

分子间氢键的形成对聚丁二酸丁二酯结晶熔融及 动态力学行为的影响*

罗发亮^{1,2,3} 张秀芹¹ 甘志华¹ 季君晖⁴ 王笃金^{1**}

(¹ 中国科学院化学研究所 工程塑料院重点实验室 北京 100190)

(² 宁夏能源化工自治区重点实验室 宁夏大学 银川 750021)

(³ 中国科学院研究生院 北京 100190) (⁴ 中国科学院理化技术研究所 北京 100190)

摘 要 研究了含有酚羟基的小分子添加剂双酚 A (BPA) 对可生物降解高分子材料聚丁二酸丁二酯 (PBS) 的结晶、熔融及玻璃化转变的影响。研究表明在 PBS 中添加 BPA, 使 PBS 的结晶能力下降、熔点降低, 这源于 PBS 与 BPA 通过氢键相互作用形成复合物, 破坏了 PBS 的规整结晶结构。动态力学热分析表明, 复合物的玻璃化转变温度随着 BPA 含量增加而升高, 动态储能模量下降。

关键词 聚丁二酸丁二酯, 双酚 A, 复合物, 氢键, 结晶

近年来, 由于人们对消除“白色污染”的重视, 生物降解塑料的开发和应用取得了很大进展, 例如聚乳酸已产业化, 并制成医用缝合线、组织工程固定材料、纤维及薄膜材料在医疗卫生、包装和农业等领域广泛应用^[1-4]。从 20 世纪 90 年代开始, 与传统的可生物降解聚酯相比, 耐热性能好、力学性能优良的另一种重要的生物降解脂肪族聚酯—聚丁二酸丁二酯 (PBS) 受到广泛关注, PBS 及其与聚乙二醇、聚酯、聚碳酸酯等共混材料的结晶、熔融和其它性能的研究相当活跃^[5-11], 这些研究为 PBS 改性和应用提供了重要理论指导与参考依据。

在高分子加工过程中, 小分子添加剂可能会改变材料的结晶熔融行为、成型工艺参数和力学性能等。本课题组在以前的研究中发现, 将聚氯乙烯加工用润滑剂硬脂酸与非晶态脂肪族聚酯——聚碳酸 1,2-丙二酯 (PPC) 共混, PPC 链上的酯基与硬脂酸末端的羧基形成氢键, 提高了 PPC 的玻璃化转变温度 T_g 并产生结晶相^[12]; 在聚乙烯亚胺中加入硬脂酸后, 由于二者之间的氢键相互作用, 也可以观察到结晶相^[13]; 将硬脂酸钙与 PPC 共混, 二者之间产生离子缔合作用, 这种作用显著改善了 PPC 的热稳定性^[14]。另外, 当把一些酚类小分子化合物与含有醚、酯或胺类聚合物共混, 酚类小分子上的酚羟基也能与聚合物链上的醚、酯或胺等基团产生氢键作用, 使其结晶、熔融

或力学性能发生变化。Wu 等报道将二羟基酚添加到聚合物材料中, 可大幅度提高聚合物材料的阻尼特性^[15]; He 等发现 4,4'-硫代二酚 (4,4'-thiodiphenol) 是聚酯材料热性质与力学性能的有效改性剂^[16,17]。

双酚 A (BPA) 不仅是制备聚醚醚酮 (PEEK) 和聚碳酸酯 (PC) 等特种高分子或工程塑料类聚合物材料的重要化工原料, 也是重要的高分子材料加工添加剂。

双酚 A 为双羟基小分子化合, 而 PBS 分子链上含有酯基, 预期二者之间将可能产生氢键作用, 并可能对 PBS 的结晶、熔融和力学性能等产生较大的影响。因此, 本文将双酚 A 与 PBS 共混, 利用核磁共振碳谱考察了 PBS 与 BPA 之间氢键作用, 利用 Hoffman-Lauritzen 方程分析了 PBS 与 BPA 之间形成的氢键对 PBS 的成核参数、结晶时链折叠所需要的功等结晶动力学参数的影响; 同时考察了氢键对其熔融过程和平衡熔点的影响; 最后采用动态机械热分析方法分析了氢键对 PBS 的动态力学性能的影响。研究结果将有助于了解氢键对 PBS 结晶、熔融和力学行为的影响, 为 PBS 加工过程中助剂的选择和性能改进提供科学指导。

1 实验部分

1.1 原料

PBS, 海尔科化工程塑料国家工程研究中心

* 2010-01-06 收稿, 2010-02-05 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 50873112、51063004) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

djwang@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10001

有限公司提供, M_w 与 M_n 分别为 1.15×10^5 和 8.01×10^4 , 分子量分布指数 PDI 为 1.44. 双酚 A, 北京化工厂生产, 分析纯.

1.2 共混物制备

将 PBS 和 BPA 按一定的质量比混合 (PBS/BPA:100/0、98/2、95/5、90/10), 加入溶剂氯仿, 在 55℃ 搅拌下溶解混合, 然后浇铸在培养皿中, 使溶剂在室温下缓慢挥发, 即可得到 PBS/BPA 共混物样品. 将此共混物样品置于真空烘箱中, 在 50℃ 下真空干燥. 干燥样品保存于保干器中.

1.3 性能测试

1.3.1 核磁共振碳谱 (^{13}C -NMR) 核磁共振高分辨碳谱 (^{13}C -NMR) 在 Bruker AV-400 核磁共振仪上进行, 氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂. 共混物溶液的浓度控制在 2% 以内, 内标为四甲基硅烷 (TMS).

1.3.2 结晶和熔融行为研究 共混物的等温结晶及熔融过程在 Perkin-Elmer 公司差示扫描量热仪 DSC-7 上进行, 氮气保护, 样品用量为 3 ~ 4 mg. 具体做法是将 PBS/BPA 共混样品置于固态样品专用铝坩锅内, 快速升温至 200℃, 恒温 5 min, 消除热机械历史并保证样品充分熔融, 然后快速降温至设定温度等温结晶, 直至热流不再随时间发生变化为止, 再以 10 K/min 升至 200℃, 记录等温结晶热流随时间变化及随后的升温曲线.

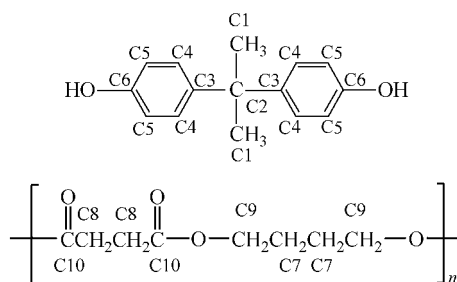
1.3.3 动态力学热分析 (DMTA) 动态力学热分析在 TA Q800 动态力学热分析仪上以拉伸模式进行, 拉伸振幅为 20 μm , 频率为 1 Hz, 应力为 0.01 N. 样品首先在 150℃、40 MPa 下热压成膜, 厚度控制在 0.38 mm 范围内, 然后裁成 2.50 cm $\times$ 0.65 cm $\times$ 0.038 cm 的样条进行测试. 测试时样条首先在 -100℃ 下平衡 10 min, 然后以 3 K/min 的速率升温至 100℃.

2 结果与讨论

2.1 PBS 与 BPA 间相互作用的 ^{13}C -NMR 研究

核磁共振氢谱 ^1H -NMR 和红外光谱是研究分子内或分子间相互作用的重要工具. 除 ^1H -NMR 和红外光谱之外, ^{13}C -NMR 对氢键也十分敏感, 特别是对于氢键发生的位置鉴别十分有效. He 等用固态碳谱表征出聚己内酯 (PCL) 与硫酚间的氢键发生于酚羟基与酯基之间^[7]. 示意图 1 为 PBS 与 BPA 分子式中碳原子的编号. 纯 PBS、BPA 及其共

混物中不同编号的碳在 CDCl_3 溶液中 ^{13}C 化学位移变化总结于表 1. 由表 1 可见, PBS 中—O—C 的 C (C9) 的化学位移随 BPA 的添加向低场方向偏移, 偏移了 $\delta = 0.12$; 羰基 C (C10) 向低场方向偏移了 $\delta = 0.14$; 同时, 与酚羟基连接的 C (C6) 也发生了偏移, 向低场偏移了 0.5. 上述结果表明在 PBS 中添加 BPA 后, PBS 链段上的酯基与 BPA 末端的酚羟基之间形成了氢键.



Scheme 1 C numbers in molecular formulas of PBS and BPA

Table 1 ^{13}C chemical shift of pure PBS, BPA, PBS/BPA = 90/10 in CDCl_3 solution

C code	BPA	PBS/BPA = 90/10	PBS
C1	31.00	31.00	—
C2	41.72	41.59	—
C3	114.72	114.65	—
C4	127.97	127.80	—
C5	143.38	142.88	—
C6	153.24	153.74	—
C7	—	25.14	25.14
C8	—	29.00	29.00
C9	—	64.20	64.08
C10	—	172.34	172.20

2.2 氢键对 PBS 结晶行为的影响

Hoffman-Lauritzen (H-L) 方程常用于研究聚合物的结晶行为, 可获得成核参数, 由此可进一步获得聚合物结晶过程中链折叠自由能和折叠功等与分子结构相关的重要结晶动力学参数, 这对认识氢键影响 PBS 结晶动力学的本质具有重要的意义. 因此, 本文利用该方程分析了氢键对 PBS 的成核参数、链段运动等与分子结构相关参数的影响, 以理解氢键对其结晶行为影响的本质. 根据 H-L 理论, 晶体生长速率 G (单位为 $\mu\text{m}/\text{min}$) 对温度的依赖关系可以用式 (1) 表示^[8,19].

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[-\frac{K_g}{T_c(\Delta T)f} \right] \quad (1)$$

在 (1) 式两边取自然对数, 即为:

$$\ln G + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{T_c(\Delta T)f} \quad (2)$$

式(1)中, G_0 为常数; 第一个指数项是链扩散过程对生长速率的贡献, U^* 是迁移活化能, 通常为 6300 J/mol [20,21]; R 是气体常数; T_c 是结晶温度; T_∞ 是聚合物特征温度, 在此温度下, 链段被冻结, 难以运动, 通常 $T_\infty = T_g - 30 \text{ K}$; 第二个指数项是成核过程对结晶速率的贡献, 强烈依赖于结晶度与过冷度; f 是熔融热校正温度, $f = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$, 式中 T_m^0 是平衡熔点 (T_m^0 取自于 2.2 中的计算值); K_g 是成核参数, 依赖于结晶区域, 并与表面成核速率和侧向覆盖速率有关, 可用公式(3)表示:

$$K_g = (nb_0\sigma_e\sigma T_m^0) / (\Delta h_f^0 k) \quad (3)$$

该式中, n 是常数, 当结晶位于区域 I 和 III 时取值为 4, 位于区域 II 时取值为 2; b_0 为单分子层的厚度; σ 和 σ_e 分别为折叠链侧表面和端表面自由能; k 是玻尔兹曼 (Boltzmann) 常数; Δh_f^0 是单位体积的熔融热焓。

通常晶体生长速率 G 也可用等温结晶半结晶时间的倒数 $1/t_{1/2}$ 代替, 此时 G 的单位变为 min^{-1} [22]。图 1 给出了 PBS 及 PBS/BPA 共混物分别在 86、88、90 和 92℃ 下等温结晶的半结晶时间倒数 $1/t_{1/2}$ 及其随结晶温度变化的关系。以 PBS 及 PBS/BPA 共混物在 86、88、90 和 92℃ 下等温结晶的半结晶时间倒数 $1/t_{1/2}$ 代替晶体生长速率 G 后, 根据式(2), 以 $\ln G + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}$ 对 $\frac{1}{T_c(\Delta T)f}$ 作图, 见图 2。由图可见, $\ln G + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}$ 随 $\frac{1}{T_c(\Delta T)f}$ 的变化呈现良好的线性关系, 根据直线的斜率可计算得到 K_g 值, 示于表 2。Kuo 等将 PCL 分别与聚乙烯醇和酚醛树脂共混, 共混物间产生了氢键, 用 Hoffman-Lauritzen 方程分析表明

共混物中 PCL 的成核参数 K_g 随着酚含量的增加而增加, PCL 的结晶能力下降 [23]。由表 2 可见, K_g 随着 BPA 含量的增加而增加, 表明 PBS 的结晶能力随着 BPA 含量的增加而下降。本文获得的纯 PBS 的 K_g 值与 Miyata 和 Masuko 等报道的结果不一致 [20], 而与 Park 报道的值 $7.45 \times 10^4 \text{ K}^2$ 相近 [21], 这源于使用的 PBS 样品不同。

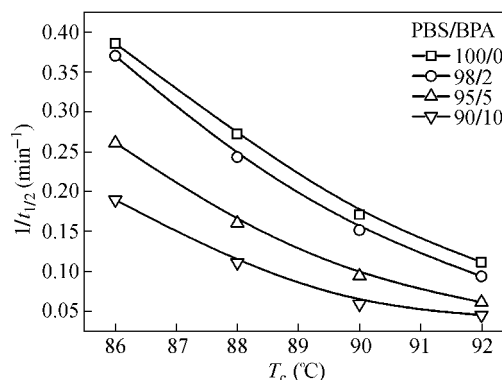


Fig. 1 Plots of $1/t_{1/2}$ against crystallization temperature for PBS and PBS/BPA blends

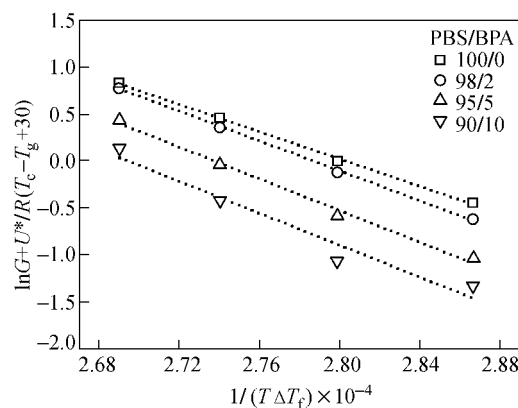


Fig. 2 The Hoffman-Lauritzen plots of PBS and PBS/BPA blends for the estimation of nucleation constants

Table 2 Crystallization and melting parameters of PBS and PBS/BPA blends

Parameters	PBS/BPA = 100/0	PBS/BPA = 98/2	PBS/BPA = 95/5	PBS/BPA = 90/10
$K_g(\text{II}) \times 10^{-4} (\text{K}^2)$	7.27	7.96	8.46	8.51
$\sigma_e \times 10^3 (\text{J/m}^{-2})$	62.8	68.0	69.4	69.2
$\sigma_e \sigma \times 10^4 (\text{J}^2/\text{m}^{-4})$	7.53	8.16	8.32	8.31
$q (\text{kJ/mol})$	17.87	19.33	19.73	19.69
$T_g (^\circ\text{C})$	-36.7	-35.4	-33.6	-32.1
$T_m^0 (^\circ\text{C})$	123.4	128.1	144.7	148.0

通过 Thomas-Stavely 关系式 [24] 可以近似求得式(3)中折叠链侧表面自由能 σ :

$$\sigma = \alpha b_0 (\Delta h_f^0) \quad (4)$$

式中 α 为经验常数, 通常对低熔点烯烃类聚合物

α 取 0.1, 对高熔点聚酯取 0.25, PBS 熔点较低, 基本物理性质与 PE 相近, 因此 PBS 的 α 值取 0.1; PBS 的单分子层厚度 b_0 为 0.45 nm [20,21]。根据式(4)计算得折叠链侧表面自由能 σ 为 $12.0 \times$

10^{-3} J m^{-2} . PBS 的 n 值通常选择为结晶区域 II 时的 2, 生长前沿晶面为 (110) 晶面, Δh_f^0 为 $268 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$ [20,21]. 联合式 (3) 和 (4), 计算得折叠链端表面自由能 σ_e 并示于表 2. 由表可见, σ_e 或者 $\sigma_e \sigma$ 均随着 BPA 含量增加而增加, 表明 PBS 结晶时需要的折叠链端表面自由能 σ_e 随 BPA 含量的增加而增大, 表明 PBS 的结晶变得困难. 由 σ_e 可以进一步获得 PBS 链段结晶过程中折叠一次所需要做的功即折叠功 q (见式 (5)), 它与分子结构紧密相关.

$$q = 2A_0\sigma_e = 2a_0b_0\sigma_e \quad (5)$$

式 (5) 中 A_0 是聚合物的横截面积, a_0 为分子链的宽度, 对 PBS, $a_0 = 0.525 \text{ nm}$ [8,25]. 根据式 (5) 计算的不同共混物中 PBS 结晶时的折叠功也列于表 2. 由表可见, PBS 结晶时的链段折叠功 q 也随着 BPA 含量的增加而增加, 这主要是由于氢键作用导致 PBS 发生物理交联使得链段的运动能力下降和 BPA 的添加使 PBS 结晶链段稀释两个因素造成的.

上述分析表明氢键使 PBS 在结晶过程中需要更高的折叠链端表面自由能和链的折叠功, 致使 PBS 链运动和堆砌变得困难, 从而使其结晶速率下降, 结晶能力降低.

2.3 氢键对 PBS 熔融行为的影响

图 3 为 PBS 及 PBS/BPA 共混物在不同温度下等温结晶后的升温熔融曲线. 纯 BPA 熔点为 163°C , 在 PBS/BPA 共混物的升温曲线上没有观察到 BPA 的熔融峰, 表明 BPA 完全以 PBS-BPA 复合物形式存在. 等温结晶后纯 PBS 在熔融过程中呈现多重熔融行为, 从高温到低温熔融峰依次标记为 T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} 和 T_{m4} . 在大多数结晶性聚合物的熔融过程中均能观察到多重熔融行为 [26-32]. 研究表明, PBS 的多重熔融行为主要是由退火峰 (T_{m4})、在等温结晶过程中形成两类不同热稳定性片晶的熔融 (T_{m2} 和 T_{m3}) 及它们在升温过程中发生再结晶后的再熔融 (T_{m1}) 造成的 [31]. 共混物中 PBS 仍保留与纯 PBS 相似的多重熔融行为, 表明尽管 PBS 中加入 BPA 产生氢键作用, 但在结晶过程中 PBS 仍可形成不同热稳定性的片晶, 因而也呈现出多重熔融行为. 由图 3 还可以观察到共混物中 PBS 的各个熔融峰温度相对纯 PBS 向低温方向偏移并随 BPA 含量的增加而增大. 一般地, 含有结晶性聚合物的共混体系, 如果共混组份间相容或存在相互作用如氢键, 结晶性聚合物的

化学势和结晶完善程度将会下降, 在熔融过程中表现为其熔点的下降 [33], 例如在质量比为 70/30 的聚羟基丁酸酯 (PHB)/聚乙烯基酚 (PVPh) 共混物中, 由于二者之间存在氢键作用, 结晶性聚合物 PHB 的熔点下降了 15°C [34]. PBS 中加入 BPA 后, 由于氢键作用, 一方面使 PBS 的化学势降低, 另一方面使 PBS 的结晶受到抑制, 导致了 PBS 结晶的完善程度降低, 这两方面的因素使共混物中 PBS 的熔点下降.

BPA 对 PBS 结晶的影响也可能使共混物中 PBS 的平衡熔点改变. 结晶性聚合物平衡熔点的研究通常采用 Hoffman-Weeks 方法, 具体做法是将 PBS 及 PBS/BPA 共混物熔融曲线上的熔融峰温度 T_{m3} 对结晶温度 T_c 作图 (图 4), 获得的直线外推至与 $T_m = T_c$ 相交, 交点即为该聚合物的平衡熔点 (结果列于表 2). 表 2 显示出 PBS/BPA 共混物样品中 PBS 的平衡熔点随 BPA 含量的增加而上升, 这与 PCL/聚乙烯基酚共混物中 PCL 的平衡熔点随聚乙烯基酚含量的增加而下降的结果相反 [35], 而与费宾等观察到的 PHB/BPA 和 PCL/BPA 中结晶性聚合物熔点下降而平衡熔点增高的现象一致. 费宾等通过凝胶渗透色谱实验发现氢键使聚酯链段交联, 体系的表观分子量增加, 从而导致了共混体系中结晶性聚酯 PCL 和 PHB 的平衡熔点上升 [36]. 分子量对平衡熔点的影响确实十分显著, 如 Lopez 和 Wilkes 对分子量为 24000、49000 和 63000 的 PPS (poly (*p*-phenylene sulphide)) 进行了研究, 发现 PPS 的平衡熔点随分子量升高而升高, 分别为 304°C 、 308°C 和 312°C [37].

2.4 PBS/BPA 共混物的动态力学热分析

图 5 为 PBS 及 PBS/BPA 共混物的储能模量随温度变化曲线. 由图可见, 在低温范围内, 由于体系处于高度冻结状态, 聚合物链段呈现刚性, 此时聚合物中无定形区对模量的贡献起主导作用, 氢键对 PBS 的模量影响不大, 所以纯 PBS 与 PBS/BPA 共混物的模量差别不大; 当温度升高到玻璃化转变温度以上时, 连续相无定形区中 PBS 分子链段的运动与柔性已被热激活, 进入高弹力学状态, PBS 基体中非晶部分对储能模量 E' 的贡献迅速降低, 而结晶部分成为主导因素, 但 BPA 的存在使 PBS 结晶能力下降, 因此体系的储能模量随着 BPA 含量增加而下降.

损耗因子 $\tan\delta$ 可反映复合材料玻璃化温度的变化. 共混聚合物之间相容或存在相互作用如

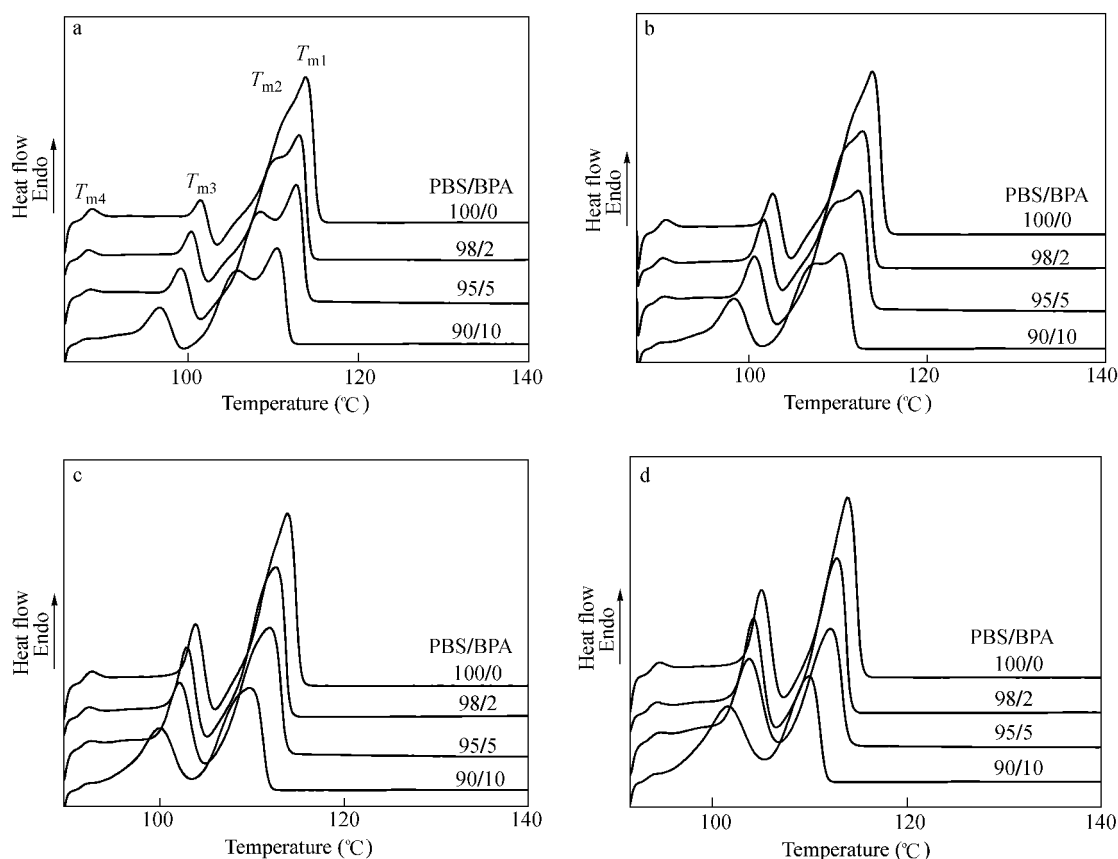


Fig. 3 DSC heating curves for PBS and PBS/BPA blends isothermally crystallized at 86 °C (a), 88 °C (b), 90 °C (c) and 92 °C (d)

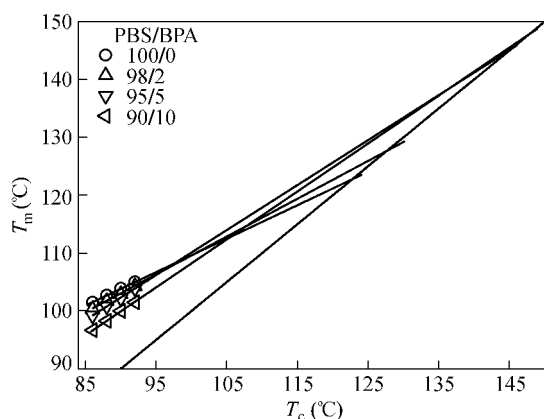


Fig. 4 Melting temperature (T_m) of PBS in PBS/BPA blends versus crystallization temperatures

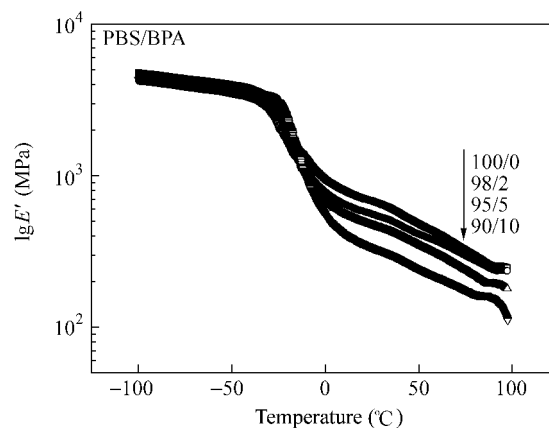


Fig. 5 $\lg E'$ versus temperature in PBS/BPA blends

氢键时,共混物的玻璃化温度会发生明显改变,如将 PVPh (聚 4-乙 烯基 酚) 与 PVP、PMMA 等共混时,氢键起着交联作用,从而使它们的玻璃化温度升高^[8,39]. 图 6 揭示了 PBS 及 PBS/BPA 共混物的损耗因子 $\tan\delta$ 随温度变化的关系. 损耗因子 $\tan\delta$ 随着 BPA 含量增加向高温方向偏移,表明在 PBS 中加入 BPA 后形成的氢键使 PBS 链交联,限制了链段的运动,PBS 玻璃化转变温度升高.

3 结论

用核磁共振碳谱、DSC 和 DMTA 研究了 PBS/BPA 复合体系中的氢键相互作用发生的位置以及氢键作用对 PBS 结晶、熔融和动态力学性能的影响. 研究表明体系中的氢键发生于 PBS 链段上的酯基与 BPA 末端的酚羟基之间;由于氢键的交联作用使 PBS 玻璃化温度升高,PBS 的链段运动变得困难,导致了 PBS 结晶成核参数 K_g 、折

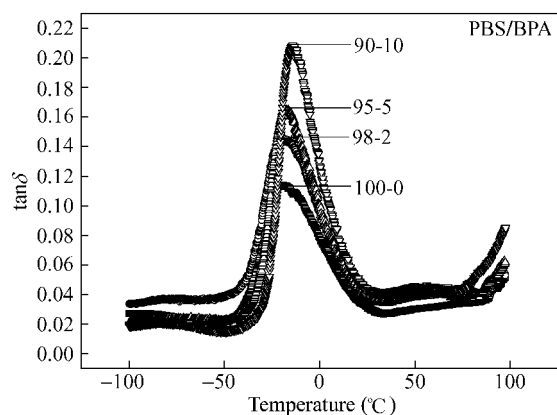


Fig. 6 $\tan\delta$ versus temperature for PBS and PBS/BPA blends

叠链端表面自由能和折叠功 q 均升高, PBS 的结晶能力、化学势和结晶完善性下降, PBS 的熔融温度也下降;但由于氢键的交联作用, PBS 的表观分子量增加,使 PBS 的平衡熔点随 BPA 含量的增加而升高;动态储能模量随 BPA 含量的增加而下降,损耗峰温即玻璃化转变温度随 BPA 含量的增加而增加。这些结果对 PBS 在实际加工中小分子助剂的选择及改性具有重要的理论与实践指导作用,如通过添加酚类助剂调控 PBS 的结晶行为以改善 PBS 由高结晶性能而引起的材料脆性问题等。

REFERENCES

- Slivniak R, Ezra A, Domb A J. Pharm Res, 2006, 23 (6): 1306 ~ 1312
- Auras R, Harte B, Selke S. Macromol Biosci, 2004, 4 (9): 835 ~ 864
- Auras R A, Singh S P, Singh J J. Packaging Technol Sci, 2005, 18 (4): 207 ~ 216
- Zhou H J, Green T B, Joo Y L. Polymer, 2006, 47: 7497 ~ 7505
- Luo Faliang (罗发亮), Zhang Xiuqin (张秀芹), Li Rongbo (李荣波), Fu Dongsheng (傅东升), Gan Zhihua (甘志华), Ji Junhui (季君晖), Wang Dujin (王笃金). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (10): 1043 ~ 1048
- Ji Junhui (季君晖). Plastics (塑料), 2007, 36: 37 ~ 45
- Shibata M, Inoue Y, Miyoshi M. Polymer, 2006, 47 (10): 3557 ~ 3564
- Qiu Z B, Yang W T. Polymer, 2006, 47 (18): 6429 ~ 6437
- Qiu Z B, Komura M, Ikehara T, Nishi T. Polymer, 2003, 44 (25): 7749 ~ 7756
- Kim Y J, Park O O. J Environ Polym Degrad, 1999, 7: 53 ~ 66
- Zeng Jianbin (曾建兵), Li Yidong (李以东), Li Wenda (李闻达), Zhu Qiongying (朱群英), Xiong Zhu (熊竹), Yang Keke (杨科珂), Wang Yuzhong (王玉忠). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (10): 1019 ~ 1024
- Yu T, Zhou Y, Zhao Y, Liu K P, Chen E Q, Wang D J, Wang F S. Macromolecules, 2008, 41 (9): 3175 ~ 3180
- Zhou S R, Shi H F, Zhao Y, Jiang S C, Lu Y L, Cai Y L, Wang D J, Han C C, Xu D F. Macromol Rapid Commun, 2005, 26 (4): 226 ~ 231
- Yu T, Zhou Y, Liu K P, Zhao Y, Chen E Q, Wang F S, Wang D J. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94: 253 ~ 258
- Wu C, Yamagishi T, Nakamoto Y, Ishida S. Polym Prepr (Japan), 1999, 48: 4167 ~ 4175
- He Y, Asakawa N, Inoue Y. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2000, 38 (14): 1848 ~ 1859
- He Y, Asakawa N, Inoue Y. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 1035 ~ 1043
- Hoffman J D. Polymer, 1983, 24: 3 ~ 26
- Lauritzen J I, Hoffman J D. J Appl Phys, 1973, 44 (10): 4340 ~ 4352
- Miyata T, Masuko T. Polymer, 1998, 39 (6-7): 1399 ~ 1404
- Park J W, Kim D K, Im S S. Polym Int, 2002, 51 (3): 239 ~ 244
- Meng Yanfeng (蒙延峰), Wen Huiying (温慧颖), Li Hongfei (李宏飞), Tang YuJing (唐毓婧), Meng Yongfeng (门永锋), Jiang Shichun (蒋世春), An Lijia (安立佳). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2006, 27 (11): 2198 ~ 2203
- Kuo S W, Chan S C, Chang F C. Macromolecules, 2003, 36 (17): 6653 ~ 6661
- Thomas D G, Staveley L A K. J Chem Soc, 1952, 12: 4569 ~ 4577
- Ichikawa Y, Kondo H, Igarashi Y, Noguchi K, Okuyama K, Washiyama J. Polymer, 2000, 41 (12): 4719 ~ 4727
- Hobbs S Y, Pratt C F. Polymer, 1975, 16 (6): 462 ~ 464
- Yeh J T, Runt J R. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1989, 27 (7): 1543 ~ 1550
- Lee Y C, Porter R S. Macromolecules, 1987, 20 (6): 1336 ~ 1341
- Yasuniwa M, Tsubakihara S, Satou T, Iura K. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2005, 43 (15): 2039 ~ 2047
- Yasuniwa M, Satou T. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2002, 40 (21): 2411 ~ 2420
- Wang X H, Zhou J J, Li L. Eur Polym J, 2007, 43 (8): 3163 ~ 3170

- 32 Yoo E S, Im S S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1999, 37(13): 1357 ~ 1366
- 33 Nishi T, Wang T T. *Macromolecules*, 1975, 8(6): 909 ~ 915
- 34 Xing P X, Dong L S, An Y X, Feng Z L, Avella M, Martuscelli E. *Macromolecules*, 1997, 30(9): 2726 ~ 2733
- 35 Kuo S W. *J Polym Res*, 2008, 15(6): 459 ~ 486
- 36 Fei Bin (费宾). Study on the Modification of Poly(3-hydroxyalkanoate) (聚(3-羟基链烷酸酯)的改性研究). Doctoral Dissertation of Changchun Institute of Applied Chemistry (长春应用化学研究所博士学位论文), 2003
- 37 López L C, Wilkes G L. *Polymer*, 1988, 29(1): 106 ~ 113
- 38 Kuo S W, Chang F C. *Macromolecules*, 2001, 34(15): 5224 ~ 5228
- 39 Hsu W P. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83(7): 1425 ~ 1431

EFFECT OF INTERMOLECULAR HYDROGEN-BONDING ON CRYSTALLIZATION, MELTING AND DYNAMIC MECHANICAL BEHAVIOR OF POLY(BUTYLENE SUCCINATE) IN POLY(BUTYLENE SUCCINATE)/BISPHENOL A BLENDS

LUO Faliang^{1,2,3}, ZHANG Xiuqin¹, GAN Zhihua¹, JI Junhui⁴, WANG Dujin¹

(¹ CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(² Key Laboratory of Energy Resource & chemical engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021)

(³ Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(⁴ Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract In order to investigate the effects of low molecular weight organic additives containing phenol hydroxyl group on the crystallization, melting and mechanical properties of biodegradable aliphatic polyester, poly(butylene succinate) (PBS) and bisphenol A (BAP) were selected to blend *via* solution mixing method. Then ¹³C-NMR spectroscopy was used to probe the interaction between PBS and BPA, and the effects of BPA on the crystallization, melting, glassy transition temperature (T_g) and dynamic mechanical properties were investigated using DSC (differential scanning calorimetry) and DMTA (dynamic mechanical thermal analysis). The results indicate that hydrogen-bonding was formed between phenol hydroxyls in BPA and ester groups in PBS chain, leading to the decrease of crystallization ability and melting point for PBS, which is attributed to the formation of PBS-BPA complexes *via* intermolecular hydrogen-bonding that disrupts the regularity of the PBS chain structure. The storage modulus of PBS-BPA complexes decreases with the increase of BPA content above the glassy transition temperature due to the decreasing of crystallization ability for PBS, while the maximum position of the loss factor shifts to high temperature.

Keywords Polybutylene succinate, Biphenol A, Complexes, Hydrogen-bonding, Crystallization