等难题,本文通过将有机Ti和有机Sn进行低温复合,制备了络合型Ti/Sn复合催化剂,如图1所示。通过耐水性测试,研究了复合催化剂的耐水解性。进一步,通过化学结构表征揭示了Ti和Sn之间的复合机理。以PA1012和PTMG为模板预聚体,研究了复合催化剂对聚醚醇、聚酰胺聚合的催化效果,并对不同比例的复合催化剂催化制备的TPAE的热性能,力学性能和回弹性进行了分析。研究结果可为TPAE高效复合催化剂的开发提供参考。

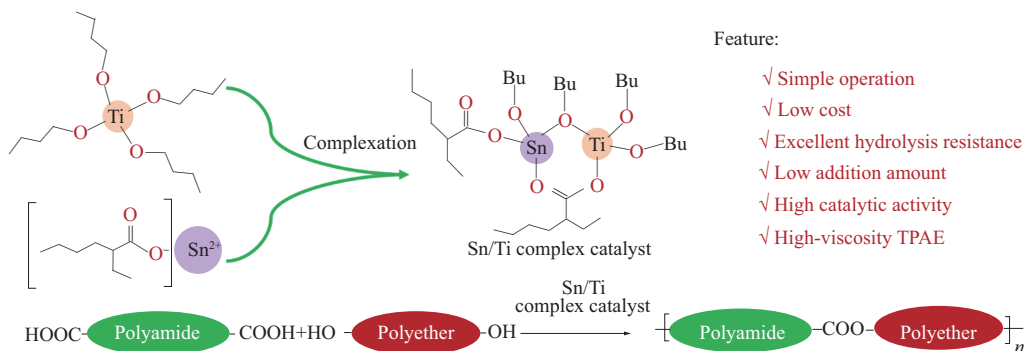


图1 Ti/Sn复合催化剂制备催化TPAE的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of catalytic synthesis of polyamide elastomers using Ti/Sn composite catalysts

1 实验部分

1.1 主要原材料

钛酸四丁酯(纯度99%)、辛酸亚锡(纯度95%)、正丁醇(纯度 $\geq 99.5\%$)、氘代氯仿(纯度99.8%):上海阿达玛斯试剂有限公司;

PA1012低聚物:数均分子量(M_n)=1 000 g/mol,自制;

抗氧剂1010(纯度 $\geq 98\%$)、PTMG(M_n =1 000 g/

mol),德国巴斯夫公司;

间甲酚:纯度99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

Pebax®4033:商用TPAE,硬度40D,法国阿科玛公司。

1.2 主要仪器及设备

聚酰胺合成反应釜:30 L, WHF12,威海化工机械有限公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: AVANCEIII600, 德国Bruker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: IS50, 美国Thermo Nicolet公司;

紫外-可见光分光光度计: M403458, 北京海富达科技有限公司;

黏度仪: IVS300, 杭州中旺科技公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Netzsch-TG 200 F3, 德国Netzsch公司;

热重(TG)分析仪: Netzsch-DSC 209F3, 德国Netzsch公司;

电感耦合等离子体质谱(ICP)仪: NexION 300, 美国PerkinElmer公司;

邵氏硬度计: LX-D, 深圳时代之峰科技有限公司;

万能拉伸机: CMT6102, 深圳三思试验机有限公司;

回弹仪: CSI-0010, 上海程斯仪器公司。

1.3 试样制备

1.3.1 Ti/Sn复合催化剂制备

首先分别将钛酸四丁酯和辛酸亚锡溶解在正丁醇中, 配制成1 g/mL的溶液。然后将一定量的辛酸亚锡溶液(浓度为1 g/mL)在冰水浴条件下缓慢滴加到一定量的钛酸四丁酯溶液(浓度为1 g/mL)中。滴加完成后, 在恒温条件下持续搅拌30 min, 得到Ti/Sn复合催化剂溶液。最后, 将Ti/Sn复合催化剂溶液在40 °C水温下旋干, 去除溶剂, 得到浓缩后的Ti/Sn复合催化剂。

按照不同比例混合的Ti/Sn复合催化剂被记为催化剂1至催化剂5, 具体配方见表1。

表1 复合催化剂的配方

Tab. 1 Formula of composite catalysts

Samples	Tetrabutyl titanate/g	Stannous octoate/g	Mass fraction of Ti and Sn/%	Transparency/%
Catalyst 1	1.0	0	14.1	100
Catalyst 2	0.7	0.3	18.6	93
Catalyst 3	0.5	0.5	21.6	94
Catalyst 4	0.3	0.7	24.6	92
Catalyst 5	0	1.0	29.1	100

1.3.2 TPAE的合成

取5 kg PA1012低聚物和5 kg PTMG加入30 L的反应釜中, 然后再加入质量分数0.3%的Ti/Sn复合催化剂, 10 g的抗氧剂1010。先将反应釜中的样品在210 °C下搅拌30 min, 然后升温到240 °C进行抽真空反应。当搅拌功率10 min没有明显的变化, 表明聚合反应结束。

采用催化剂1至催化剂5催化制备的TPAE分别记为TPAE-1至TPAE-5。

1.4 测试与表征

核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析: 将Ti/Sn复合催化剂溶解于氘代氯仿中, 采用NMR仪测试¹H-NMR。

FTIR分析: 取0.4 g的样品, 然后采用FTIR仪使用全反射(ATR)模式测量样品的FTIR光谱, 扫描波数范围400~4 000 cm⁻¹。

金属含量测试: 取100 mg Ti/Sn复合催化剂和2 mL盐酸在聚四氟乙烯反应杯中进行消解, 得到澄清的溶液, 然后转移到容量瓶中进行定容。采用ICP测试Ti和Sn两种活性金属含量, 相加得到Ti和Sn的总含量。

催化剂耐水解性测试: 将1 g Ti/Sn复合催化剂

溶解在9 mL正己烷中。所得溶液在常温下静置2 min后加入1 mL的去离子水, 在60 °C的烘箱中进行1 h热处理。然后将未热处理的催化剂溶液和热处理后的催化剂溶液放入测量皿中, 采用紫外-可见光分光光度计测量200~800 nm的吸光度。

相对黏度测试: 称量25 mg的TPAE, 溶解在25 mL的间甲酚中, 配制成1 mg/mL的溶液, 然后采用全自动黏度仪测量相对黏度。

DSC分析: 取5~10 mg的样品, 放入坩埚中, 进行DSC测试, 测试在氮气氛围下进行, 流速为50 mL/min, 升温速率为20 °C/min, 温度范围为30~250 °C, 循环1.5次。

TG分析: 取10 mg的树脂, 放入坩埚中, 然后采用TG分析仪进行测试。测试在氮气氛围下进行, 流速为50 mL/min, 升温速率为20 °C/min, 温度范围为30~650 °C。

硬度测试: 取注塑1 cm厚度的TPAE方块, 采用邵氏硬度计测试表面硬度。

力学性能测试: 注塑10 cm×10 cm×2 mm的方块, 然后使用拉伸样条裁刀进行裁剪得到1型哑铃状拉伸样条。采用万能拉力机依照GB/T 528-2009

对样条进行测试,得到拉伸强度和断裂伸长率。

回弹性能测量:将注塑的1 cm厚度的TPAE方块放在回弹仪上,直接测量得到TPAE的回弹性。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂的结构表征

钛酸四丁酯和辛酸亚锡作为商业化的催化剂,被广泛应用于聚酯的合成^[13-15]。在常温条件下,两种催化剂呈现无色透明液体状态。为了将两种催化剂充分地络合,将两种催化剂配置成1 mg/mL的稀溶液,再按照不同的比例在冰水浴条件下进行高速搅拌混合,最后通过在高真空条件下浓缩得到Ti/Sn复合催化剂。

不同比例的复合催化剂如图2所示,当混合后,催化剂溶液由无色转变成棕褐色,且透光率有轻微下降,这个结果与文献报告相似,推测是两种催化剂发生了相互作用,形成有色的络合结构^[16]。

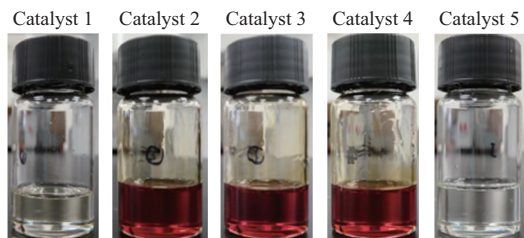


图2 不同比例的Ti/Sn复合催化剂混合后的外观照片

Fig. 2 Photographs of the Ti/Sn composite catalysts mixed in different proportions

为了确定复合催化剂的微观结构,对样品进行¹H-NMR和FTIR表征。¹H-NMR如图3a所示。钛酸四丁酯烷基链—O—CH₂—CH₂—CH₂—CH₃上α-亚甲基上氢的质子峰化学位移为3.7,辛酸亚锡烷基链—O(OC)CH₂CH₂—上的α-亚甲基上氢的质子峰化学位移为1.9。当两种催化剂混合后,—O—CH₂—CH₂—CH₂—CH₃上α-亚甲基上氢的质子峰化学位移转向3.4,—O(OC)CH₂CH₂—上的α-亚甲基上氢的质子峰化学位移迁移到1.8,这是由于两种催化剂上的配体发生了重排,形成了新的络合结构,配体上氢的质子峰发生变化^[16-18]。进一步,采用FTIR分析复合催化剂的络合结构,如图3b所示,复合催化剂的—C=O—峰转变为多重峰,且呈现增强趋势,进一步验证了络合结构的重排。Jansen等^[18]采用质谱分析Ti/Sn复合催化剂各个片段的结构,发现Ti和Si和配体形成了新的络合结构。因此,结合文献进行分析,我们推测Ti和Sn形成了以Ti/Sn活性金属为核和有机配体为壳的复合催化剂。

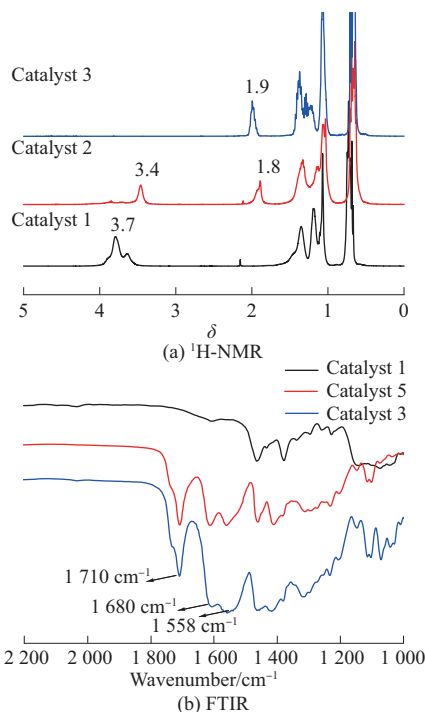


图3 Catalyst 1, Catalyst 3和Catalyst 5的结构表征

Fig. 3 Structural characterization of Catalyst 1, Catalyst 3, and Catalyst 5

2.2 复合催化剂的耐水性测试

为了验证复合催化剂的耐水性,在催化剂中加入一定量的水,然后再在60℃下进行热处理。如图4a所示,当加入水时,催化剂5辛酸亚锡在样品瓶底部产生白色沉淀,表明辛酸亚锡耐水性较差,发生水解,生成不溶物。图4b为不同比例的Ti/Sn复合催化剂透光率随时间的变化图,随着热处理时间的延长,催化剂1和催化剂5水溶液的透光率迅速降低,而催化剂2、催化剂3和催化剂4水溶液仍然保持澄清,透光率只有轻微降低。当热处理24 h后,催化剂1和催化剂5水溶液完全变成浑浊状态,而催化剂2、催化剂3和催化剂4水溶液只有轻微的浑浊。其中,催化剂3水溶液透光率最高,表明其耐水解性能好。进一步,采用紫外-可见分光光度计测试催化剂1,催化剂3和催化剂5溶液在热处理1 h后的吸光度。结果如图4c至图4e所示,在热处理1 h后,催化剂1和催化剂5在200~800 nm范围内吸光谱图变化明显,而催化剂3在200~800 nm范围内吸光谱图变化较小,表明催化剂3具有优异的耐水解性。结合文献进行分析,可以推断钛酸四丁酯和辛酸亚锡形成了以钛和锡活性金属为“核”和烷基链为“壳”的复合金属催化剂,能够抵御水分子的水解^[16-18]。

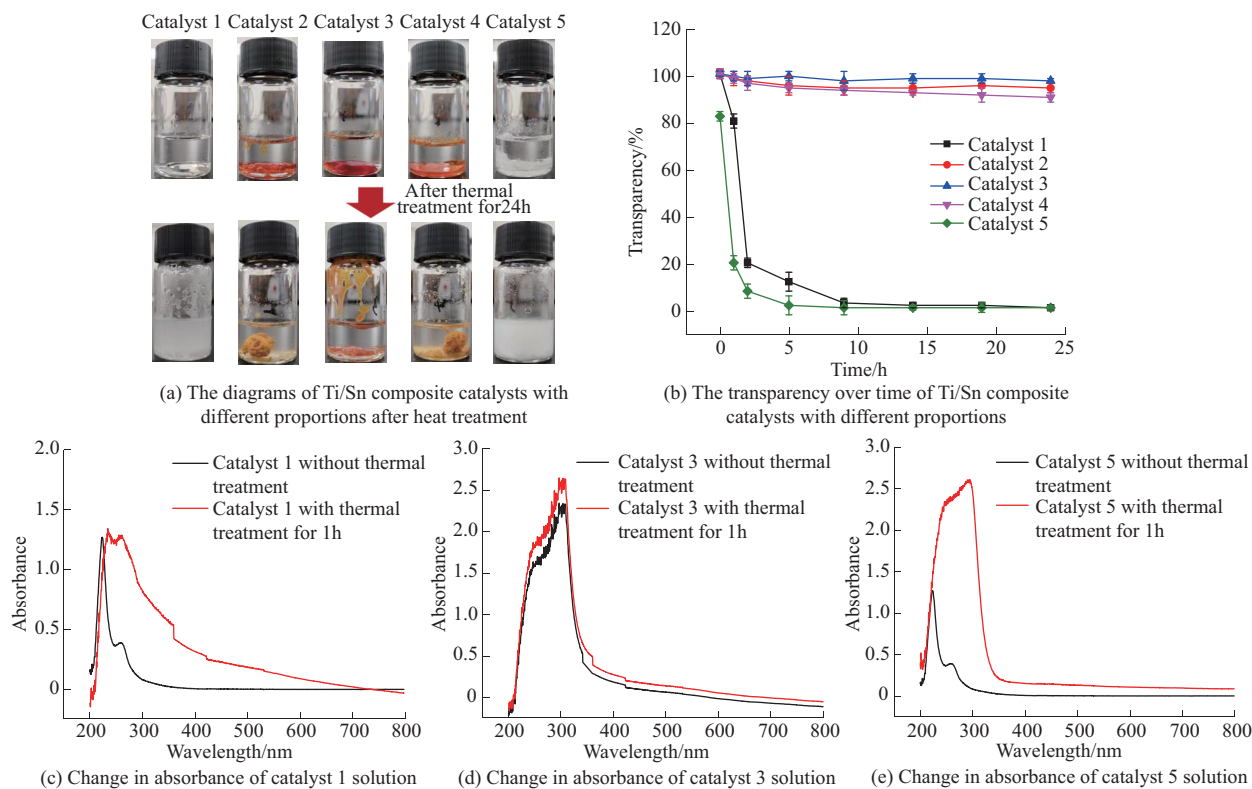


图4 复合催化剂的耐水性测试结果

Fig. 4 Water resistance test results of the composite catalyst

2.3 TPAE的合成过程

在聚合反应过程中,随着树脂分子量的增加,聚合反应的搅拌功率也会增加。因此,通过监测聚合反应的功率能够间接地监测聚酰胺和聚醚醇的聚合过程。加入不同催化剂催化聚酰胺和聚醚醇聚合其搅拌功率随时间的变化如图5a所示。催化剂1至4反应过程的搅拌功率随时间的变化呈现S型变化。在0~60 min,采用催化剂1,催化剂2,催化剂3和催化剂4的搅拌功率随时间变化趋势相同,而催化剂5的搅拌功率随时间几乎没有变化。60 min后,加入催化剂1的搅拌功率先随着时间增加,后很快趋于稳定,反应2,反应3和反应4的搅拌功率随时间增长稳步提升,而反应5仍然没有明显的变化。反应后期,反应1,反应2,反应3和反应4的搅拌功率随时间变化减少。当到达180 min时,反应1,反应2,反应3,反应4和反应5的搅拌功率依次为283、556、764、642 W和129 W。其中,反应3在180 min时达到的搅拌功率最高。这是因为在聚酰胺和聚醚醇反应过程中会产生大量的水分子,相对于其他比例的催化剂,催化剂3具有更优异的耐水解性,能够防止在催化过程中水解失活。

由于酯化催化剂不仅能够催化两种低聚物的

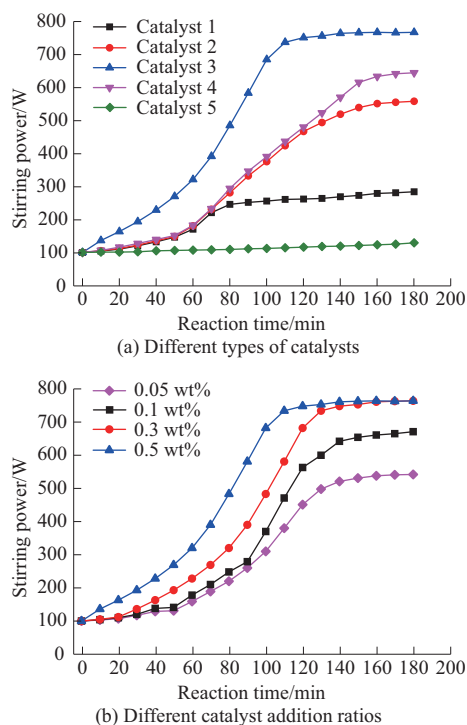


图5 催化剂种类与添加量对聚合搅拌功率随反应时间变化的影响

Fig. 5 Influence of catalyst type and addition ratio on the variation of polymerization stirring power with reaction time

聚合,同时也会催化合成的聚合物发生分解作用^[19-20]。因此,控制催化剂在合理的添加量至关重要

要。我们探究了催化剂3在不同添加量下的其搅拌功率随时间的变化趋势,结果如图5b所示。所有反应的搅拌功率随时间的变化呈现S型变化。当添加的催化剂3质量分数为0.05%和0.1%时,在反应时间达到180 min时,两个反应的搅拌功率均小于700 W;而当添加的催化剂3质量分数为0.3%和0.5%时,在180 min时,两个反应的搅拌功率均超过700 W,表明催化剂的加入量极大地影响反应的速率。基于催化剂成本考虑,催化剂3最优添加量为质量分数0.3%。

2.4 TPAE 的相对黏度

常见的凝聚渗透色谱(GPC)流动相为四氢呋喃和N,N-二甲基甲酰胺相,但由于TPAE含有大量的酰胺基团,难溶解于这两种溶剂。为了确定TPAE的分子量,以间甲酚为溶剂测量TPAE的相对黏度来表征不同比例复合催化剂催化合成的TPAE分子量的差异,结果见表2。由表2可知,TPAE相对黏度大小排序为TPAE-3>TPAE-4>TPAE-2>TPAE-1>TPAE-5,与2.3节不同比例催化剂催化聚酰胺和聚醚醇在180 min时的搅拌功率趋势相同,进一步证明采用催化剂3为最优配比的复合催化剂,能够催化获得更高分子量的TPAE。

表2 不同催化剂催化合成的TPAE、PA1012低聚物和PTMG的相对黏度和热分析结果

Tab. 2 Relative viscosity and thermal analysis results of TPAE synthesized from polyamide and polyether by different catalysts, PA1012 oligomer, and PTMG				
Samples	Relative viscosity	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_{d5\%}/^{\circ}\text{C}$
TPAE-1	1.82	164	119	262
TPAE-2	2.83	181	132	304
TPAE-3	3.52	182	135	310
TPAE-4	2.93	181	133	305
TPAE-5	1.55	154	112	251
PA1012 oligomer		185	137	244
PTMG		25	-45	232

Notes: Relative viscosity of PA1012 oligomers and PTMG can not been measured because of the low molecular weights; T_m is melting point; T_c is crystallization temperature; $T_{d5\%}$ is temperature at 5% mass loss.

2.5 TPAE 的热行为

为了揭示不同比例的复合催化剂催化聚酰胺和聚醚醇合成的TPAE热行为的差异,采用DSC测量了PA1012低聚物,PTMG1000和TPAE-1至5的熔融温度(T_m)和结晶温度(T_c),结果见表2。所有制备的TPAE的 T_m 和 T_c 均低于PA1012低聚物,这是由于

聚醚的引入,抑制了聚合分子链的结晶作用,导致树脂的 T_m 和 T_c 降低^[3-4]。其中,TPAE-1和TPAE-5的 T_m 和 T_c 较低。这可能是这两种比例催化剂催化制备的TPAE分子量较低,树脂中含有未完全反应的聚酰胺低聚物和聚醚,起到“润滑剂”的作用,极大地抑制了聚合分子链的结晶作用。TPAE-3的 T_m 和 T_c 最高,表明采用催化剂3催化制备的TPAE聚合分子链更容易结晶。

为了表征不同比例的复合催化剂催化聚酰胺和聚醚醇合成的TPAE热稳定性的差异,采用TG分析测量PA1012低聚物,PTMG和TPAE-1至5质量损失5%的温度($T_{d5\%}$)。PA1012低聚物和PTMG的 $T_{d5\%}$ 均低于250 $^{\circ}\text{C}$,这是由于两种低聚物分子量较低导致。TPAE-2、TPAE-3和TPAE-5的 $T_{d5\%}$ 均高于300 $^{\circ}\text{C}$,而TPAE-1和TPAE-5的 $T_{d5\%}$ 均低于270 $^{\circ}\text{C}$ 。这可能是由于树脂中含有一定量未完全反应的聚酰胺和聚醚低聚物,导致聚合物的热稳定较差^[3-4]。TPAE-3的 $T_{d5\%}$ 最高,表明采用催化剂3催化制备的TPAE具有优异的热稳定性。

2.6 TPAE 的综合性能

TPAE的邵氏硬度、拉伸性能和回弹性测量结果见表3。TPAE-3的邵氏硬度达到40 D、拉伸强度为33 MPa、断裂伸长率为1 020%、回弹性为56%,普遍高于其他催化剂制备的TPAE样品。这可能是由于TPAE-3分子量较高,聚合物分子链之间缠绕更加紧密。值得注意的是,TPAE-3的综合性能接近于商业化TPAE(Pebax®4033),进一步证明以催化剂3作为TPAE复合催化剂的应用前景。

表3 不同TPAE的力学性能				
Tab. 3 Mechanical properties of different TPAEs				
Samples	Hardness/D	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Resilience/%
TPAE-1	35	18	420	47
TPAE-2	39	23	673	53
TPAE-3	40	33	1 020	56
TPAE-4	36	27	764	55
TPAE-5	35	17	328	46
Pebax®4033	40	32	1 039	56

3 结论

(1)通过钛酸四丁酯和辛酸亚锡按照不同的比例混合,制备了一系列以Ti和Sn为活性金属的复合催化剂,通过NMR和FTIR测试,表明两种金属催化剂成功络合。

(2)通过将一系列催化剂进行耐水性测试,发现相对于单一催化剂,Ti和Sn复合催化剂按照1:1质

量比混合具有优异的耐水解性,能够抵御60℃的水热处理。进一步,通过紫外-可见分光光度计测量了复合催化剂的吸光度,发现两种催化剂形成了稳定的络合结构,能够有效抵御水分子的破坏。

(3)通过将不同比例的催化剂催化聚酰胺和聚醚醇聚合,发现按照1:1质量比混合的Ti/Sn复合催化剂能够催化获得高黏度的TPAE。

(4)通过采用DSC和TG测量了不同催化剂催化制备的TPAE的热行为,发现按照1:1质量比混合的Ti/Sn复合催化剂催化制备的TPAE热稳定最好。

(5)TPAE的综合性能分析表明,按照1:1质量比混合的Ti/Sn复合催化剂催化制备的TPAE表面硬度达到40 D,拉伸强度为33 MPa,断裂伸长率为1 020%,回弹性为56%,接近商业化的TPAE。

参考文献

- [1] TANG J X, GONG S, ZHAO B, et al. Biobased thermoplastic polyamide elastomers: Preparation, properties, and applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(8): 3 465–3 482.
- [2] GONG S, ZHAO S K, CHEN X Y, et al. Thermoplastic polyamide elastomers: Synthesis, structures/properties, and applications[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(12). DOI: 10.1002/mame.202100568.
- [3] 袁如超. 热塑性弹性体及其纤维的制备与结构性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
YUAN Ruchao. Fabrication and properties of thermoplastic elastomers and corresponding elastic fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2020.
- [4] 王基班. 热塑性聚酰胺弹性体PA1212-b-PTMG的合成[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
WANG Jiban. Synthesis of thermoplastic polyamide elastomer PA1212-b-PTMG[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [5] 王文志. 长链半芳香尼龙及二聚酸型尼龙弹性体的合成与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2009.
WANG Wenzhi. Synthesis and properties of long-chain semi-aromatic nylons and dimer acid-based nylon elastomers[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2009.
- [6] LIU Y L, ZHAO R, LIU Y, et al. Flexible preparation of PA6-based thermoplastic elastomer filaments with enhanced elasticity, melt spinnability and transparency enabled by high-molecular-weight soft segments[J]. *Polymer Chemistry*, 2023, 14(37): 4 352–4 361.
- [7] 付鹏, 刘民英, 赵清香, 等. PA1212-b-PTMG嵌段共聚物的合成反应动力学[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(4): 129–132.
FU Peng, LIU Mingying, ZHAO Qingxiang, et al. Synthetic reaction kinetic study of Pa1212-b-ptmg segmented block copolymer[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2005, 21(4): 129–132.
- [8] ZHU C R, FU X B, WEI Z M, et al. A novel semiaromatic polyamide thermoplastic elastomer with excellent heat resistance and mechanical properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(20): 9 285–9 298.
- [9] YUAN R C, FAN S, WU D Q, et al. Facile synthesis of polyamide 6 (PA6)-based thermoplastic elastomers with a well-defined micro-phase separation structure by melt polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(11): 1 327–1 336.
- [10] FU P, ZHANG J H, ZHANG Y C, et al. Shape memory thermoplastic polyamide elastomer based on PA1212[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2023, 308(4). DOI: 10.1002/mame.202200547.
- [11] 童心. 半芳族聚酰胺PA10T/10I-PEG热塑性弹性体合成及结构与性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2021.
TONG Xin. Synthesis, structure and properties of semi-aromatic polyamide PA10T/10I-PEG thermoplastic elastomer[D]. Chengdu: Sichuan University, 2021.
- [12] FU X B, YANG J C, ZHANG G, et al. Tough and excellent heat-resistant semiaromatic polyamide elastomer containing hierarchical bonds: Synthesis and synergistic molecular design[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(7): 3 165–3 175.
- [13] CHEN L W, XU J M, XUE W L, et al. Mechanism and kinetics of esterification of adipic acid and ethylene glycol by tetrabutyl titanate catalyst[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(1): 82–88.
- [14] 孙宾, 王鸣义. 钛系催化剂在聚酯合成领域的应用进展及趋势(上)[J]. *纺织导报*, 2019(9): 38–49.
SUN Bin, WANG Mingyi. Application and prospect of titanium-based catalysts in the polyester synthesis (I) [J]. *China Textile Leader*, 2019(9): 38–49.
- [15] 吴淼江. 用于PBT合成的钛基催化剂改性研究[C]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
WU Liaojiang. Study on modified titanium catalysts for synthesis of PBT[C]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [16] SAVITHA K S, SENTHIL KUMAR M, JAGADISH R L. Ti(OBu)₄ in combination with Sn(Oct)₂: An efficient catalyst system for high molecular weight poly(butylene succinate) synthesis[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(5): 1 492–1 496.
- [17] JANSEN J H, MATHEWS D, MARRIONE A, et al. Sustainable and stable esterification catalysts made from titanium-bismuth clusters[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(26): 9 612–9 619.
- [18] JANSEN J H, POWELL A B, SPECHT S E, et al. Understanding the structure and reactivity of mixed titanium(IV) alkoxide and tin(II)/(IV) carboxylates as esterification catalysts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(7): 2 484–2 493.
- [19] ZHANG S B, HU Q K, ZHANG Y X, et al. Depolymerization of polyesters by a binuclear catalyst for plastic recycling[J]. *Nature Sustainability*, 2023, 6(8): 965–973.
- [20] WENG Y J, HONG C B, ZHANG Y L, et al. Catalytic depolymerization of polyester plastics toward closed-loop recycling and upcycling[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(2): 571–592.