

不同软段长度 PBT-co-PBS-b-PEG 嵌段共聚物的合成与表征*

张 勇 冯增国** 吴 彤 张爱英

(北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

摘 要 用熔融缩聚法合成了一系列具有不同软段长度的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)-co-聚丁二酸丁二酯(PBS)-b-聚乙二醇(PEG)嵌段共聚物(PTSG),考察了 PEG 分子量($M_n(\text{PEG})$)及 PBS 摩尔分数(M_{PBS})对材料性能的影响. 实验表明,随 $M_n(\text{PEG})$ 增加,缩聚反应时间延长,所得产物分子量均呈较为对称的单峰分布,多分散性指数小于 2.0. 硬段序列结构分析显示,随 M_{PBS} 增加,PBT 平均序列长度减小,而 PBS 平均序列长度增加,二者呈无规分布. 受组成及硬段平均序列长度变化影响,材料内部呈微观相分离状态,DSC 曲线上可分别观察到软、硬段熔点及玻璃化转变温度;硬段熔点及结晶度随 M_{PBS} 升高而降低,主要是受其平均序列长度变化及共晶作用所致. 材料断裂延伸率及降解速率均随 $M_n(\text{PEG})$ 及 M_{PBS} 增加而增加,可见提高软段长度及降低硬段结晶度等均能有效改善共聚物高分子链的柔韧性及亲水性,赋予共聚物更好的降解性能.

关键词 嵌段共聚物, 序列结构分析, 缩聚, 力学性能

实验证明,高分子链立体化学结构与柔韧性和亲/疏水平衡,以及结晶度与晶体大小及数量等是影响聚合物性能尤其是降解性能的重要因素^[1,2]. 芳香族聚酯如聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)由于具有很高的结晶度及疏水性而无法降解,选择与自身结构相似可降解脂肪族聚酯如丁二酸丁二酯(PBS)或聚己二酸丁二酯(PBA)共聚,不但能有效降低前者结晶度,提高其亲水性,还能显著改善后者的力学强度及热稳定性^[2-4]. 聚醚如聚乙二醇(PEG)由于无毒、无抗原性及无免疫原性,在生物材料领域获得广泛应用,经常用作聚醚酯弹性体软段赋予共聚物良好的亲水性、柔韧性及生物相容性^[5,6]. 以 PBT 为硬段,PEG 为软段的嵌段共聚物 PEGT/PBT,其降解速率随硬段含量的增加而迅速降低,通过降低硬段含量或增加软段长度改变降解速率的方法受共聚物力学强度及热稳定性限制,调节范围十分有限^[5,7,8];同时,共聚物降解产物中 PBT 低聚物是否具有副作用,仍是研究人员关注的问题之一^[3,9,10].

Cho 等研究表明,向聚丁二酸丁二酯-co-聚四亚甲基醚共聚物(PBS/PTMG)中引入 5 mol% 的 PBT,能显著提高原共聚物机械性能及热稳定性^[11];反之,向 PEGT/PBT 共聚物中引入一定量脂肪族聚酯 PBS 则可明显改善其降解性能^[12]. 本文从改善高分子链结构入手,以 PBS 部分代替

PBT,用酯交换/熔融缩聚法合成了一系列软段摩尔分数(M_{SS})恒为 20%,但软段长度不同($M_n(\text{PEG}) = 400, 600, 1000, 2000$)的 PBT-co-PBS-b-PEG 共聚物(PTSG),利用 NMR、热分析及力学性能测试等手段探讨了不同软段长度及 PBS 摩尔分数(M_{PBS})对共聚物结构与性能的影响. 为方便起见,文中以 $M_n(\text{PEG})$ - M_{PBS} 标识所得样品,如 1000-20 表示 PEG 起始分子量为 1000, M_{PBS} 为 20%,PBT 摩尔分数为 60%. 所有样品 M_{SS} 保持 20% 不变.

1 实验部分

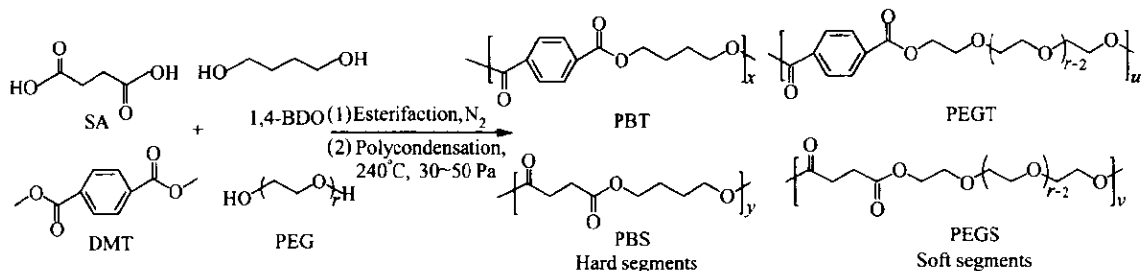
1.1 仪器与试剂

凝胶渗透色谱(GPC)在 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪上进行,采用示差折光检测器,聚苯乙烯为标样,柱温 20℃,孔径 $10^2 \sim 10^4$ nm, THF 为流动相,溶液浓度 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. 特性粘度 $[\eta]$ 采用“一点法”,以苯酚:1,1,2,2-四氯乙烷 = 6:4 (W/W) 的混合溶液为溶剂,30℃下在乌氏粘度计上测定,溶液浓度 $0.1 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$. 核磁共振(NMR)分析采用 Bruker ARX-400 NMR 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标. 热分析(DSC)采用 TA-2910 MDSC 热分析仪,温度范围 -100℃ ~ 200℃,称取 6 ~ 10 mg 样品,先以 $100 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率升温至 200℃,保

* 2002-11-01 收稿,2003-01-04 修稿;国家“863”计划(2001AA216071)资助项目; ** 通讯联系人

持 10 min, 然后用液氮淬冷至 -100°C , 再以 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升温测量. 软段及硬段结晶百分数 $W_{c,s}$ 与 $W_{c,h}$ 计算见文献^[12]. 先在 CS-183 MMX 型制样机上用哑铃型模具熔融注模成型, 试样规格 $\phi 1.6 \times h\ 8\text{ mm}$, 室温、相对湿度(RH)40%下保存 1 周, 在 WD 4005 电子材料实验机(长春科学仪器厂)上作拉伸试验, 横梁移动速率 $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 最大载荷 $10\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 取 5 次测量平均值.

对苯二甲酸二甲酯(DMT, 北京化工厂, CP); 1, 4-丁二酸(SA, Alfa Alsar, AR); 1, 4-丁二醇(BDO, Arcos, AR); 聚乙二醇(M_n (PEG) = 400, 600, 1000, 2000, 日本进口分装, CP); 钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, Sigma, AR); 醋酸镁($\text{Mg}(\text{OAc})_2$, 北京化工厂, AR); 抗氧化剂 Irganox[®] 1010 及 AT-168 (北京市化工研究院提供). 其余药品均为分析纯.



Scheme 1 Synthesis route of PTSG copolymer (where $u, v = 1$)

1.3 吸水量测定

将质量分数 8% 的共聚物 CHCl_3 溶液浇注在洁净 Teflon[®] 模板上, 溶剂挥发成膜, 室温下真空干燥至恒重, 制成 $80\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ 试样(约 0.12 g), 放入 25 mL pH = 7.4 的磷酸盐缓冲溶液中, 37°C 下恒温振荡培养. 每隔一定时间取出, 用滤纸吸干表面水分, 称重测量, 吸水率(A_{water}), 平衡溶胀率(Q)及失重率(w_{loss})按文献[7, 13]提供的公式计算.

2 结果与讨论

所得共聚物 GPC 曲线(图 1)显示其分子量具有较为对称的单峰分布, 多分散性指数(PDI)较低, 分子量较高, 具体结果见表 1.

实验观察到, 随 M_n (PEG) 增加, 酯交换反应起始温度(T_{in})逐步升高, 同时缩聚反应时间(t_p)逐渐加长, 且所得共聚物多分散性指数(PDI)逐步下降(表 1). 这首先是由于 M_{ss} 相同, M_n (PEG) 升高, 软段质量分数(w_s)增加, 配方中 PEG 含量升

1.2 共聚物的合成

将 PEG, BDO, SA 及 DMT 和抗氧化剂按一定比例加入 250 mL 三口烧瓶[配方中 BDO:(DMT + SA) = 1.2:1 (mol)], 抽真空/通氮反复操作 3 次; 然后, 置于 160°C 的油浴中, 熔融搅拌约 30 min, 170°C 下加入催化剂, 并逐渐升温至 210°C , 3 ~ 4 h 后酯交换反应完成; 缩聚反应在同一反应器内进行, 温度约 $(240 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, 压力小于 60 Pa, 时间约 4.5 h. 反应结束, 在无水无氧的 N_2 气氛中, 将粘稠的产物从烧瓶内刮下, 冷却得到白色树脂; 将其溶于 CHCl_3 , 室温下加入到过量的石油醚($60 \sim 90^{\circ}\text{C}$)中得到白色絮状沉淀, 以无水甲醇洗涤, 过滤, 50°C 下真空干燥至恒重, 室温保存. 合成路线如反应式 1 所示.

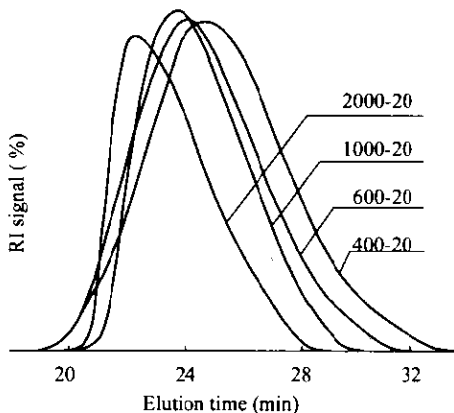


Fig. 1 GPC chromatographs of some samples

高, 由于 DMT-PEG 酯交换反应活化能较 DMT-BDO 二者高^[14], 故 T_{in} 升高; 其次, M_{PBS} 一定时, 随 M_n (PEG) 增加, 芳香族组分含量降低, 高分子链柔性增强, 熔体粘度下降, 缩聚反应时间变长, 小分子副产物能迅速排出, PDI 降低. 特性粘度随 PEG 分子量增加而逐步升高, 则是由于高分子链柔性随聚醚软段长度及含量增加而增加所

致^[5]。

2.1 共聚物组成

实验表明,向 PEGT/PBT 合成配方中添加二元羧酸 SA,所得共聚物将具有两种硬段 PBT(M_n = 220)及 PBS(M_n = 172)和两种软段 PEGT(M_n = M_n (PEG) + 132)及 PEGS(M_n = M_n (PEG) + 110)

(如反应式 1 所示),结构较为复杂。研究显示:

(1)SA 和 DMT 同 PEG 及 BDO 反应活性相同^[15];

(2)软段长度反应前后始终为 1^[16,17];

(3)官能团等活性假设^[14]等是正确进行此类聚酯配方计算的前提。

Table 1 Composition, molecular weight and polymerization conditions of the copolymers

Samples	M_{SS} (%)	w_{SS} (%)	M_{PBS} (%)	DP of PEG (r)	M_n $\times 10^4$	PDI	$[\eta]$ ($dL \cdot g^{-1}$)	T_{ini} ($^{\circ}C$)	t_p (min)
400-10	22.42	41.74 (39.24) ^a	11.87 (10.0) ^a	8.40 (8.68) ^b	6.16	1.99	1.47	170	190
400-20	20.90	40.18 (39.41)	22.01 (20.0)	8.41	5.03	1.77	1.55	172	180
400-30	21.05	40.82 (39.65)	29.15 (30.0)	8.36	6.26	1.92	1.58	172	190
600-10	20.97	47.54 (46.88)	10.68 (10.0)	12.47 (13.23) ^b	4.59	1.73	1.62	176	220
600-20	21.95	49.74 (47.54)	22.56 (20.0)	12.09	5.60	1.8	1.68	176	210
600-30	20.59	48.20 (47.63)	29.93 (30.0)	12.90	4.77	1.88	1.60	178	230
1000-10	21.60	59.35 (56.94)	11.55 (10.0)	20.52 (22.32) ^b	4.24	1.66	1.80	178	270
1000-20	20.77	58.76 (57.56)	20.79 (20.0)	19.97	5.06	1.50	1.88	180	290
1000-30	19.77	57.89 (58.25)	30.93 (30.0)	20.88	4.82	1.55	1.85	178	270
2000-10	21.67	73.46 (71.16)	11.89 (10.0)	42.91 (45.05) ^b	4.86	1.43	1.98	182	320
2000-20	20.43	72.45 (71.74)	20.72 (20.0)	42.60	4.93	1.38	1.99	184	310
2000-30	21.18	73.93 (72.33)	30.97 (30.0)	42.50	4.56	1.39	2.01	182	320

^a Theoretical values are listed in brackets.

^b Theoretical values can be calculated by formulae: $r = [M_n(PEG)-18(H_2O)]/[44(CH_2CH_2O)]$ and listed in the brackets.

所得共聚物¹H-NMR 图谱如图 2 所示,其中 δ = 1.98,4.43 及 8.10 处三处谱峰 1,2,11 为硬段 PBT 特征共振吸收;硬段 PBS 特征谱峰 3,4,5 分别出现在 δ = 1.71,4.17 及 2.67 处;而软段 PEGT 则具有 δ = 4.5,3.85 及 3.65 处三处特征谱峰 6,7,8;相比之下,软段 PEGS 除具有与 PEGT 相同的 δ = 3.65 的特征峰外,还有两处特征峰 9(δ = 4.25),10(δ = 3.69)。

因此,化学位移在 δ = 8.1,2.67,4.5 及 4.25 处的谱峰 11,5,6 和 9 应分别视为 DMT、SA 和 PEG 的特征峰,其相对积分强度随各自含量变化而变化。因此,利用式(1)和(2)可分别计算共聚物 M_{SS} 及 M_{PBS} 。

$$M_{SS} = \frac{I_6/4 + I_9/4}{I_{11}/4 + I_5/4} \times 100\% = \frac{I_6 + I_9}{I_{11} + I_5} \times 100\% \tag{1}$$

$$M_{PBS} = \frac{I_5/4 - I_9/4}{I_{11}/4 + I_5/4} \times 100\% = \frac{I_5 - I_9}{I_{11} + I_5} \times 100\% \tag{2}$$

其中, I 表示下标所示谱峰的相对积分强度。

此外, w_{SS} 及 PEGT 中乙二醇(EG)重复单元值 r 分别由式(3)和(4)给出。具体结果如表 1

所示。

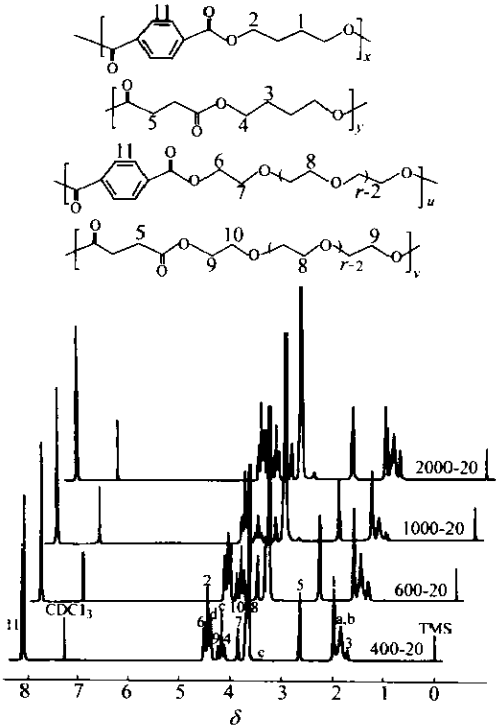


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of some samples

$$w_{ss} = \frac{\left[\frac{I_6}{4} \times (M_n(\text{PEG}) + 132) + \frac{I_9}{4} \times (M_n(\text{PEG}) + 110) \right] \times 100\%}{\frac{I_6}{4} \times [(M_n(\text{PEG}) + 132) - 220] + \frac{I_9}{4} [(M_n(\text{PEG}) - 110) - 172] + \frac{I_{11}}{4} \times 220 + \frac{I_5}{4} \times 172} \quad (3)$$

$$= \frac{[I_6 \times (M_n(\text{PEG}) + 132) + I_9 \times (M_n(\text{PEG}) + 110)] \times 100\%}{I_6 \times ((M_n(\text{PEG}) - 88) + I_9(M_n(\text{PEG}) - 62) + I_{11} \times 220 + I_5 \times 172} \quad (4)$$
$$r = I_8 / (I_6 + I_9) + 2$$

由表 1 可见, M_{ss} 、 M_{PBS} 和 w_{ss} 实测值与理论预测值吻合, M_{ss} 一定, 随 $M_n(\text{PEG})$ 升高, w_{ss} 增加. 由于反应单体 DMT 在高温下 ($>160\text{ }^{\circ}\text{C}$) 容易升华, 并被副产物少量带出反应器, 投料发生偏差导致 PBT 摩尔分数偏小^[14]. r 实测值与理论值基本一致, 但二者间差值随 $M_n(\text{PEG})$ 增加而变大. 一方面是由于使用了具有“协同效应”的抗氧化剂, 聚醚高分子链在高温下没有发生明显降解^[17]; 另一方面, 则因为聚醚热稳定性随分子量增加而降低, 总有部分高分子链受自由基进攻, 自醚键 α 位上断链, 发生热氧化降解, 使平均聚合度降低^[5]. 图 2 中的 e 峰 ($\delta = 3.42$) 可归结为与断链而生成的聚醚端羟基相连亚甲基 H 原子的共振吸收, 实验观察到其强度随 $M_n(\text{PEG})$ 及反应时间延长而增大.

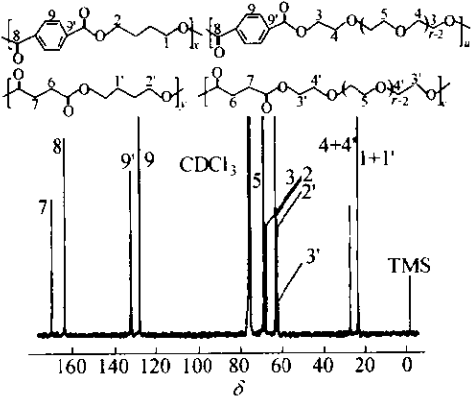


Fig. 3 ¹³C-NMR spectra of some sample 1000-20

样品 1000-20 的 ¹³C-NMR 图谱如图 3 所示, 从高场到低场, $\delta = 25.35$ 处的三重峰对应硬段中与酯键不相邻的亚甲基碳原子 $1, 1'$ 的共振吸收; $\delta = 29.04$ 处的单峰为丁二酸结构单元中亚甲基碳原子 6 的特征共振吸收峰; $\delta = 63.87, 64.85$ 及 69.10 处的单峰分别为软段 PEGT 及 PEGS 中分别与酯键和醚键相连碳原子 $3', 3$ 及 $(4 + 4')$ 的化学位移; 硬段中与酯基相连碳原子 $2, 2'$ 的化学位移分别在 $\delta = 64.17, 64.53$; 此外, $\delta = 70.57$ 处的强峰对应软段中远离酯基醚键上碳原子 5 的共振吸收; $\delta = 129.55$ 的四重峰及 134.0 处的双峰分别

为苯环上与酯键相连和相邻碳原子 9 和 $9'$ 的特征谱峰; $\delta = 165.71$ 及 172.29 的单峰分别为对苯二甲酸酯基和丁二酸酯基中羰基碳原子 8 和 7 的特征共振吸收.

2.2 硬段序列结构分析

由于高分子链结构是影响聚合物宏观性能如结晶性、力学性质及降解行为等的决定性因素之一^[1,5,18]. 由 Yamadera 等首先提出的用于分析结构相似无规共聚酯微观结构的方法, 由于充分考虑到体系中各组分间的相互影响^[18], 近来, 已被成功用于解析具有相同联结单元(亚丁基, B)的共聚酯如 PBS/PBT^[2] 和聚己二酸丁二酯-co-聚丁二酸丁二酯 (PBAS)-*b*-聚对苯二甲酸丁二酯 (PBAS/PBT)^[19] 及包含聚醚软段的共聚物如聚对苯二甲酸乙二酯-co-聚丁二酸酐/环氧乙烷 (PET/PES)^[20] 等的微观链结构. 本实验也按此思路对包含两种不同联结单元 B 及亚乙基 (E) 的 PTSG 共聚物中硬段 PBT (Ar) 及 PBS (Al) 的平均序列长度及其分布进行了表征.

如图 2 (2.1 节) 所示, 在 $\delta = 1.81, 1.86, 4.17, 4.38$ 处的 4 个三重峰 a, b, c, d 正是由于硬段 PBT 与 PBS 存在一定微观分布所致, 解释为联结对苯二甲酸酯基 (T) 与丁二酸酯基 (S) 的亚丁基 (B) 中亚甲基上 H 原子的共振吸收谱峰, 即: $\text{SOC } \underline{\text{H}_2} \text{ (c) } \underline{\text{C}} \text{ H}_2 \text{ (a) } \underline{\text{C}} \text{ H}_2 \text{ CH}_2 \text{ OT (SBT), TOCH}_2 \text{ (d) } \underline{\text{C}} \text{ H}_2 \text{ (b) } \underline{\text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OS (TBS). 体系中还存在亚乙基联结单元 E. 因而, 按照联结单元两端是脂肪族 (E, S) (Al) 或芳香族 (T) (Ar) 组分, 将可能的 8 种结构归结为 ArAr (TBT), ArAl (TBS, TEE), AlAr (EET, SBT) 及 AlAl (EES, SEE, SBS) 四种二组元, 按照各每种结构单元特征峰的积分面积, 经归一化处理, 得到各二组元所占百分数 } f_{\text{ArAr}}, f_{\text{ArAl}}, f_{\text{AlAr}} \text{ 和 } f_{\text{AlAl}}, \text{ 及硬段 PBT 及 PBS 的平均序列长度 } Ln_{\text{Ar}}(x) \text{ 及 } Ln_{\text{Al}}(y), \text{ 如下所示:}$

$$Ln_{\text{Ar}}(x) = 1 + 2f_{\text{ArAr}} / (f_{\text{ArAl}} + f_{\text{AlAr}}) = 1 / P_{\text{ArAl}} \quad (5)$$

$$Ln_{\text{Al}}(y) = 1 + 2f_{\text{AlAl}} / (f_{\text{ArAl}} + f_{\text{AlAr}}) = 1 / P_{\text{AlAr}} \quad (6)$$

其中, P_{ArAl} (P_{AlAr}) 定义为某一 Al(Ar) 单元与 Ar (Al) 单元邻接的概率, 二者之和: $P_{AlAr} + P_{ArAl}$ 等于无规度 B , B 值取 0、1 和 2, 分别表示产物为均聚物、无规共聚物及交替共聚物^[19]. 详细步骤见文献^[12], 结果见表 2.

可见, 硬段平均序列长度主要受各自摩尔分

Table 2 Sequence distribution analysis on two hard segments in PTSG copolymers

Samples	Fraction of dyad			Mole fraction of diester ^a		Probability of finding unit		Average block length		Degree of randomness B
	f_{ArAr}	$f_{AlAr} + f_{ArAl}$	f_{AlAl}	P_{Ar}	P_{Al}	P_{ArAl}	P_{AlAr}	$Ln_{Ar}(x)$	$Ln_{Al}(y)$	
400-10	0.4093	0.4915	0.0992	0.6550	0.3450	0.3751	0.7123	2.67	1.40	1.0875
400-20	0.3206	0.5156	0.1638	0.5784	0.4216	0.4457	0.6115	2.24	1.64	1.0572
400-30	0.2399	0.5244	0.2356	0.5021	0.4979	0.5222	0.5267	1.91	1.90	1.0489
600-10	0.3957	0.5162	0.0880	0.6538	0.3462	0.3948	0.7457	2.53	1.34	1.1404
600-20	0.3108	0.5277	0.1615	0.5746	0.4254	0.4592	0.6203	2.18	1.61	1.0795
600-30	0.2453	0.5390	0.2156	0.5148	0.4852	0.5235	0.5555	1.91	1.80	1.0790
1000-10	0.4504	0.4688	0.0808	0.6848	0.3152	0.3422	0.7437	2.92	1.34	1.0859
1000-20	0.3478	0.4787	0.1735	0.5871	0.4129	0.4077	0.5797	2.45	1.72	0.9874
1000-30	0.2900	0.5596	0.1503	0.5698	0.4302	0.4910	0.6505	2.04	1.54	1.1415
2000-10	0.4160	0.4993	0.0846	0.6657	0.3343	0.3751	0.7468	2.67	1.34	1.1219
2000-20	0.3400	0.5239	0.1361	0.6020	0.3980	0.4351	0.6581	2.30	1.52	1.0932
2000-30	0.2388	0.5488	0.2124	0.5132	0.4868	0.5347	0.5636	1.87	1.77	1.0984

^a P_{Ar} (P_{Al}) means the molar fraction of Ar(Al) moieties in the copolymer, vice versa

数控制, 与 M_n (PEG) 无关; M_n (PEG) 一定, 随 M_{PBT} 增加, $Ln_{Ar}(x)$ 逐渐减小, $Ln_{Al}(y)$ 逐步增加. 无规度 B 保持在 1.1 附近, 说明结构中两种硬段近似无规分布^[19,21].

2.3 热分析

样品的 DSC 曲线如图 4 所示. 一般说来, 可分别观察到软硬段玻璃化转变温度 ($T_{g,s}$, $T_{g,h}$) 及熔点 ($T_{m,s}$, $T_{m,h}$), 说明体系中存在微观相分离——无定形相 PBT, 结晶态 PEG 及 PBT 与混合无定形相多相共存, 结果见表 3.

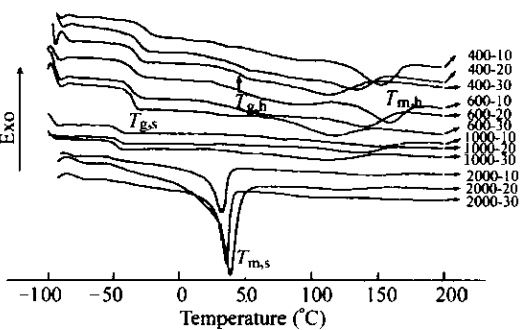


Fig. 4 DSC thermograms of the samples

Table 3 Thermal and mechanical properties of PTSG copolymers

Samples	Soft segments				Hard segments			
	$T_{g,s} (^{\circ}C)$	$T_{m,s} (^{\circ}C)$	$\Delta H_{c,s}^a (J \cdot g^{-1})$	$W_{c,s} (%)$	$T_{g,h} (^{\circ}C)$	$T_{m,h} (^{\circ}C)$	$\Delta H_{c,h}^a (J \cdot g^{-1})$	$W_{c,h} (%)$
400-10	-25.58	-	-	-	50.55	152.47	18.66	22.83
400-20	-28.70	-	-	-	47.97	134.36	9.18	11.23
400-30	-31.65	-	-	-	47.41	113.87	8.12	10.25
600-10	-33.81	-	-	-	48.21	159.07	16.54	22.39
600-20	-35.11	-	-	-	48.98	140.38	9.86	14.40
600-30	-38.44	-	-	-	51.63	120.20	8.19	11.83
1000-10	-45.41	-	-	-	48.82	150.53	9.88	17.30
1000-20	-44.78	-	-	-	50.75	133.35	5.34	9.44
1000-30	-47.13	-	-	-	46.40	117.62	2.44	4.35
2000-10	-49.86	32.14	41.23	15.74	-	149.53	3.17	8.51
2000-20	-49.50	38.71	55.64	21.24	-	125.71	2.13	5.63
2000-30	-50.07	35.28	60.81	23.21	-	109.48	1.05	3.02

^a The heat of fusion of soft and hard segments, respectively

就软段而言,当 M_n (PEG) 较低时,软硬段相容性较好,受无定形相中硬段影响,软段自由体积减小, $T_{g,s}$ 较高;随 M_n (PEG) 增大, w_{ss} 增加,结晶能力增强,相分离趋势增大, $T_{g,s}$ 逐渐接近 PEG 均聚物玻璃化转变温度^[17], 同时也可观察到明显的软段熔点 $T_{m,s}$ 。

由于硬段平均序列长度是决定其熔点 $T_{m,h}$ 及结晶度 $W_{c,h}$ 的主要因素^[5], M_{ss} 一定,二者主要受 M_{PBS} 控制,与 M_n (PEG) 几乎无关(表 3)。实验观察到,随 M_{PBS} 升高,PBT 平均序列长度减小,达到可结晶长度硬段的浓度降低,加之与其化学结构相似的硬段 PBS 形成一定程度的共晶 (co-crystallization) 等因素^[21], $T_{m,h}$ 与 $W_{c,h}$ 同步下降^[1,19,21];当 M_{ss} 与 M_{PBS} 恒定时,硬段平均序列长度不变,但随 M_n (PEG) 增加,硬段分数降低, $W_{c,h}$

随之下降。不同的是,硬段玻璃化转变温度 $T_{g,h}$ 在 M_n (PEG) ≤ 1000 时,主要集中在 48℃ 附近,几乎不随组成及 M_n (PEG) 变化而变化,这主要是因为 PBT 链结构较为规整,不易受其他链段影响^[17]; M_n (PEG) 继续增加,硬段分数不断降低,无定形相中硬段分数减少,DSC 曲线上几乎观察不到明显的玻璃化转变温度。

2.4 力学性能测试

力学性能测试结果如表 4 所示。随 M_n (PEG) 及 M_{PBS} 增加,材料弹性模量 E 、断裂强度 σ_b 及屈服强度 σ_y 逐渐降低,而断裂延伸率 ϵ_b 逐步增加,这主要是由于主链结构中软段分数增加,刚性链组分 PBT 分数减少,结晶度降低,同时高分子链柔顺性增强所致。

Table 4 Mechanical properties and equilibrium water up-take of PTSG copolymers

Samples	Elastic modulus	Elongation at break	Tensile strength	Yield strength	$A_{water}(\%)$	Q
	$E(\text{MPa})$	$\epsilon_b(\%)$	$\sigma_b(\text{MPa})$	$\sigma_y(\text{MPa})$		
400-10	42.31	671.56	24.37	12.16	1.96	1.02
400-20	30.61	697.30	20.59	11.02	2.25	1.03
400-30	15.13	908.28	16.49	9.12	4.15	1.05
600-10	35.34	620.90	22.99	11.09	13.82	1.16
600-20	25.13	645.34	17.20	9.44	14.38	1.17
600-30	12.27	750.45	14.98	8.62	15.48	1.19
1000-10	18.52	671.78	16.71	9.39	46.27	1.56
1000-20	15.81	739.66	15.60	9.04	51.06	1.61
1000-30	9.55	931.43	10.02	6.47	53.31	1.64
2000-10	8.60	1043.46	14.22	7.96	116.56	2.40
2000-20	8.01	1292.91	13.40	6.86	140.89	2.69
2000-30	7.46	1438.51	9.28	5.54	168.39	3.02

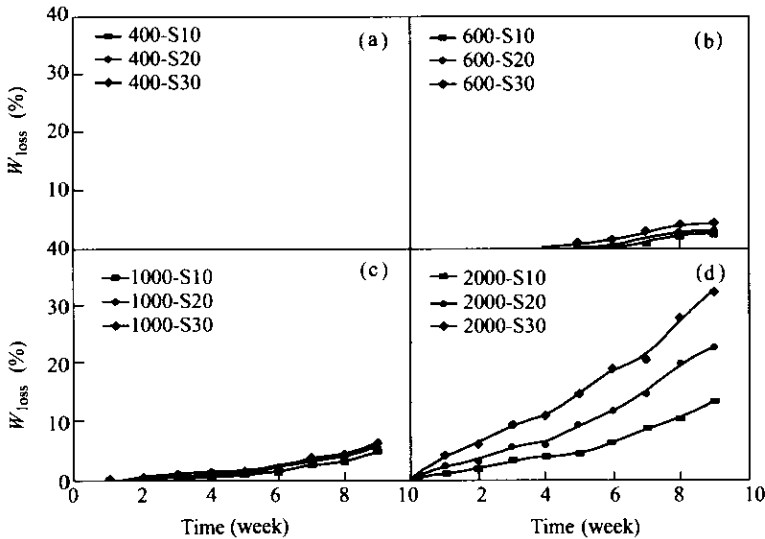


Fig. 5 The influence of soft segment length and M_{PBS} on the hydrolytic degradation rate of PTSG copolymers

2.5 共聚物降解性能

研究表明,可降解聚酯酯共聚物由于软段具有很好的亲水性,遇水膨胀形成具有一定孔隙的水凝胶^[22].对共聚物吸水量(表4)的测定发现,PTSG 共聚物平衡吸水率 A_{water} 及平衡溶胀率 Q 随体系中 M_n (PEG)及 M_{PBS} 增加和 $W_{\text{c,h}}$ 减小而增加,

即高分子链的亲水性随之提高.由于此类共聚物降解服从水解降解机理, A_{water} 与 Q 增加对小分子物质如 H_2O 及降解副产物扩散十分有利,进而能有效加速其降解速率,如图5所示.可见,增加软段长度及降低硬段结晶度将对 PTSG 共聚物亲水性及降解性能产生积极影响.

REFERENCES

- 1 Mochizuki M, Mukai K, Yamada K, Ichise N, Murase S, Iwaya Y. *Macromolecules*, 1997, 30: 7403 ~ 7407
- 2 Park S S, Chae S H, Im S S. *J Polym Sci Polym Chem*, 1998, 36: 147 ~ 159
- 3 Witt U, Yamamoto M, Seeliger U, Muller R J, Warzelhan V. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(10): 1438 ~ 1442
- 4 Witt U, Einig T, Yamamoto M, Kleeberg I, Deckwer W D, Muller R J. *Chemosphere*, 2001, 44: 289 ~ 299
- 5 Deschamps A A, Grijpma D W, Feijen J. *Polymer*, 2001, 42: 9335 ~ 9345
- 6 Kumar N, Ravikumar M N V, Domb A J. *Adv Drug Del Rev*, 2001, 53: 23 ~ 44
- 7 Zhang Yong(张勇), Zhang Aiyong(张爱英), Feng Zengguo(冯增国), Ye Ling(叶玲), Xu Ruixing(徐瑞兴). *Acta Polymeric Sinica (高分子学报)*, 2002, (2): 167 ~ 172
- 8 Deschamps A A, Claase M B, Sleijster W J, de Bruijn J D, Grijpma D W, Feijen J. *J Controlled Release*, 2002, 78: 175 ~ 186
- 9 Van Blitterswijk C A, Brink J V D, Leenders H D. *Cells and Materials*, 1993, 3: 23 ~ 36
- 10 Jung I K, Lee K H, Chin I J, Yoon J S, Kim M N. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72: 553 ~ 561
- 11 Park Y H, Cho C G. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79: 2067 ~ 2075
- 12 Zhang Y, Feng Z, Zhang A. *Polym Int*, 2003, 52: 1351 ~ 1358
- 13 Zhang Yong(张勇), Feng Zengguo(冯增国), Liu Fengxiang(刘凤香), Zhang Aiyong(张爱英). *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2002, 60: 2225 ~ 2231
- 14 Hsu J, Chio K Y. *J Appl Polym Sci*, 1987, 33: 329 ~ 351
- 15 Ki H C, Park O O. *Polymer*, 2001, 42: 1849 ~ 1861
- 16 Reed A M, Gilding D K. *Polymer*, 1979, 20: 1454 ~ 1458
- 17 Fakirov S, Gogeva T. *Makromol Chem*, 1990, 191: 603 ~ 614
- 18 Yamadera R, Murano M. *J Polym Sci Polym Chem*, 1967, 6: 2259 ~ 2268
- 19 Kang J J, Park S S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72: 593 ~ 608
- 20 Maeda Y, Maeda T, Yamaguchi K, Kubota S, Nakayama A, Kawasaki N, Yamamoto N, Aiba S. *J Polym Sci Polym Chem*, 2000, 38: 4478 ~ 4489
- 21 Yoo H Y, Umamoto S, Kikutani T, Okui N. *Polymer*, 1994, 35: 117 ~ 122
- 22 Van Dijkhuizen-Radersma R, Peters F L A M A, Stienstra N A, Grijpma D W, Feijen J, de Groot K, Bezemer J M. *Biomaterials*, 2002, 23: 1527 ~ 1536

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE)-co-POLY(BUTYLENE SUCCINATE)-b-POLY(ETHYLENE GLYCOL) BLOCK COPOLYMERS WITH DIFFERENT SOFT SEGMENT LENGTH

ZHANG Yong, FENG Zengguo, WU Tong, ZHANG Aiyang

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The poly(butylene terephthalate)-co-poly(butylene succinate)-b-poly(ethylene glycol) block copolymers (PTSG), employing PEG homopolymers with different number-averaged molecular weight from 400 to 2000 as precursors, with PBS molar fraction (M_{PBS}) varying from 10% to 30% were synthesized by melt polycondensation technique and characterized by means of GPC, NMR, DSC and mechanical testing *etc.* The result of GPC measurements shows single-modal curves with a polydispersity below 2.0 for the copolymers. Analysis on the sequence distribution of the two hard segments in the copolymer chains reveals that the average sequence length of PBT hard segments decreases while that of PBS increases with the increase of M_{PBS} , and the random distribution of the two hard segments is also validated by the degree of randomness around 1.1. Microphase-separation structure is demonstrated by the appearance of two glass transition temperatures ($T_{\text{g,s}}$, $T_{\text{g,h}}$) and two melting points ($T_{\text{m,s}}$, $T_{\text{m,h}}$) in DSC curves of most samples. Especially, the decrease of the average block length of PBT and the co-crystallization between the two hard segments may cause the depression of the melting point and crystallinity of the hard segments, when M_{PBS} changes from 10% to 30% under constant soft segment length. The increase of elongation at break and equilibrium water up-take with the increase of PEG molecular weight and its weight ratio in the copolymer, as well as the decrease of crystallinity of hard segments provide a promising method of modulating the flexibility and hydrophilicity of copolymer chains.

Key words Block copolymer, Sequence distribution analysis, Polycondensation, Mechanical properties