

·研究简报·

超支化聚(酯-酰胺)的合成与流变改性研究*

付志伟 唐黎明** 郭宝华 刘德山

(清华大学化工系 北京 100084)

关键词 超支化聚合物, 聚(酯-酰胺), 熔融聚合, 流变改性

近十几年来,超支化聚合物因具有独特的结构和特殊的性能而受到普遍关注^[1].超支化聚合物具有低的熔体粘度,与线性聚合物共混可显著改善其加工流变性,具有商业应用潜力.关于超支化聚合物在流变改性方面的应用已有文献报道^[2~6],但目前文献中的大多数单体合成较繁琐且收率不高,这已成为制约超支化聚合物应用的瓶颈,如何以简便的途径合成超支化聚合物已成

为当前研究的重点.本文设计一条新的合成路线,即以1,2,4-苯三酸酐、乙醇胺及乙酸酐为原料,以高的收率得到了单体 *N*-(2-乙酰氧基乙基)-*N*-(2',4'-二羧基苯甲酰基)胺(简称 F_2),通过该单体的缩聚反应制备了一种新型的超支化聚(酯-酰胺),研究表明该聚合物可有效改善聚碳酸酯(PC)的流变性能.

合成路线如图1所示.

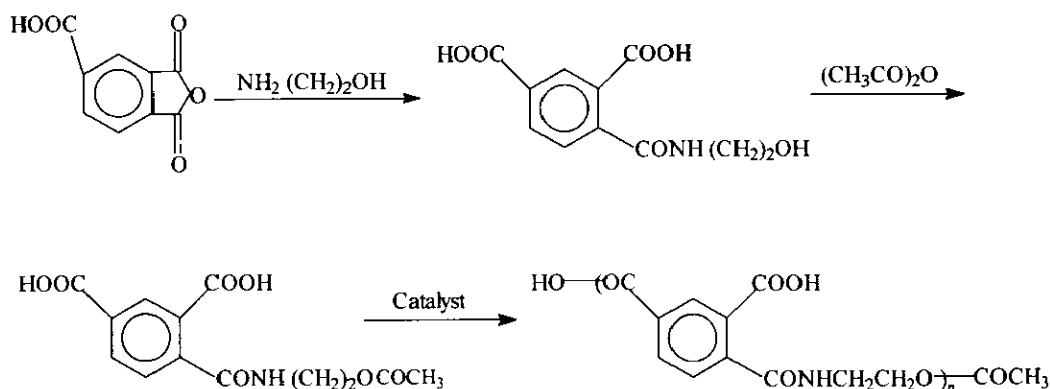


Fig. 1 Synthetic scheme of the monomer and corresponding polymer

首先,将乙醇胺的乙醇溶液置于反应瓶中,然后将1,2,4-苯三酸酐的乙醇溶液缓慢滴加至冰水浴下的反应瓶中.滴加完毕后,在室温下搅拌反应2 h,蒸去乙醇,在60℃的真空烘箱中烘干,得到白色固体粗产物,用去离子水洗涤、抽滤2次,干燥得到白色固体 *N*-(2-羟基乙基)-*N*-(2',4'-二羧基苯甲酰基)胺(简称 F_1),产率为90%,熔点:202.3~203.9℃.用Unity-200型核磁共振谱仪测定¹H-NMR谱图(DMSO为溶剂,200 MHz),化学位移(δ)

及相应的质子归属为8.0~8.5(3H, ph-H),3.6(4H, $-\text{CH}_2-$).用Nicolet560 FT型红外光谱仪测定FT-IR谱图(KBr压片),3400~3550 cm^{-1} 处出现羟基和酰胺基的吸收峰,2800~2950 cm^{-1} 处有明显的烷基吸收峰,1710 cm^{-1} 处有明显的羰基峰.

在硫酸催化下,在60~90℃水浴中,以乙酸酐对 F_1 进行乙酰化反应0.5~1 h,得白色粗产物,用去离子水洗涤数次,干燥得白色固体单体 F_2 .产率为84.5%,熔点为149.6~152.8℃.¹H-

* 2003-02-21 收稿,2003-03-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 20204005;50233030)及清华大学基础研究基金(基金号 JC2002030)资助项目; ** 通讯联系人

NMR 谱图结果为 $\delta = 7.9 \sim 8.4$ (3H, ph-H), 4.2 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.8 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 1.9 (3H, $-\text{CH}_3$). FT-IR 谱图可看出, 羟基的尖峰消失, 表明羟基被酯化.

取 8.0 g F_2 及少量催化剂 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 于带有搅拌装置的反应管中, 抽真空、充氮两次后, 通 N_2 气保护, 将反应体系加热至 220°C , 保温 1.5 h, 停止通 N_2 气, 抽真空 (真空度 $\leq 3 \times 133.3 \text{ Pa}$) 继续反应 4 h 后, 停止反应, 在 N_2 气保护下, 自然冷却至室温, 得褐色固体聚合物 (计为 PF_2) 5.9 g, 产率为 92%.

从 F_2 结构上看, 分子中两个羧基位置不完全等同, 活性有所差异, 因此不是典型的 AB_2 单体. 但由于乙酰氧基通过一段柔性链与苯环相连, 两羧基的不等活性会在一定程度上被削弱, 因而所得聚合物 PF_2 也应具有支化结构. 文献中报道了类似结构的“假”(Pseudo) AB_2 单体, 其超支化聚合物的支化度为 0.37 ~ 0.43, 低于一般超支化聚合物的 0.5^[7].

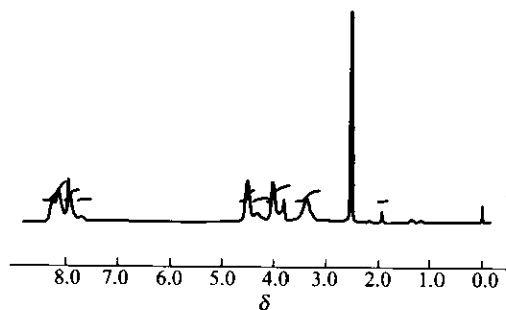


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PF_2

PF_2 不溶于甲醇、丙酮和 THF 等弱极性溶剂, 但很容易溶在 DMSO 与 DMF 等强极性溶剂和碱液中, 表明聚合过程中未发生交联反应. 与 F_2 的红外谱图相比较, PF_2 的谱图中, 羧基峰及烷基峰都明显展宽, 表明聚合反应发生. 图 2 的 ^1H -NMR (溶剂 DMSO) 谱图表明两组亚甲基的氢峰 ($\delta = 4.5 \sim 4.2$ 和 $\delta = 4.0 \sim 3.8$) 和苯环上的氢峰 ($\delta = 7.6 \sim 8.4$) 都明显展宽, 而甲酯基上的氢峰 ($\delta = 1.9$) 则显著减弱, 并且没有出现其它杂峰, 表明得到了高分子量的聚合物, 且基本上没有副反应发生. 由图 1 中 PF_2 结构可看出, 亚甲基的氢峰总面积/ CH_3 的氢峰面积 $= 4n/3$ (n 为该聚合物的聚合度). 已知亚甲基的氢峰总面积为 37.5, CH_3 氢峰

面积为 0.915, 可求得聚合度为 31, 对应的聚合物分子量约为 7300.

采用 DuPont 2400 型示差扫描量热分析仪测得聚合物的 T_g 为 108.3°C (见图 3). 以 TGA-2050 热失重分析仪得到聚合物的 TGA 谱图 (见图 4), 图中明显出现三阶段的分解过程, 在 316°C 之前的第一阶段失重是由于高温下继续进行聚合反应所致^[7,8], 这之后至 396.3°C 的第二阶段是由于端羧基与它相邻的酰胺键脱水生成酰亚胺的过程, 396.3°C 之后的第三阶段才是聚合物主链的断链过程, 因此该聚合物的 T_d 应为 396.3°C , 说明该聚合物具有良好的热性能, 为其在流变改性方面的应用奠定了良好的基础.

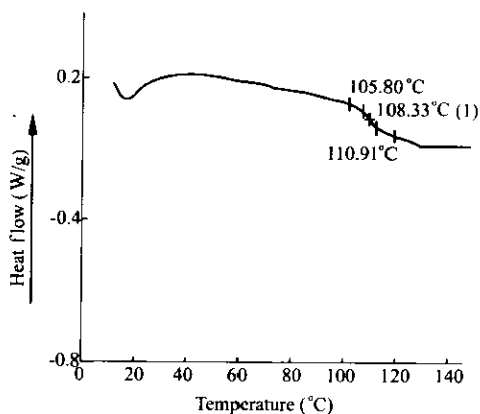


Fig. 3 DSC curve of PF_2

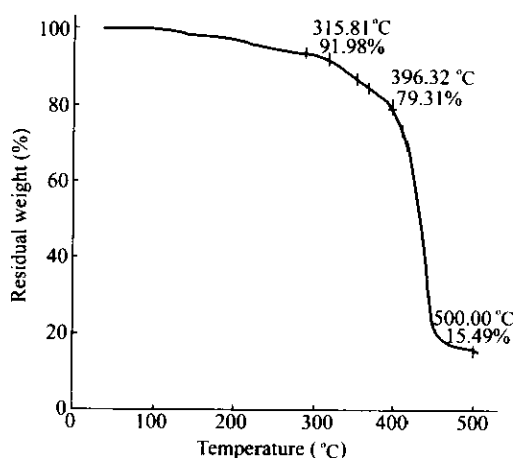
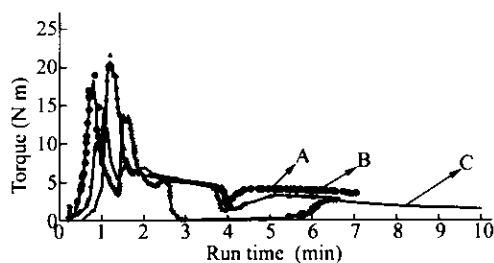


Fig. 4 TGA curve of PF_2

采用 Haake Rheomix 600 在 260°C , 30 r/min 的条件下, 测定加入 PF_2 前后, PC 的流变扭矩变化, 结果如图 5 所示. 可见在 PC 完全熔融之前, 扭矩不断变化, 出现多个峰值, 达到平衡后扭矩约为

Fig. 5 Torque-time curves of PC/PF₂ melts

5.0 N·m.一旦加入 PF₂ 后,它在 PC 熔体表面迅速形成一层薄膜,使其扭矩急速下降,随着 PF₂ 向 PC 熔体内部迁移,并逐步分散至稳定,熔体的扭矩也相应地回升并达到新的平衡扭矩值,不同添

Table 1 Effects of PF₂ on the torque of polycarbonate PC/PF₂ melt

PF ₂ (wt%)	Melt torque of PC/ PF ₂ melt (N·m)	Torque reduction (%)
1	3.5	30
2	2.8	44
5	1.5	70

加量的 PF₂ 对 PC 熔体流变改性结果见表 1,可见,随着 PF₂ 量的增加,熔体的扭矩值降低,当加入量为 5 wt% 时,扭矩值仅为纯 PC 的 1/3,表明 PF₂ 可显著改善 PC 熔体的流变性能.

总之,本文以简便、高效的合成途径得到了一种可用于改善 PC 流变性能的超支化聚合物.

REFERENCES

- 1 Mitsutoshi J, Masa-aki K. Prog Polym Sci, 2001, 26: 1233 ~ 1285
- 2 Kim Y H, Webster O W. J Am Chem Soc, 1990, 112(11): 4592 ~ 4593
- 3 Massa D J, Shriner K A, Turner S R, Voit B I. Macromolecules, 1995, 28: 3214 ~ 3220
- 4 Hong Y, Cooper WJ, Mackay ME, Hawker CJ, Malmstrom E, Rehnberg N. J Rheology, 1999, 43(3): 781 ~ 793
- 5 Zhang Xiaolong(张晓龙), Tang Liming(唐黎明), Qiu Teng(邱藤), Fu Yongzhu(付永柱), Liu Deshan(刘德山). Chem J Chinese Univ, 2001, 22(10): 1761 ~ 1763
- 6 Tang Liming, Qiu Teng, Tuo Xinlin, Zhang Xiaolong, Liu Deshan. Polym J, 2002, 34(3): 112 ~ 116
- 7 Hahn S W, Yun Y K, Jin J. Macromolecules, 1998, 31: 6417 ~ 6425
- 8 Turner S R, Walter F, Voit B, Mourey T H. Macromolecules, 1994, 27: 1611 ~ 1616

STUDIES ON SYNTHESIS OF A HYPERBRACHED POLY(ESTER-AMIDE) AND ITS APPLICATION AS RHEOLOGICAL MODIFICATOR

FU Zhiwei, TANG Liming, GUO Baohua, LIU Deshan

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

Abstract A pseudo AB₂ monomer, *N*-(2-acetoxyethyl)-*N*-(2',4'-dicarboxylic benzoyl) amine (F₂), was synthesized by two steps. Firstly the ring-opening reaction of 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride was carried out with ethanolamine resulting in *N*-(2-hydroxyethyl)-*N*-(2',4'-dicarboxylic benzoyl) amine (F₁), and then F₁ was acetylated by acetic anhydride to afford F₂. The yields for F₁ and F₂ are 90% and 84.5%, respectively. By bulk polycondensation of F₂ catalyzed by Zn(OAc)₂, a novel hyperbranched poly(ester-amide) was effectively prepared in a yield of 92%. The structure of the product was characterized by mean of IR, ¹H-NMR, DSC and TGA. The obtained polymer has good thermal properties as expected. The effect of the polymer on the rheological behavior of polycarbonate (PC) was studied by using Haake Rheomix 600. It was shown that the torque of melt PC was reduced by 70% with the addition of 5wt% of the obtained hyperbranched poly(ester-amide).

Key words Hyperbranched polymer, Poly(ester-amide), Bulk polycondensation, Rheology modification