

新型丁基聚丁二酸丁二醇酯的制备

段久芳, 郭宝华

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要:采用熔融聚合法以丁二酸、丁二醇及丁酰基-*N*-谷氨酸为原料制备了侧链为丁基的 C4-PBS, 对聚合物进行了结构及性能表征。丁基被引入到 PBS 分子链, C4-PBS 的 M_w 为 2.0×10^4 , M_w/M_n 为 2.09, C4-PBS 的 T_g 为 -11.73°C , T_m 为 113.7°C , T_c 为 89.9°C , 结晶度为 57.6%, C4-PBS 在 80°C 以下等温结晶呈现明显的环带球晶形貌, 在 80°C 以上等温结晶时规整环带消失。

关键词:聚丁二酸丁二醇酯; 侧基; 结晶性能

中图分类号: O633

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)05-0050-02

Synthesis of novel poly(butylene succinate) with lauric side chains

DUAN Jiu-fang, GUO Bao-hua

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract New poly(butylene succinate) with lauric side chains is synthesized successfully through the melting polymerization by feeds of succinic acid, butylene glycol, butyl group-*N*-glutamic acid. The polymer and its properties are characterized. The M_w of 4-PBS is 2.0×10^4 and the M_w/M_n is 2.09. The temperature of glass transition, melting and crystal are -11.7°C , 113.7°C , and 89.9°C respectively. The crystallinity of C4-PBS is 57.6%. C4-PBS shows a circular sphere crystal form obviously below 80°C , but above that temperature its clear circular form disappears.

Key words: poly(butylene succinate); side chain; crystal properties

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)具有良好的生物降解性能、力学性能和生物相容性, 引起了国内外广泛关注^[1-3]。PBS 作为可生物降解材料已经开始在国内应用。笔者所在课题组多年来在 PBS 改性方面做了大量的工作^[3-7], 制备了聚丁二酸/甲基丁二酸丁二酯、聚丁二酸/苯基丁二酸丁二酯、聚丁二酸/2,2-二甲基丁二酸丁二酯、聚(丁二酸丁二酯-co-丁二酸丙二酯)、聚丁二酸丙二酯等材料, 并对其性能进行了深入研究。由于 PBS 属于直链型分子结构, 缺少支链, 致使 PBS 作为材料应用时柔韧性较差, 制作为薄膜等产品应用时产品易撕裂, 针对这一缺点笔者设计了将丁基作为侧基引入到 PBS 分子链, 期望通过调节 PBS 的分子链结构来调节材料的性能, 进一步拓宽 PBS 类材料应用范围。

1 实验部分

将丁二酸、丁二醇和丁酰基-*N*-谷氨酸按照一定比例加入到真空干燥的 100 mL 三口瓶中, 然后加入催化剂(摩尔比 1:1 000)。在氮气气氛中加热到

150°C , 搅拌。当体系黏度达到一定程度后, 加入催化剂(摩尔比 1:1 000)。将反应混合体系在氮气气氛中加热到 155°C , 搅拌反应 1.5 h。等体系充分混合均匀, 升温到 170°C , 抽真空减压缩聚。体系黏度达到一定程度后, 取出反应产物。采用氯仿溶解, 甲醇沉淀, 得到白色产物。

核磁共振使用 Bucker 公司 AC-P 型 400 MHz 核磁共振仪, 以四甲基硅烷为内标; 示差扫描量热法(DSC)采用 NETZSCH DSC 204 型热分析仪; 利用带有热台的 Olympus BH-2 偏光显微镜原位观察聚酯的结晶形态。采用 AFM (SPM 9500J3, Shimadzu) 对 C4-PBS 的环带球晶结构进行观察。

2 结果与讨论

2.1 合成及表征结果

聚合物的核磁表征如图 1 所示, 相应氢的归属已经在聚合物的核磁谱图上面作出归属。由聚合物特征氢共振峰的峰面积比可以计算得到聚酯组成, 相对于丁二酸的含量丁基侧基含量(摩尔分数)为 0.48%。

收稿日期: 2009-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(50673050)资助; 第 41 批博士后基金(20070410517)资助

作者简介: 段久芳(1979-), 女, 博士, 主要从事生物降解材料方面的研究, 010-62784550, duanjiu99@yahoo.com.cn。

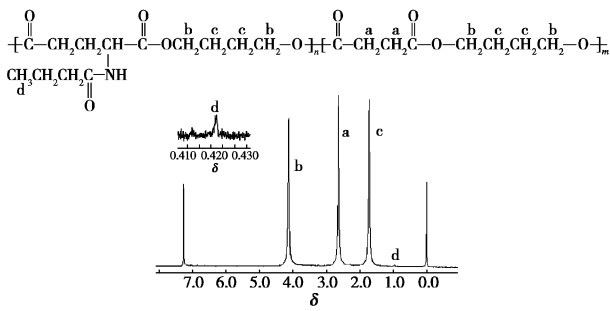


图1 C4-PBS的¹H-NMR谱图

2.2 聚合物的结晶性能

C4-PBS的等温结晶行为同PBS略有差别,由图2可见,在80℃等温结晶时呈现明显的环带结构,在90℃等温结晶时环带结构消失,呈现球形形貌。采用原子力显微镜观察了C4-PBS的环带结构,如图3所示。

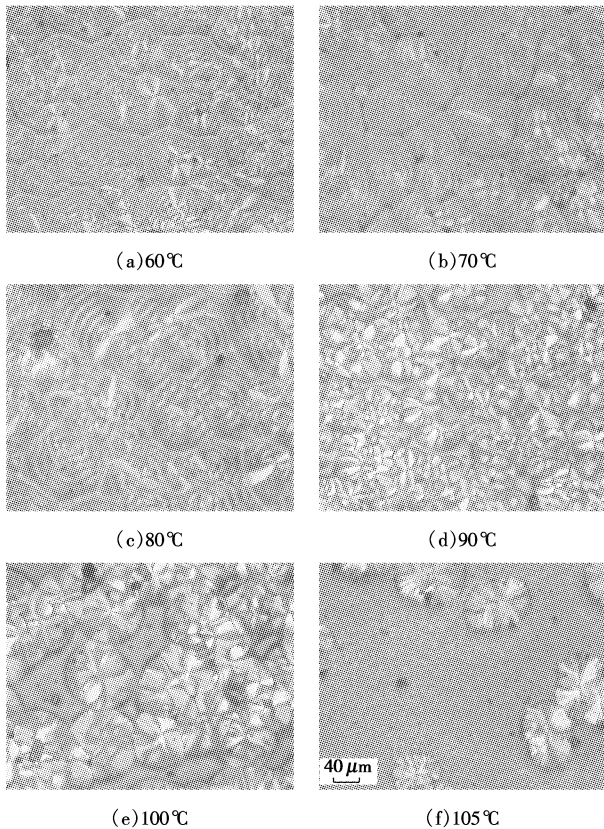


图2 C4-PBS在不同温度下等温结晶的球晶形貌

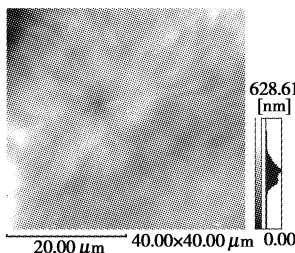


图3 C4-PBS环带结构的原子力显微镜图片

2.3 聚合物的热性能

聚酯的热学性质是聚酯材料应用的基础。将样品首先加热到160℃恒温5 min,然后以10℃/min降温结晶至-100℃,继续以10℃/min升温熔融,记录熔融曲线,通过分析得出相应数据(表1)。由表1可见将丁基作为侧基引入聚合物分子链以后,同PBS相比丁基含量(摩尔分数)为0.48%的聚合物 T_g 增大、 T_m 没有明显变化,冷结晶温度升高,结晶度变化较小。

表1 C4-PBS的热性能数据

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	结晶度/%
PBS	-22.6	115.1	74.5	64.55	58.5
C4-PBS	-11.7	113.7	89.9	63.56	57.6

3 结语

通过熔融聚合成功地合成了具有丁基侧链的C4-PBS,其 M_w 为 2.0×10^4 ,聚合物的 T_g 为-11.7℃, T_m 为113.7℃,冷结晶温度相对于PBS有所提高,为89.9℃,结晶度为57.6%,成功地将丁基侧基引入到聚合物体系,支链PBS的成功制备有望提高PBS聚合物的柔韧性及抗撕裂性能,拓宽PBS聚酯产品的应用范围,提供了一种性能良好的新型可降解材料。

参考文献

[1] Lu Hsin-ying, Lu Shih-fu, Chen Ming, *et al.* Characterization, crystallization kinetics, and melting behavior of poly(ethylene succinate) copolyester containing 10 mol% butylene succinate[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2008, 11: 37 - 48.

[2] Papadimitriou S A, Papageorgiou G Z, Bikiaris D N. Crystallization and enzymatic degradation of novel poly(epsilon-N-caprolactone-co-propylene succinate) copolymers [J]. European polymer journal, 2008, 44 (7): 2356 - 2366.

[3] Xu Yongxiang, Xu Jun, Liu Dehua, *et al.* Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 8: 1881 - 1889.

[4] 郭宝华, 丁慧鸽, 徐晓琳, 等. 生物可降解共聚物聚丁二酸/对二甲酸丁二醇酯(PBST)的序列结构及结晶性研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24: 2312 - 2316.

[5] 孙元碧, 徐军, 徐永祥, 等. 生物可降解聚丁二酸/甲基丁二酸丁二酯系列共聚物的合成和表征[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27: 360 - 364.

[6] 徐永祥, 徐军, 孙元碧, 等. 聚(丁二酸丁二酯-co-丁二酸丙二酯)的等温结晶行为研究[J]. 高分子学报, 2006(8): 1000 - 1006.

[7] 孙元碧, 徐军, 徐永祥, 等. 生物可降解聚丁二酸/苯基丁二酸丁二酯及其结晶行为[J]. 高分子学报, 2006(6): 745 - 749. ■