

生物可降解聚丁二酸/苯基丁二酸丁二醇酯系列共聚物的合成及其结晶行为*

孙元碧 徐 军 徐永祥 郭宝华**

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 合成了一系列聚丁二酸/苯基丁二酸丁二醇共聚酯(PBSBS),利用 DSC、 $^1\text{H-NMR}$ 和 X 射线等测试手段对共聚物组成、热力学性能、结晶性能、等温结晶行为进行了表征和研究.结果表明,含苯基的共聚单元的引入显著改变了聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的热力学性能,利用 Hoffman-Week 曲线得到的共聚物平衡熔点随共聚组分含量的增加显著降低,玻璃化转变温度则明显升高,结晶熔点符合无规共聚物的 Flory 方程.此外,利用 Avrami 方程对均聚物 PBS 以及共聚物 PBSBS-10 分别进行了等温结晶行为研究,结果表明共聚使结晶速率降低,PBS 和 PBSBS-10 的 Avrami 指数分别介于 2.8~3.0 和 2.7~2.9 之间,结晶方式为三维生长异相成核,X 射线测试结果表明共聚不影响晶体结构.

关键词 聚丁二酸/苯基丁二酸丁二醇酯(PBSBS),热力学性能,等温结晶动力学

近年来,线形脂肪族聚酯聚丁二酸丁二醇酯(PBS)作为化学合成的全生物降解材料中一大类,因其具备良好的生物降解性和较好的机械性能,而倍受关注.但其均聚物的性能难以满足使用要求,因此已有很多研究集中在通过共聚的方法来改性^[1-5],采用的共聚单体多为乙二醇、对苯二甲酸和己二酸,其主要思路是通过在主链上引入另一线性单体来实现共聚.引入具有侧基的共聚单元则可直接破坏链的对称性,减少主链的规整度,从而改变均聚物的结晶性能,进而调节聚合物的降解性,因此具有很好的理论研究意义.但是,目前该类研究的报道相对较少^[6-8],而引入具有大侧基的共聚单体的相关研究至今鲜见报道.

本文选用具有大侧基的苯基丁二酸作为共聚单元,采用直接熔融缩聚法合成了一系列 PBS 及其共聚物 PBSBS,对其进行了较为系统的基本性能表征,并对均聚物以及共聚组份约为 10% 的 PBSBS-10 进行了详细的等温结晶行为研究.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

采用日本岛津 TA60 型 DSC 仪进行 DSC 测试;采用日本理学 D/max-RB 型光衍射仪研究共聚物的结晶性;采用 Varian VXR-Unity(500MHz)核磁

共振波谱仪研究共聚物的序列结构.

丁二酸(SA),陕西利君精细化工有限公司,分析纯;1,4-丁二醇(BD),上海试剂一厂,化学纯;苯基丁二酸(BS),大庆新世纪精细化工有限公司,分析纯;钛酸四丁酯,北京化工厂,化学纯;三氯甲烷及甲醇,韦斯实验用品有限公司,分析纯.

1.2 共聚物的合成

共聚物 PBSBS 的合成采取直接酯化法熔融缩聚.将一定摩尔比的丁二酸 SA 和苯基丁二酸 BS,以及 1,4-丁二醇 BD(醇酸比介于 1.05:1~1.4:1),加入三口瓶中,其中一口充入足量氮气保护,另一口接分水器及温度计,分水器上接维氏蒸馏柱并用液封密封;然后置于 190~220℃ 的油浴中,强烈搅拌,恒温反应 2 h,至无水生成;随后,降温至 160℃,氮气保护下加入钛酸四丁酯 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 约 1×10^{-3} g/g PBSBS.然后抽真空至 66.66 Pa 下,并快速升温至 230℃ 左右,同时保持强烈搅拌,恒温反应 90 min,待体系产物爬杆即可停止反应.均聚物 PBS 的合成与共聚物类似.

合成产物溶解于三氯甲烷中,使用甲醇进行沉淀,干燥后得到粉末,进行测试表征.

1.3 DSC 测试

1.3.1 玻璃化转变温度(T_g)的测定 试样置于 160℃ 下恒温 5 min,快速降温至 -80℃,然后以

* 2005-03-04 收稿,2005-05-23 修稿;** 通讯联系人,E-mail: bhguo@mail. tsinghua. edu. cn

10 K/min 的速度升温。

1.3.2 结晶熔点 (T_m) 的测定 试样置于 160℃ 下恒温 5 min, 迅速转移到室温下 (20℃ 左右), 放置 30 天后于室温下开始升温至 140℃。

1.3.3 等温结晶过程的测量 试样置于 160℃ 下平衡 5 min, 快速降温至指定温度, 待其充分结晶后, 升温至 140℃。

1.4 X 射线测试

试样于 160℃ 的热台上熔融压片 (厚约 1 mm), 平衡 5 min, 迅速转移到室温下 (20℃ 左右), 放置 7 天。测试时扫描范围 2θ 为 10~35°, 速度为 4 (°)/min, 每步 0.02°。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的组成

采用 $^1\text{H-NMR}$ 表征聚合物的基本组成, 结果见表 1, 可以看出共聚物 PBSBS 的实际组成与投料比较接近, 苯基丁二酸的实际含量稍高于投料含量, 这是由于苯基丁二酸在高温下更不容易挥发。

Table 1 Compositions of polyesters

Polymer	Composition	
	Feed ratio (SA:BS)	Polymer ratio (SA:BS)
PBS	100.0/0	100.0/0
PBSBS-10	90.0/10.0	89.7/10.3
PBSBS-20	80.0/20.0	79.2/20.8
PBSBS-30	70.0/30.0	67.5/32.5

2.2 热力学性能

如表 2 所示, 均聚物 PBS 的 T_g 约为 -35℃, 随着共聚组分含量的增加, PBSBS 的 T_g 逐步升高, 直至 PBSBS-30 的 -25℃。这是由于苯基作为一个大的刚性侧基, 严重阻碍了分子链段的运动, 分子链内旋位阻增大, 从而导致了玻璃化温度升高。

Table 2 Thermal properties of copolymers

Polyesters	T_g	T_m^0	T_m	ΔH_m	H_m^0	Crystallinity (%)	
	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g)	(J/g)	DSC	X-ray
PBS	-35	132	112	68.6	110.3	62.2	46.6
PBSBS-10	-32	114	99	54.0	110.3	48.9	36.6
PBSBS-20	-29	106	85	34.9	110.3	31.6	28.6
PBSBS-30	-25	84	66	16.5	110.3	14.9	23.2

如图 1 所示, 所有样品都是在熔点以下 20~40℃ 的温度区间充分结晶, 然后升温测定结晶熔

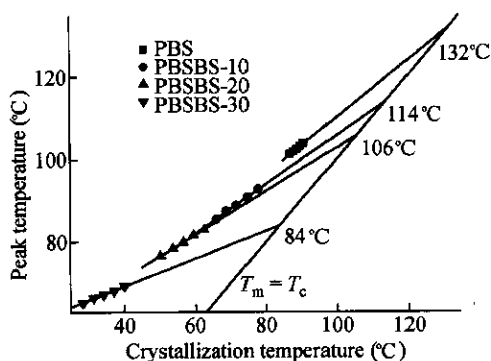


Fig. 1 Hoffman-Weeks plot of the melting temperature of PBSBS versus crystallization temperature

点, 利用 Hoffman-Weeks 方程确定平衡熔点 (T_m^0)。从表 2 可以看出, 共聚显著降低了聚合物的平衡熔点, 从均聚物 PBS 的 132℃ 降到 PBSBS-30 的 84℃。其原因可能在于, 苯基丁二酸的引入, 使 PBS 分子链的结构规整性破坏, 同时由于苯基丁二酸不能进入 PBS 的晶胞, 只能存在于非晶区, 因此使 PBS 结晶规整性下降。

图 2 为测定平衡熔点过程中的 PBSBS-10 的 DSC 升温热曲线, 可以观察到明显的双熔融峰, 低温峰对应着等温过程中生成的原始片晶的熔融, 而高温峰则对应着原始片晶熔融后再结晶生成的增厚片晶的熔融。随着结晶温度的升高, 低温峰会向高温峰靠拢, 低温峰面积亦不断增大。而对于共聚组分含量较高的 PBSBS-30, 如图 3, 在同样的过冷度下, 只观察到一个熔限较宽、峰高较低的单熔融峰, 可以看出共聚大大的削弱了聚合物的结晶能力。

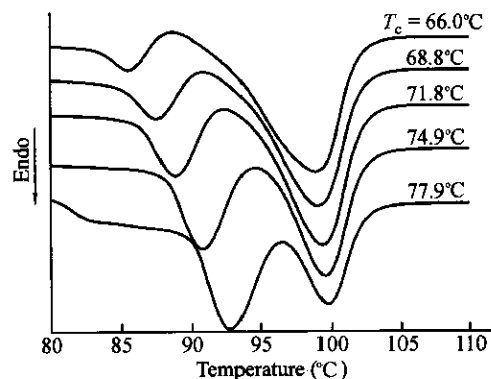


Fig. 2 Melting curves of PBSBS-10 isothermally crystallized at different T_c values

表 2 中可以看出, 共聚物 PBSBS 的结晶度随 BS 摩尔百分含量的增加而锐减, 熔点 T_m 亦呈递减趋势, 由均聚物 PBS 的熔点 112℃ 降至 PBSBS-30

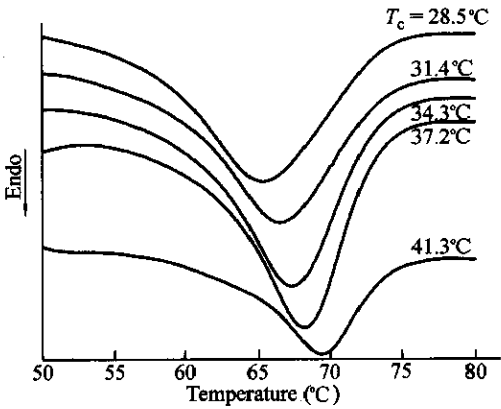


Fig. 3 Melting curves of PBSBS-30 isothermally crystallized at different T_c values

的熔点 66℃. 通常情况下, 对于无规共聚物, 其熔点随组成的变化通常可由 Flory 方程描述^[9]:

$$1/T_m - 1/T_m^0 = -R/\Delta H_\mu \ln X_A \quad (1)$$

式中 T_m^0 为结晶单元 PBS 的熔点, X_A 为结晶单元的摩尔分数, R 是气体常数, ΔH_μ 是每摩尔重复单元的熔融热. 由图 4 可以看出, PBSBS 共聚物系列的熔点很好的符合了 Flory 方程.

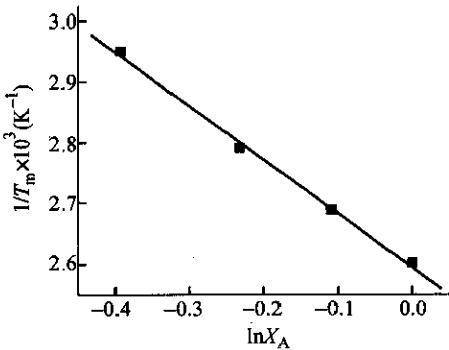


Fig. 4 Plot of Flory equation for PBS and PBSBS

2.3 X 射线测试晶体结构

共聚物的晶体结构信息可由广角 X 衍射 (WAXD) 实验得到. PBS 晶体结构为单斜晶系^[10]. 从图 5 可以看到 PBS 晶面的衍射峰 2θ 为 19.6° (020), 21.5° (021), 22.5° (110), 28.7° (111). 随着共聚组分含量的增加, 如表 2 所示, PBSBS 系列共聚物的结晶度逐渐减小, 与 DSC 的测试结果一致. 但是衍射峰的 2θ 位置变化不大. 可以认为, 在共聚组分低于 30% 的范围内, 共聚物的晶体结构并没有发生变化, 晶体结构仍然为 PBS 的单斜晶系.

2.4 结晶动力学

对聚合物等温结晶动力学的研究, 通常可利

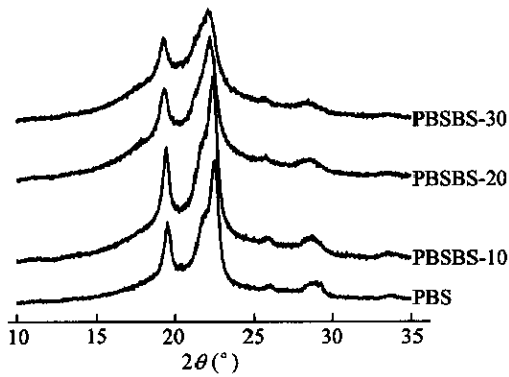


Fig. 5 WAXD patterns of PBS and PBSBS

用 Avrami 方程描述:

$$1 - X(t) = \exp(-Z \cdot t^n) \quad (2)$$

式中, $X(t)$ 为 t 时刻的结晶度, Z 为动力学速率常数, n 为 Avrami 指数, 它表征了结晶的成核和生长模式. 对 (2) 式两边取对数得:

$$\lg[-\ln(1 - X(t))] = \lg Z + n \lg t \quad (3)$$

图 6、图 7 分别为均聚物 PBS 和 PBSBS-10 的等温结晶过程 DSC 曲线, 每条曲线的温度均控制在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的范围内. 从结晶峰的峰高变化可以看出两者的等温结晶行为对温度比较敏感. 对不同温度下的 DSC 数据进行处理, 得到 Avrami 方程曲线:

可以看出, 在接近结晶熔点的温度范围内, PBS 和 PBSBS-10 等温结晶过程都很好的符合了 Avrami 方程, 所得曲线线形很好, 拟和结果中的所有 $R \geq 0.9998$. 表 3、表 4 列出了各个温度下对应的 n 、 Z 以及最大结晶时间 $t_{\max}$ 、半结晶时间 $t_{1/2}$ 、结晶速率 G . 从表 3、4 中可知, PBS 和 PBSBS-10 的结晶速率 G 、动力学速率常数 Z 在测试温度范围内随温度增加逐渐减小, 最大结晶时间 $t_{\max}$ 和半结晶时间 $t_{1/2}$ 在测试温度范围内随温度增加逐渐增大, 这些结果均表明了随着温度升高, 样品的结晶速度会逐渐减慢.

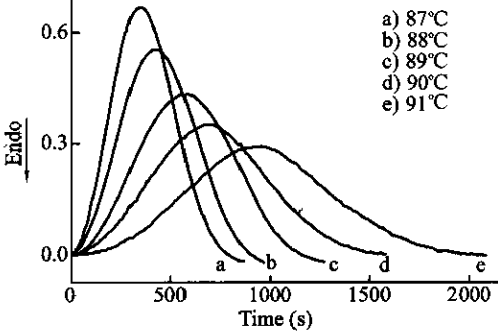


Fig. 6 DSC curves of PBS isothermally crystallized at different temperature

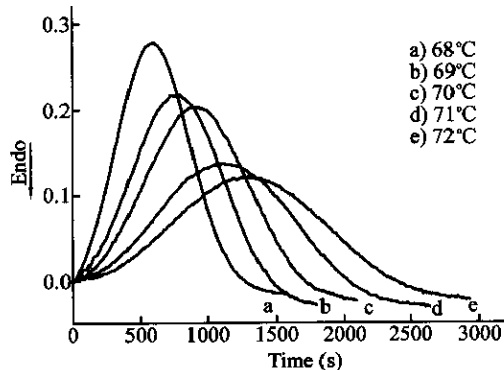


Fig. 7 DSC curves of PBSBS-10 isothermally crystallized at different temperature

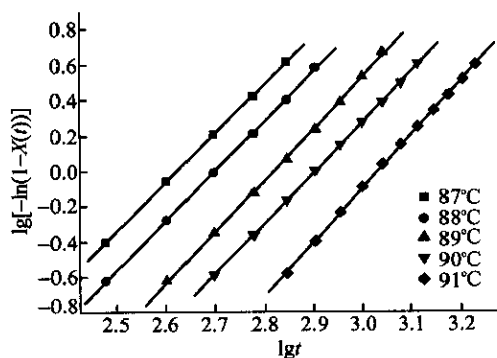


Fig. 8 $\lg[-\ln(1-X(t))]$ versus $\lg t$ for PBS

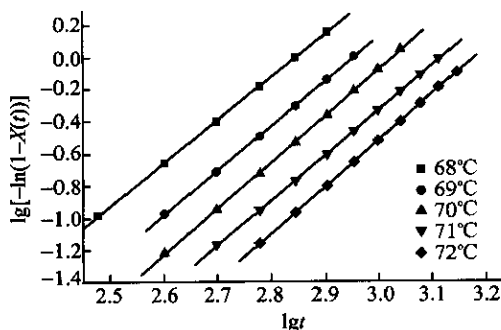


Fig. 9 $\lg[-\ln(1-X(t))]$ versus $\lg t$ for PBSBS-10

Table 3 Isothermal crystallization kinetic parameters of PBS at different temperatures

T_c	n	$Z(s^{-n})$	$t_{\max}(s)$	$t_{1/2}(s)$	$G(s^{-1})$
87	2.8	6.17×10^{-8}	357	368	0.00272
88	2.8	2.65×10^{-8}	429	441	0.00227
89	2.9	6.16×10^{-9}	571	582	0.00172
90	2.9	5.23×10^{-9}	689	705	0.00142
91	3.0	6.36×10^{-10}	945	956	0.00105

Table 4 Isothermal crystallization kinetic parameters of PBSBS-10 at different temperatures

T_c	n	$Z(s^{-n})$	$t_{\max}(s)$	$t_{1/2}(s)$	$G(s^{-1})$
68	2.7	2.35×10^{-8}	590	613	0.00163
69	2.8	6.33×10^{-9}	768	790	0.00127
70	2.9	1.94×10^{-9}	920	939	0.00106
71	2.8	1.93×10^{-9}	1123	1154	8.66×10^{-4}
72	2.9	6.55×10^{-10}	1307	1334	7.50×10^{-4}

Avrami 指数与成核机理和生长方式有关,等于晶体生长空间维数与成核过程时间维数之和.成核方式分为均相成核和异相成核.表 3、表 4 可知,PBS 和 PBSBS-10 的 n 值并非严格的整数,这可能与结晶过程中同时存在着不同的结晶机制或结晶过程中存在二次结晶现象有关.PBS 的 n 值处于 2.8~3.0 之间,PBSBS-10 的 n 值处于 2.7~2.9 之间,说明两者均主要以异相成核的三维生长方式结晶.同时,两者在各个温度下的 n 值接近,亦未发现 n 值随着温度具有明显的变化趋势.

为了进一步研究 PBS 及其共聚物的结晶能力,采用 Arrhenius 方程求出了二者的等温过程的结晶总活化能 ΔE 分别为 -265 kJ/mol 和 -192 kJ/mol.

REFERENCES

- 1 Mochizuki M, Mukai K, Yamada K, Ichise N, Murase S, Iwaya Y. *Macromolecules*, 1997, 30(24): 7403 ~ 7407
- 2 Zhao Qingxiang(赵清香), Wang Yudong(王玉东), Liu Mingying(刘民英), Wei Yinghui(魏瑛辉). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2004, (3): 429 ~ 433
- 3 Nagata M, Goto H, Sakai W, Tsutsumi N. *Polymer*, 2000, 41(11): 4373 ~ 4376
- 4 Marija S N, Jasna D. *Polym Degrad Stab*, 2001, 74(2): 263 ~ 270
- 5 Kang H J, Park S S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72(4): 593 ~ 608
- 6 Park J W, Kim D K, Im S S. *Polym Int*, 2002, 51: 239 ~ 244
- 7 Chae D W, Kim B C, Kim D K. *Polym Int*, 2004, 53: 1266 ~ 1273
- 8 Chae H G, Park S H, Kim B C, Kim D K. *J Polym Sci Pol Phys*, 2004, 42(9): 1759 ~ 1766
- 9 Flory P J. *Trans Faraday Soc*, 1955, 51: 848 ~ 857
- 10 Ihn K J, Yoo E S, Inn S S. *Macromolecules*, 1995, 28(7): 2460 ~ 2464

SYNTHESIS AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF BIODEGRADABLE
POLY(BUTYLENE SUCCINATE-*co*-BUTYLENE PHENYLSUCCINATE)

SUN Yuanbi, XU Jun, XU Yongxiang, GUO Baohua

(Institute of Polymer Science & Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A series of polyesters PBSBS, poly(butylene succinate-*co*-butylene phenylsuccinate), were synthesized from the polycondensation of succinic acid and phenylsuccinic acid with 1,4-butanediol. The compositions and thermal properties of resulted homopolyesters and copolyesters were investigated by $^1\text{H-NMR}$, differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction. The results suggested that the introduction of the comonomer containing a phenyl side-group led to a change in thermal properties and crystallization behavior. The glass transition temperature increased with the increasing of the comonomer composition, while the equilibrium melting temperature obtained by the Hoffman-Weeks plot decreased significantly. Furthermore, an Avrami method was used to analyze the kinetics of isothermal crystallization of PBS and PBSBS-10. The Avrami exponents, estimated by Avrami plots, ranging from 2.8 to 3.0 for PBS and 2.7 to 2.9 for PBSBS-10, indicated that the mechanism of crystallization for both homopolyester and copolyester was a tridimensional growth with heterogeneous nucleation. Meanwhile, X-ray diffraction showed that there was almost no effect of the phenyl succinate unit on the crystal structure.

Key words Poly(butylene succinate-*co*-butylene phenyl succinate), Thermal properties, Isothermal crystallization kinetic