

由脂肪族二酰胺二醇合成聚酯酰胺及表征*

黄超群 徐少轶 赵京波** 江盛玲 杨万泰**

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 利用脂肪族二元酸酯与乙醇胺反应容易获得的对称二酰胺二醇,经缩聚合成聚酯酰胺预聚体,并针对端羧基和端羟基同时扩链来提高分子量,获得可生物降解的聚酯酰胺。首先将 N,N' -二(2-羟乙基)草酰胺(HEOA)或 N,N' -二(2-羟乙基)己二酰胺(HEHA)与己二酸和丁二醇缩聚,制备同时带有端羧基及端羟基的脂肪族聚酯酰胺预聚体,通过1,4-双(2-噁唑啉)苯及己二酰双己内酰胺混合扩链剂扩链,获得高分子量脂肪族聚酯酰胺,并通过红外、 $^1\text{H-NMR}$ 、DSC 及 TGA 对其结构和热性能进行了表征。结果表明,预聚体在制备过程发生了一定的酯-酰胺交换反应;扩链后聚合物的熔点、熔融焓和热稳定性有所下降;但热稳定性仍接近或略高于聚己二酸丁二酯。

关键词 脂肪族聚酯酰胺, 扩链反应, 缩聚, N,N' -二(2-羟乙基)草酰胺, N,N' -二(2-羟乙基)己二酰胺, 己二酸

目前人们为了解决白色污染问题,开发了许多生物降解材料,典型的如聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚羟基丁酸-羟基戊酸酯(PHBV)、聚乳酸(PLA)等各种脂肪族聚酯^[1~3],已经实现工业化,并在医疗及日常塑料制品中获得应用。同时,人们对生物降解新材料及新的合成方法也非常重视。近年来,有研究将酰胺结构引入脂肪族聚酯中,获得了一类新的生物降解材料——生物降解性聚酯酰胺,其结构中同时含有酰胺结构与酯键,既保持了生物降解性,且在机械强度、柔韧性等方面有望超过脂肪族聚酯^[4]。

熔融缩聚法是制备聚酯酰胺的主要方法,通过单体间的直接缩聚获得聚酯酰胺。Timmermann等^[5,6]以脂肪族的二元酸与二元醇以及二元胺或己内酰胺等缩聚,合成了生物降解性的聚酯酰胺(BAK系列产品)。Dijkstra等^[7,8]利用二元胺与己内酯反应获得对称的二酰胺二醇,经与二元酸酯及二元醇等缩聚制备聚酯酰胺。由于己内酯较为稀缺,上述对称二酰胺二醇的价格较为昂贵;同时在合成过程中需要很高的真空度($< 66\text{ Pa}$),对设备要求高,设备及操作复杂。

由二元酸酯与乙醇胺反应也可很方便地合成对称的二酰胺二醇,但目前主要用于各种芳香族聚酯如PET等的改性^[9,10],将其用于合成生物降

解性聚酯酰胺的研究尚鲜见报道。本研究采用脂肪族的二元酸酯与乙醇胺反应制备对称的二酰胺二醇,将其与己二酸、丁二醇等在较低的真空中度下缩聚,制备低分子量的聚酯酰胺(PEA)预聚体,利用分别能与端羟基和端羧基反应的扩链剂进行混合扩链,获得高分子量的聚酯酰胺,并对其结构和热性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

实验中所用的己二酸(AA)为化学纯,经去离子水重结晶2次;丁二醇(BD)为分析纯,经减压蒸馏后使用;二丁基氧化锡,98%,由Acros Organics公司购买;其他溶剂及试剂均采用分析纯试剂。 N,N' -二(2-羟乙基)草酰胺(HEOA)及 N,N' -二(2-羟乙基)己二酰胺(HEHA)按照文献[11]合成,熔点分别为 172°C 和 135°C 。扩链剂1,4-双(2-噁唑啉)苯(PBOX)按文献[12]合成,熔点为 250°C 。扩链剂己二酰双己内酰胺(ABC)按照文献[13]合成,熔点为 $72\sim 73^\circ\text{C}$ 。

1.2 PEA($n,x/y$)预聚体的合成及扩链

1.2.1 PEA($n,x/y$)预聚体的合成 在250 mL三口瓶中,加入0.2 mol的己二酸、0.17~0.19 mol的丁二醇、0.01~0.02 mol的HEOA或

* 2009-05-31 收稿,2009-08-05 修稿;国家自然科学基金项目(基金号50873013)、教育部创新团队项目(项目号IRT0706)、北京市教委高分子化学与物理重点学科共建项目(项目号XK100100540,XK100100640)资助;** 通讯联系人,E-mail:zhaojb@mail.buct.edu.cn; yangwt@mail.buct.edu.cn

HEHA 以及 0.3 wt% 的二丁基氧化锡,加热熔化并通入氮气进行保护. 在 160 ~ 200℃ 加热 4 ~ 5 h,蒸出形成水至理论量的 80%. 然后用循环水泵逐步减压,反应 3 ~ 4 h. 最后改为油泵减压,继续在 200℃、266 Pa 下减压反应 3 ~ 4 h,得到预聚体 PrePEA ($n, x/y$). PrePEA ($n, x/y$) 中含有一 $\text{—COO—CH}_2\text{CH}_2\text{—HNCO—(CH}_2)_n\text{—CONH—CH}_2\text{CH}_2\text{—OOC—}$ 结构, $n = 0$ 及 4 分别代表 PrePEA($n, x/y$) 中含有草酰胺二酯结构及己二酰胺二酯结构; x, y 分别表示丁二醇及二酰胺二醇的投料摩尔百分数.

1.2.2 扩链反应 称取 5 g PrePEA($n, x/y$) 预聚体放入 100 mL 磨口三口瓶中,机械搅拌、油浴加热,氮气保护下升温至 200℃,以 (1/2) ABC 与预聚体中端羟基的摩尔比为 1.1、(1/2) PBOX 与预聚体端羧基的摩尔比为 1.0 的比例,加入扩链剂 ABC 和 PBOX,常压下反应 30 min,随后抽真空在 133 ~ 266 Pa 的压力下继续反应 2 h 后,停止加热,取出产物.

1.3 分析测试方法

PrePEA($n, x/y$) 的酸值采用非水滴定方法测定,以丙酮为溶剂,以 0.05 mol/L 的 NaOH 乙醇溶液滴定;其羟值通过苯酚-吡啶法测定^[14]. 预聚

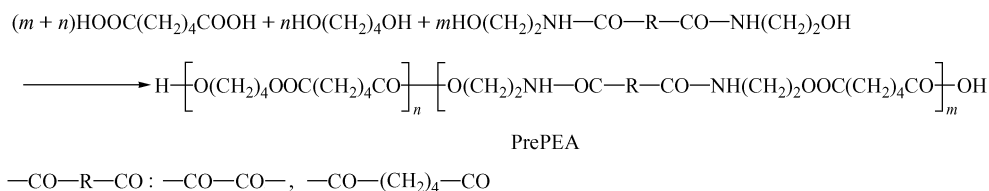
体及扩链聚合物的数均分子量、重均分子量及分布采用美国 Waters 公司 GPC515-2410 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定,以 THF 为流动相,流速为 1.0 mL/min 室温测定,以单分散聚苯乙烯为标准物. 聚合物的特性黏数通过一点法测定,以氯仿为溶剂,测定温度为 (30 ± 0.1)℃. 聚合物的 DSC 谱采用 NETZSCH 公司的 DSC204 热分析仪测定,以 10 K/min 速度升温. 聚合物的热失重采用 PerkinElmer TGA 7 测定,以 10 K/min 速度从 20℃ 升温到 500℃.

聚合物经过溶解沉淀纯化后测定红外及核磁共振图. FTIR 光谱采用美国 Nicolet 60SXB 光谱仪(205 型)测定. NMR 光谱采用 Bruker 公司 AC-600 核磁共振波谱仪测定,以 CDCl_3 为溶剂测定,以四甲基硅烷(TMS)为标准物.

2 结果与讨论

2.1 PrePEA($n, x/y$) 预聚体的合成及性质

按照设计的结构和分子量,选择草酰胺二醇或己二酰胺二醇与己二酸、丁二醇的配比,在一定的温度、压力以及反应时间内熔融缩聚,合成同时带有端羟基和端羧基的 PrePEA($n, x/y$) 预聚体,其合成反应如示意图 1 所示.



Scheme 1 The synthesis reaction of the PrePEA($n, x/y$) prepolymers

表 1 列出了合成 PrePEA($n, x/y$) 预聚体的原料配比及其结构和组成情况. 在预聚体合成过程中,由于丁二醇较易挥发、流失,因此总的二元醇(丁二醇 + 二酰胺二醇)的摩尔数大于己二酸,由此得到 PrePEA($n, x/y$) 的酸值在 9.2 ~ 51.2 KOH mg/g 之间,羟值在 0.6 ~ 21.5 KOH mg/g 之间,基于酸值和羟值计算的预聚体的分子量在 2170 至 3650 之间;预聚体的特性黏数在 0.15 ~ 0.21 dL/g 之间. 同时,还通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱测定了预聚体的组成. 从表 1 可见,PrePEA(0,90/10) 和 PrePEA(0,80/20) 由 $^1\text{H-NMR}$ 测得的二酰胺二酯的摩尔含量与投料比接近,而 PrePEA(4,90/10) 和 PrePEA(4,80/20) 的 $^1\text{H-NMR}$ 结果比投料组成

要低,这可能是由于 PrePEA(4,90/10) 和 PrePEA(4,80/20) 在合成过程中,由于质子酸(羧基)活化酰胺键及酯键的作用,使它们更容易与端羟基发生酯-酰胺及酯-酯交换等副反应,形成了少量的乙醇胺并挥发出去,而 PrePEA(0,90/10) 及 PrePEA(0,80/20) 中草酰胺双羰基由于 π, π 键的共轭作用,使得酰胺键比较稳定,不容易生成乙醇胺,所以二酰胺二酯结构的含量不偏低.

2.2 PrePEA($n, x/y$) 的扩链反应

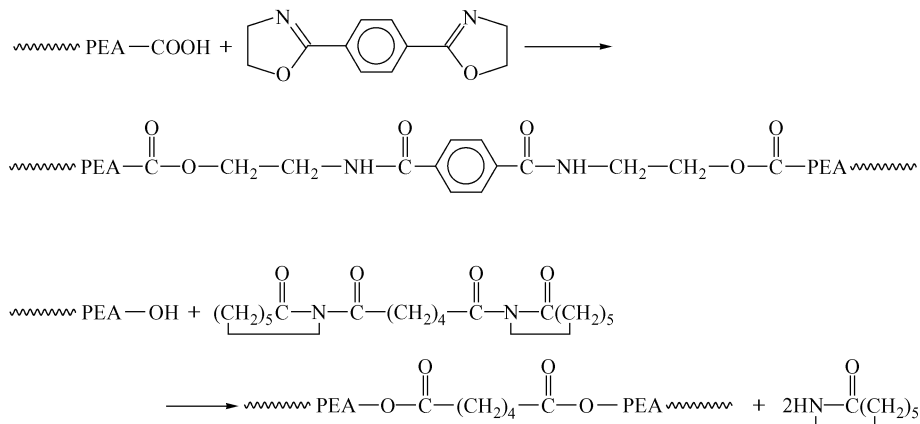
由于 PrePEA($n, x/y$) 预聚体同时带有端羧基和端羟基,因此采用 PBOX 及 ABC 混合扩链剂对其进行扩链. 其中 PBOX 与预聚体的端羧基进行开环加成扩链,而 ABC 与预聚体的端羟基经取代

反应脱除己内酰胺扩链,两者的扩链反应如示意 图 2 所示.

Table 1 Properties of PrePEA($n, x/y$)

PrePEA	AA: BD: diamidediol molar ratio	Av ^a (KOH mg·g ⁻¹)	Qv ^b (KOH mg·g ⁻¹)	M^c	$[\eta]$ (dL·g ⁻¹)	Feed ^d (mol%)	Composition ^e (mol%)
PrePEA(0,90/10)	1.00:0.95:0.10	13.4	19.5	3410	0.19	10.0	10.8
PrePEA(0,80/20)	1.00:0.85:0.20	25.2	8.0	3380	0.19	20.0	20.8
PrePEA(4,90/10)	1.00:0.94:0.11	51.2	0.6	2170	0.15	11.0	9.8
PrePEA(4,80/20)	1.00:0.90:0.20	9.2	21.5	3650	0.21	20.0	17.4

^a Av: acid value of PrePEA($n, x/y$); ^b Qv: hydroxyl number of PrePEA($n, x/y$); ^c The molecular weight calculated from the Av and Qv; ^d The molar percentage of the diamidediol in the feed of the polycondensation; ^e The molar percentage of the diesterdiamide units in the PrePEA($n, x/y$) detected by ¹H-NMR spectra.



Scheme 2 Chain extension way of the PrePEA($n, x/y$) with PBOX and ABC

一个 PBOX 或 ABC 分子中有两个可以参加扩链的基团,因此,为达到较好的扩链效果,扩链时要求 PBOX 或 ABC 与预聚体中的端羧基、端羟基的摩尔比接近 1:2 (即官能团等摩尔),或 (1/2) ABC/—OH (摩尔比) 及 (1/2) PBOX/—COOH (摩尔比) 接近 1:1. 表 2 给出了不同 PrePEA($n, x/y$) 扩链后聚合物的分子量及特性黏数情况. 从表 2 可以看出,在扩链条件为 $T = 200^\circ\text{C}$ 、(1/2) ABC/—OH = 1.1 (摩尔比)、(1/2) PBOX/—COOH = 1 (摩尔比)、反应时间为 2.5 h 时, PrePEA($n, x/y$) 均能取得比较好的扩链效果,扩

链后的聚酯酰胺的特性黏数明显增加,在 0.72 ~ 0.91 dL/g 之间. 同时,扩链前预聚体的 M_n 在 4400 ~ 6400 间, M_w 在 6700 ~ 11200 之间, M_w/M_n 在 1.52 ~ 1.77 之间;扩链后 M_n 在 13700 ~ 22500 间, M_w 在 34200 ~ 53100 之间, M_w/M_n 在 2.36 ~ 3.04 之间. 扩链使数均、重均分子量、特性黏数都明显增加. 由此可见,采用 PBOX 及 ABC 混合扩链剂对这类同时带有端羟基和端羧基的 PrePEA($n, x/y$),均能有效地扩链并获得高分子量的聚合物. 同时所需的真空度在 133 ~ 266 Pa 之间,对真空度要求不高,可在较低的真空度下进行扩链.

Table 2 Chain extension of the PrePEA($n, x/y$) *

	PrePEA($n, x/y$)				Ext PEA($n, x/y$)			
	$[\eta]$	M_n	M_w	M_w/M_n	$[\eta]$	M_n	M_w	M_w/M_n
	(dL·g ⁻¹)	(GPC)	(GPC)	(GPC)	(dL·g ⁻¹)	(GPC)	(GPC)	(GPC)
PrePEA(0,90/10)	0.19	6100	10300	1.70	0.72	16000	44600	2.79
PrePEA(0,80/20)	0.19	5700	9700	1.70	0.75	13800	42000	3.04
PrePEA(4,90/10)	0.15	4400	6700	1.52	0.74	13700	34200	2.50
PrePEA(4,80/20)	0.21	6400	11200	1.77	0.91	22500	53100	2.36

* (1/2) ABC/—OH = 1.1 (molar ratio), (1/2) PBOX /—COOH = 1 (molar ratio), $T = 200^\circ\text{C}$; $t = 2.5$ h

2.3 PEA($n, x/y$)的结构表征

图1是PrePEA(0,80/20)和PrePEA(4,80/20)扩链前后的红外谱图。图中3351.7 cm^{-1} 附近是PEA($n, x/y$)中酰胺键和残留端羟基和端羧基的伸缩振动峰,2958.5和2863.4 cm^{-1} 是PEA($n, x/y$)中亚甲基的C—H伸缩振动峰,1726.8 cm^{-1} 处是酯键C=O的伸缩振动峰,1679.2和1510.7 cm^{-1} 是酰胺键的C=O伸缩振动峰。并且可以看出,扩链后没有出现新的特征峰,因为由上述复合扩链剂扩链后生成对苯二甲酰胺二酯结构和己二酸二酯结构,与预聚体原有的二酰胺二酯结构及

己二酸酯结构相近或相同,且扩链剂一般用量较少,因此不会出现新的峰。扩链后的聚合物在3351.7 cm^{-1} 附近的峰强度有所降低,这是由于扩链后端羟基和羧基的数量减少而有新的酯键生成,因此吸收峰减小,这也说明扩链反应的发生。

图2和图3分别是PrePEA(0,80/20)及PrePEA(4,80/20)与ExtPEA(4,80/20)的 ^1H -NMR谱图。其中 $\delta = 7.24$ 是溶剂 CDCl_3 的杂质峰, $\delta = 2.30$ 是PEA($n, 80/20$)中1处亚甲基的氢原子峰, $\delta = 1.63 \sim 1.67$ 是2、4处亚甲基的氢原子峰, $\delta = 4.07$ 是3处亚甲基的氢原子峰。

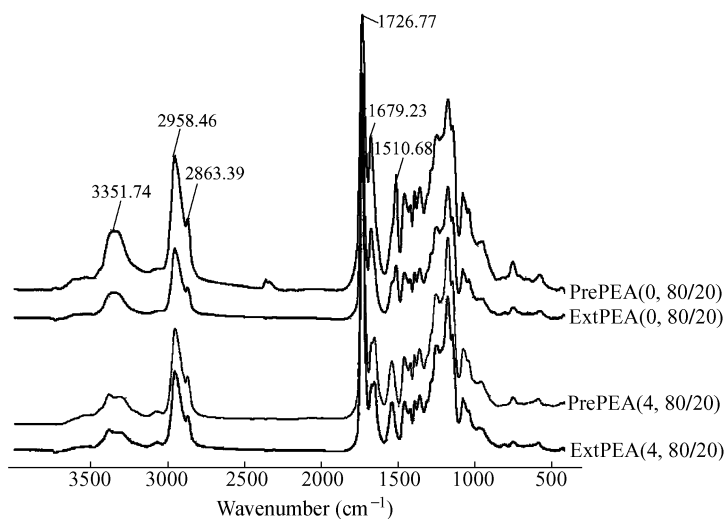


Fig. 1 IR spectra of PrePEA(0,80/20), PrePEA(4,80/20) and their chain extended polymers

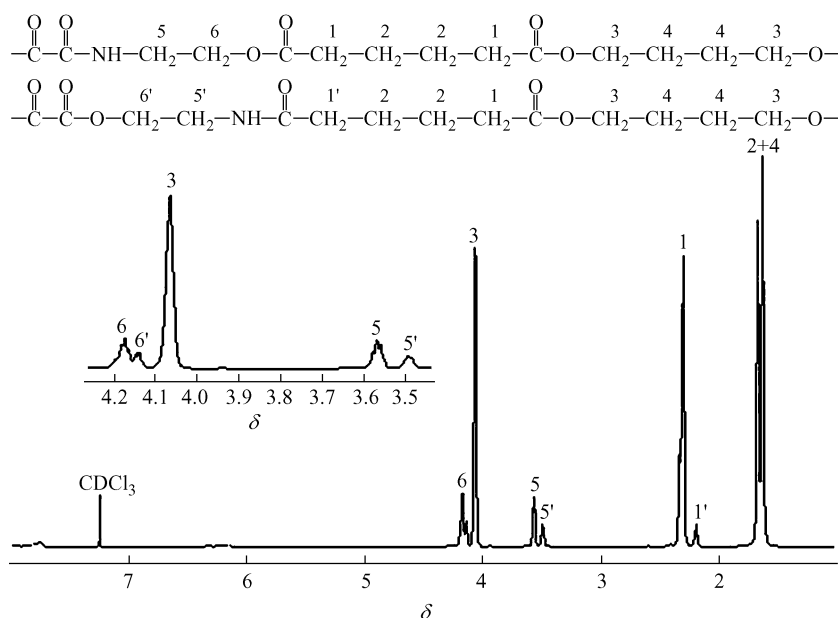


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PrePEA(0,80/20)

在图2中, $\delta = 3.57$ 和 4.17 是由草酰胺二酯的结构而来, 分别对应于连接在酰胺键和酯键上的两组亚甲基 5 和 6 上的氢; 而出现在 $\delta = 3.49$ 和 4.14 处的质子峰, 则分别对应于 $5'$ 和 $6'$ 处亚甲基, 这可能是由预聚体合成中发生酯-酰胺交换副反应形成的, $\delta = 2.19$ 处 $1'$ 的峰也可证明这一点. 5、6 和 $5'$ 、 $6'$ 处峰面积比为 2:1, 说明约有 33.3% 的二酰胺二酯结构发生了酯-酰胺交换副反应. 类似的情况在 PrePEA(0, 90/10) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中也出现, 大约有 31.4% 的二酰胺二酯结构发生了酯-酰胺交换反应.

在图3中, $\delta = 3.52$ 和 4.15 是由己二酰胺二

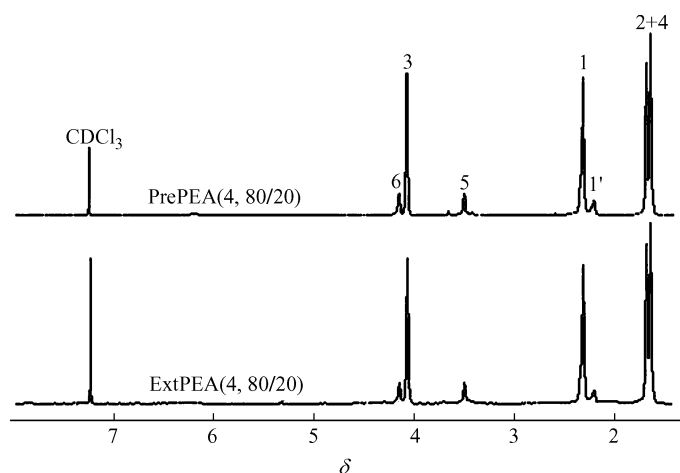
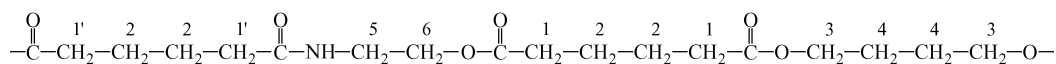
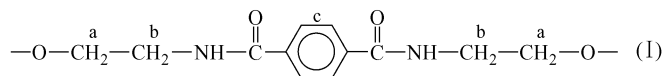


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PrePEA(4, 80/20) and ExtPEA(4, 80/20)

图4为 PrePEA(4, 90/10) 扩链后的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 在图4中, 除了类似于图3中 PrePEA(4, 80/20) 的 $1'$ 及 $1 \sim 6$ 的质子峰外, 在 $\delta = 4.31$ 和 3.72 处出现了对应于对苯二甲酰胺二酯结构(I)中 a 和 b 处亚甲基上的质子峰, 同时还在 $\delta = 7.85$ 处出现了苯环氢 c 的峰. 这些都证明扩链



2.4 PEA($n, x/y$) 的 DSC 分析

图5、图6和表3给出了 PrePEA(0, 90/10)、PrePEA(0, 80/20)、PrePEA(4, 90/10) 和 PrePEA(4, 80/20) 扩链前后的 DSC 谱图及数据. 从中可以看到, 无论是 PrePEA(0, x/y) 还是 PrePEA(4, x/y), 随着酰胺键含量增加, 熔点和熔融焓一般都降低; 扩链后 ExtPEA(0, 80/20)、ExtPEA(4, 90/

酯结构而来, 分别对应于连接在酰胺键和酯键上的两组亚甲基 5 和 6 上的氢. 从 $^1\text{H-NMR}$ 中无法看到有酯-酰胺交换副反应的发生, 这可能是因为即使有交换反应发生, 形成的新结构与原有相似结构的化学位移相差很小, 无法观察出来. 类似的现象也发生在 PrePEA(4, 90/10) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中. 另外扩链前后 PEA(4, 80/20) 结构在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上没有明显的变化, 这是由于 PrePEA(4, 80/20) 预聚体酸值仅为 9.2 KOH mg/g , 因此扩链剂 PBOX 的用量较少, 引入的对苯二甲酰胺二酯结构较少, 因而在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上不易被观察得到.

反应的发生, 由 BPOX 的扩链在聚合物中引入了对苯二甲酰胺二酯结构. 由于 PrePEA(4, 90/10) 的酸值较高, 扩链中所需 BPOX 量大, 因此可以在 ExtPEA(4, 90/10) 的核磁谱图中清楚观察到扩链后形成的对苯二甲酰胺二酯结构.

10) 和 ExtPEA(4, 80/20) 的熔点和熔融焓相对于其预聚体也基本上都降低了, 而仅 ExtPEA(0, 90/10) 的熔融焓比预聚体增加. 其原因主要是因为预聚体或扩链后聚合物中只有少量的二酰胺二酯结构引入, 因此聚合物主要按聚己二酸丁二酯(PBA)的晶格结晶, 而引入的二酰胺二酯结构进入非结晶区, 二酰胺二酯的引入破坏了 PBA 主链

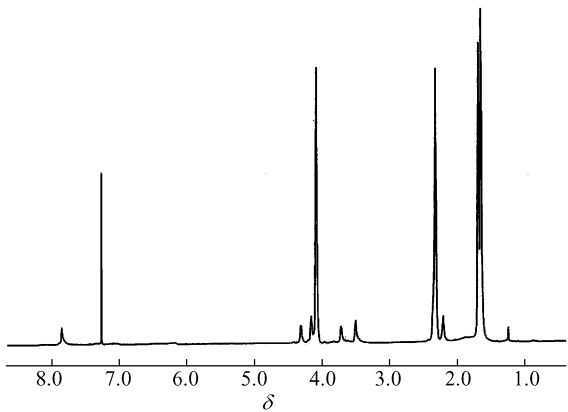


Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of ExtPEA(4,90/10)

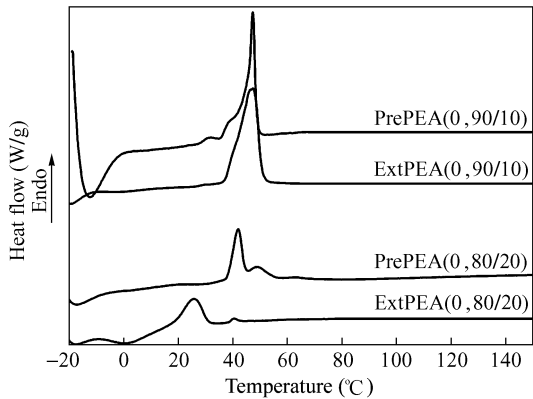


Fig. 5 DSC curves of PrePEA(0,90/10), ExtPEA(0,90/10), PrePEA(0,80/20) and ExtPEA(0,80/20) (10 K/min)

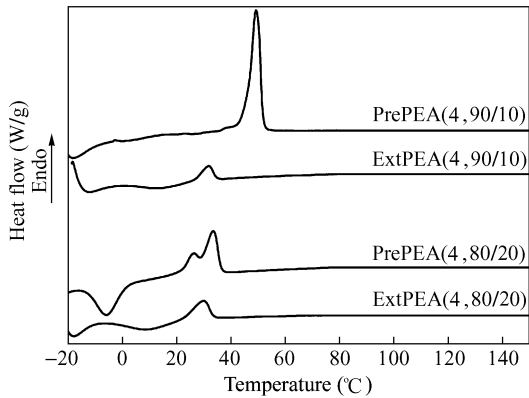


Fig. 6 DSC curves of PrePEA(4,90/10), ExtPEA(4,90/10), PrePEA(4,80/20) and ExtPEA(4,80/20) (10 K/min)

的规整性,且随着二酰胺二酯含量的增加而加剧,因此 PrePEA($n, x/y$) 的熔点和熔融焓都比 PBA 的低,且随着二酰胺二酯引入量的增加,下降更明显. 扩链反应虽使分子量增加,但由于引入无法进入 PBA 晶格的对苯二甲酰胺二酯的结构,进一步限制了分子链的运动和结晶,使结晶度降低,熔点

和熔融焓降低.

从图 5、图 6 和表 3 中看到 PrePEA(0,80/20)、ExtPEA(0,80/20) 及 PrePEA(4,80/20) 在 DSC 扫描中出现了 2 个熔融峰,这可能是由于聚合物存在一定的分子量分布,不同分子量组分结晶情况不同以及熔融过程中的再结晶而引起. 经过扩链反应后,这种 2 个熔点的倾向降低,往往只有 1 个熔点,这是由于扩链后分子量的增加,规整性降低,限制了分子链的运动,导致聚己二酸丁二酯的链段结晶性下降.

Table 3 Thermal properties of PrePEA($n, x/y$) and ExtPEA($n, x/y$) in DSC scans

Polymer	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
PrePEA(0,90/10)	47.3	50.1
ExtPEA(0,90/10)	47.3	69.8
PrePEA(0,80/20)	42.0, 49.0 ^a	37.0
ExtPEA(0,80/20)	25.7, 40.5 ^a	23.4, 0.8 ^b
PrePEA(4,90/10)	49.2	56.1
ExtPEA(4,90/10)	31.7	9.1
PrePEA(4,80/20)	26.2, 33.5 ^a	35.0
ExtPEA(4,80/20)	29.6	18.5

^a Two T_m ; ^b Two ΔH_m

图 7 及表 4 给出了 PrePEA(0,80/20)、ExtPEA(0,80/20)、PrePEA(4,80/20)、ExtPEA(4,80/20) 以及 PBA 的 TGA 谱图和热分解数据. PBA 的热降解起始温度为 347.0 $^{\circ}\text{C}$,而含有草酰胺二酯及己二酰胺二酯结构的 PrePEA(0,80/20) 和 PrePEA(4,80/20),起始热分解温度分别为 351.7 $^{\circ}\text{C}$ 和 363.1 $^{\circ}\text{C}$,比 PBA 的要高,说明脂肪族二酰胺二酯结构的引入,能够使 PBA 的热稳定性有所提高. PrePEA(0,80/20) 和 PrePEA(4,80/20) 经扩链后,其起始热分解温度、50% 热分解温

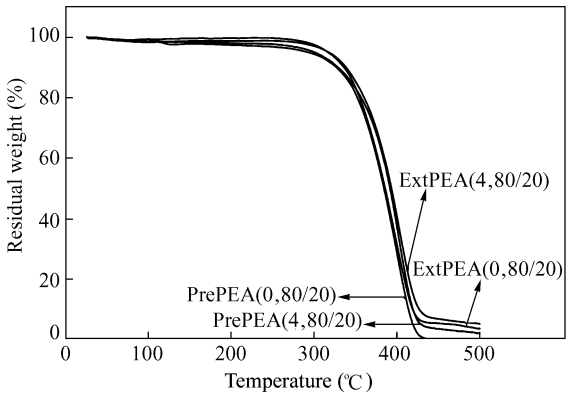


Fig. 7 TGA curves of PrePEA(0,80/20), ExtPEA(0,80/20), PrePEA(4,80/20) and ExtPEA(4,80/20) (10 K/min)

度等稍有下降,但仍接近或略高于 PBA 的热稳定性.已有的研究表明,在聚酯的结构中引入对苯二甲酰胺二酯的结构,会引起聚合物热稳定性下降^[9]. PrePEA(0,80/20)和 PrePEA(4,80/20)经 BPOX 和 ABC 扩链后,在聚合物主链中也引入了对苯二甲酰胺二酯结构,使其热稳定性有所下降.

Table 4 TGA data of the PrePEA(0,80/20), ExtPEA(0,80/20), PrePEA(4,80/20) and ExtPEA(4,80/20)^a

Polymer	T_i^b ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{50\%}^c$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_{end}^d ($^{\circ}\text{C}$)	End mass loss (%)
PBA	347.0	367.4	387.8	88.17
PrePEA(0,80/20)	351.7	386.0	420.3	93.90
ExtPEA(0,80/20)	347.4	383.3	419.1	91.73
PrePEA(4,80/20)	363.1	392.0	420.9	90.87
ExtPEA(4,80/20)	360.1	391.8	423.5	89.15

^a Heating rate; 10 K/min; N_2 atmosphere; ^b The initial decomposition temperature; ^c The temperature at 50% decomposition; ^d The temperature at the end of the steep decomposition change

3 结论

利用脂肪族二元酸酯与乙醇胺反应方便获得

的对称二酰胺二醇,经与己二酸、丁二醇在较低的真空度下缩聚,合成同时带有端羧基与端羟基聚酯酰胺预聚体,经 PBOX 与 ABC 的共同扩链,可获得高分子量的脂肪族聚酯酰胺.结构和性能表征表明,预聚体在合成过程中,存在一定的酯-酰胺交换反应;随着预聚体中二酰胺二酯结构的增加,聚合物的熔点、熔融焓下降;扩链后熔点、熔融焓进一步下降;扩链使聚酯酰胺的热稳定性有所下降,但仍接近或略高于聚己二酸丁二酯的热稳定性.虽然扩链后聚合物的熔点只有几十度,直接用作结构材料会有些问题,但由于聚合物同时带有酰胺键和酯键,能够降解且具有很好的氢键等分子间力,因此可用作共混体系的主要成分,如与淀粉、纤维素及其衍生物共混来制备全生物降解的聚合物复合材料,具有很好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Takiyama E, Fujimaki T. Bionolle Biodegradable Plastic through Chemical Synthesis. In: Doi Y, Fukuda K, eds. Biodegradable Plastics and Polymers. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1994. 150 ~ 174
- 2 Zhao Jingbo(赵京波), Yang Wantai(杨万泰). Chinese Polym Bull(高分子通报), 1999, (2): 12 ~ 22
- 3 Satyanarayana D, Chatterji D R. J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys, 1993, C33(3): 349 ~ 368
- 4 Timmermann R. Polyesteramides. In: Doi Y, Steinbuechel A, eds. Biopolymers(Vol 4). Wiley-VCH: Weinheim, 2002. 315 ~ 330
- 5 Schulz-schlitt W, Timmermann R. Bayer A G Germany, Ger. Offen DE10018936. 2001-10-18
- 6 Timmermann R, Schulz-schlitt W, Voigt M. Bayer A G Germany, PCT Int. Appl WO 9928371. 1999-06-10
- 7 Lips P A M, Broos R, van Heeringen M J M, Dijkstra P J, Feijen J. Polymer, 2005, 46: 7823 ~ 7833
- 8 Lips P A M, Broos R, van Heeringen M J M, Dijkstra P J, Feijen J. Polymer, 2005, 46: 7834 ~ 7842
- 9 Hatsuhiko H, Toshio N, Takahito I. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2007, 45: 2184 ~ 2193
- 10 Zhu Chaoshan(竺朝山), Wu Rongrui(武荣瑞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (3): 271 ~ 277
- 11 Phillips P. J Am Cheml Soc, 1951, 173(12): 5557 ~ 5559
- 12 Nery L, Lefebvre H, Fradet A. Macromol Chem Phys, 2003, 204: 1755 ~ 1764
- 13 Zhao J B, Li K Y, Yang W T. J Appl Polym Sci, 2007, 106: 590 ~ 598
- 14 Li Shaoxiong(李绍雄), Liu Yijun(刘益军). Polyurethane Adhesive(聚氨酯胶粘剂). Beijing(北京): Chemical Industrial Publisher(化学工业出版社), 1998. 396 ~ 398

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYESTERAMIDES DERIVED FROM ALIPHATIC DIESTERDIAMIDES

HUANG Chaoqun, XU Shaoyi, ZHAO Jingbo, JIANG Shengling, YANG Wantai

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Polyesteramide (PEA($n, x/y$)) prepolymers with M_n from 4400 to 6400 were synthesized through melt polycondensation from adipic, butanediol and N, N' -bis(2-hydroxyethyl) oxalamide (0) or N, N' -bis(2-hydroxyethyl) adipamide (4) at different butanediol (x) to bisamidediol (y) molar ratios. Chain extension reaction was performed with 2,2'-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline) (PBOX) and adipoyl biscaprolactamate (ABC) as combined chain extenders. High molecular weight PEA($n, x/y$) with M_n up to 22500 and M_w up to 53100 was prepared. The PEA($n, x/y$) prepolymers and the chain extended PEA($n, x/y$) were characterized by FTIR and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric analysis (TGA). $^1\text{H-NMR}$ spectra revealed that during the preparation of the PEA($n, x/y$) prepolymers, some ester-amide exchange side reaction took place. DSC studies indicated that after chain extension the T_m and ΔH_m of the polyesteramides decreased. TGA studies showed that after the chain extension, the thermal stability of the PEA($n, x/y$)s slightly decreased, but still a little higher than that of poly(butylene adipate).

Keywords Aliphatic polyesteramide, Chain extension, Polycondensation, N, N' -Bis(2-hydroxyethyl)-oxalamide, N, N' -Bis(2-hydroxyethyl)-adipamide, Adipic acid