

由对苯二甲酰胺二醇合成聚酯酰胺及其扩链反应的研究*

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 以 N,N' -二(2-羟乙基)对苯二甲酰胺与己二酸及丁二醇缩聚,合成了同时带有端羧基与端羟基的聚酯酰胺预聚体,研究了不同扩链剂的扩链反应,获得了特性黏度达 1.05 dL/g 的聚酯酰胺.对预聚体及扩链后聚合物进行了红外与核磁表征,研究了聚合物的结构,并对聚合物进行了 DSC 与 TG 分析.

关键词 聚酯酰胺,扩链反应,缩聚, N,N' -二(2-羟乙基)对苯二甲酰胺,己二酸,丁二醇

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,如典型的聚丁二酸丁二醇酯(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],并实现了工业化,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合成方法的研究也非常重视.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.

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^[4,5]以脂肪族的二元酸、二元醇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^[6,7]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.己内酯较为稀缺,使上述对称二酰胺二醇的价格较为昂贵;同时在聚酯酰胺合成过程中需要很高的真空度,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^[8,9],将其用于合成生物降解性聚酯酰胺的研究尚鲜见报道.本文采用对苯二甲酸酯与乙醇胺反应制备对称的对苯二甲酰胺二醇,将其与己二酸、丁二醇等缩聚,制备低分子量的聚酯酰胺(PEA)预聚体,再经扩链反应,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,经去离子水重结晶二次;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;对甲苯磺酸(TSA)为化学纯,直接使用;其他溶剂及分析试剂均采用分析纯试剂. N,N' -二(2-羟乙基)对苯二甲酰胺(HTA)按照文献[10]合成,熔点为 235℃.扩链剂 1,4-双(2-噁唑啉)苯(PBOX)也按文献[10]合成,熔点为 250℃.扩链剂己二酰双己内酰胺(ABC)按照文献[11]合成,熔点为 72~73℃.

1.2 PEA 预聚体的合成及扩链

1.2.1 PEA 预聚体的合成 在三口瓶中,加入 29.2 g(0.20 mol)己二酸、0~0.19 mol 丁二醇、0.02~0.2 mol HTA、二丁基氧化锡(0.3 wt%),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(x/y),其中 x 、 y 分别表示丁二醇及二酰胺二醇 HTA 的投料摩尔百分数.

1.2.2 扩链反应 称取 5 g PEA 预聚体放入磨口三口瓶中,机械搅拌、油浴加热,氮气保护下升温至反应温度,加入计算量的扩链剂(根据羧基和羟基含量计算 PBOX 和 ABC 的用量)及催化

* 2009-04-07 收稿,2009-06-12 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

剂 TSA,常压下反应 30 min,随后抽真空在 133 Pa 的压力下继续反应一定时间后,直至体系黏度无明显变化,停止加热,取出产物。

1.3 分析测试方法

PrePEA (x/y) 的酸值采用非水滴定方法测定,以 0.01 mol/L 的 NaOH 乙醇溶液滴定。当 y 低于 20 时,以丙酮溶解预聚体;当 $y \geq 50$ 时以 DMF 溶解预聚体。PrePEA (x/y) 的羟值通过苯酐-吡啶法测定^[12]。

y 低于 20 的 PrePEA (x/y) 扩链聚合物,可溶于 THF,以美国 Waters 公司 GPC515-2410 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定其分子量及分布,以 THF 为流动相,流速 1.0 mL/min,室温测定,以单分散聚苯乙烯为标准物。预聚体及扩链聚合物的特性黏度通过一点法测定。当 y 低于 20 时,以氯仿为溶剂;当 $y \geq 50$ 时以 DMF 为溶剂。

PrePEA (x/y) 及扩链聚合物的 DSC 采用 NETZSCH 公司的 DSC204 热分析仪测定。PrePEA (80/20) 和 ExtPEA (80/20) 以 10 K/min 从 -80°C 升温到 100°C 。PrePEA (0/100) 以 20 K/min 从室温升温到 250°C ,获得升温曲线;之后以 10 K/min 降温到 20°C ,获得降温曲线;然后再以 20 K/min 从 20°C 升温到 250°C ,获得二次升温曲线。聚合物的热失重采用 PerkinElmer TGA 7 测定,以 10 K/min 从 20°C 升温到 500°C 。

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 或 $\text{DMSO}-d_6$ 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 (x/y) 预聚体的合成及性质

表 1 列出了不同 HETA 加入量 PrePEA (x/y) 预聚体的端基结构及特性黏度情况。通过控制丁二醇的加入量,可以得到不同端基结构的 PrePEA (x/y) 预聚体。以 PrePEA (90/10) 为例,PrePEA (90/10)-2 是按丁二醇与 HETA 的摩尔比为 90:10 合成的;而 PrePEA (90/10)-1 和 PrePEA (90/10)-3 分别是在此 90:10 配比基础上,通过减少 5 mol% 或增加 5 mol% 丁二醇用量来实现的。PrePEA (90/10)-1 和 PrePEA (90/10)-2 的端基以 $-\text{COOH}$ 为主;而 PrePEA (90/10)-3 以端 $-\text{OH}$ 为主。这主要是由于丁二醇在减压缩聚反应中容易挥发造成的。类似地,采用不同的丁二醇与 HETA 的摩尔比,可以合成不同 HETA 含量的 PrePEA (x/y) 预聚体。同时,表 1 还列出了 PrePEA (x/y) 的特性黏度,在 0.24 ~ 0.52 dL/g 之间。其中 y 低于 20 时,以氯仿为溶剂;当 $y \geq 50$ 时,不溶于三氯甲烷,其特性黏度是在 DMF 中测试的。

Table 1 Properties of PrePEA (x/y)

Prepolymer	AA: BD: HETA	Acid value	Q_v^a	$[\eta]$	M^c
	Molar ratio	(mgKOH·g ⁻¹)	(mgKOH·g ⁻¹)	(dL·g ⁻¹)	(g/mol)
PrePEA (90/10)-1	1.00:0.85:0.10	42.7	0.0	0.30	2627.6
PrePEA (90/10)-2	1.00:0.90:0.10	38.5	1.7	0.26	2791.0
PrePEA (90/10)-3	1.00:0.95:0.10	4.3	24.4	0.28	3909.4
PrePEA (80/20)	1.00:0.85:0.20	14.6	15.0	0.30	3790.5
PrePEA (50/50)	1.00:0.50:0.50	10.0	15.7	0.32 ^b	4365.8
PrePEA (20/80)	1.00:0.25:0.80	17.6	25.0	0.24 ^b	2633.8
PrePEA (0/100)	1.00:0.00:1.00	19.0	13.1	0.52 ^b	3495.3

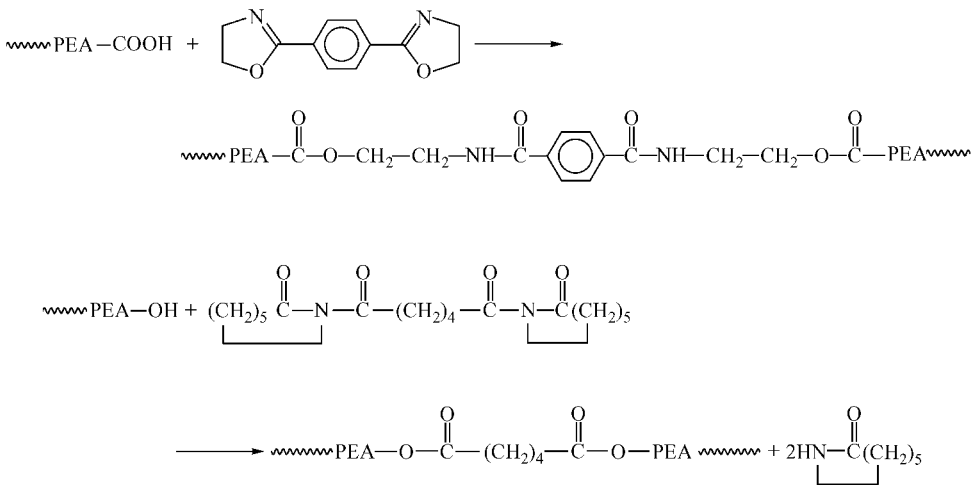
^a Q_v is the hydroxyl number of the polymers; ^b The solvent is DMF; ^c Molecular weight calculated from the acid value and hydroxyl number^[12]

2.2 PrePEA (x/y) 的扩链反应

表 2 列出了不同端基结构 PrePEA (90/10) 在单一扩链剂存在下的扩链反应。PrePEA (90/10)-1 和 PrePEA (90/10)-2 的端基主要为羧基,因此以 PBOX 为扩链剂;而 PrePEA (90/10)-3 的端基主要是羟基,因此以 ABC 为扩链剂。PBOX 和 ABC 参与的扩链反应分别如示意图 1 所示。

在我们已有的研究中发现,采用 PBOX 或 ABC 对端羧基或端羟基的脂肪族聚酯扩链,TSA

有较好的催化效果,且对 PBOX 效果更显著,因此在扩链反应中也加入一定量的 TSA。从表 2 可以看出催化剂对 PBOX 扩链体系具有一定的影响,在不加催化剂的条件下,PrePEA (90/10)-1 经 PBOX 扩链后,特性黏度 $[\eta]$ 为 0.33 dL/g;当催化剂 TSA 用量为 0.05 wt% 时,特性黏度 $[\eta]$ 达到 0.45 dL/g,这说明加入催化剂在一定程度上促进了 PBOX 对 PrePEA 的扩链反应。当催化剂 TSA 用量为 0.1 wt% 时,扩链产物的特性黏度有所降



Scheme 1 Chain extension way of the PrePEA prepolymers with PBOX through the -COOH terminal groups and with ABC through the -OH terminal groups

低,可能是由于产生少量凝胶所致.而当催化剂 TSA 用量为 0.15 wt% 时,扩链产物发生交联.这是因为在扩链过程中,由 PBOX 扩链形成的末端噁唑啉基团,容易在 TSA 作用下发生阳离子聚合^[13],因而产生凝胶或交联,影响了聚合物分子量的提高.催化剂的用量在 0.05 wt% 时比较合适.从表 2 可以看出,无论 PrePEA (90/10)-1 和 PrePEA (90/10)-2 由 PBOX 扩链,还是 PrePEA

(90/10)-3 由 ABC 扩链,虽有一定的扩链效果,但最终聚合物的特性黏度都在 0.49 dL/g 以下,还无法获得高分子量的聚合物.这可能是由于预聚体仍然残留一定量不能与扩链剂反应的羟基(不与 PBOX 反应)或羧基(不与 ABC 反应),使得扩链进行到一定程度后封端,导致无法获得高分子量的聚合物.

Table 2 Chain extension with single chain extender^a

PrePEA		(1/2) PBOX/ —COOH (molar ratio)	(1/2) ABC/ —OH (molar ratio)	TSA (wt%)	ExtPEA
	$[\eta]$ (dL·g ⁻¹)				$[\eta]$ (dL·g ⁻¹)
PrePEA (90/10) -1	0. 30	1. 1	—	0	0. 33
		1. 1	—	0. 05	0. 45
		1. 1	—	0. 10	0. 38
		1. 1	—	0. 15	Cross-linked
PrePEA (90/10) -2	0. 26	1. 1	—	0. 10	0. 35
PrePEA (90/10) -3	0. 28	—	1. 1	0. 10	0. 49

^a T = 200℃ ; t = 2 h

由于 PrePEA (x/y) 往往同时带有端羟基和端羧基,因此,为提高扩链效果,采用 PBOX 与 ABC 同时扩链预聚体.表 3 列出了 PrePEA (x/y) 以 ABC + PBOX 进行扩链的情况.从表中可以看出,PrePEA (90/10) 及 PrePEA (80/20) 以 PBOX 和 ABC 同时扩链能取得比较好的扩链效果,特性黏度分别达到 1.05 和 0.73 dL/g, GPC 结果也表明分子量比较高.二酰胺二醇含量低时,预聚体本身黏度较低,容易到达比较好的扩链效果.当二酰胺

二醇用量为 50 mol% 和 80 mol% 时,在不加催化剂时,扩链后特性黏度可达 0.42 ~ 0.46 dL/g ;在有催化剂情况下,发生交联.当二酰胺二醇用量为 100 mol% ,由于熔融黏度太大,PBOX 在反应过程中根本不能分散,无法进行扩链反应.这是由于随着酰胺含量的增加,分子链中存在大量氢键,分子链间作用力增强,限制了 PBOX 和 ABC 的分散,影响了扩链反应的进行 ;同时,在催化剂作用下,PBOX 也易发生自聚合而产生交联.

Table 3 Chain-extending reaction of different PrePEA (x/y)^a

PrePEA		TSA (wt%)	ExtPEA			
	[η] (dL·g ⁻¹)		[η] (dL·g ⁻¹)	M _n (GPC)	M _w (GPC)	M _w /M _n (GPC)
PrePEA (90/10)-3	0.28	0.10	1.05	20200	40100	1.98
PrePEA (80/20)	0.30	0.10	0.73	11500	23800	2.07
PrePEA (50/50)	0.32	0.10	Cross-linked	—	—	—
		0.0	0.46	—	—	—
PrePEA (20/80)	0.24	0.10	Cross-linked	—	—	—
		0.0	0.42	—	—	—
PrePEA (0/100)	0.52	0.10	—	—	—	—

^a (1/2) PBOX/—COOH = 1.1, (1/2) ABC/—OH = 1.0 (molar ratio), T = 200℃, t = 2 h

2.3 PEA (x/y) 的结构表征

图 1 是 PrePEA (80/20) 扩链前后的红外谱图. 从图 1 中可以看到, 扩链前的 PEA (80/20) 在 3386 cm⁻¹ 处出现 N—H 和 O—H 伸缩振动峰, 在 1735 及 1649cm⁻¹ 处出现酯键和酰胺键特征的 C=O 伸缩振动峰, 说明聚合物具有聚酯酰胺的结构. 扩链后的红外谱图不会出现新的吸收峰, 只是原有的某些振动峰的强度会发生一些变化, 原因是预聚体经过 PBOX 和 ABC 扩链后, 由于 PBOX 扩链形成对苯二甲酰二酯的结构, 而 ABC 扩链形成己二酸酯的结构, 这些结构在 PrePEA (80/20) 预聚体中就已经大量存在, 因此不出现

新的红外吸收峰. 同时由于 PrePEA (80/20) 预聚体的绝对分子量 (由酸值、羟值计算, 见表 1) 在 3790 左右, 扩链剂的使用量在 3% 以下, 由扩链引入的对苯二甲酰二酯结构和己二酸酯结构也在 3% 以下, 因此扩链只会引起酯键、酰胺键特征峰的略有增加. 由图 1 还可看到, 扩链反应发生后, 位于 3200 ~ 3500 cm⁻¹ 的峰强度有所降低, 1735 cm⁻¹ 处的峰强度有所增加, 这是由于 3200 ~ 3500 cm⁻¹ 包含了预聚体端羟基和端羧基的振动峰, 扩链后端羟基和端羧基的含量下降, 生成了酯键, 说明扩链反应的发生.

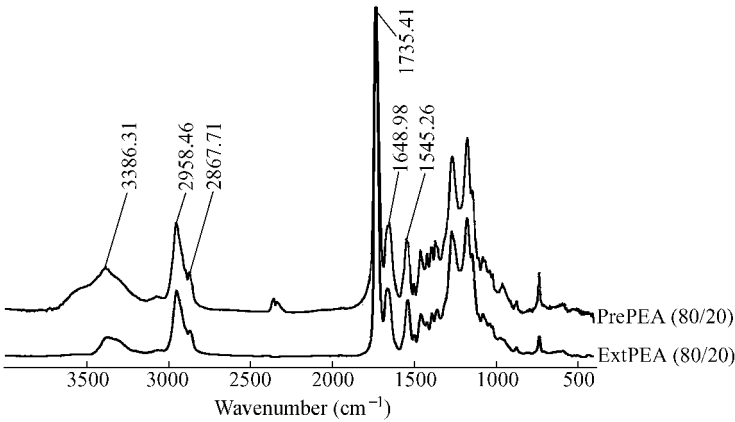


Fig. 1 IR spectra of PrePEA (80/20) and ExtPEA (80/20)

图 2 是 PrePEA (80/20) 扩链前后的¹H-NMR 谱图. 其中 δ = 7.24 是溶剂 CDCl₃ 的杂质峰, δ = 2.30 是 PrePEA (80/20) 中 1 处亚甲基的氢原子峰, δ = 1.63 ~ 1.67 是 2、4 处亚甲基的氢原子峰, δ = 4.07 是 3 处亚甲基的氢原子峰, δ = 7.82 是苯环上 4 个氢原子, δ = 3.70 和 4.29 是与酰胺键和酯键相连的两个亚甲基 6 和 7 的氢原子峰. 图 2 表明预聚体合成过程中形成了聚酯酰胺结构, 但

是还有很多其他的峰存在, 说明预聚体合成中可能发生了酯-酰胺交换副反应. 扩链前后 PEA (80/20) ¹H-NMR 谱图观察不到明显的变化, 原因是由 PBOX 扩链形成的对苯二甲酰二酯结构及以 ABC 扩链形成的己二酸酯结构, 已经在 PrePEA (80/20) 预聚体中大量存在, 而扩链引入的这些结构量较少, 而且在¹H-NMR 谱中, 这些结构本身就表现为弱峰 (6 和 7), 因此扩链后的¹H-NMR 谱

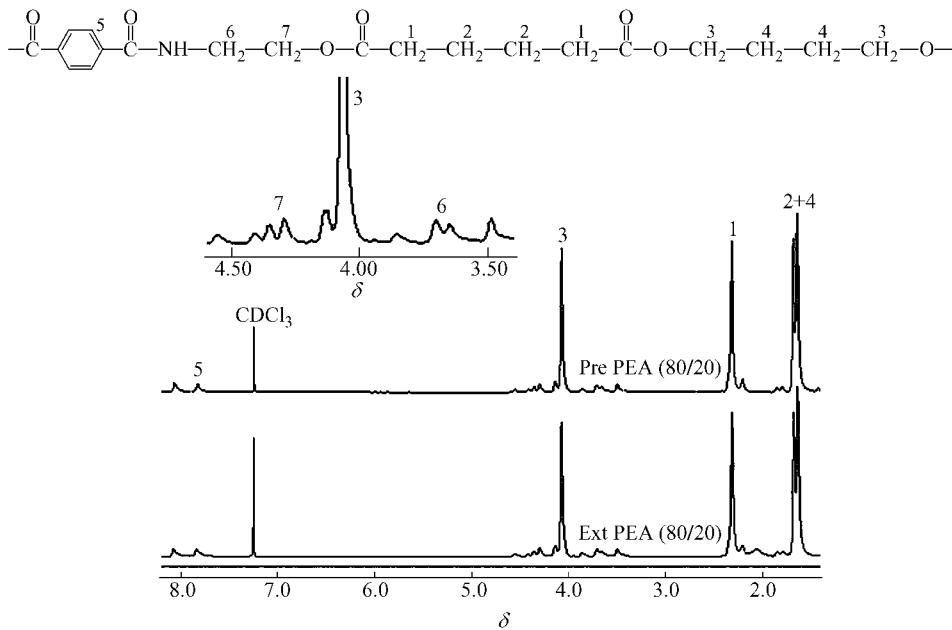


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PrePEA (80/20) and ExtPEA (80/20)

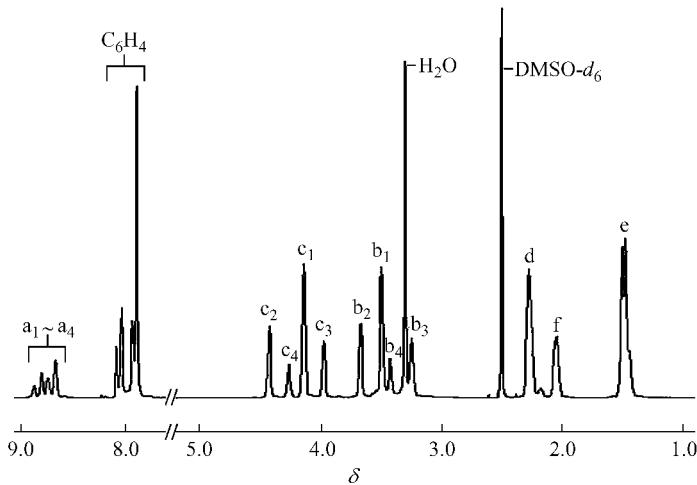


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PrePEA (0/100)

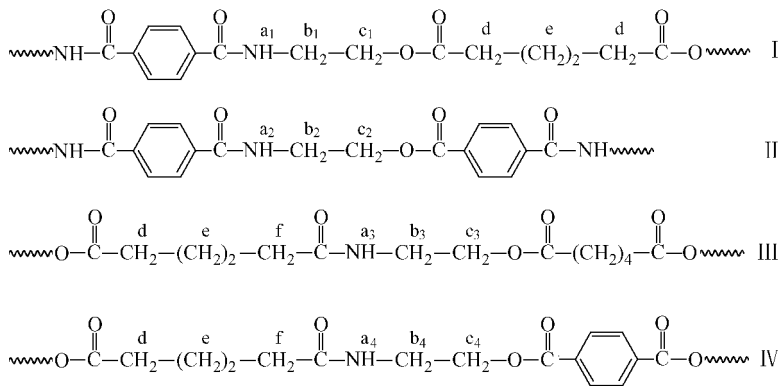
图看不到明显的变化。

为了进一步探讨预聚体合成中可能发生的副反应,对 PrePEA (0/100) 进行了 $^1\text{H-NMR}$ 表征。从图 3 可以看到,在 $\delta = 3.20 \sim 3.72, 3.92 \sim 4.50$ 以及 $8.63 \sim 8.93$ 分别出现了 4 组峰,这可能是由于缩聚过程中己二酸酯结构与对苯二甲酰胺二酯结构发生了酯-酰胺交换反应,使得 $\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 结构在聚合物中存在不同的连接方式,导致其 $\text{—CH}_2\text{—}$ 和 —NH— 产生 4 组不同的化学位移^[14~16],对应 $^1\text{H-NMR}$ 上 $b_1, c_1; b_2, c_2; b_3, c_3; b_4, c_4$ 以及 $a_1 \sim a_4$ 。谱图上对位苯环在 $\delta = 7.82 \sim 8.12$ 的 4 组峰也证实了 4 种结构的生成,4 组峰

的面积比为 $\text{I} : \text{II} : \text{III} : \text{IV} = 42.6 : 23.2 : 20.4 : 13.7$ 。大量副反应证明主链中酰胺键和苯环基本呈无规分布(见示意图 2)。

2.4 DSC 差热分析测试

图 4 和表 4 给出了 PEA (80/20) 扩链前后的 DSC 谱图及数据。从图中可以看到,扩链前后聚合物都能出现明显的结晶峰和熔点,说明 PEA (80/20) 有较好的结晶性。从表 4 可以看出,PrePEA (80/20 和 ExtPEA (80/20) 的 T_g 比 PBA 要高,而 T_m 和 ΔH_m 较低;ExtPEA (80/20) 比 PrePEA (80/20 的 T_g 更高,而 T_m 和 ΔH_m 下降。这是由于预聚体及扩链过程中引入的对苯二甲酰胺二酯结构与 PBA 的结构有很大的不同,具有较大的刚性,破



Scheme 2 Different structural units of PrePEA (0/100)

坏了聚合物的规整性 ;而且酰胺键能与碳氧双键形成氢键,链的活动性降低,链之间运动并形成规整结晶结构所需要的能量更大 扩链后链增长,形成的规整性降低,故 T_g 升高, T_m 和 ΔH_m 降低,扩链后的 PEA 更难结晶. 另外从图 5 及表 4 可以看到,当对苯二甲酰胺二酯含量太高时,如 PrePEA (0/100), 聚合物将无法结晶,只能得到无定型的聚酯酰胺. 这是因为聚合物主链无规的结果.

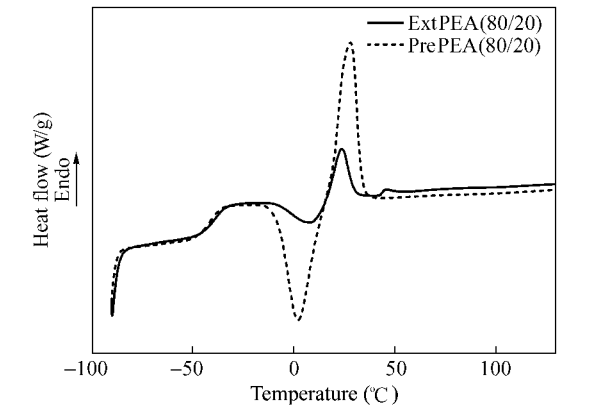


Fig. 4 DSC scan of PrePEA (80/20) and ExtPEA (80/20)
Heating rate :10 K/min

Table 4 The DSC data of PrePEA (80/20) ,ExtPEA (80/20) and PrePEA (0/100)

Polymer	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PBA ^a	-52	24	63	58
PrePEA (80/20)	-47.2	2.8	28.3	26
ExtPEA (80/20)	-45.2	7.0	23.7	6.4
PrePEA (0/100)	65	—	—	—

^a Reference [17]

2.5 TGA 热失重分析测试

图 6 及表 5 给出了 PrePEA (90/10)、PrePEA (50/50) 和 PrePEA (0/100) 的 TGA 谱图和热分解数据,它们的热降解起始温度分别为 339、329 和

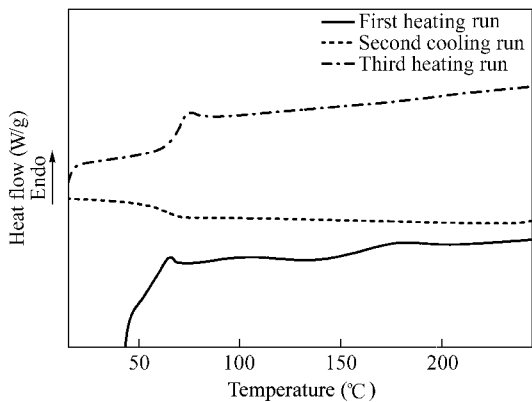


Fig. 5 DSC curves of PrePEA (0/100) in heating-cooling-heating scans
Heating rate :20 K/min ; Cooling rate :10 K/min

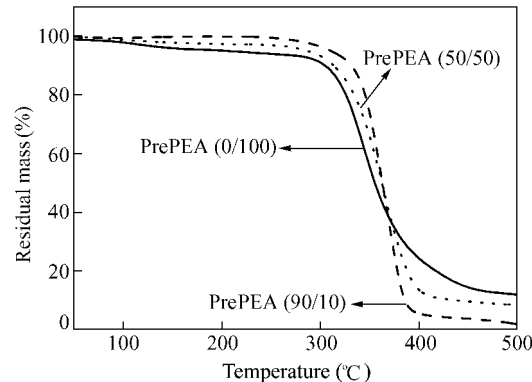


Fig. 6 TGA curves of PrePEA (90/10) ,PrePEA (50/50) and PrePEA (0/100)
Heating rate :10 K/min, N_2

318℃ ,随着对苯二甲酰胺二酯结构的增加,聚合物的热稳定性降低,而聚合物的最终残留量增加. 已有的研究表明,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的下降^[8]. 因此,在 PEA (x/y) 系列聚酯酰胺中引入的

Table 5 TGA data of the PrePEA (90/10), PrePEA (50/50) and PrePEA (0/100)^a

Polymer	T_i^b (℃)	$T_{50\%}^c$ (℃)	T_{end}^d (℃)	End mass loss (%)
PrePEA (90/10)	339.4	362.0	384.7	91.89
PrePEA (50/50)	328.6	359.9	391.3	84.80
PrePEA (0/100)	318.0	350.3	387.0	81.12

^a Heating rate at 10 K/min and in N₂ atmosphere; ^b The initial decomposition temperature; ^c The temperature at 50% decomposition;

^d The temperature at the end of the steep decomposition change

对苯二甲酰胺二酯结构,使得聚合物的热稳定性下降,而芳香结构的引入,使得最终残留增加.

3 结论

以 *N,N'*-二(2-羟乙基)对苯二甲酰胺与己二

酸、丁二醇缩聚,可合成同时带有端羧基与端羟基聚酯酰胺预聚体. 在 HETA 用量低于 20 mol% 时合成的聚酯酰胺预聚体,能够通过 PBOX 与 ABC 的共同扩链,获得高分子量的聚酯酰胺. 核磁表征表明,通过 HETA 与己二酸、丁二醇缩聚合成的聚酯酰胺预聚体,存在明显的酯-酰胺交换反应,使预聚体主链中存在着不同的酰胺-酯连接方式. 扩链前后结构变化不大. 扩链后聚合物的 T_g 升高, T_m 与 ΔH_m 下降. 当 HETA 用量为 100 mol% 时合成的聚酯酰胺预聚体,无结晶性和熔点,呈无规态. 随着 HETA 用量的增加,聚酯酰胺的热稳定性略有下降.

REFERENCES

- 1 Takiyama E, Fujimaki T, 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 P R. J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys, 1993, C33 (3) :349 ~ 368
- 4 Schulz-schlitte W, Timmermann R. Bayer AG Germany, Ger. Offen DE10018936. 2001-10-18
- 5 Timmermann R, Schulz - schlitte W, Voigt M. Bayer AG Germany, PCT Int. Appl WO 9928371. 1999-06-10
- 6 Lips P A M, Broos R, Van Heeringen M J M, Dijkstra P J, Feijen J. Polymer 2005, 46 :7823 ~ 7833
- 7 Lips P A M, Broos R, van Heeringen M J M, Dijkstra P J, Feijen J. Polymer 2005, 46 :7834 ~ 7842
- 8 Hatsuhiko H, Toshio N, Takahito I. J Polym Sci, Part A :Polym Chem, 2007, 45 :2184 ~ 2193
- 9 Zhu Chaoshan (竺朝山), Wu Rongrui (武荣瑞). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1995, (3) :271 ~ 277
- 10 Nery L, Lefebvre H, Fradet A. Macromol Chem Phys, 2003, 204 :1755 ~ 1764
- 11 Wilfong D L, Pommerening C A, Gardlund Z G. Polymer 1992, 33 :3884 ~ 3888
- 12 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
- 13 Aoi K, Okada M. Prog Polym Sci, 1996, 21 :151 ~ 208
- 14 Lustoñ J, Kronek J, Markus O. Polym Adv Technol, 2007, 18 :165 ~ 172
- 15 Bruch M, Burgath A, Loonthens T. J Polym Sci, Part A :Polym Chem, 1999, 37 :3367 ~ 3376
- 16 Lu C X, Li Q, Pan J Q, J Polym Sci, Part A :Polym Chem, 1985, 23 :3031 ~ 3044
- 17 Marija S N, Jasna D. Polym Degrad Stab, 2001, 74 :263 ~ 267

SYNTHESIS OF POLYESTERAMIDES FROM N,N' -BIS(2-HYDROXYETHYL)-TEREPHTHALAMIDE AND CHAIN EXTENSION REACTION

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(x/y)) prepolymers with intrinsic viscosity from 0.24 dL/g to 0.52 dL/g were synthesized through melt condensation polymerization from adipic acid, butanediol and N,N' -bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide (HETA) at different butanediol (x) to HETA (y) molar ratios. Chain extension reaction was performed with 2,2'-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline) (PBOX) or adipoyl biscaprolactamate (ABC) alone, or with combined PBOX + ABC chain extenders. High molecular weight PEA with intrinsic viscosity of 1.05 and 0.73 dL/g was obtained when PEA (90/10) and PEA (80/20) prepolymers were chain extended. The PEA prepolymers and the chain extended PEA 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 PEA prepolymers, ester-amide exchange side reaction took place. DSC studies indicated that after chain extension, the T_g of PEA (80/20) increased, and its ΔH_m as well as T_m decreased. PEA (0/100) is a non-crystallizable polyesteramide, and its T_g is 65°C. TGA studies showed that as the content of HETA used in the synthesis of PEA (x/y) prepolymers increased, the thermal stability of the prepolymers decreased, because the introduced terephthalic diesterdiamide showed less stability.

Keywords Polyesteramide, Chain extension, Condensation polymerization, N,N' -bis(2-hydroxyethyl)-terephthalamide, Adipic acid, Butanediol